Apports de l'isotopie du plomb et du soufre pour tracer les apports anthropiques dans le bassin versant de l'Orge

Pierre Le Pape [1, 2, #], Sophie Ayrault [2] *, Jean-Luc Michelot [1], Gael Monvoisin [1], Louise Bordier[2], Aurélie Noret [1], Cécile Quantin [1 §]

[1] IDES, UPS11-CNRS, Orsay

[2] LSCE, CEA-CNRS-UVSQ/IPSL, Gif-sur-Yvette

[#] Pierre Le Pape, pierre.le-pape@u-psud.fr

* Sophie Ayrault, sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr, tel : 33 1 69 82 43 54

[§] Cécile Quantin, cecile.quantin@u-psud.fr, tel : 33 1 69 15 49 40

Résumé

En contexte urbanisé, les rivières constituent le principal exutoire des eaux de ruissellement. Les rivières urbaines sont donc exposées aux contaminations par les métaux traces engendrées par la concentration des infrastructures et des activités anthropiques dans un espace restreint. Pour mieux réduire et contraindre ces émissions et leur transport, il est indispensable de quantifier la contribution de leurs différentes sources. Cela suppose d'étudier à la fois l'origine des eaux en tant que vecteur du transport (ruissellement urbain, réseaux d'assainissement, eaux souterraines), et les sources de métaux et de leurs phases porteuses. Dans ce cadre, les analyses isotopiques sont des outils puissants pour la détermination des origines des contaminations et des processus les affectant. La présente étude applique ces outils innovants au cas du bassin versant de l'Orge, affluent de la Seine, qui présente un gradient d'urbanisation d'amont en aval. Quatre campagnes d'échantillonnage ont été réalisées au pas de temps saisonnier dans l'ensemble du bassin versant de l'Orge, en intégrant deux affluents. Les matières en suspension et le compartiment dissous (< 0,45 µm) ont été échantillonnés et analysés pour 7 sites lors de chaque campagne.

Dans le compartiment dissous, l'augmentation des concentrations en sulfate dissous ainsi que la variation de la signature isotopique ($\delta^{34}S$) des sulfates est corrélée à la progression de l'urbanisation. De plus, la signature isotopique des sources potentielles de sulfates indique qu'une partie du flux d'eau vers la rivière provient de rejets urbains (ruissellement et assainissement). Dans le compartiment particulaire, un enrichissement en plomb a été mis en évidence d'amont en aval en corrélation avec la variation du rapport [^{206}Pb / ^{207}Pb] qui évolue d'une signature de plomb « naturel » vers une signature de type « urbain ». L'examen de ce rapport isotopique donne également des indices sur la dynamique à long terme du plomb dans le bassin versant, montrant que la contribution du pôle « essence » a disparu durant la dernière décennie, avec l'arrêt définitif des additifs au plomb dans l'essence (2000).

1. Introduction

L'utilisation des isotopes stables est commune dans le domaine de la géochimie, et permet de tracer l'origine des éléments et de mieux comprendre la nature des processus biogéochimiques les affectant (Valley et al., 2001). Dans le cas présent, les isotopes stables du soufre et du plomb ont été utilisés pour tracer l'origine des contaminations en métaux traces dans les eaux de surfaces du bassin versant de l'Orge.

Le bassin versant de l'Orge, inclus dans le bassin versant de l'Orge-Yvette (730 000 habitants au recensement de 1999, 950 km²) se caractérise par des contrastes dans l'occupation des sols. Il présente un gradient d'urbanisation d'amont en aval, avec en amont des forêts et des terres en majorité agricoles et en aval un habitat urbain dense (jusqu'à 8000 hab/km^2) situé en banlieue de l'agglomération parisienne. Ce bassin versant représente en ce sens un modèle réduit du bassin versant de la Seine. Cette organisation territoriale présente un intérêt particulier pour déterminer avec précision les signatures géochimiques propres au milieu urbain. De plus, l'Orge est connue pour ses contaminations importantes en métaux traces (Tessier, 2003), et représente donc un site privilégié pour l'étude de la dynamique de ces contaminants.

Dans les rivières urbaines, de nombreuses réactions redox, de précipitation/dissolution, impliquant ou non des micro-organismes font intervenir des composés contenant du soufre, comme les sulfures ou les sulfates. Pour suivre et comprendre la dynamique des réactions impliquant les composés soufrés, le rapport isotopique du soufre $\delta^{34}S$ défini par l'abondance relative de l'isotope 34 par rapport à l'isotope 32, peut s'avérer être un traceur clé (Canfield et al., 2001). Pour cette étude, on considère que les différentes sources possibles de sulfates sont : les interactions eaux-roches, *i.e.* la géologie, les apports atmosphériques et les apports de nature anthropique. Les signatures en ^{34}S des ions sulfates présents dans la colonne d'eau tracent à la fois leur provenance et les processus de fractionnement les affectant, comme l'activité biologique. En conséquence, le rapport $\delta^{34}S$ permet de discriminer et de tracer la provenance des masses d'eau en rivière.

Au sein de la colonne d'eau, les contaminants comme les métaux traces ne sont pas seulement présents sous la forme d'ions, mais ils sont aussi associés aux matières en suspension, d'origine naturelle (géogénique) et/ou urbaine (anthropique). Pour étudier la dispersion de ces contaminations dans le compartiment particulaire, le traceur $^{206}Pb/^{207}Pb$ a été étudié. En effet, le plomb est un contaminant urbain commun, et est également potentiellement toxique. En sciences environnementales, cet élément est souvent utilisé comme traceur de sources de pollution dans les sols, les sédiments ou encore dans l'atmosphère (Komarek et al., 2007). En conséquence ce rapport isotopique permet de discriminer les flux de particules en fonction de leur origine, urbaine ou naturelle. D'autre part, des investigations en microscopie électronique participent à la détermination de la minéralogie des phases porteuses de plomb urbain et d'évaluer leur réactivité.

