

# Du réseau à la rivière et De la Marne à Andrésy : métaux labiles, dissous et particuliers.

Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin<sup>1</sup>, Rémy Buzier<sup>1</sup>, Célia dit Mériadec<sup>1</sup>, Isabelle Chardon<sup>1</sup>, Françoise Elbaz-Poulichet<sup>2</sup> et Jean-Luc Seidel<sup>2</sup>, Jean-Marie Mouchel<sup>3</sup> et Gilles Varrault<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Cemagref-QHAN, parc de Tourvoie, BP 44, 92 163 Antony cedex, marie-helene.tusseau@cemagref.fr

<sup>2</sup> UMR Hydrosociences, Maison des sciences de l'eau, Montpellier.

<sup>3</sup> CERERE- Université Paris Val de Marne.

1. Introduction.....	1
2. Méthodologie.....	2
2.1. Métaux dissous, eau de rivière et eaux urbaines.....	2
2.2. Métaux particuliers.....	2
2.3. Métaux labiles.....	3
2.3.1 Principe général.....	3
2.3.2 Métaux labiles en matrice urbaine.....	4
3. Gradient spatial sur le bassin Marne-Seine.....	4
3.1. Echantillonnage.....	4
3.2. Les métaux particuliers.....	6
3.3. La répartition dissous/ particulaire.....	9
3.4. Dissous/Labile.....	10
4. Bilan du traitement en Seine Aval.....	13
4.1. Analyse de la variabilité temporelle – principes d'échantillonnage.....	13
4.2. Abattement des différentes fractions par étape du traitement.....	14
4.3. Cas particulier de la clari-floculation.....	16
4.4. Estimation des flux de métaux, pb de l'évolution cinétique de la spéciation en Seine.....	17
5. Conclusions.....	17
6. Bibliographie.....	18

## 1. Introduction.

Depuis une vingtaine d'années, on considère que le paramètre explicatif de la biodisponibilité d'une solution métallique est la concentration en métal cationique libre, sauf exceptions notoires (e.g. le méthyl-mercure, les complexes de la glycine). Le FIAM (« Free Ion Activity Model », (Morel 1983)), puis le BLM (« Biotic Ligand Model », (De Schamphelaere and Janssen 2002)), fournissent le cadre conceptuel d'interprétation de très nombreuses expériences portant sur la biodisponibilité des métaux en présence de ligands. La concentration en ion libre représente en fait la réactivité du métal par rapport à des ligands potentiels, parmi lesquels la membrane biologique. C'est ainsi que le formalisme de l'ion libre a pu être étendu à celui du modèle du ligand biologique qui représente l'organisme comme une collection de sites de complexation pour le métal. Ce modèle permet d'expliquer pourquoi les métaux sont également moins toxiques en présence de calcium, car le calcium entre en compétition avec le métal pour les sites biologiques.

Bien que les concentrations en métaux libres soient généralement très faibles dans le milieu naturel (typiquement, dans le cas du cuivre, de l'ordre de 1%, (Xue, Oestreich et al. 1996)), c'est vraisemblablement là, plutôt que dans les stocks particuliers (pourtant plus importants), que l'impact biologique est à rechercher. Cette façon différente d'envisager la contamination métallique des eaux de surface est complémentaire de l'inventaire du contenu des sédiments et des matières en suspension, dans la mesure où ces stocks réagissent de façon continue avec la phase dissoute.

De même, dans les eaux résiduaires urbaines, l'essentiel des métaux est associé aux matières en suspension, qui sont éliminées par décantation. Le devenir des fractions métalliques dissoute et labile au cours du traitement n'est que très peu documenté, en particulier du fait que les techniques de mesure n'étaient jusqu'à présent que difficilement applicables aux matrices organiques complexes que représentent les eaux usées. Nous avons montré que la technique du En 2004, nous avons cherché à décrire la variabilité spatiale de la spéciation des métaux selon un gradient amont-aval représenté par cinq stations d'échantillonnage. De plus, nous avons montré que la technique du gradient de diffusion en couche mince pouvait être utilisée dans les eaux urbaines résiduaires et permettait d'en établir la spéciation. Un bilan approfondi des différentes étapes du traitement réalisé à l'usine Seine aval a ainsi pu être réalisé, ainsi que l'évaluation des flux de métaux labiles apportés à la Seine par la station.

## 2. Méthodologie.

### 2.1. Métaux dissous, eau de rivière et eaux urbaines.

Le traitement des échantillons et l'analyse des métaux sur les prélèvements en Seine effectués ont été réalisés par laboratoire laboratoire Hydrosociences de Montpellier, spécialisé dans l'analyse des métaux au niveau de traces par ICP-MS, qui dispose d'une salle blanche et des compétences indispensables au traitement « propre » des échantillons. Prélevés dans la journée dans des flacons spéciaux, les échantillons ont été expédiés le soir même en chronopost, reçus le lendemain à Montpellier et filtrés aussitôt en salle blanche sur membrane polycarbonate de porosité 0,45 $\mu$ m. Les analyses ont été réalisées en ICP-MS, ce qui permet de mesurer pratiquement tous les éléments sauf l'arsenic en une seule analyse, avec une très bonne sensibilité. L'Arsenic a été déterminé par couplage génération d'hydrure – fluorescence atomique (HG-FAAS.) L'analyse des métaux des eaux usées brutes et traitées a été réalisée au CEREVE. Les échantillons ont été analysés en salle blanche, en spectroscopie d'émission atomique à plasma d'argon induit à haute fréquence ICP-AES (Vista MPX, Varian). Les solutions étalons ont été réalisées à partir d'une solution mère multi-élémentaire (Promochem, ICM 240). Des contrôles qualités (Promochem WW1 et WW2) ont été insérés dans la liste des échantillons à analyser afin de s'assurer de la validité des analyses. Pour chaque élément deux à trois raies d'émission différentes ont été mesurées afin de détecter d'éventuelles interférences spectrales. Les limites de détection obtenues dans nos conditions opératoires sont illustrées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Limites de détection en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  obtenues en ICP-AES

Elément	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Li
LD	1,8	1,6	5	0,8	0,2	0,05	0,1	0,15	0,6	0,4	0,5	0,3	0,1
Elément	Mn	Mo	Na	Ni	Pb	Sb	Se	Si	Sn	Sr	Tl	V	Zn
LD	0,05	1	0,5	0,8	2	0,8	7	3	2,5	0,05	3	0,5	0,2

### 2.2. Métaux particuliers.

Les filtres ont été renvoyés au Cereve pour analyse de la matière particulaire. La digestion totale de la matière particulaire sur filtres a été réalisée par voie micro-ondes en réacteurs en teflon fermés (Milestone MLS 1200). Un mélange d'acide nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique ultrapurs permettant une digestion totale des échantillons a été utilisé. Le protocole de digestion a été validé au préalable avec un échantillon de sédiment de rivière certifié (Promochem LGC 6139). Dix répétitions ont été effectuées. Les rendements d'extractions sont bons puisqu'ils se situent entre 80% et 90% pour la plupart des éléments et en particulier pour les cinq métaux traités (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn). La variabilité des résultats obtenus pour ces dix répétitions est faible puisque l'écart type relatif est inférieur à 10% pour les cinq métaux. L'analyse des minéralisats a été effectuée en ICP-AES au Cereve (cf. 2.1)

## 2.3. Métaux labiles.

### 2.3.1 Principe général.

La mesure des métaux labiles a été réalisée, dans les eaux de rivières comme dans les eaux usées, au moyen de la technique proposée dans les années 90 par William Davison (université de Lancaster, UK), qui repose sur l'emploi de gels de diffusion et de fixation des métaux ((Davison and Zhang 1994)) et qui constitue une alternative aux techniques électrochimiques classiques pour la mesure des métaux libres dans l'environnement aquatique.



Figure 1. Mise en place au laboratoire sur un support DGT en plastique des différents gels chélantant et diffusif (gauche) ; Six DGT après déploiement à Andrésy pendant trois jours (droite).

Les cations métalliques se fixent sur la résine à une vitesse constante contrôlée par les propriétés physiques du gel et leur concentration dans le milieu à échantillonner. Certains complexes métalliques peuvent également diffuser dans le gel et éventuellement donner lieu à un cation qui se fixera sur la résine. Ces complexes sont dits « labiles » et sont mesurés en tout ou partie par la DGT. Leurs caractéristiques ont été étudiées récemment dans le cadre du PIREN-Seine ((Tusseau-Vuillemin, Gilbin et al. 2003)). La quantité de métal accumulée pendant l'exposition est proportionnelle à la

concentration en métal labile de la solution :  $C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{tAD}$  (M est la masse de métal accumulée,  $\Delta g$

est l'épaisseur du gel, t le temps d'exposition, A la surface de gel exposée, et D le coefficient de diffusion du métal dans le gel, pré-déterminé par Lancaster Research Ltd). Cette quantité est déterminée par analyse (en absorption atomique ou par une autre méthode) de l'éluat acide de la résine, relevée après l'exposition dans la solution. La technique du gradient de diffusion en couche mince présente donc plusieurs avantages, qui rendent son utilisation tout à fait envisageable dans le cadre de la surveillance des milieux :

pré-concentration de l'échantillon sur la résine (détection de faibles contaminations, diminution du risque de contamination)

analyse chimique finale dans une matrice simple (acide concentré au lieu d'eau naturelle)

échantillonnage spécifique in situ intégrateur au cours du temps.

