

**DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT ET DE
L'AMENAGEMENT DU LITTORAL**

**LABORATOIRE CHIMIE DES CONTAMINANTS ET MODELISATION
DEL/CCM**

**ETUDE PILOTE DES APPORTS
EN CONTAMINANTS PAR LA SEINE :
NIVEAUX DE CONTAMINATION, VARIATIONS SAISONNIERES
ET FLUX D'ELEMENTS TRACES A POSES
EN 1990 ET 1991**

Bruno BOMBLED

et

Daniel COSSA

Septembre 1992

IFREMER Bibliotheque de BREST



0EL05470



**DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT ET DE
L'AMENAGEMENT DU LITTORAL**

**LABORATOIRE CHIMIE DES CONTAMINANTS ET MODELISATION
DEL/CCM**

**ETUDE PILOTE DES APPORTS
EN CONTAMINANTS PAR LA SEINE :
NIVEAUX DE CONTAMINATION, VARIATIONS SAISONNIERES
ET FLUX D'ELEMENTS TRACES A POSES
EN 1990 ET 1991**

Bruno BOMBLED

et

Daniel COSSA

Septembre 1992

AVANT-PROPOS

— Le présent rapport constitue une première présentation des résultats de l'Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. Il est consacré aux métaux et à l'arsenic et traite de leurs niveaux de concentration, de leurs variations saisonnières et des flux à l'estuaire. Il comporte des fiches-annexes qui contiennent les méthodes de prélèvement, de filtration et de dosage ainsi que des résumés des résultats. A partir des conclusions, des recommandations sont faites quant aux méthodes à privilégier pour tirer les meilleurs enseignements du suivi des contaminants métalliques et de l'arsenic à la limite amont de l'estuaire de la Seine.

Les données contenues dans ce rapport ont été produites par la Cellule de lutte contre la pollution (Service de navigation de la Seine), le laboratoire Chimie des contaminants et modélisation (IFREMER) et le Laboratoire municipal et régional de Rouen. —

Ont participé à ce travail:

A. Ficht (Cellule de lutte contre la pollution),

M. Bertois, A. Franco, E. Lenorman et B. Rimboung
(Laboratoire municipal et régional de Rouen),

A. Abarnou, D. Auger, B. Averty, M. Luçon, J. Noël et J. Sanjuan
(IFREMER),

P. Brotons (stagiaire INTECHMER).

Un rapport distinct portera sur les composés organochlorés mesurés au cours de l'Etude pilote (CBs, DDT, Lindane).

Ce travail a été financé par l'Agence de l'eau Seine-Normandie et le Ministère de l'environnement.

SOMMAIRE

| | Page |
|----------------------------------------------|------|
| AVANT-PROPOS | |
| SOMMAIRE | 3 |
| LISTE DES FIGURES | 4 |
| LISTE DES TABLEAUX | 6 |
| LISTE DES ANNEXES | 7 |
| RESUME | 8 |
| 1. INTRODUCTION | 9 |
| 2. MOTIVATIONS | |
| 2.1. Contexte scientifique | 9 |
| 2.2. Contexte réglementaire | 11 |
| 3. LIGNES DIRECTRICES DU PROJET PILOTE | 12 |
| 3.1. Le site | |
| 3.2. Station d'échantillonnage | 12 |
| 3.3. Fréquence d'échantillonnage | 12 |
| 3.4. Contaminants étudiés | 13 |
| 4. NIVEAU DE CONTAMINATION DE LA SEINE | 13 |
| 4.1. Distribution | 13 |
| 4.2. Comparaison avec les études précédentes | 14 |
| 4.3. Comparaison avec d'autres fleuves | 16 |
| 5. VARIATIONS SAISONNIERES | 18 |
| 5.1. Eléments dissous | 22 |
| 5.2. Eléments particuliers | 22 |
| 6. CHEMOGRAMMES | 24 |
| 7. ESTIMATION DES FLUX | 24 |
| 7.1. Comparaison avec les études précédentes | 27 |
| 7.2. Influence du pas de temps | 28 |
| 7.3. Calcul des flux par intégration | 30 |

| | |
|------------------------------|-----------|
| 8. TAUX DE DENUDATION | 31 |
| 9. CONCLUSION | 32 |
| 10. RECOMMANDATIONS | 32 |
| BIBLIOGRAPHIE | 33 |
| ANNEXES | |

LISTE DES FIGURES

| | Page |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figure 1. Position de la station de référence (Poses) | 10 |
| Figure 2. Température de l'eau de Seine à Poses au cours la période d'échantillonnage (1990-1992) | 19 |
| Figure 3. Débit hydrique de la Seine à Poses au cours de la période d'échantillonnage (1990-1992) | 20 |
| Figure 4. Evolution de la concentration en ammonium (traceur des rejets urbains) dans la Seine à Poses au cours de la période d'échantillonnage (1990-1992) | 21 |
| Figure 5. Evolution temporelle des concentrations en zinc dissous dans la Seine à Poses au cours de la période d'échantillonnage (1990-1992) | 23 |
| Figure 6. Relation entre le cuivre particulaire et le débit hydrique de la Seine à Poses | 25 |
| Figure 7. Relation entre l'arsenic dissous et le débit hydrique de la Seine à Poses | 26 |