Dans cette étude, le comportement de ces deux traceurs isotopiques ($\delta^{34}S$ and ^{206}Pb / ^{207}Pb) a donc été suivi dans le bassin versant de l'Orge afin de mettre en évidence les tendances spatio-temporelles de la contamination liée à l'urbanisation. Le couplage de ces deux traceurs, traçant respectivement les masses d'eaux et les flux de particules représente une approche originale, qui permet de contraindre spatialement les zones les plus exposées aux contaminations d'origine anthropique, en association avec des contextes hydrologiques spécifiques.

2. Matériel et méthodes

2.1. Sites d'étude

Cinq points de prélèvement ont été choisis sur l'Orge et deux au niveau de ses principaux affluents (La Rémarde et l'Yvette ; Fig.1). Ces sites ont été choisis pour décrire au mieux le gradient d'urbanisation le long de la rivière d'amont en aval. Les deux premiers sites « D » (pour Dourdan) et « C » (pour St Chéron) en amont, drainent principalement des terrains boisés et agricoles, et sont les sites considérés sur l'Orge comme ayant la plus faible influence urbaine. Le site « E » pour Egly est localisé au sein d'une zone résidentielle. Plus en aval, le maillage urbain est de plus en plus dense et le choix s'est porté sur les sites « L » et « V », respectivement pour Longpont-sur-Orge et Viry-Chatillon. Le site « R » pour Rémarde draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant essentiellement agricole associé, et le site « Y », situé dans une zone très urbanisée, draine les eaux de l'ensemble du sous bassin versant de l'Yvette, comprenant le campus universitaire Paris Sud et les laboratoires CNRS de Gif-sur-Yvette. Quatre campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur l'Orge entre juin 2010 et avril 2011. Les dates d'échantillonnage ont été choisies pour décrire un rythme saisonnier et correspondent à différentes conditions hydrologiques (campagne 1 : 03/06/2010 ; campagne 2 : 27/09/2010 ; campagne 3 : 31/01/2011 ; campagne 4 : 28/04/2011).

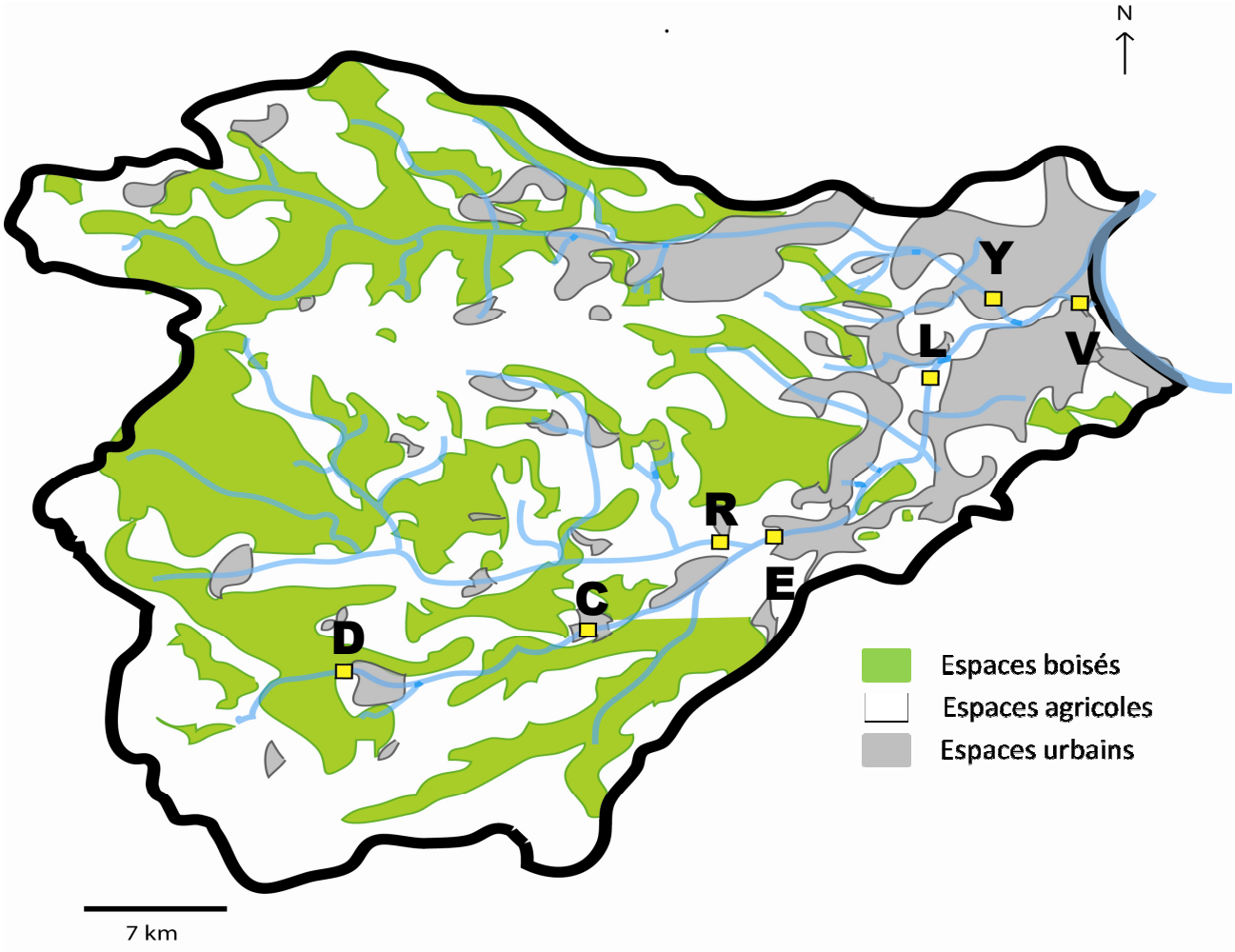

Figure 1. Occupation des sols du bassin versant de l'Orge-Yvette et localisation des points de prélèvement. D'après le SAGE Orge-Yvette (www.orge-yvette.fr)

La géologie du bassin versant de l'Orge-Yvette est dominée par des successions de l'Oligocène (principalement représenté par les sables de Fontainebleau) et de l'Eocène (notamment les « calcaires et gypses de Champigny »), formations toutes deux aquifères, individualisées par des strates de marnes et argiles.