En Seine, les DGT ont été déployées sur des durées de l'ordre d'une semaine (temps suffisant pour assurer le dépassement de la limite de détection). Afin de limiter le coût de ces mesures (et compte-tenu de la répétabilité obtenue les années précédentes), nous avons cette année réduit le nombre de répliqués à trois, pour une seule durée d'exposition. Cependant, il restait à vérifier, avant de l'utiliser dans la matrice très organique constituée par les eaux usées, brutes et traitées, que le système fonctionnait bien selon la théorie, c'est à dire en particulier que l'encrassement progressif du filtre extérieur ne modifiait pas la diffusion au travers du gel.

### 2.3.2 Métaux labiles en matrice urbaine.

La théorie de la DGT prévoit une linéarité de l'accumulation du métal sur la résine en fonction du temps, le flux de diffusion étant contrôlé par le gel d'épaisseur constante et une concentration labile constante. Cette linéarité a été vérifiée sur un échantillon d'eau usée brute filtrée (provenant de la STEP de Meaux). Un exemple d'accumulation du cuivre est donné en Figure 2.

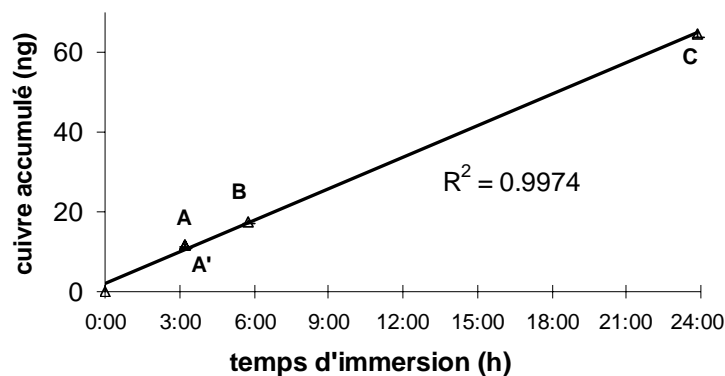


Figure 2 : accumulation du cuivre en fonction du temps par 4 systèmes DGT dans une eau usée brute filtrée (A, A'=4 heures, B=6 heures, C=24 heures).

Cette linéarité indique que le système DGT fonctionne conformément à la théorie dans des matrices urbaines complexes et permet donc d'échantillonner la fraction labile des métaux.

## 3. Gradient spatial sur le bassin Marne-Seine.

### 3.1. Échantillonnage.

Cinq stations de mesure ont été identifiées pour un suivi temporel : Theil (bassin de l'Orgeval), Guérard (Grand Morin), Meaux (Marne), Saint-Maurice (Marne, amont de Paris) et Andrésy (Seine, aval de Paris). La station de Chatou a également été échantillonnée, plus occasionnellement (voir la fréquence des prélèvements dans le Tableau 2).

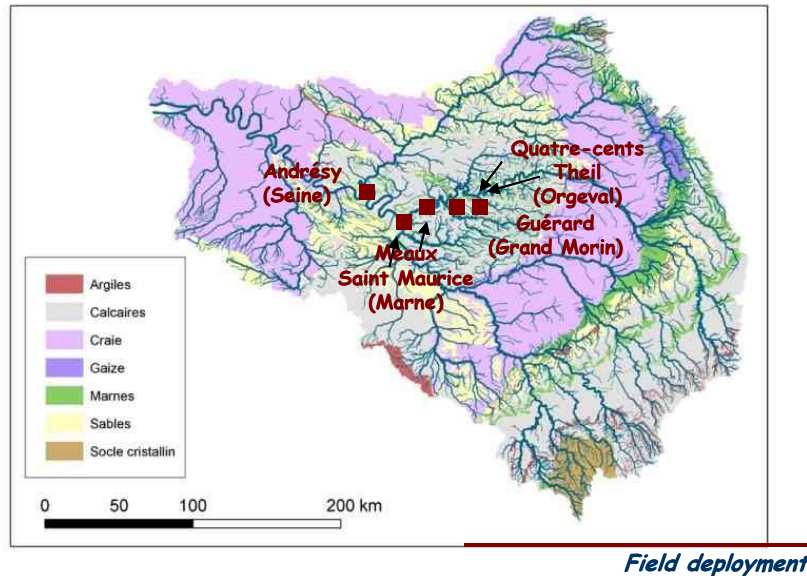


Figure 3. Localisation des sites de prélèvements et de mesure sur le bassin de la Seine.

Du fait des conditions climatiques exceptionnelles de l'été 2003, la station de l'Orgeval s'est trouvée à sec dès le mois de mars. En novembre, nous avons de plus réalisé une campagne spatiale sur cinq sites répartis de l'amont de la Marne à Andrésey. L'échantillonnage est résumé dans le Tableau 2 et les sites sont répertoriés sur la carte de la Figure 3.

Tableau 2. Echantillonnage pour la mesure des métaux labiles, dissous et particulaires.

Bassin	Grand Morin		Marne		Seine	
Station	Theil	Guérard	Meaux	Saint-Maurice	Chatou	Andrésey
Campagne						
mai-04	X	X	X	X		X
juin-04	X	X	X	X	X	X
août-04	X	X	X	X	X	X
nov-04	X	X	X	X	X	X

Les DGT ont été exposées pendant plusieurs jours (typiquement trois et huit jours) en même temps qu'une sonde enregistreuse de température. Chaque campagne donne donc lieu à trois passages sur le site, et à autant de prélèvements pour analyse des métaux dissous. De plus, différentes mesures complémentaires ont été effectuées, parmi lesquelles les concentrations en anions et cations majeurs, la chlorophylle, le carbone organique dissous total, l'aromaticité (par mesure de l'indice SUVA normalisé au COD). En 2004, nous n'avons pas échantillonné en période de bloom algal marqué, comme on le voit sur la Figure 4. Sur toutes les stations, les concentrations sont demeurées inférieures à 20 µg/L alors qu'au printemps 2003, elles avaient dépassé 70 µg/L.

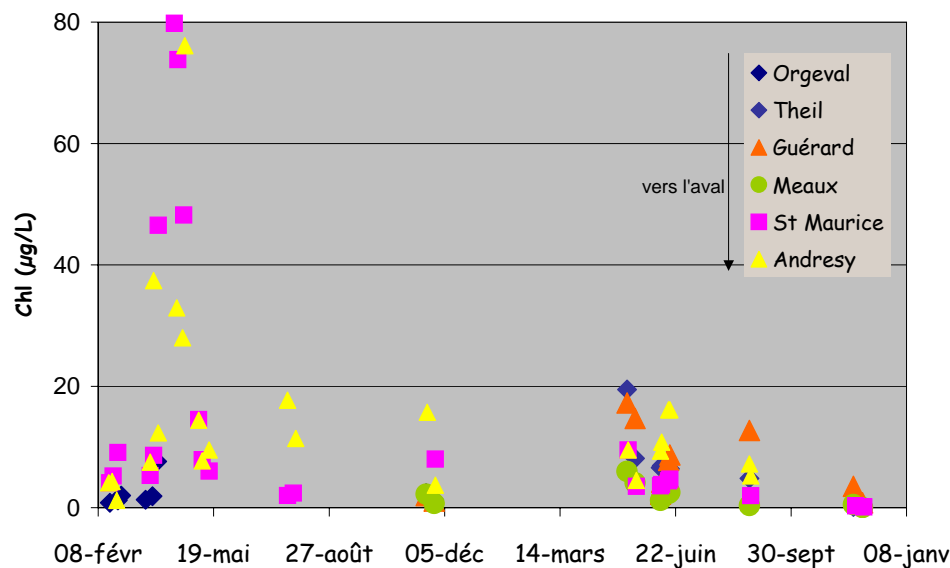


Figure 4. Concentrations en chlorophylle a ( $\mu\text{g/L}$ ) relevées aux différentes stations en 2003 et 2004.

### 3.2. Les métaux particuliers.

Les teneurs en métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) dans les MES prélevés en cinq campagnes de mai à août dans le bassin Marne-Seine sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Teneurs métalliques ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) dans des matières en suspension prélevées de mai à août 2004 dans six sites du bassin Marne-Seine lors de 5 campagnes d'échantillonnage.