LISTE DES TABLEAUX

| | Page |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Tableau 1: Statistiques générales sur les contaminants métalliques et l'arsenic particulaires. | 13 |
| Tableau 2: Statistiques générales sur les contaminants métalliques et l'arsenic dissous. | 14 |
| Tableau 3: Concentrations moyennes en éléments particulaires dans la Seine à Poses. | 15 |
| Tableau 4: Concentrations moyennes en éléments dissous dans la Seine à Poses. | 15 |
| Tableau 5: Concentrations moyennes en éléments particulaires dans la Seine à la Bouille. | 16 |
| Tableau 6: Concentrations moyennes en éléments dissous dans la Seine à la Bouille. | 16 |
| Tableau 7: Comparaison des concentrations en éléments particulaires entre la Seine et d'autres fleuves. | 17 |
| Tableau 8: Comparaison des concentrations en éléments dissous entre la Seine et d'autres fleuves. | 18 |
| Tableau 9: Corrélations entre les teneurs en contaminants et l'ion ammonium, pris comme traceur de rejets urbains en Seine. | 22 |
| Tableau 10: Flux annuels d'éléments particulaires dans la Seine à Poses. | 27 |
| Tableau 11: Flux annuels d'éléments dissous dans la Seine à Poses. | 27 |
| Tableau 12: Flux élémentaires annuels totaux (dissous + particulaires) dans la Seine à l'entrée de l'estuaire. | 28 |
| Tableau 13: Flux d'éléments dissous dans la Seine en amont du barrage de Poses. Effet du pas de temps. | 29 |
| Tableau 14: Flux d'éléments particulaires dans la Seine en amont du barrage de Poses. Effet du pas de temps. | 29 |
| Tableau 15: Flux d'éléments particulaires dans la Seine à Poses. Effet de la méthode de calcul. | 30 |
| Tableau 16: Flux d'éléments dissous dans la Seine à Poses calculés. Effet de la méthode de calcul. | 30 |
| Tableau 17: Flux élémentaires annuels totaux (dissous + particulaires) dans à l'entrée de l'estuaire. Effet de la méthode de calcul. | 31 |
| Tableau 18: Taux de dénudation comparés entre la Seine et la Léna. | 31 |

LISTE DES ANNEXES

Méthodes de prélèvements et de dosages,
et résultats analytiques

| | |
|---------------------|--------------------------------------------------|
| ANNEXE N° 1 | Métaux (sauf Hg) |
| ANNEXE N° 2 | Aluminium |
| ANNEXE N° 3 | Cadmium |
| ANNEXE N° 4 | Cuivre |
| ANNEXE N° 5 | Fer |
| ANNEXE N° 6 | Manganèse |
| ANNEXE N° 7 | Plomb |
| ANNEXE N° 8 | Zinc |
| ANNEXE N° 9 | Arsenic |
| ANNEXE N° 10 | Mercure |
| ANNEXE N° 11 | Ammonium |
| ANNEXE N° 12 | Azote ammoniacal |
| ANNEXE N° 13 | Azote Kjeldahl |
| ANNEXE N° 14 | Azote organique |
| ANNEXE N° 15 | Bicarbonates |
| ANNEXE N° 16 | Calcium et magnesium |
| ANNEXE N° 17 | Carbone organique particulaire détritique |
| ANNEXE N° 18 | Carbone organique total |
| ANNEXE N° 19 | Chlorophylle |
| ANNEXE N° 20 | Chlorures |
| ANNEXE N° 21 | Conductivité |
| ANNEXE N° 22 | Débit |
| ANNEXE N° 23 | Fluor |

| | |
|---------------------|-----------------------------------------------|
| ANNEXE N° 24 | Matière organique dans les suspensions |
| ANNEXE N° 25 | Suspensoides |
| ANNEXE N° 26 | Nitrates |
| ANNEXE N° 27 | Nitrites |
| ANNEXE N° 28 | Orthophosphates |
| ANNEXE N° 29 | Oxygène dissous |
| ANNEXE N° 30 | pH |
| ANNEXE N° 31 | Phéophytine |
| ANNEXE N° 32 | Silicates |
| ANNEXE N° 33 | Sodium et potassium |
| ANNEXE N° 34 | Sulfates |
| ANNEXE N° 35 | Température |

RESUME

Une Etude pilote a été entreprise pour évaluer les apports en contaminants en Seine à Poses, limite aval exempte d'influence marine, et pour établir leurs variations au cours du cycle annuel. Cette étude, qui s'est déroulée pendant 28 mois (1990-1992), a été conçue en tenant compte des derniers acquis méthodologiques issus de la recherche, en particulier des recommandations des groupes internationaux d'experts dans le domaine. Les techniques de prélèvement et de dosage de traces et une fréquence d'échantillonnage basée sur le régime hydrique du fleuve ont été adoptées.

Le présent rapport décrit les résultats obtenus sur les phases dissoutes et particulaires de l'arsenic, du cadmium, du cuivre, du mercure, du plomb et du zinc.

Les résultats, qui démontrent l'importance d'utiliser la méthodologie préconisée, permettent de conclure que les teneurs en éléments contaminants en Seine sont, à l'exception de l'arsenic, de 2 à 30 fois supérieures aux concentrations rencontrées dans les fleuves choisis comme référence pré-industrielle. Ils suggèrent que la source principale de contamination semble être l'agglomération parisienne.

L'étude démontre aussi la nécessité, pour évaluer des flux, d'un échantillonnage et d'un mode de calcul qui tiennent compte des crues. Elle conclue au manque de fiabilité des calculs de flux de contaminants en Seine réalisés avant 1990.

1. INTRODUCTION

La Seine est un des fleuves du monde qui abritent la plus forte densité industrielle, agricole et urbaine. De ce fait la connaissance et le suivi de sa contamination sont indispensables à sa gestion.