2.2. Echantillons

Deux séries de prélèvements, espacées de 10 ans, sont considérées dans cette étude. La première série a été réalisée en 2001(Tessier, 2003) et ne comporte que des matières en suspension (MES). Cinq campagnes de prélèvement ont alors été réalisées et des MES ont été récupérées dans des trappes à sédiments aux sites « R », « E », « L », et « V ». Lors de la seconde série, quatre campagnes de prélèvements ont été réalisées en 2010/2011 aux sept sites décrits précédemment, et les MES (> 0,45µm) et l'eau (< 0,45 µm) ont été analysées. De l'eau a également été prélevée en sortie de rejets directs en rivière aux sites « E » (échantillons « E_R ») et « Y » (échantillon « Y_R »). Ces échantillons seront donc considérés dans la suite comme des échantillons de « ruissellement urbain ». Des échantillons d'eau ont également été prélevés dans les égouts au site « V » (échantillons « V_E »).

2.3. Détermination des concentrations en plomb et de ^{206}Pb / ^{207}Pb dans les MES

Les concentrations en plomb dans les MES ont été obtenues après digestion totale des MES et mesure par ICP-MS en solution avec une incertitude maximale de 5 % (Ayrault et al., sous presse). Dans la suite, on considérera les concentrations en plomb par l'intermédiaire du facteur d'enrichissement (ou EF), d'après les travaux de Thévenot et al. (2007), en utilisant l'aluminium comme élément de référence. Le rapport isotopique ^{206}Pb / ^{207}Pb par ICP-MS a été déterminé selon le protocole décrit dans Ayrault et al., (sous presse). Les pôles de références utilisés pour l'étude et reportés dans les diagrammes sont issus des études d'Elbaz-Poulichet et al. (1986), pour le plomb « naturel » du fond géochimique du bassin de Paris (1,2007 ± 0,0011), Veron et al. (1999) pour la signature du plomb dans l'essence (1.08 ± 0.02), et Ayrault et al. (sous presse) pour le plomb « urbain » (1.154 ± 0.002).

2.4. Détermination des concentrations en sulfates et des isotopes du soufre dans le compartiment dissous.

Les sulfates dans le compartiment dissous ont été mesurés par chromatographie ionique avec une incertitude maximale de 3 %.

Pour la mesure du $\delta^{34}S$ et du $\delta^{18}O$ du SO_4^{2-} dissous, les échantillons d'eau ont tout d'abord été acidifiés directement après prélèvement sur le terrain avec de l'acide chlorhydrique (10N) pour les amener à pH 2 afin de prévenir l'oxydation potentielle de composés réduits du soufre. Les sulfates dissous ont ensuite été précipités sous la forme de $BaSO_4$ par l'addition d'une solution de $BaCl_2$ (100 g/L), le pH acide prévenant la coprécipitation de $BaCO_3$. Le précipité de $BaSO_4$ obtenu est ensuite séché puis mélangé avec du graphite purifié, puis le mélange est chauffé à 1100-1200 °C sous vide pour produire du CO_2 et du CO, ainsi que du BaS solide. CO est ensuite converti en CO_2 grâce à un courant de haute tension. Le BaS produit est ensuite converti en Ag_2S, par dissolution/précipitation en présence d'ions Ag^+. Une fois sec, ce précipité de sulfure d'argent est oxydé sous atmosphère O_2 à 1050 °C. Le CO_2 et le SO_2 récupérés sont ensuite analysés à l'aide d'un spectromètre de masse VG Sira pour la détermination des compositions isotopiques en oxygène et en soufre. Les résultats sont exprimés selon la notation δ, relativement aux standards V-SMOW pour $\delta^{18}O$, et V-CDT pour $\delta^{34}S$.

2.5. Observations en microscopie électronique et microanalyse

Des observations en microscopie électronique à balayage et en transmission couplées à des microanalyses en EDS ont été réalisées afin d'obtenir des indices sur la spéciation solide du plomb.

3. Résultats

3.1. Facteur d'enrichissement en plomb et rapport isotopique dans les MES

La Figure 2 décrit les facteurs d'enrichissement en plomb pour l'ensemble des campagnes de prélèvements en 2001, et en 2010/2011 dans les MES. Quelle que soit la campagne de prélèvement, on observe un enrichissement des MES en plomb d'amont en aval le long de l'Orge, en corrélation avec l'augmentation de la densité du maillage urbain. En 2001, les valeurs vont de 1,5 à 6 et en 2010/2011, elles vont de 1 à 5,5. On remarque donc que l'enrichissement est resté globalement identique si l'on considère les mêmes sites de prélèvement entre 2001 et 2010/2011.