Site et date	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<b>Campagne 11 et 12 mai</b>					
Theil	1,0	12,3	36,7	33,6	125,8
Guérard	1,1	43,7	52,1	48,4	228,0
Meaux	0,9	22,2	25,4	35,4	713,2
Saint Maurice	0,5	43,8	22,8	32,2	163,0
Andrésy	2,2	126,0	30,7	118,0	505,7
<b>Campagne 18 et 19 mai</b>					
Theil	1,1	11,7	30,4	32,7	107,1
Guérard	0,3	18,3	10,2	19,7	89,2
Meaux	0,5	15,1	13,4	22,9	82,9
St Maurice	1,1	36,2	22,3	40,9	290,4
Andrésy	1,1	47,5	16,1	61,8	336,9
<b>Campagne 9 et 10 juin</b>					
Theil	0,9	12,6	37,6	38,9	130,1
Guérard	4,3	51,0	38,4	65,2	301,1
Meaux	0,5	16,9	11,0	32,2	107,5
St Maurice	1,6	68,2	34,2	73,3	332,8
Chatou	1,6	46,7	16,2	70,8	252,4
Andrésy	1,4	53,2	13,5	91,8	287,9
<b>Campagne 16 et 17 juin</b>					
Theil	0,4	5,1	20,9	11,7	67,2
Guérard	0,1	13,6	8,0	29,3	138,7
Meaux	0,6	7,8	9,6	39,4	179,1
St Maurice	0,4	28,5	12,9	28,5	182,3
Chatou	0,9	44,0	13,2	78,9	253,6
Andrésy	0,8	58,3	47,8	51,0	169,5
<b>Campagne 25 et 26 août</b>					
Theil moyen	1,1	21,0	38,9	29,7	204,3

Guérard	1,0	14,7	3,5	7,7	99,6
Meaux	0,1	14,9	17,7	15,9	63,6
St Maurice	0,1	33,8	11,4	32,8	149,1
Chatou	1,1	83,5	17,4	101,0	300,1
Andrésey	1,0	58,4	14,2	61,8	203,2

*Amont de Paris: station de Saint-Maurice (Marne).*

Nous pouvons comparons, dans le Tableau 4 les mesures des teneurs métalliques des MES en 2004 à Saint-Maurice avec celles obtenues en 1992, 1993 et 1995 à cette même station.

*Tableau 4. Teneurs métalliques ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dans des matières en suspension prélevées à Saint-Maurice (Marne): moyennes arithmétiques  $\pm$  écart type (nombre d'échantillons)*

Année	Cd	Cu	Pb	Zn	réf
1992 (n=7)	1,7 $\pm$ 0,4	140 $\pm$ 40	177 $\pm$ 30	391 $\pm$ 89	1
1993 (n=7)	1,6 $\pm$ 0,4	120 $\pm$ 40	166 $\pm$ 40	319 $\pm$ 70	1
1995 (n=3)	1,7 $\pm$ 0,4	110 $\pm$ 20	140 $\pm$ 10	300 $\pm$ 30	2
1995 (n=7)	0,8 $\pm$ 0,1	43 $\pm$ 10	82 $\pm$ 50	205 $\pm$ 70	3
<b>2004 (n=5)</b>	<b>0,7 <math>\pm</math> 0,5</b>	<b>42 <math>\pm</math> 15</b>	<b>42 <math>\pm</math> 18</b>	<b>223 <math>\pm</math> 82</b>	<b>Ce travail</b>

1: minéralisation  $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$  (Estèbe, 1996; Estèbe *et al.*, 1998), 2: minéralisation  $\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$  (Taconet, 1995; Taconet, 1996), 3: minéralisation  $\text{HCl} + \text{HNO}_3$  (Garban *et al.*, 1996). Pour ces trois références, prélèvement par des trappes de mai à octobre.

Les valeurs trouvées dans ce travail sont sensiblement plus faibles que celles mesurées au cours de la période 1992 à 1995 par Estèbe et Taconet. En effet la diminution atteint un facteur quatre pour le plomb, trois pour le cuivre, deux pour le cadmium et de l'ordre de 30% pour le zinc. Au contraire, les valeurs obtenues par Garban (Garban *et al.*, 1996) sont très proches de celles mesurées dans ce travail mis à part le cas du plomb pour lequel les valeurs actuelles sont inférieures d'un facteur deux. Notons que les méthodes de prélèvement des MES sont différentes (filtration d'un échantillon instantané pour cette étude, prélèvement dans des trappes à sédiment pour les autres).

*Aval de Paris: station d'Andrésey (Seine).*

L'indice de contamination à l'aval de Paris a été calculé en rapportant les concentrations métalliques moyennes (cinq campagnes) aux valeurs retenues comme concentrations de référence pré-anthropique dans le bassin de la seine (Thévenot *et al.*, 1998). Ces indices de contamination n'ont été calculés que pour les sites situés en Seine (Chatou et Andrésey) et sont présentés dans le Tableau 5.

*Tableau 5. Indices de contamination moyens calculés sur les sites de Chatou et Andrésey pour les campagnes de mai à août 2004 (n=5)*

	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Chatou	3,5	3,9	1,1	3,3	3,4
Andrésey	3,7	4,6	1,4	3,1	3,8

On peut constater que ces indices de contamination sont tout à fait similaires entre Chatou et Andrésey. Mis à part le cas du nickel, les indices de contamination sont situés entre 3 et 4 pour les métaux étudiés. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles obtenues durant les étés 1991 à 1995 (Estèbe, 1996; Idlafkih *et al.*, 1997a; Idlafkih *et al.*, 1997b; Taconet, 1996). En effet dans ce cas, les valeurs d'indices de contamination étaient de l'ordre de 10 à 15 pour le cuivre et le cadmium et de l'ordre de 5 à 10 pour le zinc et le plomb. Ces campagnes réalisées en 2004 confirment donc la décroissance des teneurs métalliques particulière en Seine à l'aval de Paris, observées également de façon spectaculaire dans les boues de la station Seine Aval et sur les concentrations en métaux dissous (Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2004a ; Elbaz-Poulichet *et al.*, in prep).

### Variations spatiales des teneurs métalliques dans les matières en suspension

La variabilité temporelle des teneurs métalliques dans les matières en suspension est importante d'une campagne à l'autre, toutefois l'allure de leur évolution spatiale dans le bassin Marne-Seine reste relativement constante. C'est pourquoi, afin de mieux visualiser ce gradient spatial, les teneurs métalliques moyennes (cinq campagnes) pour chaque site sont représentées sur la Figure 5.

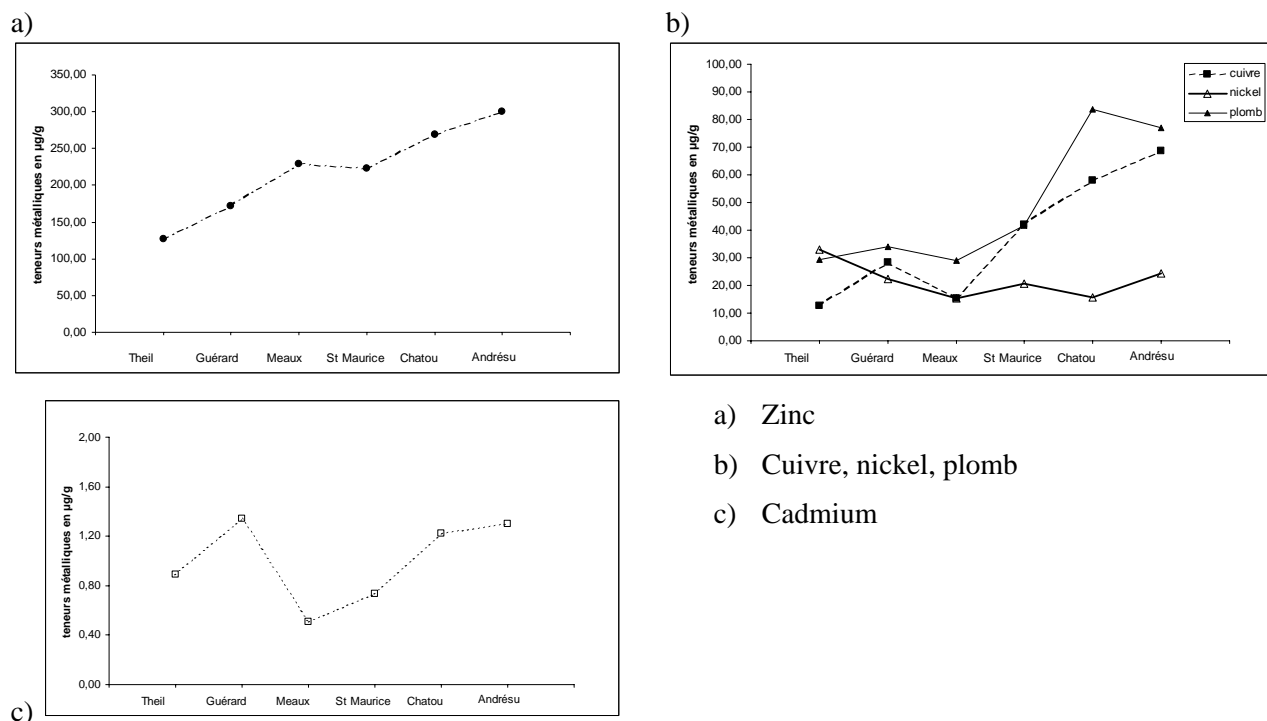


Figure 5. Moyenne des teneurs métalliques ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) dans des matières en suspension prélevées sur six sites du bassin Marne-Seine lors de cinq campagnes de mai à août 2004.

**Cas du cadmium:** les teneurs moyennes en cadmium montrent une augmentation sensible entre l'amont de l'agglomération parisienne et l'aval. En effet entre Meaux et les sites de Chatou et Andrésy les teneurs particulières en cadmium augmentent d'environ 100%, passant d'environ  $0,6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  à  $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Notons que le site de Guérard en particulier présente une teneur élevée du même ordre que celles rencontrées à Chatou et Andrésy.

**Cas du Nickel:** Un minimum est observé à Meaux avec environ une teneur de  $15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et un maximum au Theil avec une teneur de d'environ  $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Une très légère augmentation des teneurs peut être remarquée à Andrésy, celles-ci restant toutefois inférieures à celles observées au Theil.

