# Approche isotopique pour l'identification des flux de métaux lourds dans le bassin de la Seine : l'exemple du cuivre et du zinc

Alexandre Gélabert[1*], Damien Guinoiseau[1], Delphine Jouvin[2], Caroline bonnot[1], Yann Sivry[1], Laure Cordier[1], Michael Tharaud[1], Pascale Louvat[1], Marc Benedetti[1]

[1]Institut de Physique du Globe, UMR 7154, PRES Sorbonne Paris Cité, Université Paris Diderot, Paris
[2]IDES, UMR, Université Paris Sud, Orsay
[*]personne à contacter : gelabert@ipgp.fr

## Résumé

La réalisation d'une série de prélèvements sur 24h de la Seine à Paris a permis de mener une étude isotopique sur le cuivre et le zinc dans les matières en suspension. Les résultats obtenus constituent une avancée pour le cycle du zinc avec des valeurs très négatives (-0.22±0.03‰) mises en évidence, ce qui n'avait pas été le cas sur lors d'étude précédentes sur l'ensemble du bassin de la Seine. Il s'agit aussi pour le cuivre des premières mesures isotopiques effectuées dans ce bassin versant et qui mettent en évidence des signatures isotopiques très négatives (-0.3±0.03‰), principalement durant la nuit lorsque les concentrations en MES sont basses (quelques mg/L). De nouveaux pôles isotopiques, témoins de sources ou de processus physico-chimiques particuliers, sont ainsi mis en évidence et peuvent être le résultat de plusieurs processus (impact de la biologie lors d'un bloom de diatomées mis en évidence à la même date sur le site de Bougival et/ou remobilisation des sédiments de fond lors du trafic fluviatile).
De plus le calcul de la prédominance de la phase dissoute ou particulaire dans la Seine montre une variabilité importante ((de 8 à 45 % pour Cu et 23 à 72 % pour Zn) qui fournit des informations importantes pour la compréhension des flux métalliques dans le bassin de la Seine.

# 1 Introduction

Les flux de métaux, qu'il soit dissous ou particulaire, dans les eaux de Seine constituent un objet d'étude important aujourd'hui, en particulier en ce qui concerne la fraction biodisponible, à l'origine de la toxicité métallique et qui fait partie intégrante de la fraction dissoute. Dans le bassin de la Seine, de fortes quantités de métaux sont émises vers la rivière et ses affluents, notamment des apports industriels estimés à 0,016 t/an de cadmium, 4 t/an de cuivre, 1t/an de plomb et 34,6t/an de zinc avec pour ce dernier des maxima annuels pouvant atteindre 70t/an. Les flux d'exportation de ces métaux à l'estuaire sont de 1,75 t/an de cadmium, 84 t/an de cuivre, 87,5 t/an de plomb et 315 t/an de zinc pour la fraction particulaire et seraient de 0,44 t/an de cadmium, 25 t/an de cuivre, 9 t/an de plomb et 135 t/an de zinc pour la fraction dissoute. Ces données montrent, aux erreurs d'estimation près, que d'autres sources significatives contribuent au bilan (naturelle, urbaine diffuse....). Elles montrent aussi qu'une partie importante des flux de certains éléments comme le zinc, le cuivre et le cadmium transitent sous forme dissoute, et donc a priori plus facilement disponible pour les compartiments les plus vulnérables de l'écosystème Seine. Par ailleurs ces même données permettent de calculer pour le Pb par exemple un temps de résidence d'environs 6000 ans, cette valeur élevée démontre qu'il existe une vulnérabilité temporelle persistante au sein de l'écosystème Seine. Les processus qui contrôlent la concentration des éléments traces et leur variabilité, sont encore mal connus. Trois facteurs font l'objet d'un consensus dans la littérature à ce jour: une modification du chemin de l'eau (facteur hydrologique), des échanges entre fraction dissout et particulaire voire sédiment de fond ou de berge (facteur chimique et/ou biologique) et apports dus aux activités humaines sur le bassin versant des hydrosystèmes considérés (facteur source). Les normes de qualité environnementale provisoires (NQEp) françaises, à retenir pour le zinc, font référence à la valeur du fond géochimique, qui à ce jour est une inconnue. A cette valeur probablement variable dans le temps et l'espace il est proposé d'ajouter une valeur de 3 ou 8 µgL-1 de zinc en fonction de la dureté de l'eau.

Afin de pouvoir améliorer notre connaissance des transferts de métaux dans le bassin de la Seine, nous avons initié au cours de la phase VI la comparaison systématique des signatures isotopiques du Zn avec la spéciation de celui-ci dans la phase particulaire au moyen d'approches spectroscopiques telles que le XANES et l'EXAFS. Cependant, pour pouvoir utiliser avec précision ces approches, il est nécessaire de connaître les fréquences de fluctuation des flux métalliques et les éventuelles modifications de signatures isotopiques sur le court terme. En particulier, l'approche isotopique appliquée à ces échantillons prélevés sur un pas de temps très serré peut permettre de détecter la mobilisation ponctuelle dans le temps de sources de métaux, ou de mettre en évidence des processus physico-chimiques actifs sur le court terme. La présente contribution est basée sur une étude des flux métalliques en Seine à Paris sur 24h ainsi que l'évolution des signatures isotopiques associées.

# 2 Matériels et méthodes

## 2.1 Géochimie de Cu et Zn

**Le cuivre** est un élément très utilisé dans l'industrie notamment dans l'électronique, et dans l'agriculture comme pesticide (« bouillie Bordelaise »), avec pour conséquences des sources de rejets environnementaux nombreuses. Cela se caractérise par un facteur d'enrichissement de 10 à 20 entre l'amont et l'aval de la Seine et les masses rejetées du fait de l'activité humaine sont estimées à 56 t/an sur le Bassin de la Seine (Thévenot et al. 2007). Au niveau de la zone d'étude le bruit de fond géochimique pour cet élément dans la phase dissoute (issu de l'altération du substrat calcaire) est relativement faible (0.08 ppb) et l'érosion naturelle ne produit que 10,5 t/an de Cu du fait du sous-sol calcaire. Ainsi, l'impact des activités anthropiques se fait réellement sentir sur les flux de cuivre dans la Seine car ceux-ci atteignent 109 t/an à l'exutoire. D'un point de vue toxicologique, le cuivre est considéré comme un oligo-élément vital pour l'homme (croissance des os, adsorption du fer…) mais il peut être toxique à haute teneur (pour une ingestion de plus de 15 mg (Santé-Canada)). Les Normes de Qualité Environnementales dans l'eau douce sont de 1.4 ppb en plus du bruit de fond (INERIS) et le seuil de potabilité est fixé à 1 ppb dans la fraction dissoute. Dans la Seine, les concentrations en dissous sont généralement autour du ppb tandis que dans le particulaire celles-ci peuvent atteindre 50 à 150 ppm (Chen et al. 2009 ; à comparer aux résultats obtenus) ce qui reste inférieur aux

normes en vigueur.

**Le zinc** est également un élément très utilisé dans un très grand nombre d'applications industrielles (par exemple comme catalyseurs pour la polymérisation des matières plastiques) et a longtemps été employé pour les toitures Parisiennes, ce qui entraine de nombreux rejets au niveau du bassin industriel séquanien (250 t/an selon Thévenot et al. 2007) par rapport aux flux lié à l'érosion naturelle. De même que pour le cuivre, le bruit de fond géochimique dans l'eau est faible (100 ppt, Bisson et al., 2005). L'anthropisation du bassin joue donc un rôle crucial dans la possible toxicité du zinc puisque les NQEs dans l'eau sont fixées à 7.8 ppb en plus du fond géochimique et le seuil de potabilité est de 5 ppb. Les concentrations actuelles dans l'eau de Seine sont autour de 1 à 5 ppb tandis que dans la fraction particulaire elles peuvent être de 300 à 1000 ppm dans le solide (Chen et al. 2009).