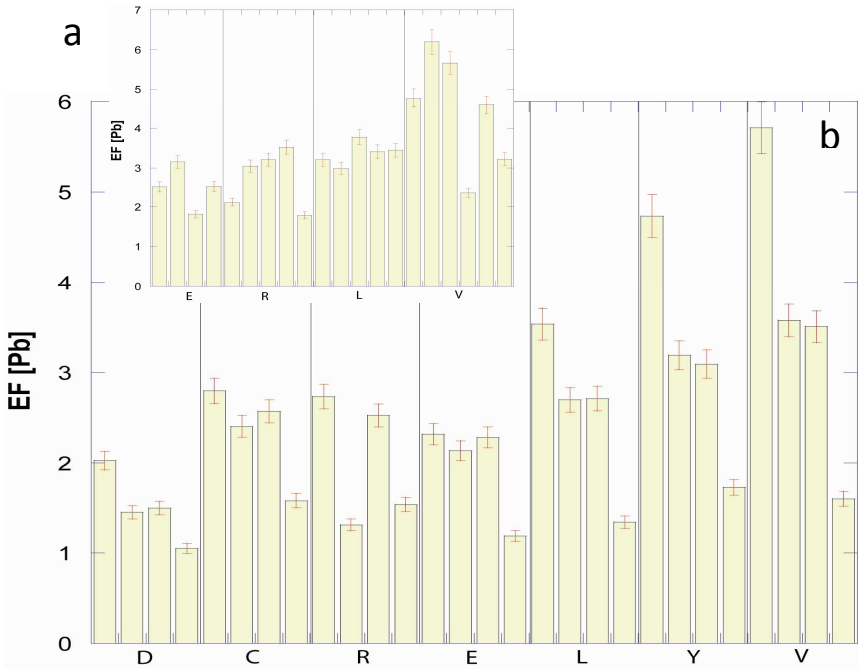

Figure 2. Facteurs d'enrichissement (EF) en plomb (selon le calcul de Thévenot et al., 2007) par site de prélèvement et pour chaque campagne d'échantillonnage réalisée en 2001 par Tessier (2003) (a) et en 2010/2011 (b). Concentrations considérées pour le fond géochimique : 20 mg Pb/kg et 33 g Al/kg

Les échantillons de 2001 présentent des variations du rapport isotopique allant de 1,13 à 1,16 pour les sites « E », « R », « L » et « V » (Fig.3b), considérés tous les quatre, d'un point de vu spatial (Fig. 1), comme sous influence urbaine. Pour les campagnes 2010/2011, le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ varie de 1,155 à 1,178, montrant un décalage vers des valeurs supérieures en 10 ans (Fig. 3a). En effet, il semble que les échantillons de MES 2010/2011, avec des points de prélèvement plus en

amont (« D » et « C ») se situent sur une droite de mélange entre les pôles « naturel » et « urbain », alors qu'en 2001, on observe également l'influence dans le mélange du plomb « essence ».

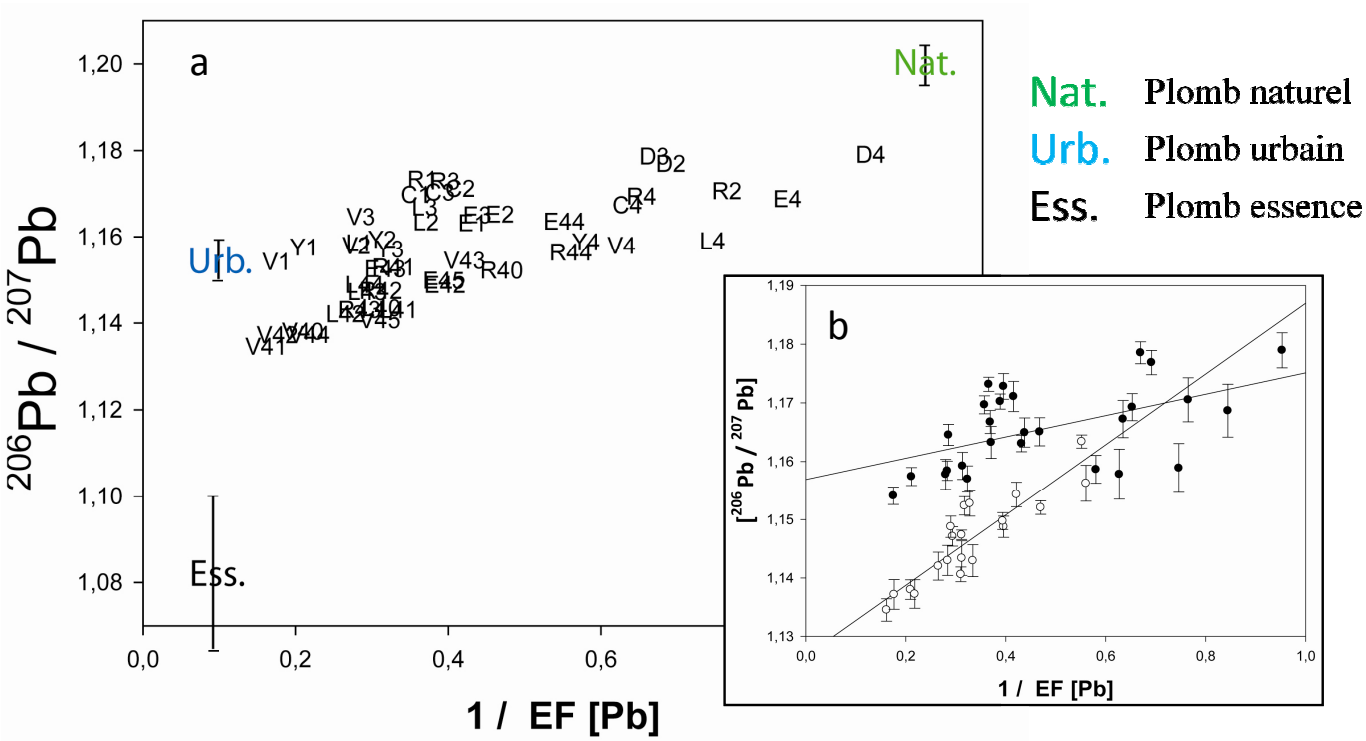

Figure 3. (a) Evolution du rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ en fonction de l'inverse du facteur d'enrichissement en plomb mesuré pour les matières en suspension lors des campagnes 2001, et lors des campagnes 2010/2011. Nat. représente le pôle « naturel » (Elbaz-Poulichet et al., 1986), Urb. représente le pôle « urbain » (Ayrault et al sous presse.), et Ess. représente le pôle « essence » (Véron et al, 1999.). (b) détail pour les campagnes 2001 (○), et lors des campagnes 2010/2011 (●) accompagné des droites de corrélations correspondant à ces deux périodes de prélèvements.