Depuis plusieurs années les pouvoirs publics se sont attelés à cette tâche. La création pour sa partie aval d'une Cellule de lutte contre la pollution auprès du Service de la navigation de la Seine à Rouen et la Commission Baie de Seine en témoignent.

La zone estuarienne, soit de Poses à la mer (fig. 1), est sujette à de nombreux rejets et suscite, de ce fait, un grand intérêt de la part de l'Agence de l'eau Seine-Normandie, du Ministère de l'environnement et de l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (IFREMER). Afin de définir l'étendue de la contamination de cette zone un effort d'acquisition de données concerté a été décidé par ces trois organismes. Dans une première étape, une Etude pilote a été entreprise pour évaluer les apports en contaminants en provenance de l'amont et essayer d'en établir les variations temporelles. Cette étude a été conçue en tenant compte des derniers acquis méthodologiques issus de la recherche et des recommandations des groupes internationaux d'experts dans le domaine. Le présent rapport rend compte de ce travail en ce qui concerne les contaminants métalliques et l'arsenic. Un rapport distinct porte sur les composés organochlorés mesurés lors de cette étude.

Par le passé, un grand nombre de données sur la qualité des eaux ont permis de préciser l'étendue et le niveau de la contamination par certains éléments ou composés chimiques. Cependant, ce n'est que depuis peu que des méthodes fiables sont disponibles pour mesurer la contamination chimique qui, malgré sa toxicité potentielle, est, du point de vue de l'analyste, présente dans l'eau des fleuves à l'état de traces métalliques et organiques.

En 1989, sous l'impulsion du Ministère et de l'Agence, l'IFREMER et le Service de la navigation de la Seine (4^{ème} section) établissaient un protocole d'intervention et de compétence pour l'Etude pilote des apports en contaminants par la Seine à son estuaire (Anonyme 1990a). Après une étape incluant un processus d'assurance de qualité (Cossa et Luçon, 1990), cette Etude pilote a débuté en janvier 1990 en prenant Poses comme station de référence (fig. 1) ; elle s'est achevée en avril 1992.

Le présent rapport décrit les résultats de l'Etude pilote portant sur l'arsenic, le cuivre, le cadmium, le mercure, le plomb et le zinc. Après avoir situé les motivations scientifiques et réglementaires et rapporté les lignes directrices du projet, nous présentons les niveaux de contamination de la Seine par comparaison avec d'autres fleuves en rappelant les résultats obtenus au cours des travaux précédents. Les données sont ensuite analysées dans quatre sections: variations saisonnières, chémogrammes, flux et taux de dénudation. Après la conclusion et des recommandations, figurent des fiches annexes dans lesquelles sont donnés les méthodes de prélèvement et de dosage et où sont répertoriés l'ensemble des résultats.

2. MOTIVATIONS

2.1. Contexte scientifique et technique

L'estimation des flux de substances chimiques au niveau des interfaces océaniques est d'une aide précieuse pour élucider leur comportement et leur devenir en milieu marin. Dans le cas de substances polluantes, cette estimation revêt un intérêt supplémentaire. Elle concourt à établir l'importance relative des processus de mobilisation chimique naturels et anthropiques et d'être en mesure de déceler les perturbations des équilibres naturels, d'en suivre l'évolution et éventuellement de les prédire. Le matériel de source continentale est apporté au milieu marin par les glaciers, l'atmosphère, les eaux souterraines et les fleuves. C'est par ces derniers que transite une grande partie des substances issues des activités industrielles,