## 2.2 Fractionnement isotopique

Le développement récent des MC-ICP-MS a permis de mesurer les rapports isotopiques du Zn et Cu (Maréchal et al., 1999). Cependant, les connaissances sur les compositions isotopiques du Zn et du Cu présents dans les matériaux et réservoirs biologiques, géologiques et anthropiques et sur les mécanismes de fractionnement isotopique lors des processus anthropogéniques et naturels restent lacunaires. Contrairement aux météorites et aux matériaux lunaires, la plupart des échantillons terrestres analysés (>90 %) ont un rapport isotopique du Zn ($\delta^{66}$Zn) compris entre -0,56‰ et 1,08 ‰ (thèse Chen, 2008). Le fractionnement isotopique du Zn a été observé également sur l'oxyhydroxide de fer(III) amorphe lors de l'adsorption, avec un enrichissement en isotope lourd sur les solides (Balistrieri et al., 2008). Il a été montré que la structure de la surface des complexes, le nombre de coordinance et la position et la longueur de liaison sont des paramètres principaux qui contrôlent le fractionnement isotopique du Zn lors de l'adsorption sur les minéraux. Le fractionnement isotopique du Zn ou le facteur de séparation solide-solution due à l'adsorption généralement ne dépasse pas 0,60‰. Ceci suggère que le processus inorganique contrôlant l'adsorption des isotopes du Zn sur les sols et les sédiments devrait être de second ordre par rapport à l'importance biologique (Balistrieri et al., 2008; Pokrovsky et al., 2005). Le fractionnement isotopique du Zn a été observé également pour la diffusion chimique et l'élution chromatographique (Malinovsky, 2004; Maréchal et Albarede, 2002).

## 2.3 Isotopes de Cu et Zn comme traceurs de source et processus

L'utilisation des isotopes du Zn paraît essentielle pour tracer les sources (Cloquet, 2005; Luck et al., 1999). Weiss et al. (2007) ont étudié les rapports isotopiques du Zn dans les boues ombrotrophique en Finlande, ils ont montré que la grande variation en $\delta^{66}$Zn (jusqu'à 1,05 ‰) implique un mélange des plusieurs fractionnements isotopiques de Zn au cours de l'altération et les isotopes du Zn sont conformes à l'identification des différentes sources atmosphériques. La possibilité d'utilisation des isotopes du Zn pour tracer les sources est confirmée ensuite par Bentahila at al. (2008). Malgré la grande variation en $\delta^{66}$Zn observée et les avantages exposés par les études récentes, l'application de la géochimie isotopique du Zn reste encore très limitée dans l'environnement aquatique. Bermin et al. (2006) ont obtenu pour la première fois une valeur identique de 0,35 ‰ ($\delta^{66}$Zn) pour l'eau de mer de la Manche avec la méthode d'extraction (résine Chelex-100) que la co-précipitation, ils ont montré également un appauvrissement en isotope léger du Zn (-0,10 à 0,10 ‰) dans la première couche d'un profil d'eau dans le Pacifique. Des expériences similaires à celles que nous avons mené sur la Seine ont déjà été menées mais sur d'autres éléments et la seule trace d'une procédure telle, figure dans les travaux de Borrok et al. (2008) où les évolutions quotidiennes du zinc dissous et du $\delta^{66}$Zn ont été suivies dans les rivières impactées par un drainage minier acide. Les résultats montrent une variabilité du $\delta^{66}$Zn très faible qui dans la majorité des cas ne peut être détectée sur un cycle journalier. Par conséquent, les connaissances sur l'évolution de la signature isotopique du Zn restent encore très lacunaires. L'approche isotopique a été appliquée à plusieurs études pionnières pour les traçages de sources dans une zone d'acide mine drainage (drainage minier acide en sortie de mine) par Borrok et al. et un ancien centre de traitement de minerai à Decazeville par Sivry et al. (2008). En effet, des signatures isotopiques différentes le long des cours d'eau drainant les zones minières furent mises en évidence ce qui permet d'identifier les sources et processus responsable du fractionnement isotopique (cycle redox, adsorption sur oxydes…). Les travaux de Balistrieri et al. (2008) se sont penchés sur le fractionnement induit par l'adsorption du cuivre et du zinc sur de la ferrihydrite avec une valeur plus forte pour le cuivre que pour le zinc ($\Delta$soln-solid = -0.73 ± 0.08 ‰ pour Cu et $\Delta$soln-solid = -0.52 ± 0.04 ‰ pour Zn). D'un point de vue mécanistique, Juillot et al. (2008) ont récemment pu rapprocher l'intensité de fractionnement avec la force du complexe formé par le zinc lors de sa sorption sur différents types d'oxydes de fer. Ainsi, la géochimie

isotopique et notamment le fractionnement permettent quelques avancées sur les connaissances de la diffusion des polluants (ETM) et l'impact anthropique sur l'environnement
Dans le bassin de la Seine, Chen et al. (2008 et 2009) ont mesuré les signatures isotopiques du Zn aussi bien dans la phase dissoute que dans la phase particulaire, ceci afin de mieux tracer les différentes sources de Zn dans la Seine. Cette équipe a d'ailleurs montré que la signature isotopique dans le dissous de la Seine évoluait d'amont en aval et donc que 90 % du signal de Zn dissous était d'origine anthropique (Chen et al., 2008). De plus, les recherches publiées en 2009 par Chen et al. montrent que pour la fraction particulaire, une diminution du $\delta Zn$=0.80 ‰ à 0.08 ‰ entre l'amont du bassin et l'aval à Poses alors que la concentration dans les MES (matière en suspension) augmentaient de 100 à 400 ppm. Un résultat similaire dans Paris leur permis de calculer les diverses signatures isotopiques des sources de Zn et d'estimer à 70 % la part de Zn anthropique dans les MES. En addition de ce travail de Chen, une nouvelle étude de Jouvin et Gélabert (rapport 2011) consiste à préciser les variations isotopiques du zinc le long d'un transect Paris-aval dans la Seine ainsi que dans ses affluents (Epte, Eure ou Oise) en période estivale, accompagnées de mesures de la spéciation du Zn. Donc les axes de recherche concernant l'isotopie des ETMs dans le Bassin de Seine sont en développement et la démarche effectuée dans ce travail s'inscrit dans ce projet de recherche.