**Cas du zinc:** dans le cas du zinc on note une augmentation continue du Theil ( $120 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) à Saint-Maurice ( $220 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) puis Andrésy ( $320 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

**Cas du cuivre et du plomb:** ces deux métaux ont une variation spatiale tout à fait similaire. Les valeurs sont faibles et relativement constantes pour les sites du Theil, de Guérard et de Meaux (environ  $15 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le cuivre et  $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le plomb). Une augmentation très nette et continue se produit de Meaux à Chatou, les teneurs étant multipliées respectivement par quatre pour le cuivre et trois pour le plomb atteignant  $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $90 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ . Dans le cas du cuivre, les teneurs continuent à augmenter jusqu'à Andrésy tandis qu'elles décroissent légèrement pour le plomb.

La matrice des corrélations a été calculée pour ces cinq éléments. Leurs évolutions spatiales sur le bassin Marne-Seine ont été comparées pour les cinq campagnes dont nous disposons. Il apparaît que le cadmium, le cuivre, le plomb et le zinc sont significativement corrélés entre eux ( $p < 0,05$ ). L'allure générale pour ces quatre métaux montre des valeurs plus faibles à l'amont de Paris suivie d'une augmentation importante des teneurs à la traversée de l'agglomération, entre Saint Maurice et Chatou-Andrésy. Cette allure générale laisse penser que ces métaux sont caractéristiques d'une pollution urbaine. Notons toutefois que les teneurs de cadmium augmentent bien à la traversée de



l'agglomération parisienne, mais qu'il présente aussi des teneurs importantes sur le bassin forestier de l'Orgeval et sur le bassin du Grand Morin. Cela laisse supposer que ses sources ne sont pas uniquement urbaines mais sans doute aussi géologiques ou atmosphériques. Les teneurs importantes relevées sur le bassin du Grand Morin pourraient également être dues à des sources agricoles. Le nickel par contre n'est pas corrélé de manière significative à l'ensemble des ces quatre métaux. Les teneurs les plus importantes en nickel sont relevées dans le bassin de l'Orgeval laissant penser, comme pour le cadmium, à des sources géologiques ou atmosphériques. Par ailleurs, les teneurs en nickel sont très peu marquées par la traversée de l'agglomération parisienne.

### 3.3. La répartition dissous/ particulaire

Les fractions dissoutes et les coefficients de distribution<sup>1</sup> ont été calculés pour tous les métaux et tous les sites pour toutes les campagnes. Ces valeurs sont présentées dans le Tableau 6. Nous pouvons constater que les métaux sont en proportion importante sous forme dissoute. Même si ces proportions évoluent dans le bassin Marne-Seine, il est possible de classer les métaux selon l'importance moyenne de leur fraction dissoute:

Pb (23%) < Cd (60%) < Zn (69%) < Cu (71%) < Ni (76%).

Le classement est inversé en ce qui concerne le coefficient de distribution ( $K_d$  en  $10^3 \text{ L.kg}^{-1}$ ) entre les teneurs particulières et dissoutes :

Pb (413) > Cd (63) > Zn (32) > Cu (30) > Ni (18)

Le cadmium, cuivre, nickel et zinc ont des fractions dissoutes tout à fait similaires. Le plomb se démarque très nettement des autres métaux avec une fraction dissoute beaucoup plus faible et un coefficient de distribution particulaire/dissous beaucoup plus élevé. Cette différence de comportement aussi nette entre le plomb et les quatre autres métaux n'avait pas été observée lors d'une précédente campagne réalisée en mai 1994 sur des échantillons d'eau de Seine (Huang *et al.*, 1995). Notons que ces campagnes se sont échelonnées de mai à août 2004 avec des teneurs en MES faibles ( $18 \pm 12 \text{ mg.L}^{-1}$ ), hors bloom (Figure 4) ce qui explique sans doute la fraction dissoute très importante de ces cinq métaux.

Tableau 6. Fractions dissoutes (% du total), coefficients de distribution  $K_d$  des métaux ( $10^3 \text{ L.kg}^{-1}$ ) et MES ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) pour six sites du bassin Marne-Seine (5 campagnes d'échantillonnage de mai à octobre 2004)

Site et date	MES ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
		dis.	Kd	Dis.	Kd	dis.	Kd	dis.	Kd	dis.	Kd
<b>Campagne 11 et 12 mai</b>											
Theil	30	16	177	72	13	46	39	12	237	29	80
Guérard	39	20	103	51	25	36	45	4	566	40	39
Meaux	32	36	55	66	16	54	27	6	502		
Saint Maurice	63	34	31	37	27	40	24	10	151	23	53
Andrésey	31	10	277	37	55	55	27	10	293	39	51
<b>Campagne 18 et 19 mai</b>											
Theil	14	28	185	85	13	65	40	29	175	56	57
Guérard	38	53	23	71	11	66	14	22	93	58	19
Meaux	14	54	59	88	10	81	17	31	154	72	27
St Maurice	23	52	40	77	13	73	16	41	62	74	15
Andrésey	16	61	39	80	16	88	8	51	61	68	29
<b>Campagne 9 et 10 juin</b>											
Theil	19	54	46	71	22	67	26	34	106	75	18
Guérard	10	35	196	79	28	80	26	39	164	79	28
Meaux	8	82	29	92	11	92	11	60	88	92	12
St Maurice	9	51	104	73	39	83	23	39	170	72	42
Chatou	13	79	21	77	23	86	12	48	81	71	31
Andrésey	7	68	70	85	26	97	5	41	214	82	33

<sup>1</sup> il s'agit du rapport  $K_d$  ( $\text{L.kg}^{-1}$ ) entre les teneurs particulières ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) et les concentrations dissoutes ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ).

<b>Campagne 16 et 17 juin</b>											
Theil	18	55	44	85	9	75	18	9	580	55	45
Guérard	11	94	6	71	35	89	10	7	1101	88	12
Meaux	8	74	43	95	7	93	10	17	611	80	32
St Maurice	14	84	14	79	20	88	10	14	450	67	36
Chatou	9	80	27	55	88	91	11	10	990	86	18
Andrésey	12	76	26	42	118	77	25	11	699	92	7
<b>Campagne 25 et 26 août</b>											
Theil moyen	15	45	83	79	18	69	30	6	1040	48	73
Guérard	4	80	60	93	18	98	4	59	168	86	38
Meaux	12	94	6	87	13	82	20	21	337	82	19
St Maurice	15	94	4	75	21	86	11	13	459	63	39
Chatou	15	62	42	54	59	82	15	6	1031	76	22
Andrésey	21	65	26	63	29	87	7	10	433	80	12

L'évolution spatiale des fractions dissoutes ainsi que des Kd sur le bassin Marne-Seine montre de grandes variations d'une campagne à l'autre sans évolution régulière entre l'amont et l'aval de Paris. Ceci est révélateur de la complexité des réactions d'adsorption-désorption sur les MES et de l'hétérogénéité de ces MES (teneur en matière organique et en argile) selon le site considéré. Les coefficients de corrélation entre les coefficients de distribution Kd de chaque métal et les paramètres physico-chimiques mesurés ont été calculés et sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Matrice des corrélations calculées entre les coefficients de distribution Kd et les paramètres physico-chimiques mesurés (n=28). COP: carbone organique particulaire (mgC.L<sup>-1</sup>); COD: carbone organique dissous (mgC.L<sup>-1</sup>); Chl: Chlorophylle a (µg.L<sup>-1</sup>); Cond: conductivité (µS.cm<sup>-1</sup>)

	Cd Kd	Cu Kd	Ni Kd	Pb Kd	Zn Kd	MES	COP	COD	Chl.	Cond.	pH
Cd Kd	1,0	0,0	<b>0,6</b>	-0,2	<b>0,6</b>	0,1	<b>0,4</b>	-0,1	-0,1	0,2	0,0
Cu Kd	0,0	1,0	0,0	<b>0,5</b>	-0,3	-0,1	0,2	0,0	0,1	0,3	-0,1
Ni Kd	<b>0,6</b>	0,0	1,0	0,0	<b>0,5</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	0,1	0,0	-0,1	0,0
Pb Kd	-0,2	<b>0,5</b>	0,0	1,0	0,0	-0,2	-0,1	0,1	-0,2	-0,2	-0,1
Zn Kd	<b>0,6</b>	-0,3	<b>0,5</b>	0,0	1,0	0,3	0,3	0,2	0,1	-0,1	0,1
MES	0,1	-0,1	<b>0,4</b>	-0,2	0,3	1,0	<b>0,7</b>	0,3	0,0	-0,1	-0,3
COP	<b>0,4</b>	0,2	<b>0,5</b>	-0,1	0,3	<b>0,7</b>	1,0	0,1	0,3	0,2	-0,2
COD	-0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	1,0	-0,2	<b>-0,4</b>	<b>-0,5</b>
Chl	-0,1	0,1	0,0	-0,2	0,1	0,0	0,3	-0,2	1,0	0,1	<b>0,4</b>
Cond	0,2	0,3	-0,1	-0,2	-0,1	-0,1	0,2	<b>-0,4</b>	0,1	1,0	0,1
PH	0,0	-0,1	0,0	-0,1	0,1	-0,3	-0,2	<b>-0,5</b>	<b>0,4</b>	0,1	1,0

En gras, valeurs significatives (hors diagonale) au seuil alpha=0,050 (test bilatéral); n=28

Plusieurs corrélations significatives (p<0,05) apparaissent: tout d'abord, il semble que concernant l'évolution des Kd deux familles de métaux apparaissent, d'une part le cadmium, nickel et zinc dont les Kd sont corrélés entre eux et d'autre part le cuivre et le plomb. Il est possible que cela soit révélateur de différences de réactions d'adsorption/ désorption sur les MES entre ces deux familles. Concernant l'influence des paramètres physico-chimiques sur les Kd, seule la teneur en carbone organique particulaire est corrélée de manière positive avec le Kd du cadmium et du nickel. L'influence des autres paramètres physico-chimiques n'a pas pu être mise en évidence dans le cadre de cette étude.