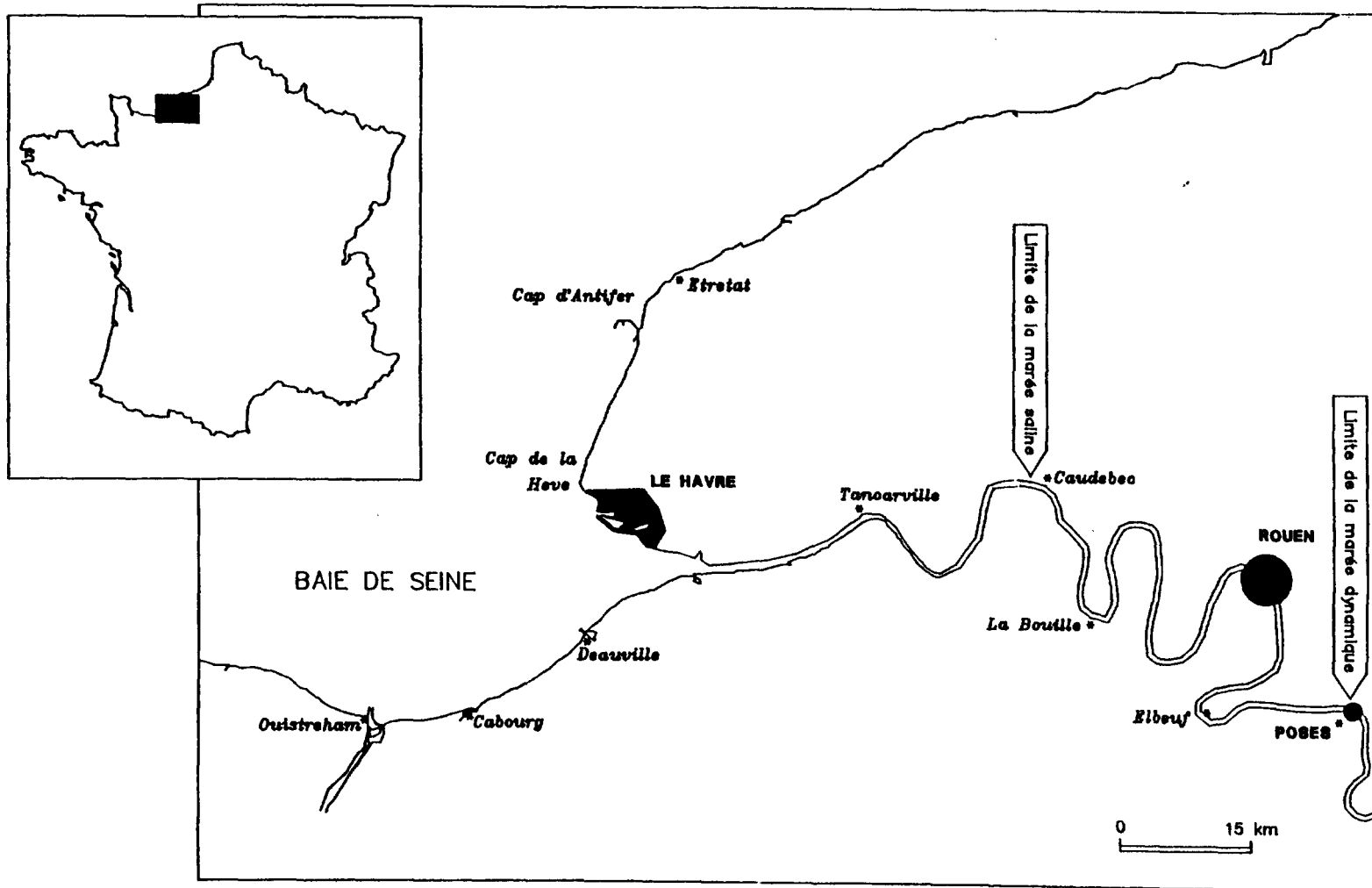


Figure 1. Position de la station de référence (Poses)

agricoles et domestiques qui parviennent au milieu côtier. Pour évaluer la contamination côtière, il est par conséquent très important de porter attention à la composition chimique des fleuves et à leur variation.

Il est un constat sur lequel, scientifiques et environnementalistes s'accordent: le manque de données fiables en matière de composition en contaminants des eaux fluviales. En effet, ce n'est que très récemment, et ce pour des raisons technologiques, que des données fiables sur les concentrations en métaux et métalloïdes en trace et organohalogénés des rivières et des fleuves commencent à être disponibles. Sur la base d'une littérature scientifique maintenant périmée, on a longtemps cru que l'échantillonnage et l'analyse des eaux des rivières étaient plus simples et aisés que ceux de l'eau de mer. Toutefois, les mesures les plus récentes sur la composition chimique des fleuves faites par des laboratoires possédant la maîtrise de la détermination de substances en trace, indique que les concentrations de nombreux éléments sont, dans les eaux douces, du même ordre de grandeur que dans l'eau de mer. C'est le cas du cadmium et du mercure, métaux parmi les plus toxiques. A titre d'exemple, leurs concentrations dans l'Amazonie, le Mississippi ou le Saint-Laurent est de l'ordre du nanogramme par litre. On doit donc s'attendre à ce que les progrès obtenus dans le domaine de l'évaluation des métaux en trace en milieu marin, se réalisent à leur tour dans le cas des eaux fluviales. **Il est en conséquence impératif que les mesures de la composition chimique des eaux des fleuves soient effectuées avec le plus rigoureux souci de contrôle de qualité et d'intercomparabilité.**

2.2. Contexte réglementaire

Même si les dosages de contaminants requis à des fins réglementaires ne s'intéressent généralement qu'à des niveaux de concentration relativement élevés, il est essentiel d'être capable de mesurer les niveaux naturels et leurs variations afin de discerner la part anthropique, d'évaluer les tendances temporelles et de gérer le milieu dans une vision à long terme.

La Commission Océanographique Internationale (GEMSI) s'est penchée sur la question de l'estimation des apports fluviaux à l'océan et le Groupe d'Experts sur les Aspects Scientifiques de Pollution Marine (GESAMP) a mis sur pied un groupe de travail sur la méthodologie d'acquisition des données et de calcul des flux. L'Unité Internationale sur le carbone (SCOPE/UNEP) a, d'autre part, entrepris une évaluation des apports fluviaux en carbone et minéraux et l'identification de leur sources à l'échelle planétaire (SCOPE/UNEP 1987).

Concernant plus spécifiquement les écoulements exoréiques vers l'Atlantique Nord, bordé par les pays les plus industrialisés, le Conseil International pour l'Exploitation de la Mer (CIEM) a mis en avant la nécessité des études d'apport de contaminants en milieu côtier, en organisant, en 1984, un symposium sur cette question et en menant une réflexion dans son groupe de travail de chimie marine. Ce dernier a produit des documents qui mettent en lumière la distinction à faire entre les flux bruts (ou flux entrant dans la zone estuarienne) et le flux net (ou flux à l'océan) et toute la complexité des systèmes estuariens et côtiers qui agissent à la fois comme sites de piégeage et de mobilisation des contaminants. **La présente Etude pilote concerne donc les apports bruts définis comme les flux entrant en amont dans l'estuaire de la Seine.**

Le contrôle du respect des Conventions d'Oslo et de Paris est assuré par le Programme Conjoint de Contrôle et de Surveillance Continues (PCCSC). A ce titre, des données d'apport sont requises pour remplir deux objectifs: évaluer les niveaux de pollution existants (objectif "C" du PCCSC) et les mesures prises à terre en vue de réduire la contamination marine (objectif "D" du PCCSC). Dans le contexte technique décrit précédemment, il n'est pas étonnant que les pays signataires des Conventions éprouvent de réelles difficultés à fournir des données précises en la matière. Cette situation a poussé le Groupe Technique de la Convention de Paris, à convoquer une réunion de travail à Londres, du 2 au 4 octobre 1985, pour tenter d'améliorer la précision des mesures d'apports fluviaux communiqués à la Convention. Les pays concernés ont ainsi été sollicités pour participer à un exercice pilote d'estimation des flux bruts en désignant un fleuve et en mettant en pratique toutes les connaissances actuelles et recommandations du

CIEM. La France s'est engagée à y participer. Le Ministère de l'environnement a choisi la Seine comme site de l'étude pilote française.