## 2.4 Méthodologie

### *2.2.1 : Prélèvement*

Les prélèvements et mesures ont été réalisés à Paris les 15 et 16 Mars 2011 sur le Quai Panhard et Levassor située rive Gauche de la Seine dans le XIII$^{ème}$ arrondissement de Paris. Le but de cette étude a été de réaliser un suivi le plus continu possible sur une session de 24h. 17 prélèvements ont été effectués avec un pas de temps aux alentours d'1h30. A chacun de ces prélèvements, des mesures in situ ont été effectuées (pH, conductivité, température et oxygénation de l'eau) additionnées du prélèvement d'une poche de 10L d'eau qui sera filtrée ultérieurement et d'une bouteille préalablement lavée à l'acide (pour éviter les contaminations) pour les analyses chimiques élémentaires. De cette bouteille, une filtration à 0.2 µm (filtre Minisart) permet de ne récupérer que la fraction dissoute dans l'eau. Après lavage et équilibration du filtre, deux tubes falcon 14mL (préalablement lavés) ont été remplis pour servir de blancs. Puis après passage de quelque mL d'eau de Seine, trois tubes ont été remplis pour analyses des métaux dissous, un tube pour les nutriments, un pour les cations majeurs et un pour les anions majeurs selon le protocole décrit en détails dans un rapport PIREN précédent (Pepe et al., 2008). Additionné à cela, un tube en verre fumé a été utilisé pour une analyse du carbone organique dissous et un tube falcon 50 mL également pour l'alcalinité. Pour terminer cette phase de prélèvement, l'acidification des tubes métaux, blancs métaux et cations a été effectuée pour conserver les métaux en solution, empêcher le développement algal et éviter l'adsorption sur les parois. Un ajout d'acide phosphorique ($H_3PO_4$) a également été entrepris dans le tube de DOC.
Une fois au laboratoire, la filtration de la poche de 10L (0.2µm, filtre acétate de cellulose, 142 mm de diamètre) a été accomplie avec un appareil de filtration (Sartorius AG16540) pour récupérer les MES. Ce système est constitué de Téflon (joints, plaques, fritté) et a été rincé en salle propre pour éviter toute contamination du système. Les échantillons à analyser ne sont récupérés qu'après une filtration de deux litres d'eau brute afin de conditionner préalablement le système de filtration. Pour la phase dissoute, 5 litres sont récupérés et les échantillons filtrés sont acidifiés (à pH=2 avec $HNO_3$ distillé 16 N) et conservés au réfrigérateur à 4°C. Une partie de la filtration a été effectuée en boîte à gants afin de préserver la spéciation dans l'intérêt d'une analyse EXAFS future puisque des phases sulfurées ont été observées dans une étude préalable sur des particules d'eau de Seine (Ranti Priadi et al., 2010). Le reste de la poche d'eau de Seine à servi à la filtration en aérobie des MES pour les mesures isotopiques, la phase particulaire étant récupérée sur le filtre et la fraction dissoute dans une bouteille de 1L préalablement lavée. Ici, ne seront présentés que les résultats relatifs à la phase particulaire.

### *2.2.2 : Purification chimique de Cu et Zn*

Maréchal et al. (Marechal et al., 1999) ont mis au point la première procédure capable de séparer Zn, Cu et Fe de la matrice de l'échantillon. Cette méthode a été utilisée avec succès dans plusieurs travaux suivants après avoir été modifiée pour réduire le volume total d'élution et les blancs (Borrok et al., 2007; Pokrovsky et al., 2005). Durant cette étude, nous avons choisi HCl 6N comme solution d'introduction au lieu de HCl 7N. Cette modification peut non seulement alléger le problème de l'évaporation due à l'utilisation d'acide chlorhydrique concentré (# 7N), mais peut également réduire la quantité de cobalt probablement présente dans la fraction de Cu, puisque le coefficient de partition de Co sous 6N HCl est presque 10 fois plus petit

que sous 7N. Ce changement peut également augmenter le coefficient de partition du Zn de 210 jusqu'à autour de 300. Les échantillons préparés précédemment (<1ml, 6N HCl) ont été chargés sur la colonne contenant de la résine AG MP-1. Après l'élution de la matrice avec HCl 6N, Cu, Fe et Zn ont été recueillis sous 20ml HCl 6N, 10ml HCl 2N et 10ml HNO3 0.5N, respectivement. En fin d 'élution le rendement de récupération est calculé et est de 100% par rapport à la concentration initiale mesurée par ICP-MS.

#### *2.2.3 : Mesures du Zn et Cu par MC-ICP-MS Neptune*

Les standards utilisés dans cette étude sont ceux calibrés par Chen et al. (Chemical Geology 2009). Les valeurs des ceux-ci sont pour le $^{65}Cu/^{63}Cu$ de 0.447540 ± 0.000004 et de 0.565055 ± 0.000004 pour $^{66}Zn/^{64}Zn$. La correction de discrimination de masse s'est effectuée par un bracketing souple (mesure de standard entre deux ou trois échantillons) et à l'aide d'un dopage par standard externe, c'est à dire par ajout d'un standard de cuivre pour un échantillon de zinc ou inversement. Ce standard est ajouté après séparation chromatographique en veillant à conserver toujours un rapport de concentration Zn/Cu de 2. La méthode de correction de discrimination de masse est basée sur une loi empirique exponentielle lors de nos mesures. Le système d'introduction de l'échantillon dans le plasma est le désolvateur Apex HF qui permet une haute sensibilité.
Les rapports isotopiques sont alors présentés comme suit et exprimés en ‰:

$$\delta^{66}Zn = \left[\frac{(^{66}Zn/^{64}Zn)_{sample}}{(^{66}Zn/^{64}Zn)_{JMC_{ave}}} - 1\right] \times 1000. \qquad \delta^{65}Cu(‰) = \left[\left(\frac{^{65}Cu/^{63}Cu_{sample}}{^{65}Cu/^{63}Cu_{NIST976}}\right) - 1\right] \times 1000$$

où JMC représente le standard isotopique JMC 3–0749L international de Zn, et NIST976 le standard de Cu.

# 3 Résultats et discussion

## 3.1 Fraction particulaire

La concentration en MES (matières en suspension), constitutifs de la fraction particulaire, évolue sur les 24h de prélèvement que nous avons effectué (figure 1).
Cette variabilité temporelle pourrait être corrélée au cycle jour/nuit avec une diminution de concentration d'environ la moitié de MES durant la nuit. La raison la plus vraisemblable à cette évolution est liée à l'activité du trafic des bateaux sur la Seine qui remet les MES en suspension dans la colonne d'eau durant la journée (passage des bateaux). Cette remise en suspension aura sans aucun doute un impact important sur la dynamique des métaux dans le bassin de la Seine.

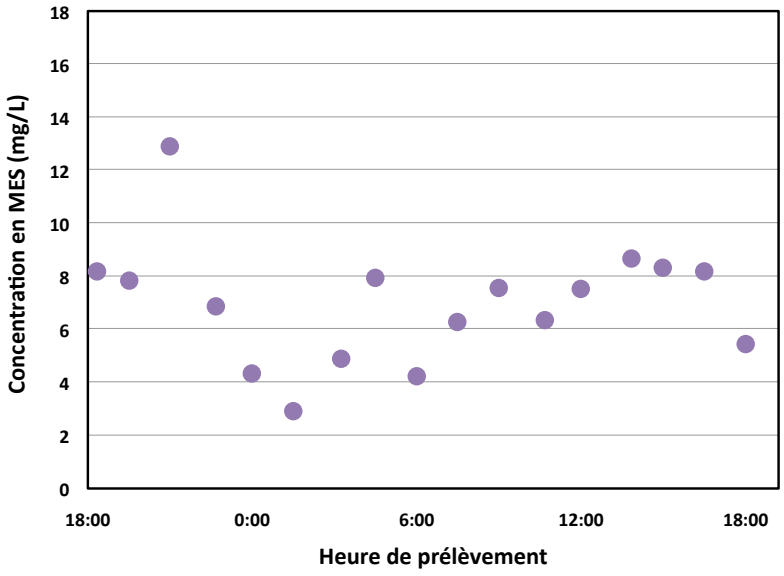


*Figure 1 : évolution de la concentration en MES en fonction du temps.*

### *3.1.1 : Les concentrations en Cu et Zn dans les MES*

La figure 2A trace l'évolution des concentrations de Cu dans les MES en fonction du temps (sur les 12 premiers échantillons) sur 24h. La teneur moyenne en Cu dans les MES est de l'ordre de 40 ppm ce qui est en accord avec les données de Chen et al. (2008) pour le bassin de la Seine. Une première phase de diminution se produit dans la soirée suivie d'une stabilisation durant la nuit puis d'une légère augmentation et stabilisation à des concentrations plus élevées durant la matinée du lendemain. La raison principale de cette évolution pourrait être à relier au débit qui par sa fluctuation (faible il est vrai, 234m$^3$/s le 16 mars et 249m$^3$/s le 17 mars au pont Austerlitz selon la base HYDRO, www.hydro.eaufrance.fr) pourrait provoquer la chute de concentration en Cu dans les MES par simple dilution. De même, l'arrivée d'une masse d'eau aux propriétés physico-chimiques différentes ou contenant des MES moins chargées en métaux (origine différente) pourrait entrainer un changement de concentration en Cu particulaire. Enfin, la relation entre la concentration de Cu particulaire et la concentration de MES dans l'eau (données non présentées) semble indiquer que les particules remises en suspension la journée sont plus riches en métal.