### 3.4. Dissous/Labile

L'analyse des variations temporelles des métaux dissous à la traversée de l'agglomération parisienne est détaillée dans Elbaz-Poulichet et al., in prep. Brièvement, on distingue deux groupes de métaux, selon que leur concentration en phase dissoute est variable ou non avec le débit. Les concentrations de lithium, bore, strontium, baryum diminuent avec le débit, ce qui montre que ces

éléments sont contrôlés par des processus hydrologiques. Au contraire, les concentrations de manganèse, cuivre, arsenic, molybdène, cadmium et plomb ne varient pas en fonction du débit. Les variations temporelles observées semblent contrôlées par des modifications ponctuelles du potentiel rédox à l'interface eau-sédiment. Dans le cas de l'arsenic, la dynamique phytoplanctonique est également importante (consommation en phase de croissance suivie d'un relargage en solution à la fin du bloom). Les variations spatio-temporelles des métaux dissous ont été explorées en 2004 (Figure 6).

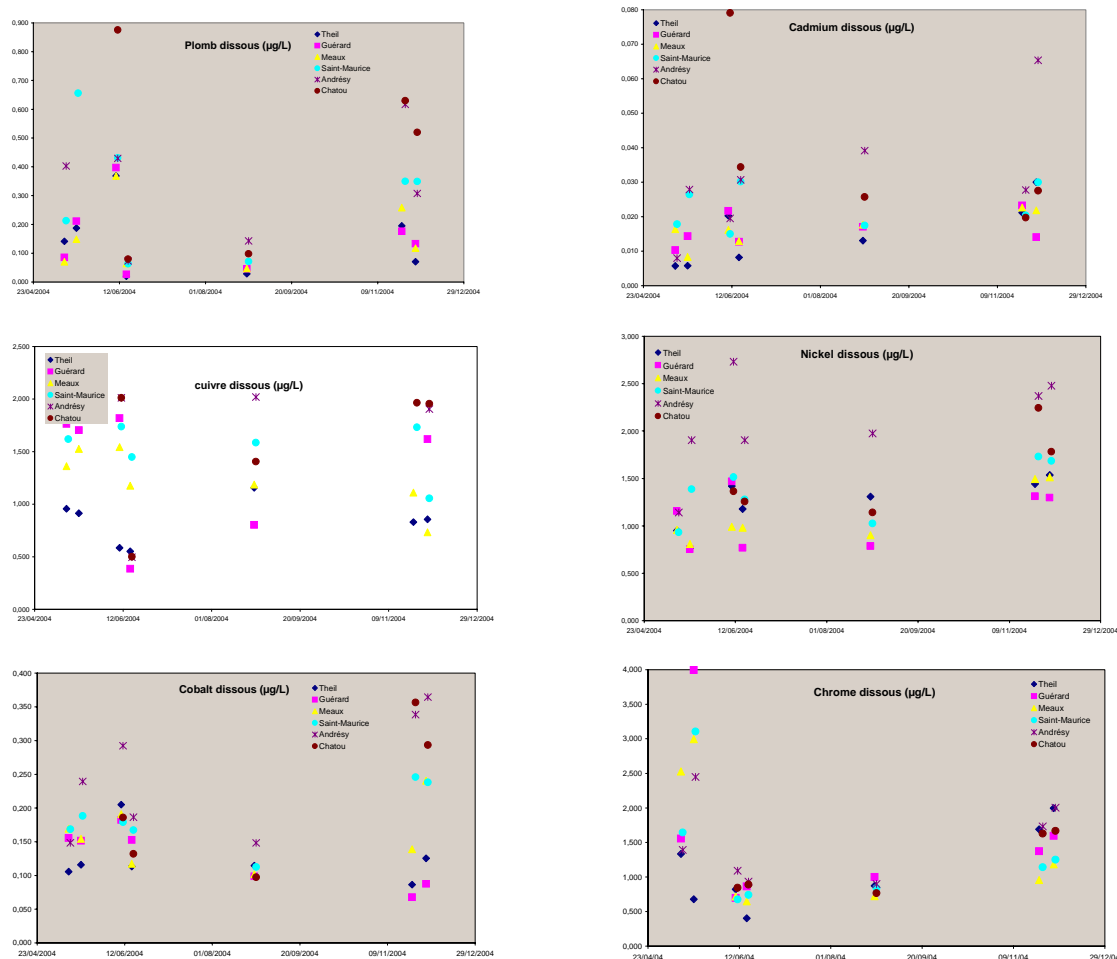


Figure 6. Variations temporelles du plomb, cadmium, cuivre, nickel, cobalt et chrome dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) en fonction du temps, au Theil, à Guérard, Meaux, Saint-Maurice (bassin de la Marne) et à Chatou et Andrésey (bassin de la Seine).

Les stations de Chatou et Andrésey sont, sans surprise, les plus contaminées, la station du Theil (petit bassin forestier) constituant généralement une référence. Quelques exceptions relativisent cependant cette vision simple : le chrome dissous en novembre 2004 (concentrations très proches sur tous les bassins, plutôt plus élevées au Theil), le nickel dissous au printemps 2004 (le Theil étant nettement plus contaminé que les autres points du bassin de la Marne). En revanche, les concentrations relevées le long du gradient d'urbanisation constitué par les stations de Guérard, Meaux et Saint-Maurice ne reflètent pas de contamination systématiquement croissante.

Les concentrations en métaux labiles dans la Seine ont été calculées à partir des concentrations mesurées dans les éluats de résines de DGT, des durées de déploiement et des chroniques de température. Comme il s'agit d'une mesure intégrée dans le temps, une seule valeur est obtenue pour chaque période d'environ une semaine (Tableau 8).

Tableau 8. Concentrations en métaux labiles dans la Seine ( $\mu\text{g/L}$ ).

Site et date	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
--------------	----	----	----	----	----	----	----	----

<b>11-12 au 18-19 mai</b>								
Theil	0,109	8,700	0,030	0,665			0,005	
Guérard	0,193	20,126	0,046	0,692	0,282	3,630	0,007	0,019
Meaux	0,328	10,260	0,010	0,676	0,203		0,009	0,029
Saint Maurice	0,176	11,901	0,059	0,707	0,505	6,936	0,007	0,123
Andrésy	0,156	13,543	0,080	0,990	1,102	13,577	0,012	0,635
<b>10-11 16-17 juin</b>								
Theil	0,026	3,120	0,013	0,227	0,130	15,004	0,006	
Guérard	0,014	6,384	0,013	0,358	0,447	15,298	0,002	2,035
Meaux	0,059	25,875	0,076	0,481	0,436	31,716	0,003	1,051
St Maurice	0,061	19,455	0,061	1,446	0,532	60,677	0,012	4,518
Chatou	0,023	6,243	0,035	1,066	0,488		0,019	
Andrésy	0,061	20,179	0,078	1,603	0,448	41,205	0,009	
<b>25-26 aout</b>								
Theil	0,124	4,808	0,014	0,831	0,262	2,573	0,009	0,067
Guérard	0,059	7,218	0,011	0,539	0,366	4,204	0,009	0,108
Meaux	0,100	22,870	0,067	0,860	0,541		0,012	
St Maurice	0,289	15,681	0,064	0,733	0,645	1,155	0,013	0,144
Chatou	0,201	17,298	0,077	0,774	1,048	4,067	0,013	0,157
Andrésy	0,215	26,650	0,127	1,360	0,627	3,372	0,007	0,147
<b>23-24 novembre 2-3 décembre</b>								
Theil moyen	0,040	4,053	0,030	0,213	0,068	3,238	0,012	
Guérard	0,073	9,345	0,030	0,104	0,265	1,855	0,013	0,025
Meaux	0,104	10,219	0,059	0,296	0,150	6,080	0,014	0,012
St Maurice	0,045	8,639	0,055	0,712	0,4546		0,014	0,133
Chatou	0,045	8,154	0,053	0,666	0,252	11,314	0,015	0,085
Andrésy	0,113	21,618	0,119	0,169	0,465	8,338	0,019	0,049

La spéciation sous forme labile et dissoute reflète la stabilité des complexes formés par les métaux avec les ligands dissous et varie selon le métal. Par exemple, la Figure 7 montre que seulement ~25% du cuivre se trouve sous forme labile dissoute dans le bassin de la Seine, alors que le cadmium peut se trouver à 100% labile (dans ce cas, la concentration labile mesurée est égale à la concentration dissoute). Le cuivre est en effet l'un des métaux les plus réactifs vis à vis des ligands organiques dissous du milieu naturel (e.g. Xue et al., 1996). Sur la Figure 7, on observe effectivement une tendance générale (bien que moins visible sur les sites de Saint-Maurice et d'Andrésy) à la diminution de la fraction labile avec le carbone organique dissous, pour le cuivre. Plus il y a de ligands organiques, plus le cuivre est sous forme complexée non labile. En revanche, la labilité du cadmium ne semble pas contrôlée par le carbone organique dissous.