3. LIGNES DIRECTRICES DU PROJET PILOTE

3.1. Le site

Le bassin versant de la Seine qui s'étend de la Basse Normandie jusqu'à la Lorraine, draine 75 000 km². Cette superficie englobe huit régions, 9 000 communes et regroupe 30% de la population nationale (soit 17 millions d'habitants, dont 63% en Région parisienne). Quarante pour-cent des activités industrielles françaises sont concentrées sur le bassin de la Seine, incluant:

- 79% de la production de sucre,
- 75% des corps gras,
- 75% de la construction automobile,
- 37% du pétrole raffiné,
- 50% du trafic fluviale.

L'activité agricole y est importante et très diversifiée sur près de 60 000 km² soit 80% du bassin.

La Seine accueille à Achères la deuxième station d'épuration au monde en terme de rejet (2.10⁶ m³ sont traités par jour, soit un débit de 23 m³/s).

Le débit moyen de la Seine mesuré à Paris est de 260 m³/s ; il est de 450 m³/s à Poses à l'entrée de l'estuaire. A Poses, les moyennes annuelles de débits varient de 230 à 650 m³/s. Au cours d'une année les variations peuvent atteindre plus d'un ordre de grandeur (60 à 2 000 m³/s).

3.2. Station d'échantillonnage

Un principe majeur régit le choix de la station de référence de l'Etude pilote: les échantillons recueillis doivent être exempts d'influence marine. Dans le cas de la Seine le point le plus aval non soumis à la marée dynamique est situé en amont du barrage de Poses (fig. 1) ; il a été choisi comme station de référence.

3.3. Fréquence d'échantillonnage

Les études hydrodynamiques et géochimiques menées en Seine ont montré la dépendance entre les débits et la concentration de la matière en suspension (Avoine 1986). En résumé, les premières crues charrient sur l'espace de quelques jours, jusqu'à 50 % du transport total annuel de matière en suspension auxquelles est associée une grande partie des contaminants. Selon les recommandations du CIEM, la fréquence minimale en dessous de laquelle tout calcul de flux est entaché d'une large erreur, doit être bimensuelle en dehors des périodes de crue et bihebdomadaire au cours de ces dernières. Outre la plus grande précision dans le calcul des flux, un avantage de procéder à un rythme d'échantillonnage élevé pendant les crues est de permettre l'établissement des relations "concentration-débit" ou "chémoigrammes" pour chaque contaminant qui éventuellement pourront servir de modèles de suivi temporel de la contamination.

3.4. Contaminants étudiés

En raison de leur caractère de polluants prioritaires et de leurs quantités présumées anormales dans les eaux de la Seine, les contaminants suivants ont été choisis: **cadmium, cuivre, arsenic, mercure, plomb et zinc**. Cette liste n'est pas exhaustive et résulte d'un compromis entre l'information attendue de l'Étude pilote et son coût. La conductivité, la température, la teneur en matière en suspension, les sels nutritifs, les éléments majeurs et mineurs, l'azote, le carbone et le phosphore particulaires et le pH ont été mesurés parallèlement. Les résultats concernant les composés organochlorés qui ont aussi été mesurés constituent un rapport distinct. **En raison du comportement et des devenir différents des phases solides et liquides dans les estuaires, des dosages séparés sur phases dissoutes et particulaires ont été effectués.**

4. NIVEAU DE CONTAMINATION DE LA SEINE

4.1. Distribution

Des droites de Henry ("Normal probability plot") et les Box-and-Whiskers ("Box-and-Whisker plot") sont présentés dans les annexes afin de visualiser le type de distribution des données expérimentales. Rappelons que la linéarité correspond à une distribution normale et qu'une courbe de type log correspond à une distribution log-normal. Une rupture de pente peut s'interpréter comme une distribution bimodale. Des tests de distribution dit de Kolmorov-Smirnov (K.S.) ont été effectués sur les métaux et métalloïde afin d'évaluer la conformité de leur distribution avec celle de la loi Normale. **La conformité à la loi normale est rejetée (K.S. inférieur à 3 %) dans deux cas seulement: arsenic dissous (annexe n°8) et mercure dissous (annexe n°9).** Dans le cas de la distribution du mercure une loi log-normal est applicable. Dans le cas de l'arsenic dissous les conformités à une distribution log-normale est aussi rejetée et la distribution semble être bimodale et correspondante à deux situations saisonnières bien marquées.

Les tableaux 1 et 2 résument les paramètres statistiques principaux.