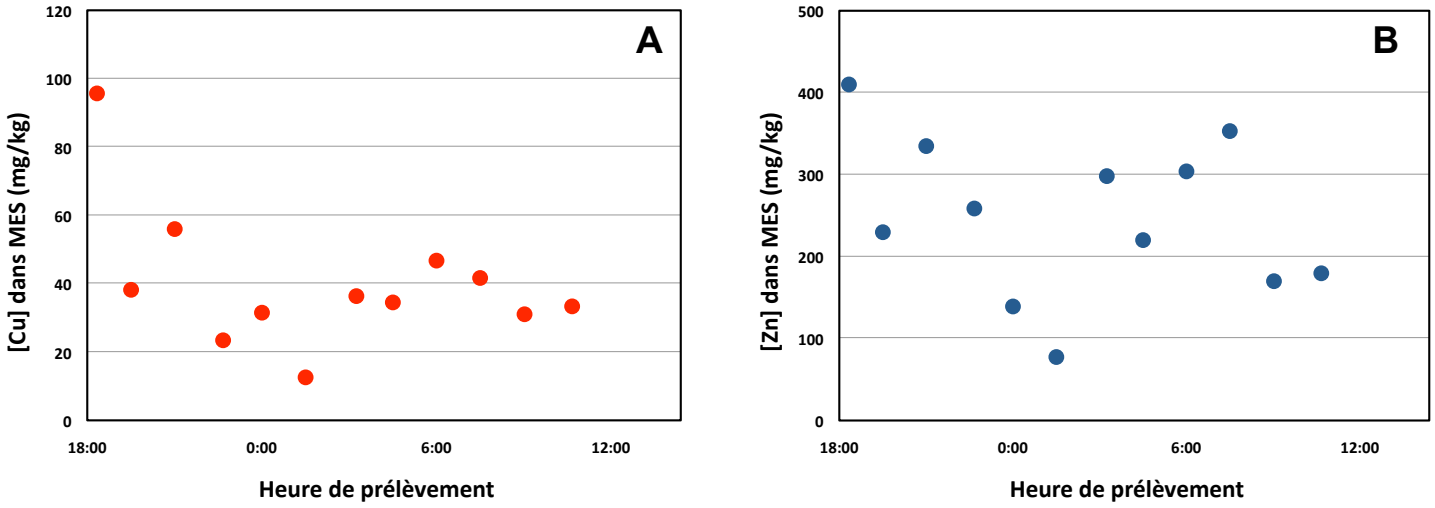


*Figure 2 : Evolution de la concentration en Cu dans les MES de l'eau de Seine sur 18h (A); Evolution de la concentration en Zn dans les MES de l'eau de Seine sur 18h (B)*

Les mêmes analyses ont été réalisées pour le zinc mais les résultats sont moins nivelés car les valeurs sont fortement bruitées comme le montre la figure 2B. La concentration moyenne de Zn dans les MES est de 250 ppm ce qui rejoint les observations de Chen et collaborateurs (2008). Le point haut initial est cependant toujours présent et une diminution de la teneur en Zn dans les MES apparaît également durant la nuit. Cependant, bien qu'il soit possible que divers processus (débit, masses d'eaux différentes ou MES d'origine biologique ou sédimentaire) agissent sur cette concentration, ces données ne permettent pas de les mettre en évidence car la compréhension du système sur ces 17h est difficile.

### *3.1.2 : Corrélation Cu-Zn dans les MES*

Pour voir si les évolutions du zinc et du cuivre dans les MES peuvent être reliées, la relation de l'un en fonction de l'autre a été effectuée (fig. 3).
Les teneurs se corrèlent relativement bien avec en général la conservation d'un rapport [Zn]/[Cu]≈5. Or, cela signifie que quelle que soit la concentration en Cu et Zn le même rapport est conservé ce qui prouve que la source de MES reste identique sur le cycle. Cela amène donc la discussion sur la variabilité des sources car il semblerait que pour ce qui est des MES celle-ci soit constante sur une journée. De plus, il a été vérifié précédemment qu'en général lorsque la concentration en Zn ou Cu est forte dans les MES, cela signifie que la quantité de MES dans l'eau est plus importante. Donc, la source de MES fournit plus ou moins de matériel

mais sa composition ne varie pas a priori. Il faut voir si ces premières données résultant de la simple analyse des MES concorderont avec les conclusions tirées de l'approche isotopique.

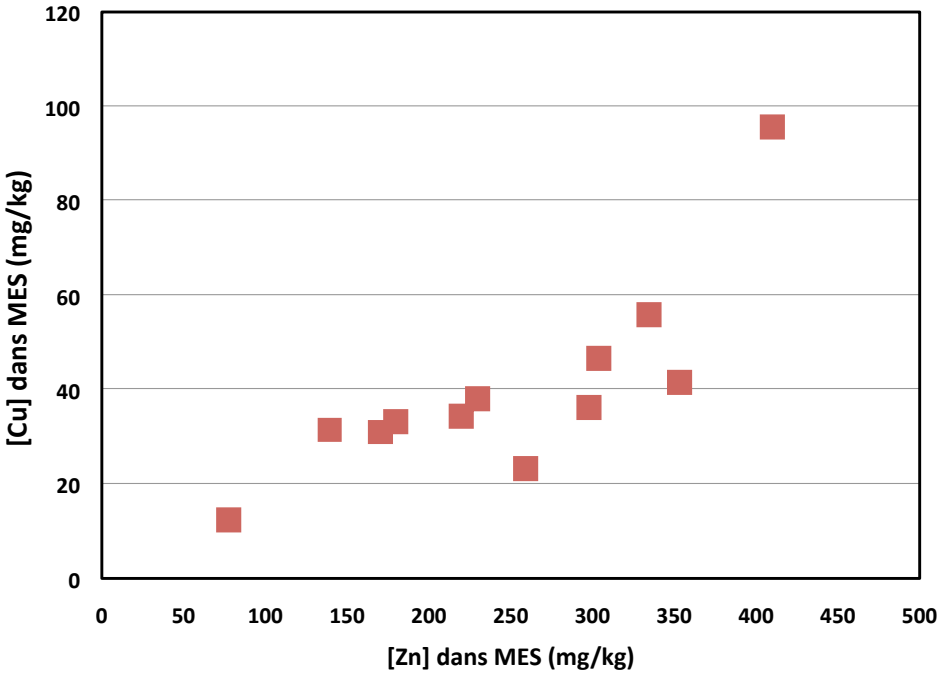


*Figure 3 : Evolution croisée des concentrations en Cu et en Zn dans les MES.*

Pour caractériser l'importance de la fraction particulaire à la fois pour le zinc mais aussi pour le cuivre, la proportion de métal particulaire par rapport au métal total dans le bassin de la Seine a été calculée suivant Chen et al. (2008) (Figure 4).