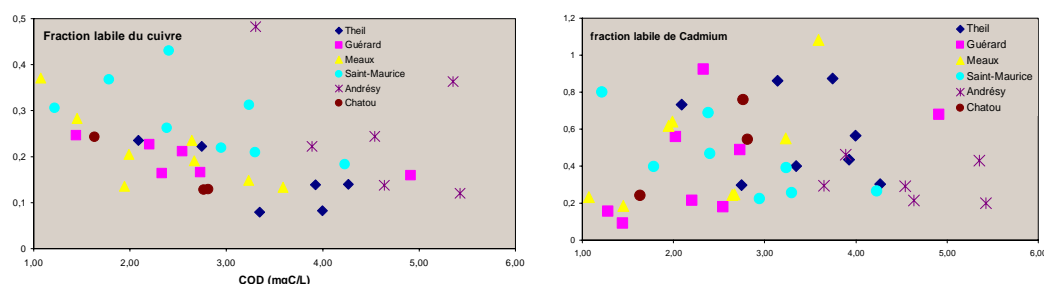


Figure 7. Fraction labile dissoute de cuivre et de cadmium aux différentes stations, en fonction du carbone organique dissous (mgC/L).

Nous avons montré précédemment (Tusseau-Vuillemin et al., 2004b) que le cuivre labile est, en-dehors d'influence urbaine majeure, un bon indicateur de la toxicité (sur micro-crustacés aquatiques). En période de bloom toutefois, la toxicité du cuivre peut être surestimée par sa fraction labile car les ligands organiques issus du phytoplancton forment des complexes non toxiques mais labiles. Nous confirmons cela sur la Figure 8. On y observe en effet en encadré la relation entre cuivre

labile et concentration en chlorophylle (indicatrice du bloom) au Theil. Cependant, pour les autres stations, représentatives d'une urbanisation croissante, on n'observe pas de relation. Cela confirme que la matière organique d'origine urbaine ne joue pas le même rôle vis à vis des métaux que la matière organique que l'on trouve à l'amont des bassins, plus humique et provenant en partie du lessivage des sols. Buzier et al. (in prep.) ont pu mettre en évidence, au laboratoire, que cette matière organique formait des complexes beaucoup moins stables et plus labiles. Il est intéressant de faire le parallèle avec les travaux menés sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (Mouchel et al., ce rapport). On observe en effet également une spéciation et une biodisponibilité variable selon le degré d'humification de la matière organique, celle d'origine urbaine produisant des interactions plutôt moins fortes avec le BaP. Pour le cadmium en revanche, on ne distingue aucun impact de la présence de phytoplancton sur la labilité.

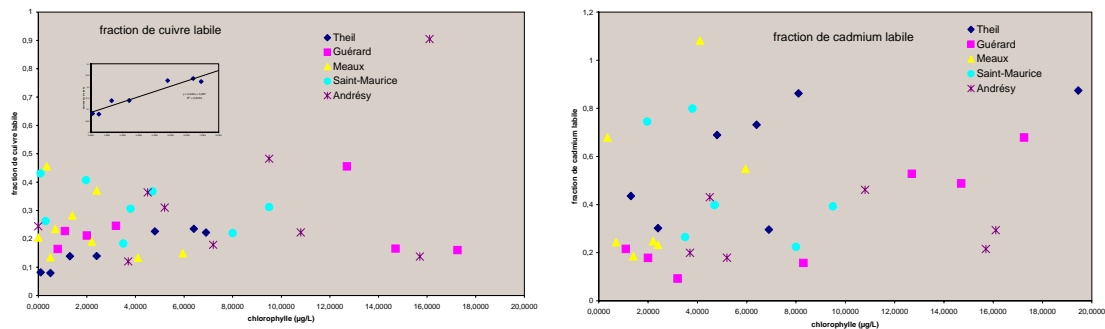


Figure 8. Fraction labile dissoute de cuivre et de cadmium aux différentes stations, en fonction de la chlorophylle ( $\mu\text{g/L}$ ). Zoom sur la station du Theil pour le cuivre.

La variabilité des concentrations labiles se répercute sur les flux annuels, car il n'y a pas de relation entre le débit et les concentrations labiles, pour aucun métal. Un exemple de cette variabilité est montré plus bas (Figure 14) pour le cuivre et le nickel labiles à Andrésey.

## 4. Bilan du traitement en Seine Aval

### 4.1. Analyse de la variabilité temporelle – principes d'échantillonnage.

Les eaux usées présentent une variabilité importante au cours d'une journée aussi bien en quantité (débit arrivant à la station d'épuration) qu'en composition. C'est la raison pour laquelle l'étude du traitement des eaux se fait habituellement à partir d'échantillons moyens, proportionnels ou non au débit, collectés de façon réfrigérée. Pour les métaux, on sait peu de choses de cette variabilité temporelle. Nous l'avons évaluée de façon exploratoire, sur la base d'échantillons horaires, dans lesquels les métaux dissous et labiles ont été mesurés et comparés aux résultats obtenus sur des échantillons moyens 24h. La variabilité au cours d'une journée de la fraction dissoute dépend du métal considérée et est présentée sur la Figure 9.

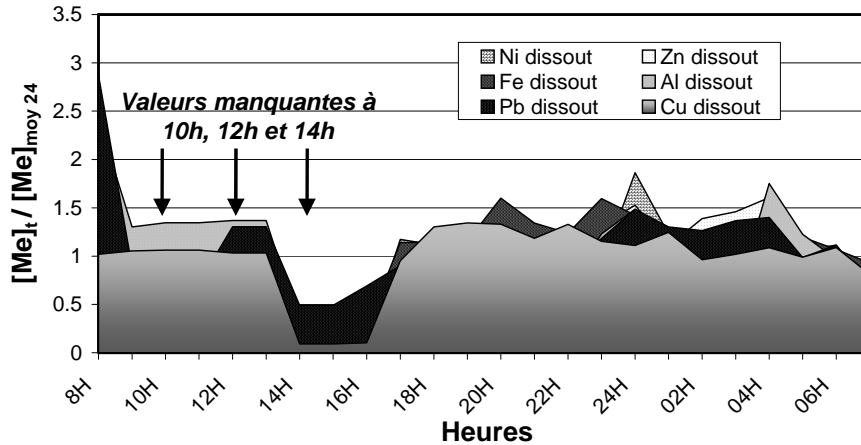


Figure 9 : Evolution horaire de la concentration en métaux dissous en entrée de STEP. La concentration horaire a été normalisée à la concentration de l'échantillon moyen 24h.

La mesure des métaux labiles étant plus lourde à mettre en œuvre, la fraction labile n'a été déterminée que dans six échantillons horaires (Figure 10).

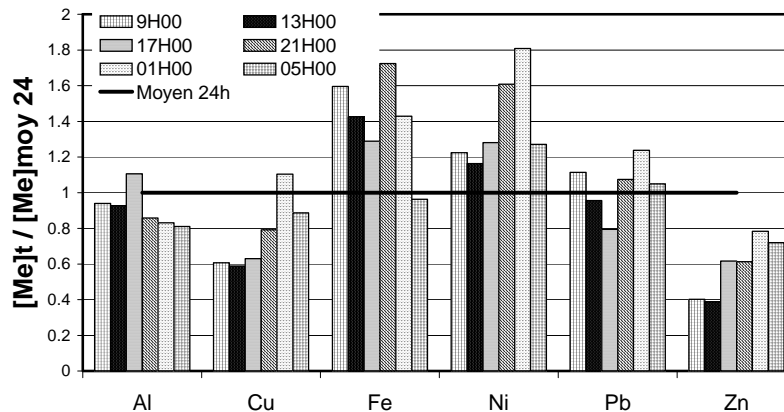


Figure 10 : concentration en métaux labiles dans six échantillons horaires en entrée de STEP. La concentration horaire a été normalisée à la concentration de l'échantillon moyen 24h.

La fraction labile des six métaux mesurés montre une variabilité temporelle légèrement différente. Hormis pour l'aluminium et le plomb (test de Student,  $\alpha=0,005$ ), on observe une sous-estimation (cuivre et zinc) ou une sur-estimation (fer et nickel) des concentrations labiles dans les échantillons horaires par rapport à l'échantillon moyen. Les échantillons horaires n'ayant été réalisés que toutes les quatre heures, ils ne sont donc pas strictement représentatifs de la journée complète. Cependant, on ne peut exclure que ces différences entre échantillons horaires et moyen soit également due à une évolution de la spéciation dans l'échantillon moyen.

Pour la suite de l'étude, les mesures ont systématiquement été réalisées sur des échantillons moyens 24h qui présentent également l'avantage d'être des prélèvements d'auto-surveillance pour lesquels on dispose des mesures classiques (MES, DBO, DCO...). Le déploiement *in situ* des DGT conduirait également à une intégration dans le temps des concentrations en métaux labiles, strictement proportionnelle au temps et non au débit.