3.2. Signatures isotopiques des sulfates dans le compartiment dissous

Les concentrations en sulfates dans la fraction dissoute (< 0,45 µm) des eaux de rivière et des échantillons de ruissellement urbain et d'égouts sont reportées dans la Figure 4. On observe une augmentation des concentrations en sulfates d'amont en aval de 22-46 à 60-110 mg/L. On observe également que les concentrations dans les échantillons correspondant à des rejets en rivière sont plus importantes, laissant penser qu'ils ont une influence sur la concentration en rivière.

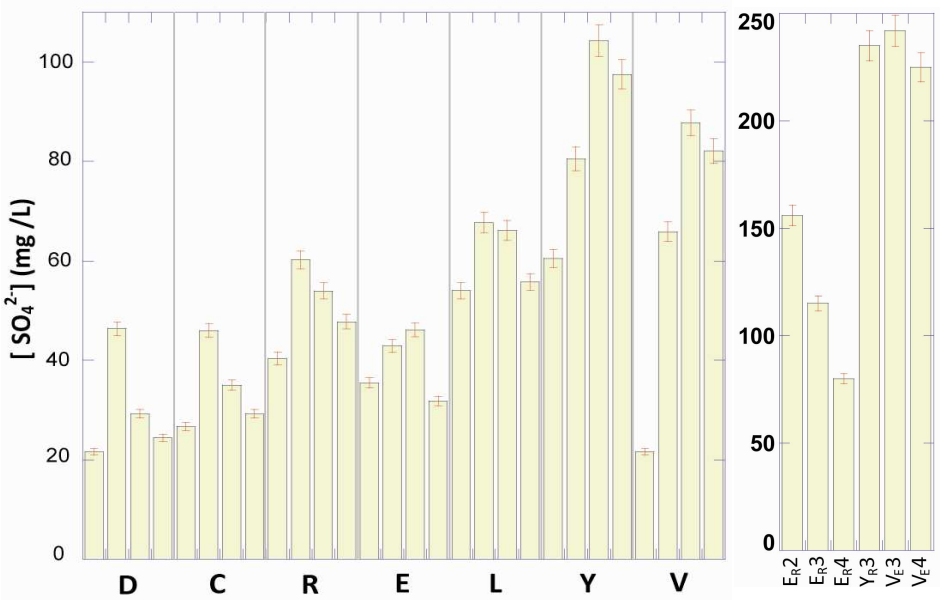

Figure 4. Concentrations en sulfates par site de prélèvement et pour chaque campagne d'échantillonnage 2010-2011, ainsi que pour les rejets de ruissellement (E_R) et les égouts (V_E).

Les teneurs en isotopes lourds du soufre et de l'oxygène des sulfates (Figure 5) varient respectivement de +2 à +12 ‰ et de +6 à +13 ‰ pour les échantillons prélevés en rivière. Les valeurs mesurées pour les échantillons de ruissellement (E_R3, E_R4) sont de +8 ‰ pour δ^{34}S et +9 ‰ pour δ^{18}O, et de +13 ‰ pour δ^{34}S et +14 ‰pour δ^{18}O pour les prélèvements effectués dans les égouts (V_E3, V_E4). Lors des trois campagnes où ces paramètres ont été mesurés, une augmentation du δ^{34}S a été mise en évidence d'amont en aval du bassin versant. Dans la Figure 5.b, deux groupes peuvent être identifiés : un premier groupe qui présente des concentrations relativement faibles en sulfates et de faibles valeurs en δ^{34}S, correspondant aux échantillons prélevés en amont du bassin versant ; et un second groupe, correspondant aux échantillons prélevés en aval, à forte teneur en sulfates et proches des signatures des échantillons de rejets.