Tableau 1: Statistiques générales sur les contaminants métalliques et arsenic particulaires mesurés en Seine à Poses entre janvier 1990 et avril 1992. Le nombre d'échantillons est de 56 à 66 suivant l'élément considéré.

| FORMES PARTICULAIRES | | | | | |
|----------------------|-----------------|----------------------|------------|---------|---------|
| Elément | Unité | Moyenne arithmétique | Ecart type | Minimum | Maximum |
| Cd | $\mu\text{g/g}$ | 4,95 | 1,14 | 2,80 | 7,20 |
| Pb | $\mu\text{g/g}$ | 184 | 43 | 113 | 309 |
| Cu | $\mu\text{g/g}$ | 174 | 51 | 90 | 343 |
| Zn | $\mu\text{g/g}$ | 611 | 140 | 385 | 1 100 |
| As | $\mu\text{g/g}$ | 8,50 | 1,90 | 5,30 | 14,50 |
| Hg | $\mu\text{g/g}$ | 1,22 | 0,54 | 0,43 | 2,67 |

Tableau 2: Statistiques générales sur les contaminants métalliques et arsenic dissous mesurés en Seine entre janvier 1990 et avril 1992. (* Moyenne géométrique 1,12 µg/l, médiane 0,99 µg/l; ** moyenne géométrique 2,8 ng/l). Le nombre d'échantillons est de 56 à 66 suivant l'élément considéré.

| FORMES DISSOUTES | | | | | |
|------------------|-------|----------------------|------------|---------|---------|
| Elément | Unité | Moyenne arithmétique | Ecart type | Minimum | Maximum |
| Cd | ng/l | 30 | 15 | 5 | 73 |
| Pb | ng/l | 458 | 252 | 79 | 1 160 |
| Cu | µg/l | 1,89 | 0,76 | 0,34 | 4,33 |
| Zn | µg/l | 11,54 | 5,63 | 2,70 | 26,10 |
| As | µg/l | 1,17* | 0,38 | 0,69 | 2,09 |
| Hg | ng/l | 3,8** | 2,90 | 0,50 | 11,90 |

4.2. Comparaison aux études précédentes

Deux documents largement accessibles ont donné des valeurs de concentrations en métaux à l'entrée de l'estuaire de la Seine (Avoine *et al.* 1986 ; Cellule de lutte contre la pollution 1990). Les tableaux 3, 4, 5 et 6 permettent de comparer ces résultats à ceux de l'Etude pilote.

On constate une relative cohérence entre les résultats de l'Etude pilote et les plus récentes valeurs publiées par la Cellule de lutte contre la pollution. Les écarts constatés ne dépassent pas un facteur deux dans les cas des métaux particuliers et du Cu, du Pb et du Zn dissous. Par contre, les écarts qui concernent le Cd et le Hg dissous sont nettement plus importants ; les concentrations moyennes en Cd et Hg dissous de l'Etude pilote sont largement inférieures aux valeurs précédemment publiées. Dans ces deux cas, ceci pourrait traduire des échanges de phases lors d'un stockage trop long des échantillons avant analyse et/ou l'existence de contaminations non contrôlées lorsque le protocole traditionnel de prélèvement et d'analyse est utilisé. Ces résultats démontrent l'importance d'utiliser la méthodologie préconisée dans l'Etude pilote et recoupe les conclusion de la pré-étude (Cossa et Luçon 1990).

Tableau 3: Concentrations moyennes en éléments particuliers dans la Seine à Poses. (1) aval du barrage, données de la Cellule de lutte contre la pollution pour l'année 1990 ; (2) amont du barrage, Etude pilote. Pas de donnée d'As disponible dans le document de la Cellule de lutte contre la pollution.

| FORMES PARTICULAIRES | | |
|------------------------|---------------------|---------------------------|
| Elément | C.L.P. ¹ | Etude pilote ² |
| Cd ($\mu\text{g/g}$) | 5 à 6 | 4,95 |
| Cu ($\mu\text{g/g}$) | 80 à 360 | 177 |
| Hg ($\mu\text{g/g}$) | 2 à 5 | 1,22 |
| Pb ($\mu\text{g/g}$) | 100 | 184 |
| Zn ($\mu\text{g/g}$) | 300 | 611 |

Tableau 4: Concentrations moyennes en éléments dissous dans la Seine à Poses. (1) aval du barrage, données de la Cellule de lutte contre la pollution pour l'année 1990 ; (2) amont du barrage, Etude pilote. Pas de donnée d'As disponible dans le document de la Cellule.

| FORMES DISSOUTES | | |
|------------------------|---------------------|---------------------------|
| Elément | C.L.P. ¹ | Etude pilote ² |
| Cd (ng/l) | 100 | 30 |
| Cu ($\mu\text{g/l}$) | < 2 | 1,89 |
| Hg (ng/l) | 10 | 2,8 |
| Pb (ng/l) | 200 | 458 |
| Zn ($\mu\text{g/l}$) | 10 | 11,54 |

Par ailleurs, les écarts constatés entre les résultats publiés par Avoine *et al.* (1986) et l'Etude pilote sont considérables. Outre des raisons précédentes, ils peuvent résulter des lieux de prélèvement différents. En effet, entre la station de La Bouille, lieu de prélèvement retenu par ces auteurs, et le barrage de Poses, la Seine traverse la ville de Rouen et subit l'influence des particules marines du fait de la marée dynamique.