#### 4.2. Abatement des différentes fractions par étape du traitement.

Une série de six campagnes de prélèvements a été conduite entre mars et avril 2004 à cinq étapes du traitement sur la tranche Achères IV (filrière A2) (Figure 11). Sur neuf métaux étudiés par ICP-AES (aluminium, cadmium, cobalt, chrome, cuivre, fer, nickel, plomb, zinc), seul six ont pu être significativement quantifiés. Le cadmium, le cobalt et le chrome se trouvent en-dessous de la limite de

quantification de l'appareil (respectivement 0,2; 0,5 et 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) dans les eaux brutes et traitées (mais sont détectés). Pour les autres métaux, deux comportements différents sont observés. L'aluminium, le cuivre, le fer et le plomb sont principalement sous forme particulaire alors que le nickel et le zinc sont principalement sous forme dissoute.

Des calculs de rendement d'épuration (ou abattement) ont été effectués pour les différentes étapes du traitement, en ramenant les concentrations mesurées en sortie de l'étage (voir Figure 11) aux concentrations mesurées en entrée de cet étage. Ces estimations ne prennent pas en compte les recirculations internes de boues, de liqueurs mixtes, etc... nécessaires au fonctionnement de la station d'épuration dans son ensemble, ce qui passerait par l'utilisation d'un logiciel de simulation de traitements comme par exemple GPS-X (Lagarde, 2003 ; Lagarde et al., soumis).

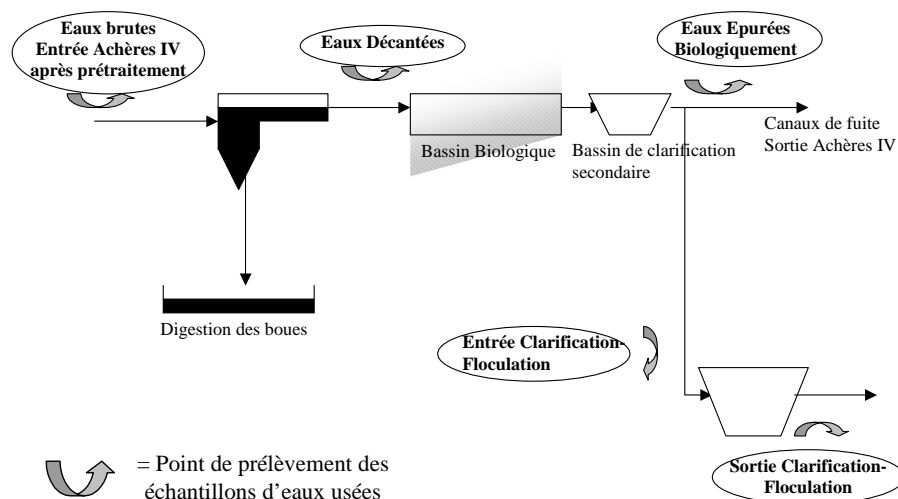


Figure 11 : Plan schématique d'une campagne d'échantillonnage

Le rendement d'épuration moyen des métaux totaux dans l'ensemble de la STEP est élevé pour l'aluminium, le cuivre, le fer et le plomb (entre 75 et 95%) alors que le zinc total n'est éliminé qu'à 50% et le nickel à 10% seulement.

Si l'on s'intéresse à l'abattement des diverses fractions (Figure 12) on remarque que le fort abattement de la teneur totale en métaux peut être attribué à l'élimination des métaux particulaires. La concentration en métal particulaire (aluminium, cuivre, fer et plomb) en tout point de la STEP se trouve significativement corrélée ( $r^2 \approx 0.9$ ;  $n=30$ ) à la concentration en MES. Ainsi le devenir de ces métaux dans la STEP est, du moins pour leur concentration totale, lié à l'élimination des MES.

Les concentrations en plomb dissous sont inférieures au seuil de quantification de l'ICP-AES dans les eaux traitées. L'élimination des fractions dissoute et dissoute labile est extrêmement variable. Il est au mieux modéré (entre 20 et 40% : aluminium, cuivre et zinc) ou nul (nickel). Aucun des traitements (décantation, boues activées, clarification-floculation) n'a montré une efficacité particulière pour l'abattement des métaux labiles.

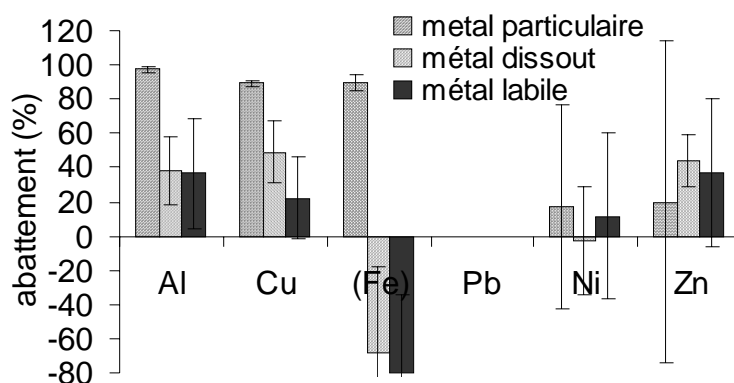


Figure 12 : abatement des diverses fractions métalliques dans entre l'entrée et la sortie de la station Seine Aval (moyenne  $\pm$  écart type, n=6). Pour le fer, l'abatement est calculé entre l'entrée de la station et la sortie de l'étage d'épuration biologique (avant clari-floculation).

### 4.3. Cas particulier de la clari-floculation.

La STEP Seine Aval s'est récemment équipée d'un traitement tertiaire afin d'améliorer l'abatement des matières en suspension et surtout pour limiter les rejets d'eau non traités par temps de pluie par surverse. Ce traitement repose sur un procédé de clarification-floculation par ajout de  $\text{FeCl}_3$  (~ 14 tonnes par jour de Fe, I. Quinio et C. Platey, communication personnelle). Cet étage de traitement est utilisé, soit pour améliorer l'épuration globale par temps sec (MES et phosphore en particulier), soit, par temps de pluie, pour traiter les eaux qui auraient fait l'objet d'une surverse. Nos mesures ont été effectuées par temps sec et les abatements représentent le ratio entre l'eau sortant de l'étage et celle y entrant (ayant déjà subi le traitement biologique).

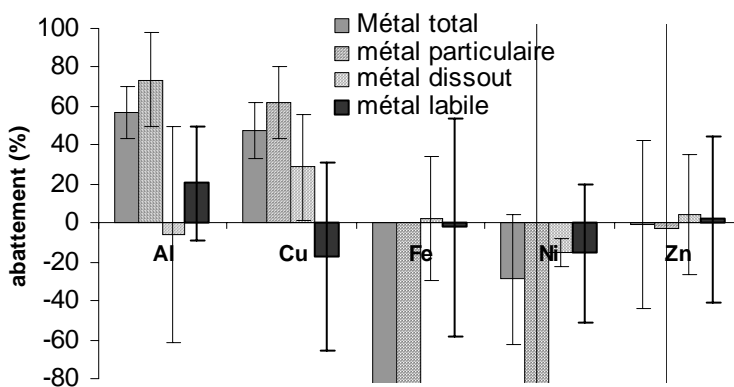


Figure 13 : abatement des différentes fractions des métaux à l'étape de clarification-floculation

Ce traitement tertiaire éliminant les MES, il permet de diminuer significativement (50-60%) la quantité totale d'aluminium et de cuivre (Figure 13). L'ajout de  $\text{FeCl}_3$  à cette étape provoque cependant un enrichissement important du rejet en fer, essentiellement sous forme particulaire. Toutes les fractions de nickel et de zinc, ainsi que les fractions dissoutes et labiles de l'aluminium, du cuivre et du zinc, sont très variables (selon la campagne) à cette étape. On peut observer aussi bien un abatement significatif qu'un enrichissement. De manière générale, la clarification-floculation n'affecte pas les flux de métaux dissouts et labiles. Ce résultat semble surprenant du fait des multiples possibilités d'adsorption des métaux offertes par ce type de traitement (Ridge and Sedlak, 2004). Un bilan approfondi de cet étage permettrait de faire la part d'éventuelles impuretés métalliques apportées, même en faible dose, par le produit (la plupart des produits utilisés pour le traitement de l'eau potable ou en clari-floculation sont conditionnés avec une pureté globale de l'ordre de 40% et



respectent par ailleurs des normes précises pour les éléments métalliques). Le bilan globalement observé tiendrait compte de l'adsorption comme de l'apport des impuretés métalliques.

#### 4.4. Estimation des flux de métaux, pb de l'évolution cinétique de la spéciation en Seine.

Les données en métaux labiles obtenues sur la tranche IV ont été extrapolées à l'ensemble des quatre tranches de la STEP afin d'estimer le flux moyen sortant de la station. Ce flux moyen a ensuite été comparé à celui mesuré dans la Seine à Andrésy, en 2003 et 2004 (Figure 14). On observe tout d'abord que le flux de métaux labiles transporté par la Seine est très variable dans le temps, ce qui est vrai également du flux dissous (Elbaz-Poulichet et al., in prep.). Comparé à ce flux variable, le rejet de la station d'épuration est souvent significatif.