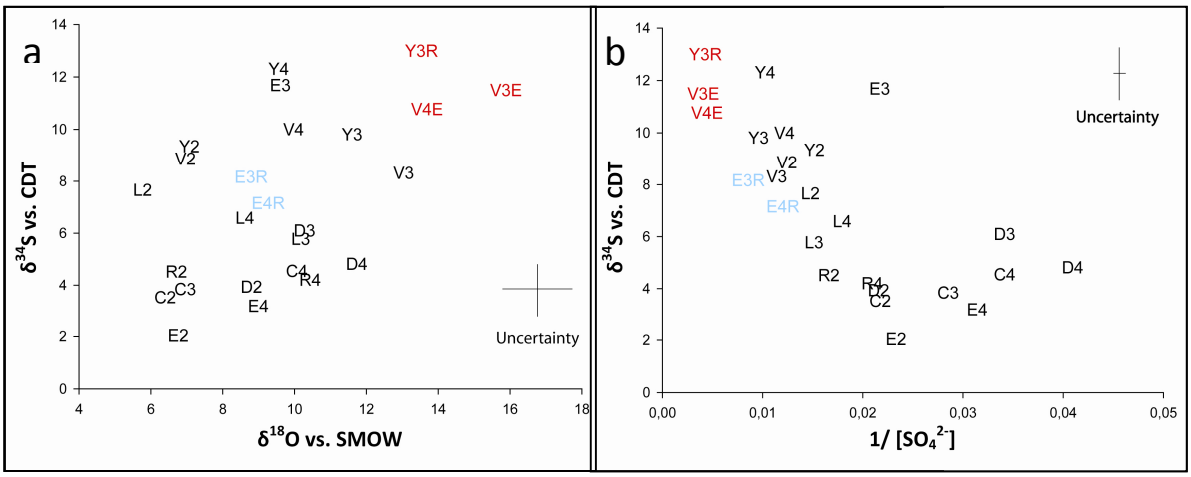

Figure 5. (a) $\delta^{34}S$ en fonction de $\delta^{18}O$ mesuré sur les sulfates dissous dans les échantillons des campagnes 2, 3 et 4 de 2010-2011 et b) $\delta^{34}S$ en fonction de l'inverse des concentrations en sulfates (en bleu : eaux de ruissellement ; en rouge : eaux prélevées dans les égouts).

3.3. Phases porteuses de plomb en microscopie

La Figure 6 présente une sélection d'images de particules observées dans les MES en microscopie électronique à balayage et en microscopie à transmission, accompagnées des microanalyses associées. La cotunnite ($PbCl_2$, Fig 6.a), est une particule de grande taille (20 µm) en comparaison aux autres observées. De la pyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3Cl$, Fig. 6b) et des oxyhydroxyde de manganèse (Fig. 6c), de taille sub-micrométrique contenant des traces de zinc et de plomb sont également présents.

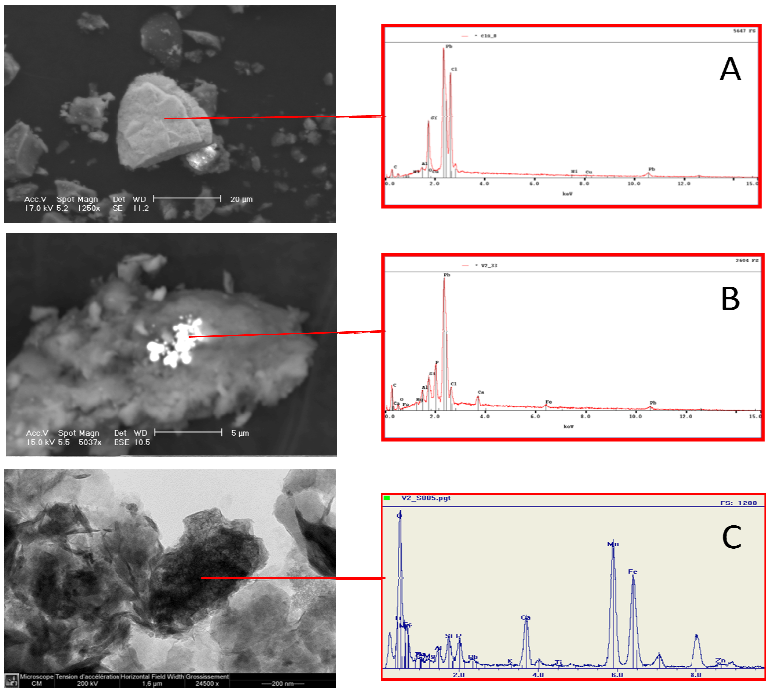

Figure 6. Phases porteuses de plomb observées en microscopie électronique à balayage (A et B, électrons rétrodiffusés) et à transmission (C). (A) $PbCl_2$ – Cotunnite. (B) $Pb_5(PO_4)_3Cl$ – Pyromorphite. (C) Oxyhydroxyde de manganèse porteur de traces de zinc et de plomb (~3 % en masse).

4. Discussion

4.1. Sources de sulfates

Bien que l'augmentation nette des concentrations en sulfates selon le gradient d'urbanisation suggère fortement des apports d'origine anthropique, les sulfates détectés dans les eaux du bassin versant de l'Orge peuvent avoir différentes origines. Cette augmentation peut être liée à l'intervention de plusieurs facteurs. D'une part, elle peut être attribuée à l'influence grandissante des rejets urbains d'amont en aval, d'autant que les concentrations mesurées et indiquées dans la Figure 4 pour les rejets de ce type sont beaucoup plus fortes (70-250 mg/L). D'autre part, compte tenu de la géologie, *i.e*, .de la présence de formations de gypse ($CaSO_4$), cette augmentation des concentrations peut provenir de processus de dissolution au niveau du lit de la rivière. Mais, les données de géochimie ne montrent pas de corrélations entre les concentrations en calcium et les concentrations en sulfates (données non détaillées ici), écartant la prédominance du processus de dissolution du gypse. En effet, la géochimie montre que le calcium a pour principale origine la calcite.

D'après l'analyse des concentrations en sulfates dans les eaux de pluies (< 1 mg/L en moyenne pour l'ensemble des pluies tombées en décembre 2011 sur le bassin versant), on peut penser que les sources atmosphériques de sulfates ne contribuent que de façon mineure dans la signature isotopique des eaux de surfaces, bien que l'existence d'un événement particulier ne puisse être exclue. En revanche, les sources géologiques de sulfates peuvent avoir une contribution non négligeable dans la signature isotopique en $\delta^{34}S$ des eaux, et ces sources possibles sont les suivantes d'amont en aval : les sols forestiers contenant des composés organiques soufrés ; les sables de Fontainebleau, contenant des sulfures de fer (pyrite par ex.), pouvant s'oxyder et générer des sulfates dissous, notamment dans les zones de battement de la nappe souterraine associée (Schneider et al., 2005) ; et, enfin, les formations des « calcaires et gypses de Champigny », où la dissolution du gypse peut libérer des sulfates dissous. Enfin, on peut observer dans la Figure 6 que les signatures des rejets semblent fortement influencer la signature des eaux de rivières aux points les plus urbanisés, permettant de considérer ces rejets comme des sources potentielles de contamination des eaux de surface.