Tableau 5: Concentrations moyennes en éléments particuliers dans la Seine à la Bouille (Avoine *et al*, 1986). Pas de donnée d'As disponible dans le document.

| FORMES PARTICULAIRES | | | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Cd ($\mu\text{g/g}$) | Cu ($\mu\text{g/g}$) | Hg ($\mu\text{g/g}$) | Pb ($\mu\text{g/g}$) | Zn ($\mu\text{g/g}$) |
| 24 | 330 | 3,5 | 195 | 1 100 |

Tableau 6: Concentrations moyennes en éléments dissous dans la Seine à la Bouille (Avoine *et al*, 1986). Pas de donnée d'As disponible dans le document.

| FORMES DISSOUTES | | | | |
|------------------|---------------------------|--------------|--------------|---------------------------|
| Cd (ng/l) | Cu ($\mu\text{g/l}$) | Hg (ng/l) | Pb (ng/l) | Zn ($\mu\text{g/l}$) |
| 700 | 4,1 | 50 | 1 500 | 46 |

4.3. Comparaison avec d'autres fleuves

Si l'on compare les teneurs en métaux et arsenic de la Seine aux concentrations rencontrées dans le Changjiang, le Huanghe, l'Amazone, la Krka et la Léna, pris comme fleuves de référence pré-industrielle, étant peu affectés par les apports anthropiques, la contamination de la Seine peut se chiffrer grossièrement (tableaux 7 et 8). Les teneurs particulières y sont environ:

- deux fois plus élevées en zinc,
- cinq fois plus en cuivre,
- six fois plus en plomb,
- dix fois plus en cadmium.

Les concentrations des formes dissoutes sont environ:

- quatre fois plus élevées en mercure,
- six fois plus en cadmium,
- dix fois plus en plomb,
- et trente fois plus en zinc,

que celles des fleuves de références (tableaux 7 et 8). Les données comparatives ne permettent pas de qualifier les teneurs en arsenic de la Seine.

Notons toutefois, que la Seine présente un taux de contamination plus faible que celui du Rhin. Le zinc, le cuivre et le plomb sont deux fois plus concentrés dans les eaux du Rhin et la teneur en cadmium particulaire y est six fois plus importante. La contamination de la Seine n'atteint pas non plus le niveau record mesuré dans le fleuve Hudson qui traverse l'agglomération new-yorkaise (tableaux 7 et 8).

En résumé, les teneurs en éléments contaminants en Seine sont à l'exception de l'arsenic de deux à trente fois supérieures aux concentrations des fleuves choisis comme référence pré-industrielle. Cependant, cette manière de quantifier le niveaux de contamination ne tient pas compte des caractéristiques géochimiques du bassin versant qui peuvent affecter les concentrations naturelles de la Seine, mais demeurent pour l'instant inaccessibles. Les taux de dénudation peuvent fournir une vision des niveaux de contamination complémentaire (Cf. chapitre 8).

Tableau 7: Comparaison des concentrations de éléments particulaires en Seine avec celles d'autres fleuves. 1: SHILLER (1983); 2: THOMAS *et al* (1982); 3: ELBAZ - POULICHET *et al* (1987); 4: ELBAZ - POULICHET *et al* (1989); 5: WELDEN *et al* (1989); 6: DORTEN *et al* (1991); 7: COSSA *et al* (1989); 8: COSSA *et al* (1990); 9: TREMBLAY *et al* (1990); 10: COSSA et POULET (1978); 11: COSSA (1990); 12: ELBAZ - POULICHET (1990); 13: MARTIN (comm. person.); 14: COSSA et COQUERY (comm. person.); 15: Mikac *et al* (1989); 16: COSSA *et al* (1988); 17: SEYLER et MARTIN (1990); 18: HUANG *et al.* (1988); 19: BYRD (comm. person.).

| FORMES PARTICULAIRES | | | | | | |
|----------------------|--------------------|-------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| Élément | Cd µg/g | Pb µg/g | Cu µg/g | Zn µg/g | As µg/g | Hg µg/g |
| Seine | 4,95 | 184 | 174 | 611 | 8,5 | 1,22 |
| Changjiang | 0,66 ¹² | 30 ¹² | 43 ¹² | - | - | - |
| Huanghe | 0,32 ¹² | 34 ¹² | 30 ¹² | - | 11,7 | - |
| Léna | - | 23 ¹³ | 28 ¹³ | 143 ¹³ | - | - |
| Rhône | - | - | - | 274 ² | 36,5 ² | 0,43 ² |
| Rhin | 32 ⁵ | 425 ⁵ | 260 ⁵ | 1 600 ⁵ | - | - |
| St Laurent | 2,2 ¹⁰ | 134 ¹⁰ | - | 272 ¹⁰ | - | - |

Tableau 8: Comparaison des concentrations de éléments dissous en Seine avec celles d'autres fleuves. 1: SHILLER (1983); 2: THOMAS *et al* (1982); 3: ELBAZ - POULICHET *et al* (1987); 4: ELBAZ - POULICHET *et al* (1989); 5: WELDEN *et al* (1989); 6: DORTEN *et al* (1991); 7: COSSA *et al* (1989); 8: COSSA *et al* (1990); 9: TREMBLAY *et al* (1990); COSSA et POULET (1978); 11: COSSA (1990); 12: ELBAZ-POULICHET (1990); 13: MARTIN (comm. person.); 14: COSSA et COQUERY (comm. person.); 15: Mikac *et al* (1989); 16: COSSA *et al* (1988); 17: SEYLER et MARTIN (1990); 18: HUANG *et al.* (1988); 19: BYRD (comm. person.).