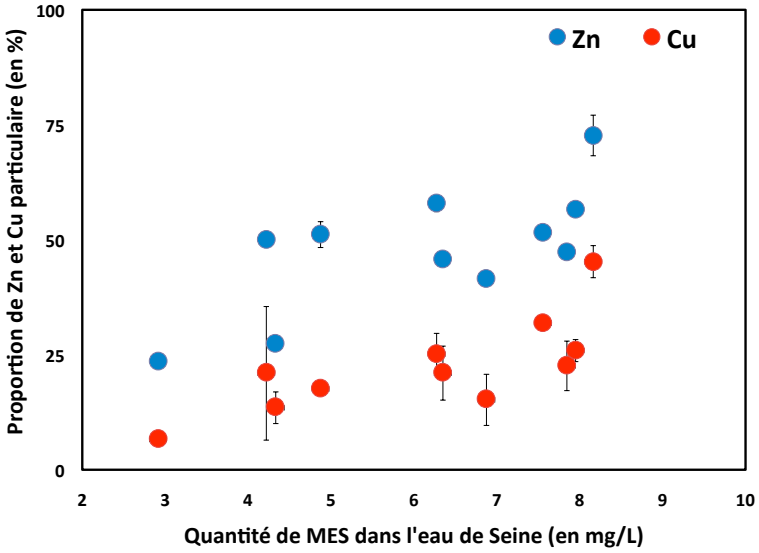


*Figure 4 : Concentration en Cu et Zn dans la fraction particulaire (>0.2µm) de l'eau de la Seine en fonction de la teneur en MES dans l'eau.*

Dans un premier temps, cette illustration vient confirmer une connaissance implicite, à savoir que plus la concentration en MES augmente dans la Seine et plus le pourcentage de métaux traces (Cu ou Zn) transportés dans la phase particulaire est grand. Cependant cette étude permet de mettre en évidence la variabilité de cette proportion sur un cycle de 24h. En effet, pour le Cu le taux va de 6 à 45 % et pour le Zn il fluctue entre 23 et 72 %. Cependant il est à noter que les concentrations en MES pour notre période de prélèvement sont faibles car elles peuvent atteindre 150 mg/L lors d'épisodes de crues. Chen et al. (2009) avaient regardé ce rapport sur des temps beaucoup plus longs (prélèvement tous les 15 jours) et constataient une variabilité semblable pour les petites concentrations. Ainsi, cette variabilité observée à long terme a également lieu sur des cycles beaucoup plus courts de l'ordre de la journée.

## 3.2 Isotopie de la phase particulaire

Cette étude s'est essentiellement focalisée sur deux éléments, le zinc dont des données de Chen et collaborateurs constituent une base d'informations solides, et le cuivre encore assez peu étudié d'un point de vue isotopique dans le bassin de la Seine. Ainsi, les valeurs de fractionnement obtenues pour ce dernier forment un socle et une première estimation du comportement de cet élément dans Paris.

*Table 1 : Résultats d'analyses sur fraction particulaire de l'eau de Seine.*

| Date | Heure pvlmt | [MES] dans l'eau (en mg/L) | $\delta^{65}$Cu (en ‰) | Ecart type (en ‰) | $\delta^{66}$Zn (en ‰) | Ecart type (en ‰) | Concentration Zn dans MES (ppm) | Concentration Cu dans MES (ppm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16/03/11 | 18:20 | 8,16 | **0,04** | 0,04 | **-0,09** | 0,07 | 410,04 | 95,68 |
| 16/03/11 | 19:30 | 7,85 | **-0,05** | 0,02 | **0,05** | 0,10 | 229,96 | 37,98 |
| 16/03/11 | 21:00 | 12,90 | **-0,06** | 0,02 | **-0,02** | 0,03 | 334,63 | 55,85 |
| 16/03/11 | 22:40 | 6,87 | | | | | 259,03 | 23,18 |
| 17/03/11 | 0:00 | 4,33 | **-0,12** | 0,02 | **-0,22** | 0,03 | 139,28 | 31,44 |
| 17/03/11 | 1:30 | 2,92 | **-0,30** | 0,03 | **-0,10** | 0,08 | 77,45 | 12,36 |
| 17/03/11 | 3:15 | 4,87 | **0,06** | 0,03 | **0,04** | 0,06 | 297,85 | 36,18 |
| 17/03/11 | 4:30 | 7,95 | **0,06** | 0,01 | **0,09** | 0,04 | 219,72 | 34,34 |
| 17/03/11 | 6:00 | 4,22 | **0,06** | 0,04 | **-0,11** | 0,03 | 303,84 | 46,58 |
| 17/03/11 | 7:30 | 6,27 | **-0,25** | 0,03 | **0,03** | 0,03 | 353,06 | 41,48 |
| 17/03/11 | 9:00 | 7,55 | | | | | 170,14 | 30,97 |
| 17/03/11 | 10:40 | 6,35 | **-0,24** | 0,08 | **-0,05** | 0,02 | 179,50 | 33,15 |
| 17/03/11 | 12:00 | 7,53 | | | | | | |
| 17/03/11 | 13:50 | 8,65 | | | | | | |
| 17/03/11 | 15:00 | 8,30 | | | | | | |
| 17/03/11 | 16:30 | 8,17 | | | | | | |
| 17/03/11 | 18:00 | 5,42 | | | | | | |

Comme introduit précédemment, 12 échantillons de MES ont subi une attaque acide préalable à l'analyse isotopique. Les résultats des analyses effectuées sur ces premiers échantillons sont reportées dans la table 1 et révèlent une variabilité temporelle dans la signature isotopique (de -0.3 à 0.06‰ pour le Cu et de -0.22 à 0.09‰ pour le Zn) comme c'est le cas pour les concentrations de ces éléments dans les MES (de 12 à 96 ppm pour Cu et de 77 à 410 ppm pour Zn).

### ***3.2.1 : Variabilité de l'isotopie de Zn et Cu sur 18h***

La phase particulaire a été analysée au MC-ICP-MS Neptune de l'Institut de Physique du Globe de Paris. La figure 5 montre la relation existant entre le $\delta^{65}$Cu et la concentration en cuivre dans les MES. Cette représentation met en évidence un $\delta^{65}$Cu très négatif (de -0.30 à -0.10 ‰) lorsque les concentrations en Cu dans les MES sont faibles et ce $\delta^{65}$Cu augmente et devient positif lorsque la concentration en Cu dans la fraction particulaire croit. Il faut noter également un point extrême avec une signature isotopique légèrement positive (0.06 ‰) et dont le teneur en Cu dans les MES est beaucoup plus élevée que pour les autres prélèvements. Cette évolution de l'isotopie du cuivre est pour la première fois mise en évidence dans la Seine.

Une hypothèse à ces variations est qu'en journée (deltas faiblement négatifs ou positifs) la remobilisation permanente des sédiments de fond par le trafic fluviatile constitue la part dominante des MES (concentration dans l'eau de 2 à 5 fois plus élevée), tandis que durant la nuit le trafic est nul et ainsi le système Seine fonctionne de manière « naturelle » avec des $\delta^{65}$Cu très négatifs. De plus, les dates de prélèvement de cette série d'échantillons correspondent à une période de bloom de diatomées (détecté notamment en aval sur le site de Bougival, figure 6) ce qui pourrait avoir un impact fort sur la signature isotopique d'éléments comme

Cu ou Zn par des processus de sorption ou d'incorporation dans les microorganismes (Gélabert et al., 2006 ; John et al., 2007).

Il s'agit vraisemblablement de la mise en évidence d'au moins deux pôles isotopiques pour le cuivre ce qui pose les bases de la recherche de sources pour cet élément. Ces observations restent néanmoins à confirmer et des précisions supplémentaires seront apportées lors d'études futures (détermination de l'environnement chimique de Cu par analyse de spectroscopie d'absorption des rayons X et analyse isotopique de la fraction dissoute).