4.2. Sources de Plomb

En ce qui concerne l'enrichissement en plomb (Fig. 2), on remarque que malgré la disparition en dix ans d'une source majeure *i.e.* plomb dans l'essence, les concentrations restent globalement stables. Les rejets de plomb liés à l'essence ont donc été remplacés par des rejets de plomb urbain. Cela s'expliquerai selon nous par la concomitance de deux phénomènes lors de cette décennie 2000-2010 : l'arrêt des émissions de plomb essence et le passage progressif de réseaux d'assainissement unitaires à des réseaux séparatifs. En effet, dans le cas de réseaux d'assainissement unitaires, l'ensemble des eaux de pluies sont évacuées avec l'assainissement, alors que dans le cas des réseaux séparatifs, les eaux de pluie/ruissellement sont directement évacuées vers la rivière, entrainant par lessivage des surfaces urbaines des contaminants tels que le plomb (Robert-Sainte et al., 2009).

D'après la Figure 3, on peut voir que le positionnement des données sur la droite de mélange entre les pôles naturel et urbain est cohérent avec le gradient d'urbanisation. En effet, le site le plus en amont (« D »), et donc le moins affecté par l'urbanisation, se trouve toujours au plus près du pôle naturel alors que le site le plus urbanisé en aval (« V »), se trouve au plus près du pôle urbain, signalant qu'une grande majorité du plomb particulaire des MES provient de sources urbaines. De plus, on identifie un changement de pôles de mélanges au cours de la dernière décennie avec la disparition du

pôle « essence », résultant de l'interdiction des additifs au plomb dans les carburants dans les années 2000 (arrêt au 1er janvier 2000, en application de la directive européenne 98/70/CE du 13 octobre 1998). Les résultats montrent donc qu'il n'y a pas ou peu de rémanence de cette pollution dans les flux de matières en suspension, tout du moins pour l'Orge pour des conditions d'hydrodynamisme faible à moyen. Cela montre également que le temps de transfert des sédiments est relativement rapide dans ce bassin versant. On ne peut en revanche pas exclure la réapparition de particules porteuses de cette signature lors d'évènements de crue à longue période de retour et de remobilisation de sédiments de fond ou de berge, bien que les sédiments de fond également prélevés lors de l'étude (résultats non présentés) ne présentent pas plus de rapprochement avec ce pôle de mélange que les MES.

4.3. Spéciation du plomb urbain

De manière générale, au sein de la colonne d'eau, le plomb est essentiellement présent en phase particulaire (90 à 98 % dans la phase supérieure à 0 ,45 µm pour les échantillons de MES considérés dans cette étude). Nous montrons, à travers les variations des rapports isotopiques, que la majorité du plomb est d'origine urbaine. L'observation en microscopie électronique et les micro-analyses associées permettent de déterminer la taille et la composition des particules, précieux indices de leur origine et de leur réactivité (Houhou et al., 2009). Dans la figure 6, deux types de particules ont été observées en microscopie : (1) celles qui sont vraisemblablement lessivées sur les surfaces urbaines puis transportées par la rivière, plutôt moins réactives, et (2) celles qui se forment en rivière. La cotunnite, $PbCl_2$, provient certainement de peintures au plomb (Perry et Phillips, 1995) lessivées sur les infrastructures urbaines et existait déjà sous cette forme avant l'arrivée dans l'Orge. En effet, avant l'interdiction des peintures au plomb, la cotunnite était utilisée comme pigment blanc. De même, la pyromorphite n'a pas pu se former en rivière, car il s'agit d'une phase porteuse de plomb très stable. Les conditions physico-chimiques nécessaires à sa formation ne sont pas réunies (notamment la concentration en plomb dissous) en rivière. En revanche, la particule associant manganèse et plomb, peut se former en rivière. Elle est en effet faiblement cristallisée, et elle est d'autre part connue pour sa réactivité. En effet, les oxyhydroxydes de manganèse comme la vernadite par exemple, sont réputés pour être des phases porteuses privilégiées pour les métaux traces en rivière (Hochella et al., 2005) ; ici la particule porte d'ailleurs également du zinc.

4.4. Couplage des traceurs isotopiques : Indicateur des processus anthropiques

Le couplage des deux rapports isotopiques étudiés précédemment permet la discrimination nette de deux groupes d'échantillons (Fig. 7). Le premier ($1,155 < {}^{206}Pb/{}^{207}Pb < 1,168$ et $+6 < \delta^{34}S < +13$) (en bleu) peut être qualifié de groupe sous forte influence anthropique urbaine ; et le second ($1,1675 < {}^{206}Pb/{}^{207}Pb < 1,18$ et $0 < {}^{34}S < +6$) (en orange) peut être décrit comme sous influence anthropique modérée. L'indicateur ainsi créé permet de dire pour chaque campagne, où commence spatialement la pression urbaine au sens de la contamination aux métaux traces. Ainsi, l'échantillon « L3 », situé en zone urbanisée (Fig. 1) représentant la campagne 3 réalisée en période de hautes eaux, semble être moins marqué par la contamination que les échantillons « L2 » et « L4 ». Cela s'expliquerait alors par une possible dilution de la contamination due à un débit plus important. Ce graphe représente donc en conséquence un proxy des conditions hydrodynamique et des rejets discrets et/ou locaux de contaminants. De plus, le comportement du plomb dans les MES étant corrélé à celui de métaux tels que le cuivre ou l'antimoine (données non présentées), il apparaît comme possible d'étendre ces conclusions à ces éléments.