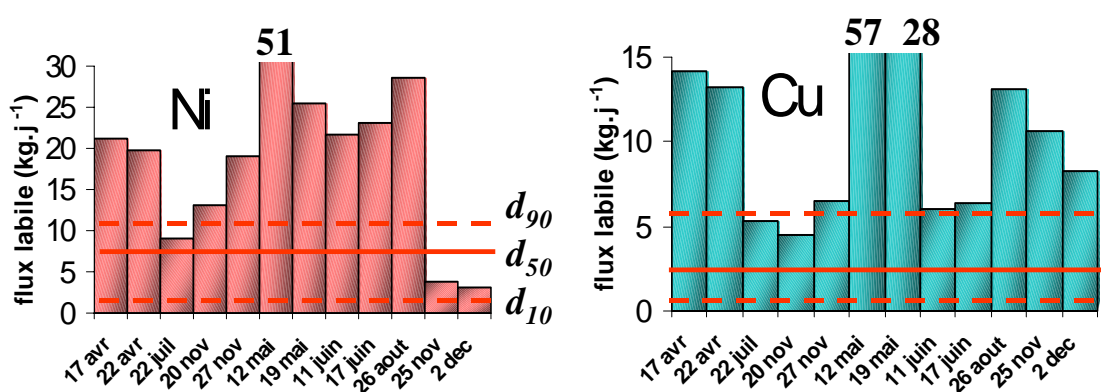


Figure 14 : flux moyen journalier de cuivre et de nickel labiles dans le rejet Seine-Aval, comparé au flux transporté par la Seine à Andrésy (2003-2004).

Cependant, le rejet déversé dans la rivière est soumis à un processus de mélange. Pour les métaux, il fait intervenir une compétition entre ligands « naturels » apportés par la rivière et ligands « urbains » apportés par le rejet. Ce processus, jouant sur la spéciation des métaux, n'est probablement pas conservatif pour la fraction labile, notamment pour des métaux très réactifs à la matière organique comme le cuivre et le plomb. Ce processus doit s'envisager sur le plan thermodynamique (affinité du métal pour les ligands) mais également sur le plan cinétique, en lien avec la dynamique de mélange du rejet en Seine. Rappelons qu'il s'agit ici des métaux labiles, qui ne constituent qu'une faible fraction des métaux totaux transportés par la rivière.

## 5. Conclusions.

Le suivi des métaux dans la Seine et son bassin de longue date est l'un des points forts du PIREN Seine. En 2004, les campagnes ont permis de réaliser une spéciation complète des métaux sur les six sites sélectionnés selon un gradient croissant d'urbanisation depuis la Marne jusqu'à la Seine. Ces nouvelles mesures de teneurs dans les MES ont largement confirmé la décroissance des concentrations en métaux lourds, repérée à la fois dans les concentrations en métaux dissous en 2003, et dans les boues de la station Seine Aval sur de longues chroniques. Depuis quelques années, nous avons également proposé de prendre en compte la fraction labile dissoute des métaux, qui constitue le réservoir le plus accessible à l'écosystème. Une nouvelle technique, le gradient de diffusion en couche mince, nous a permis de réaliser des suivis « serrés » sur le bassin de la Seine et de la Marne. Ces suivis montrent la grande variabilité tout au moins temporelle des fractions dissoute et dissoute labile des métaux sur le bassin. Cela souligne l'un des intérêts potentiels de l'outil DGT dans le cadre d'une surveillance continue du milieu, car cet échantillonneur passif produit une image intégrée dans le temps de la contamination. Un autre intérêt majeur de la DGT est qu'il nous a permis de réaliser un

suivi de la spéciation des métaux dans la station d'épuration Seine Aval, c'est à dire dans les eaux brutes et traitées. Très peu de données existent de ce type, car ces matrices organiques et complexes sont difficiles à traiter. Ces premières données confirment le bon rendement d'épuration de la station sur les métaux totaux (labile + dissous + particulaire). Elles montrent que le traitement biologique n'a pas d'impact fort sur les fractions dissoutes et labiles des métaux. Enfin, la clari-floculation, utilisée pour traiter les eaux destinées autrement à la surverse de temps de pluie, ou pour réduire les MES par temps sec, a un bilan mitigé. Les quantités importantes de chlorure ferrique apportées quotidiennement contrebalancent probablement l'adsorption attendue sur les produits de coagulation.

## 6. Bibliographie

- Belmont-Hébert, C., M. L. Tercier, et al. (1998). "Gel-integrated microelectrode arrays for direct voltammetric measurements of heavy metals in natural waters and other complex media." Analytical Chemistry **70**(14): 2949-2956.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin M.-H., Mouchel J.-M., trace metals speciation in urban raw and treated wastewaters as explored by means of DGT and biotests, in prep.
- Davison, W. (1978). "Defining the electroanalytically measured species in a natural water sample." Journal of Electroanalytical Chemistry **87**: 395-404.
- Davison, W. and H. Zhang (1994). "In situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels." Nature **367**(february): 546-548.
- De Schamphelaere, K. A. C. and C. R. Janssen (2002). "A Biotic Ligand Model predicting acute copper toxicity for *Daphnia magna* : the effects of calcium, magnesium, sodium, potassium and pH." Environmental Science and Technology **36**(1): 48-54.
- Estèbe, A (1996). "Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale", doctorat université Paris XII-Val-de-Marne, 244p.
- Estèbe, A., Mouchel, J. M., *et al* (1998). Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in river Seine. Water, air and soil pollution **108** (1-2) 83-105.
- Françoise Elbaz-Poulichet, Jean-Luc Seidel, Corinne Casiot, Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin, Processes controlling the short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine rivers near Paris, in prep.
- Filella, M., J. Buffle, et al. (1990). "Effect of physico-chemical heterogeneity of natural complexants. Part I. Voltammetry of labile metal-fulvic complexes." Analytica Chimica Acta **232**: 209-223.
- Garban, B., Ollivon D., *et al.*(1996). Origin, retention and release of trace metals from sediments of the river Seine, Water, Air and Soil Pollution (87) 363-381.
- Huang, W. W. and J.-M. Mouchel (1995). Concentrations totales et formes chimiques des métaux dissous dans la Seine. Montrouge, Noisy-le-Grand, CERGRENE: 22.
- Idlafkih, Z., Meybeck, M., *et al* (1997a). Comparaison des cinq stations amont-aval de Paris en 1994-1995: nutriments, carbone organique et métaux en traces particulaires. *In* : Rapport Piren Seine, 1996 iv, LGA, Paris, 57p.
- Idlafkih, Z., Meybeck, M., *et al* (1997b). Comportement des métaux particuliers (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans la Seine à Poses en périodes de hautes eaux (1990-1995). Freshwater contamination, April-May 1997, AIHS, Rabat, 243, 45-58.
- Lagarde, F. 2003. Modélisation et optimisation du traitement de l'azote et du carbone par boues activées avec aération séquencé en temps de pluie à différentes températures. Paris XII val de Marne.
- Lagarde, F, M.-H. Tusseau-Vuillemin, P. Lessard et A. Héduit. (soumis) Assessing chemical oxygen demand and nitrogen mass transfers in a multi-stage activated sludge plant. Environmental Modelling and Software.
- Meybeck, M., A. J. Horowitz, et al. (2003). "Changes in sediment-associated trace element concentrations in the Seine river basin (1994-2001)." Journal de Physique IV **107**: 871-874.
- Morel, F. M. M. (1983). Principles of Aquatic Chemistry. New York, John Wiley & Sons.
- Riffard, M., J. Tourbenize, et al. (2002). Dynamique des bassins élémentaires de l'Orgeval. Antony, PIREN-Seine: 28.

- Ridge A. C. and D. L. Sedlak. (2004) Effect of ferric chloride addition on the removal of Cu and Zn complexes with EDTA during municipal wastewater treatment. *Water Research* 38, 921-932.
- Taconet, J.(1995). Impact d'un rejet industriel sur les concentrations métalliques particulières en Seine. *In: Rapport de MST GSE, Labam, université Paris XII-Val-de-Marne, Créteil, 46p.*
- Taconet, J.(1996). Métaux fixés sur lesmatières en suspension dans le bassin de la Seine: évolution des teneurs et des mobilités. *In: Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Labam, université Paris XII-Val-de-Marne, Créteil, 73p.*
- Thévenot, D. R., M. Meybeck, et al. (1998). Métaux: sources multiples et accumulation. *In La seine en son bassin.* Elsevier. 749p .
- Thévenot, D. R., M. Meybeck, et al. (2002). Métaux lourds : des bilans en mutation. Paris, PIREN-Seine: 78.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., R. Gilbin, et al. (2003). Labile and Bioavailable trace metals monitoring of the Seine river (France) by means of DGT : a two-years experience. Aquatic and Ecosystem Health Management Society 7<sup>th</sup> annual meeting, Lyon, France.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., R. Gilbin, et al. (2003). "A dynamical model to characterize labile metal complexes collected with Diffusion Gradient in Thin films devices." Environmental Science and Technology 37(8): 1645-1652.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., S. de Almeida, I. Chardon, R. Buzier, F. Elbaz-Poulichet et J.-L. Seidel, 2004a, Contamination en métaux biodisponibles : variabilité temporelle en amont et en aval de Paris, rapport PIREN Seine.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., R. Gilbin, E. Bakkaus et J. Garric. (2004b) Performance of Diffusion Gradient in Thin films in evaluating the toxicity of copper to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(9), 2154-2161.
- Webb, J. A. and M. J. Keough (2002a). "Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT) : a comparison of techniques." Marine Pollution Bulletin 44: 222-229.
- Webb, J. A. and M. J. Keough (2002b). "Quantification of copper doses to settlement plates in the field using diffusive gradients in thin films." Science of the Total Environment 298: 207-217.
- Xue, H., A. Oestreich, et al. (1996). "Free cupric ion concentrations and Cu complexation in selected Swiss lakes and rivers." Aquatic Sciences 58(1): 69-87.