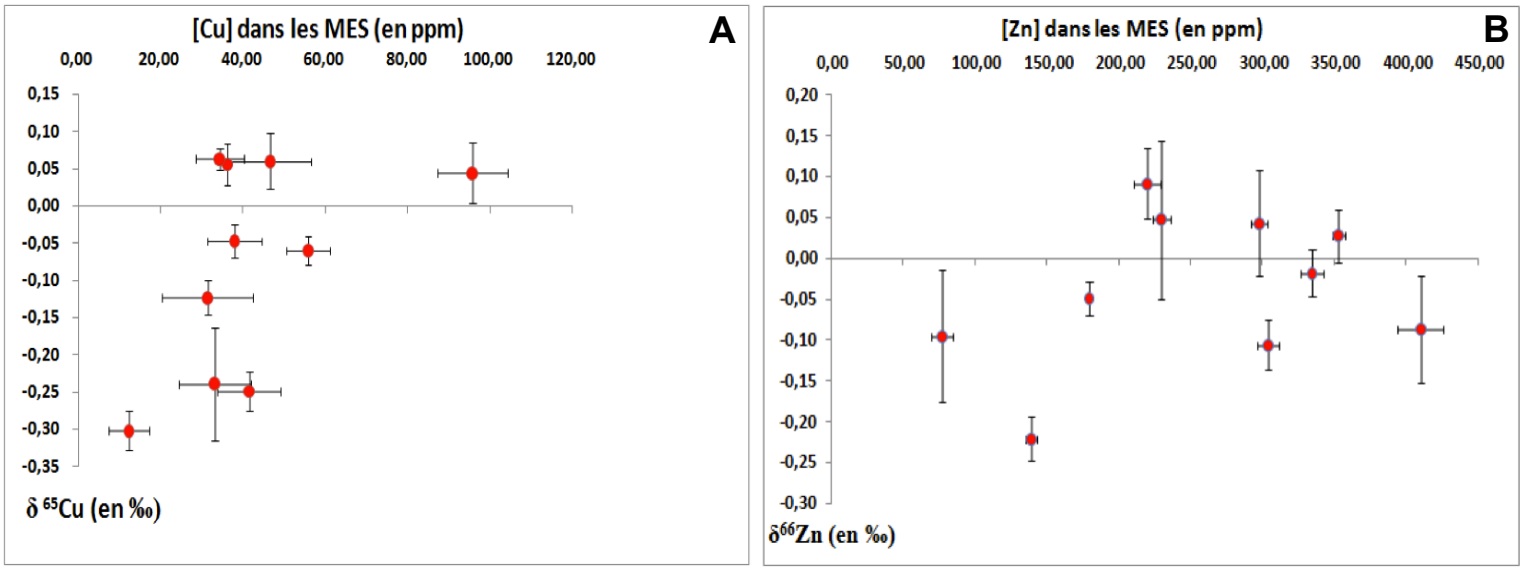


*Figure 5 : Signature isotopique $\delta^{65}$Cu en fonction de la concentration en Cu dans les MES (A), et signature isotopique $\delta^{66}$Zn en fonction de la concentration en Zn dans les MES (B)*

Pour le zinc, les données représentées sur la figure 5B sont moins évidentes à interpréter en termes de pôles isotopiques. L'évolution de $\delta^{66}$Zn est aussi reportée en fonction de la concentration en Zn dans les MES. De nouveau, les points marqués par une faible teneur en Zn dans les MES possèdent un $\delta^{66}$Zn plutôt négatif (-0.22 et -0.11 ‰). Cependant par la suite la relation présente pour le cuivre n'est pratiquement pas visible pour le zinc car les données sont plus bruitées. Ceux-ci se répartissent tout de même autour de 0 ‰ lorsque la concentration de zinc dans la fraction particulaire se situe entre 200 et 350 ppm. Néanmoins, un point particulier possède à la fois un signal très négatif (-0.09 ‰) et une [Zn] élevée (400 ppm) dans les MES. Ces données sont à manier avec plus de précaution que les précédentes mais une information nouvelle est apportée par la mesure de $\delta^{66}$Zn négatif dans Paris alors que Chen et collaborateurs (2009) n'ont mis en évidence que des valeurs positives. Cela peut donc apparaître comme un pôle plus à l'extrême que ceux déterminés par Chen et collaborateurs et donc être du à la mobilisation d'une source nouvelle qui pourrait être la remobilisation des sédiments de fond par le trafic fluviatile ou encore l'influence du bloom de diatomées.

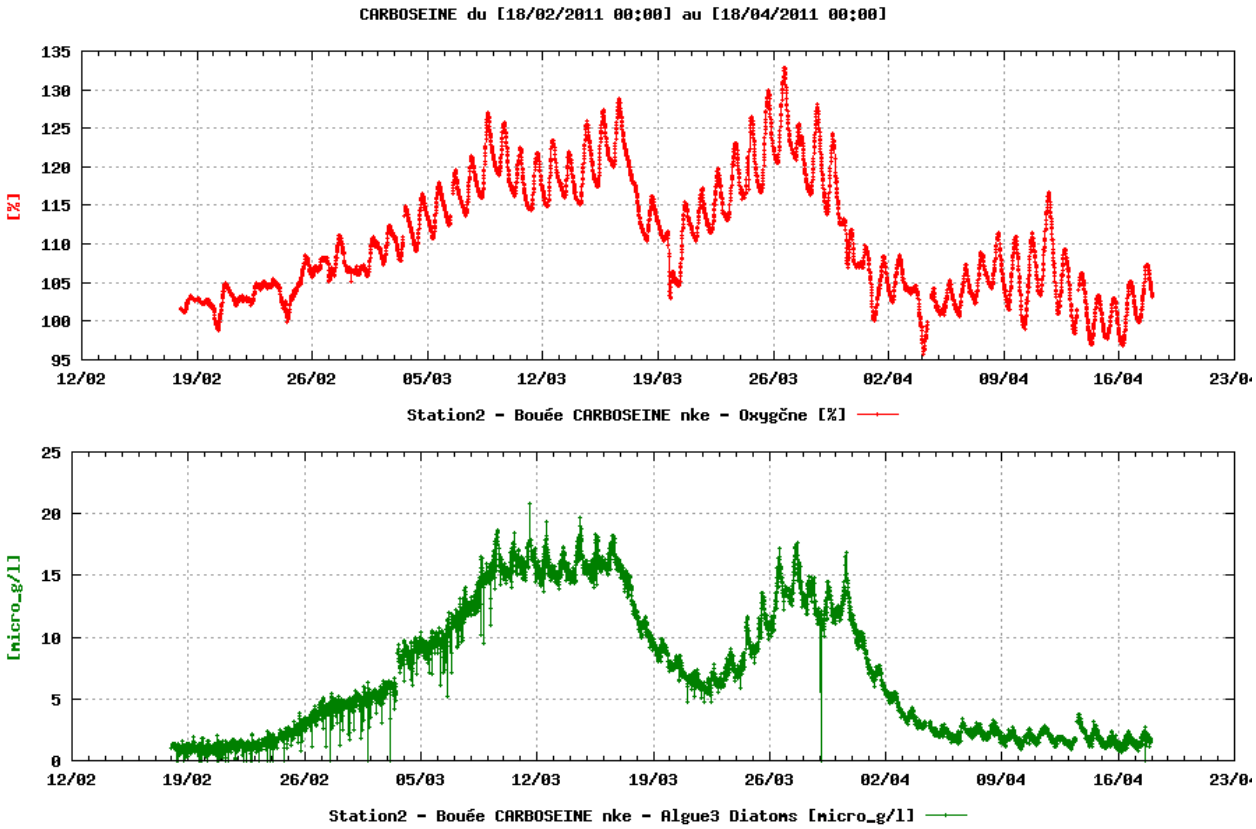


*Figure 6 : Mesure de l'oxygène dissous (en %) et de la concentration en diatomées (en µg/L) sur 2 mois à la station de Bougival (données Carboseine)*