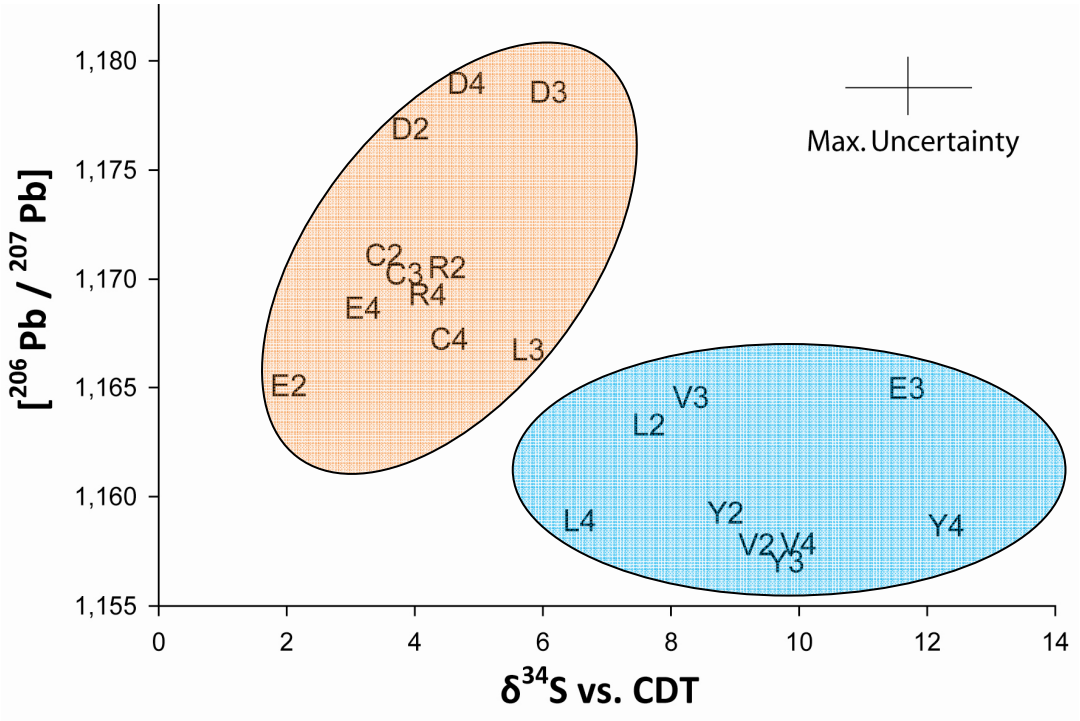

Figure 7. Couplage entre le rapport isotopique du plomb et le rapport isotopique du soufre pour les trois dernières campagnes réalisées durant l'année 2010/2011.

5. Conclusions et perspectives

Le couplage du marquage isotopique du soufre ($\delta^{34}S$ [SO_4^{2-}]) dans le compartiment dissous, et du rapport isotopique du plomb ($^{206}Pb/^{207}Pb$) dans le compartiment particulaire représente une approche originale. En effet, cette approche associe un élément majeur léger associé aux masses d'eau, et un élément trace lourd associé aux particules, permettant de tirer profit simultanément des informations apportées par deux cycles biogéochimiques distincts. En ce sens, cet indicateur permet de mieux contraindre l'évolution spatiale et temporelle des contaminations dans le bassin versant de l'Orge en intégrant l'hydrodynamisme, les rejets ponctuels et la physico-chimie des eaux.

Remerciements

Les auteurs remercient Rémy Pichon du laboratoire IDES pour les observations MEB-EDS, et Jafaar Ghanbaja du service commun de microscopie à Nancy pour les observations MET-EDS.

6. Références

Ayrault S., Roy-Barman M., Le Cloarec M.-F., Priadi C., Bonté P., Göpel C. Lead contamination of the Seine River, France : geochemical implications of a historical perspective, Chemosphere, sous presse.

Canfield D. E., Biogeochemistry of sulfur isotopes, Reviews in mineralogy and geochemistry, 2001, (43), 607-636.

Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M, Petit, D. Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. Science of the Total Environment, 1986, (54), 61-76.

Houhou, J.; Lartiges, B. S.; Montarges-Pelletier, E.; Sieliechi, J.; Ghanbaja, J.; Kohler, A. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system, Science of the Total Environment, 2009, (407), 6052-6062.

Hochella M.F., Moore J.N., Putnis C.V., Putnis A., Kasama T., Eberl D.D. Environmentally important, poorly crystalline Fe/Mn hydrous oxides: Ferrihydrite and a possibly new vernadite-like mineral from the Clark Fork River Superfund Complex, American Mineralogist, 2005, (90), 718-724.

Komarek M. Ettler V., Chrastny V., Mihaljevic M. Lead isotopes in environmental sciences: A review, Environment International, 2008, (34), 562-577.

Perry D.L. et Phillips S.L., Handbook of inorganic compounds, 1995, 213.

Schneider V., Apports de l'hydrodynamique et de la géochimie à la caractérisation des nappes de l'Oligocène et de l'Eocène, et à la reconnaissance de leurs relations actuelles et passées : origine de la dégradation de la nappe de l'Oligocène (sud-ouest du Bassin de Paris), Thèse de l'université Paris-sud, soutenue le 10 mai 2005.

Robert-Sainte P., Gromaire M.C., De Gouvello B., Saad M., Chebbo G. Annual Metallic Flows in Roof Runoff from Different Materials: Test-Bed Scale in Paris Conurbation, Environmental Science & Technology, 2009, (43), 5612-5618.

Tessier, Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques, Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2003.

Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.L., de Pontevès, C., Meybeck, M. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn, The Science of the Total Environment, 2007, (375), 180-203

Valley J.W. et Cole D. Stable isotopes geochemistry, reviews in mineralogy and geochemistry, 2001, (43), 662 p.

Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France, Atmospheric Environment, 1999, (33), 3377-3388.