### *3.2.1 : Comparaison avec les travaux précédents*

Ces données sont les premières mesures isotopiques concernant le cuivre en Seine. Les valeurs du $\delta^{65}Cu$ obtenues pour le cuivre particulaire dans le bassin de la Seine se situent dans la gamme de variabilité isotopique du cuivre sur Terre (figure 7). Si l'on compare la signature dans la fraction particulaire et la fraction dissoute des eaux estuariennes, il semble que la fraction particulaire est enrichie en isotopes légers. Nos données se retrouvent dans la partie haute des $\delta^{65}Cu$ obtenus dans la fraction particulaire des eaux estuariennes mais restent encore en dessous des valeurs reportées pour la fraction dissoute des eaux de rivière contaminées ou non. Il est aussi intéressant de noter que les valeurs que nous obtenons pour les MES de la Seine soient dans la gamme des signatures données pour les carbonates, une des phases potentiellement porteuse du Cu dans la Seine. Enfin, plusieurs études récentes mentionnent une signature isotopique plutôt légère pour le Cu en interaction avec des cellules vivantes, il pourrait là aussi s'agir d'une piste intéressante pour notre étude étant donné les valeurs très négatives de $\delta^{65}Cu$ que nous obtenons à faible concentration de Cu dans les MES. Cependant, de nombreuses analyses complémentaires restent à effectuer pour préciser davantage notre compréhension du transfert de Cu en Seine, notamment des études de spéciation de Cu dans les MES par techniques spectroscopiques d'absorption des rayons X (EXAFS).

Pour le zinc, les travaux de Chen et al. (2009) portant sur les variations isotopiques de Zn dans le bassin de la Seine ont été pris comme référence. Sur la figure 8 les données des travaux de Chen et al. (2008 et 2009) ont été reportées avec en rouge les données temporelles à Paris, en vert les données spatiales le long d'un transect amont aval et en orange la signature isotopique de la STEP d'Achères. De plus les études de Gélabert et al. (rapport Piren 2011) ont été incorporées dans ce graphique. Ces mesures ont été effectuées en période estivale sur la Seine en aval de Paris ainsi que sur ces principaux affluents (Oise, Epte et Eure). Enfin, les données de notre étude sur le $\delta^{66}Zn$ particulaire ont été apportées à ces données afin de voir leur répartition par rapport aux études précédentes. N'ayant pas mesuré les données isotopiques pour la fraction dissoute, celles ci ont été extrapolées à partir du transect temporel à Paris définit par Chen et al : en estimant que nos données suivent cette tendance anthropique, l'estimation des valeurs du $\delta^{66}Zn$ dissous a été effectuée en suivant la droite de tendance.
Les données obtenues durant cette étude dans le particulaire sont négatives à fortement négatives et

traduiraient donc une nouvelle zone de positionnement dans ce diagramme par rapport aux études précédentes. Il est possible de voir ces données comme l'illustration d'une nouvelle source encore plus marquée que ce que l'on a pu mettre en évidence jusqu'à présent.

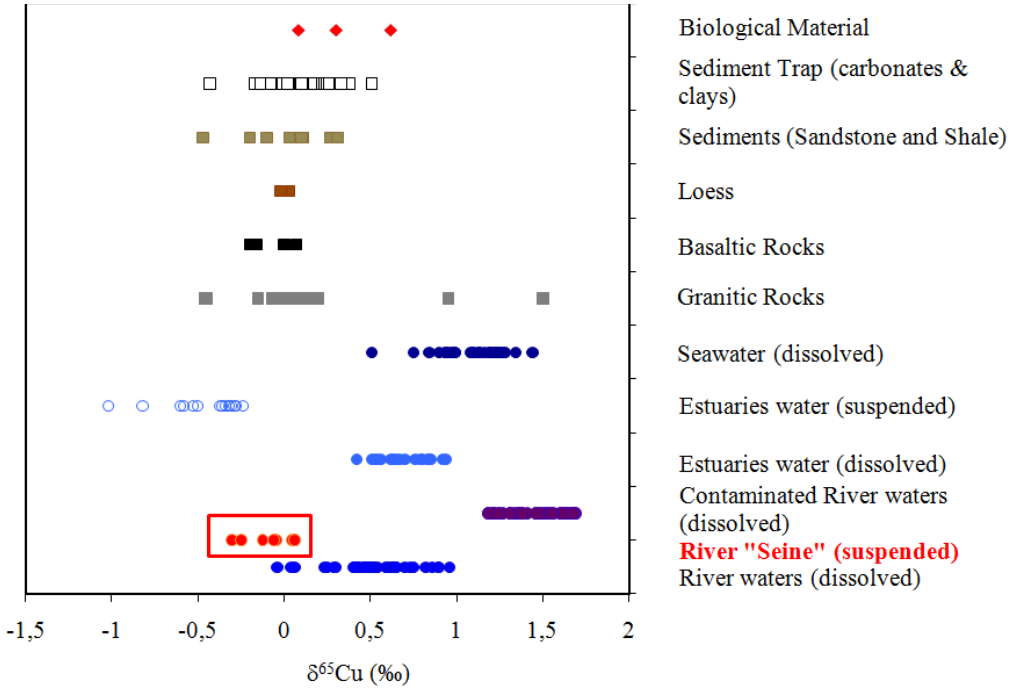


*Figure 7 : Gamme de compositions isotopiques du cuivre dans les matériaux terrestre. (d'après thèse Jouvin, 2008)*

Le fait d'obtenir pour la première fois des $\delta^{66}$Zn particulaires négatifs dans l'agglomération Parisienne pourrait montrer l'existence de sources alors inconnues mobilisées sur des temps très courts (inférieure à la journée), il reste cependant que des études supplémentaires sont nécessaires pour vérifier cette tendance. Néanmoins, de tels résultats collectés sur 24 h nous indiquent que cette approche consistant en des prélèvements à pas de temps courts est à même de fournir des informations majeures à la compréhension du cycle géochimique du zinc en Seine.

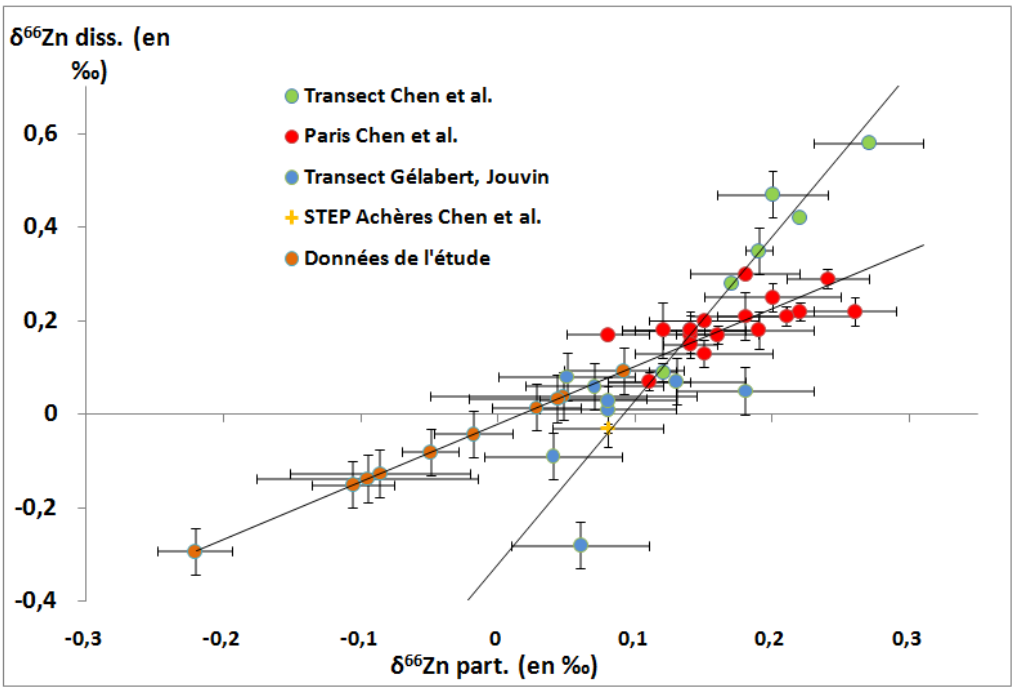


*Figure 8 : $\delta^{66}$Zn de la fraction dissoute en fonction du $\delta^{66}$Zn particulaire dans la Seine.*

# 4 Conclusion

Cette étude du bassin de la Seine réalisée sur 2 mois s'inscrit dans la continuité des travaux réalisés par Chen et collaborateurs ou plus récemment par Gélabert et collaborateurs tout en apportant une nouvelle approche par le prélèvement réalisé sur 24h, ainsi que l'établissement pour la première fois de données isotopiques pour le Cu dans le bassin de la Seine. Les données des 17 prélèvements ont été analysées tant en terme de concentrations des ETM que d'isotopie pour le zinc et le cuivre.
Elles montrent une variabilité importante de la concentration de métaux Cu et Zn dans les MES sur 24h. De plus, cette étude a permis de déceler une variabilité importante de la proportion de métal dans la fraction particulaire par rapport à la fraction dissoute (de 8 à 45 % pour Cu et 23 à 72 % pour Zn). Ceci permettra d'affiner les calculs de flux de métaux dans le bassin versant de la Seine.

Les résultats obtenus pour la signature isotopique des deux éléments, $\delta^{65}Cu$ et $\delta^{66}Zn$, dans la phase particulaire atteignent des valeurs très négatives (-0.3±0.03‰ et -0.22±0.03‰ respectivement). Ces mesures témoignent ainsi d'un enrichissement préférentiel en isotopes léger, particulièrement pour les échantillons prélevés la nuit, cette tendance étant davantage marquée pour les isotopes de Cu. Ces valeurs négatives pourraient correspondre à une nouvelle source de Zn ou à une source connue mais non caractérisée ; et la variabilité jour/nuit pourrait être expliquée par une remobilisation des sédiments de fond par le trafic fluviatile ou/et par l'existence d'un bloom de diatomées.
Afin de justifier et compléter les informations obtenues dans cette étude, la détermination de la signature isotopique de Zn et Cu dans la fraction dissoute devra être effectuée ce qui permettra réellement de mettre en évidence le pôle « temporel » détecté pour le zinc dans la Seine à Paris (figure 8). Pour le cuivre, la comparaison dissous/particulaire permettra de mieux comprendre les processus d'échange entre ces deux compartiments (processus de sorption sur phases minérales, incorporation dans les microorganismes…).

# Bibliographie

Balistrieri L.S., Borrok D.M., Wanty R.B. and Ridley W.I. (2008) Fractionation of Cu and Zn isotopes during adsorption onto amorphous Fe(III) oxyhydroxide: Experimental mixing of acid rock drainage and ambient river water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, pp.311-328.

Borrok D.M., Wanty R.B., Ridley W.I., Wolf R., Lamothe P.J. and Adams M. (2007) Separation of copper, iron, and zinc from complex aqueous solutions for isotopic measurement. Chemical Geology, 242, pp.400-414.

Borrok D.M., Nimick D.A., Wanty R.B. and Ridley W.I. (2008) Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining. Geochimica et Cosmochimica Acta,72, pp.329-344.

Borrok D.M., Wanty R.B., Ridley W.I., Lamothe P.J., Kimball B.A., Verplanck P.L. and Runkel R.L. (2009) Application of iron and zinc isotopes to track the sources and mechanisms of metal loading in a mountain watershed. Applied Geochemistry, 24, pp.1270-1277.

Chen J.B. (2008) La contamination métallique de la Seine et des rivières de son bassin : traçage par les isotopes du zinc. Thèse de l'Institut de Physique du Globe de Paris, 202p.

Chen J-B., Gaillardet J. and Louvat P. (2008) *Zinc Isotopes in the Seine River Waters, France: A probe of Anthropogenic Contamination*. Environmental Science Technology, 42, pp.6494-6501.

Chen J-B., Gaillardet J., Louvat P. and Huon S., (2009) *Zn isotopes in the suspended load of the Seine River, France: Isotopic variations and source determination*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 73, pp. 4060-4076.

Chen J-B., Louvat P., Gaillardet J.and Birck J.L. (2009) *Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS*. Chemical Geology 259, pp.120-130.

Cloquet C., Carignan J., Lehmann M.F. and Vanhaecke F. (2008) Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 390, pp.451-463.

Gélabert A., Jouvin D., Ratié G., Gaillard A., Cordier L. and Benedetti M. (2010) Spéciation des métaux lourds en Seine. Programme PIREN-Seine.

Gelabert A., et al., .(2006) Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation. Geochimica et Cosmochimica Acta,. 70(4), 839-857

John SG ,Geis RW, Saito MA ,Boyle EA (2007) Zinc isotope fractionation during high-affinity and low-affinity zinc transport by the marine diatom Thalassiosira oceanica, Limnology and oceanography, 52(6), 2710-2714

Jouvin D. (2009) Fonctionnement isotopique du cuivre et du zinc lors de processus biogéochimiques dans les sols. Thèse de l'Institut de Physique du Globe de Paris et de l'Université Paris Diderot, 241p.

Juillot F., Maréchal C., Ponthieu M., Cacaly S., Morin G., Benedetti M., Hazemann J.L., Proux O. and Guyot F. (2008) Zn isotopic fractionation caused by sorption on goethite and 2-Lines ferrihydrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 4886-4900/

Juillot F., Maréchal C., Morin G., Jouvin D., Cacaly S., Telouk P., Benedetti M.F., Ildefonse P., Sutton S., Guyot F. and Brown Jr. G.E. (2011) Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France. Geochimica et Cosmochimica Acta, 75, pp.2295-2308.

Maréchal C.N., Télouk P and Albarède F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. Chemical Geology, 156, pp.251-273.

Pepe M., Gaillard A., Harrault L., Groleau A. et Benedetti M.F. (2009) Les Métaux dissous en Seine à Paris. Porgramme PIREN-Seine.

Ratié G. Mesure de la spéciation des métaux dans la Seine. Rapport Licence 3 Chimie Physique. Laboratoire Géochimie des Eaux, Université Paris Diderot, 25p.

Rianti Priardi C., Ayrault S, Pacini S. et Bonté P. (2009) Variabilité spatiale et temporelle de la spéciation des métaux particulaires en Seine : approche par l'extraction séquentielle. Programme PIREN-Seine.

Rianti Priadi Cindy « Caractérisation des métaux particulaires en Seine », soutenue en décembre 2010

Sivry Y., Riotte J., Sonke J.E., Audry S., Schäfer J., Viers J., Blanc G., Freydier R. et Dupré B. (2008) Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters: The Riou Mort-Lot River system. Chemical Geology, 255, pp.295-304.

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

Thévenot D. R., Lestel L., Tusseau-Vuillemin M.H., Gonzalez J.L. et Meybeck M. (2009). Les létaux dans le bassin de la Seine. Programme PIREN Seine, fascicule n°7, 60p. Editions IFREMER, France. ISBN 978-2-918251-06-4.