| FORMES DISSOUTES | | | | | | |
|------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|---------------------|-------------------|
| Elément | Cd ng/l | Pb ng/l | Cu µg/l | Zn µg/l | As µg/l | Hg ng/l |
| Seine | 30 | 458 | 1,89 | 11,54 | 1,17 | 2,8 |
| Mississippi | 16 ¹ | - | 1,59 ¹ | 0,2 ¹ | - | - |
| Krka | 5 ⁴ | 17 ⁴ | 0,11 ⁴ | - | - | 0,4 ¹⁵ |
| Rhône | 48 ³ | - | - | - | 1,5-3 ¹⁷ | 1,8 ⁸ |
| Rhin | - | 1 020 ⁵ | 4,5 ⁵ | 44,9 ⁵ | - | 4 ⁶ |
| Amazone | 4 ¹² | - | 1,6 ¹² | - | - | - |
| S ^t Laurent | 13 ¹¹ | - | - | - | 0,47 ⁹ | 2,4 ¹⁶ |
| Changjiang | 3 ¹² | 56 ¹² | 1,8 ¹² | - | - | - |
| Huanghe | 4 ¹² | 38 ¹² | 0,8 ¹² | - | 2 ¹⁸ | - |
| Hudson | 225 ¹² | - | 2,5 ¹² | - | 0,25 ¹⁹ | - |
| Léna | 5 ¹³ | 17 ¹³ | 0,6 ¹³ | 0,35 ¹³ | - | 0,7 ¹⁴ |

5. VARIATIONS SAISONNIERES

Les variations de la température de l'eau fonction du temps rend compte des variations climatique au cours de l'étude (fig. 2). Celles du débit hydrique (fig.3) montrent la présence de deux crues principales pendant la période d'échantillonnage, l'une au début de l'année 1990 et l'autre pendant l'hiver 90-91. On note l'absence de crue significative pendant l'hiver 91-92. L'évolution saisonnière de la teneur en ammonium renseigne sur les variations des rejets des stations d'épuration en Seine en particulier celle d'Achères pour l'agglomération parisienne (fig. 4); on remarque des baisses de concentration lors de la dilution des rejets au moment des crues et pendant certaines périodes au cours de l'été, résultat probable de la diminution de la population de l'agglomération parisienne.

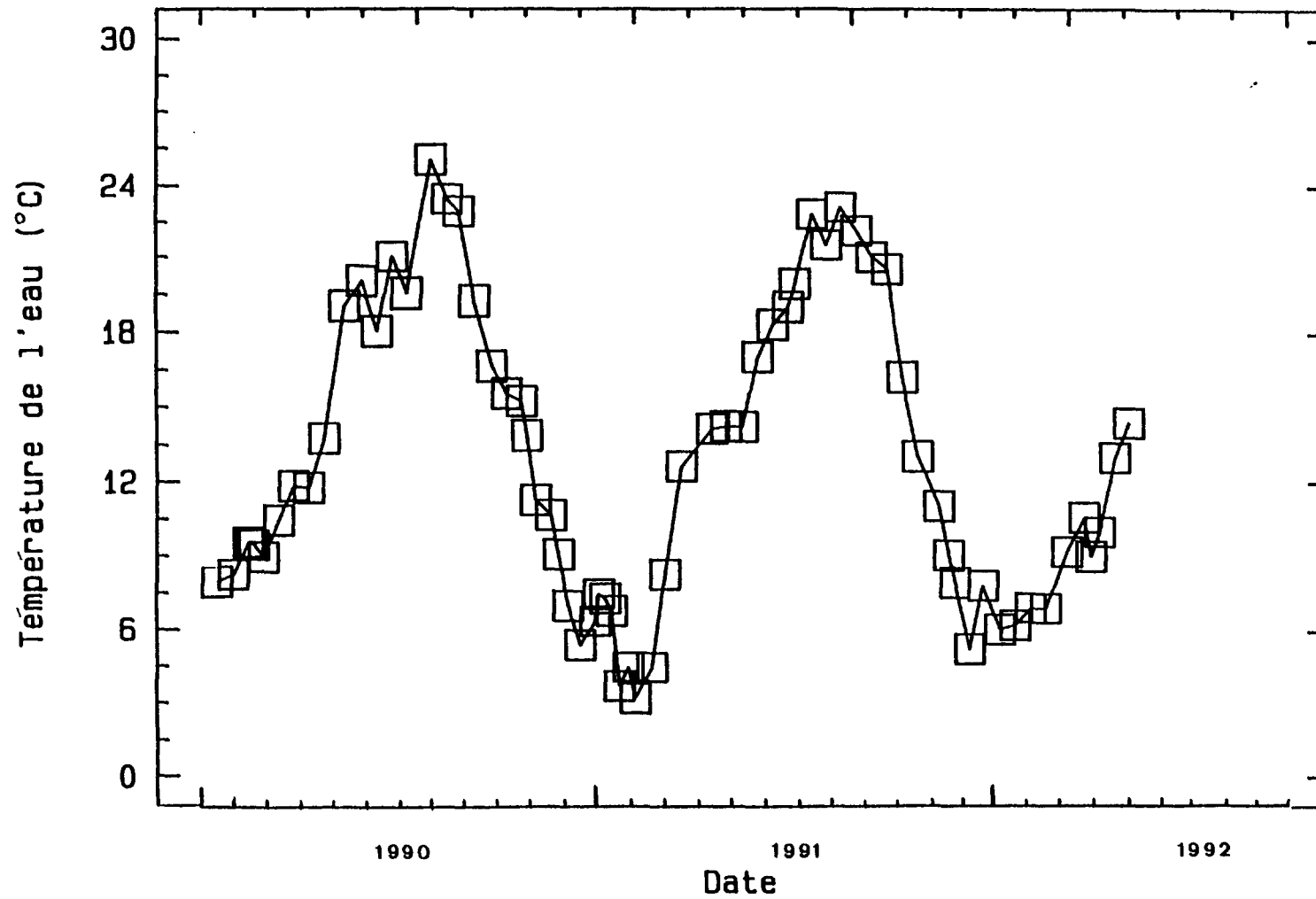
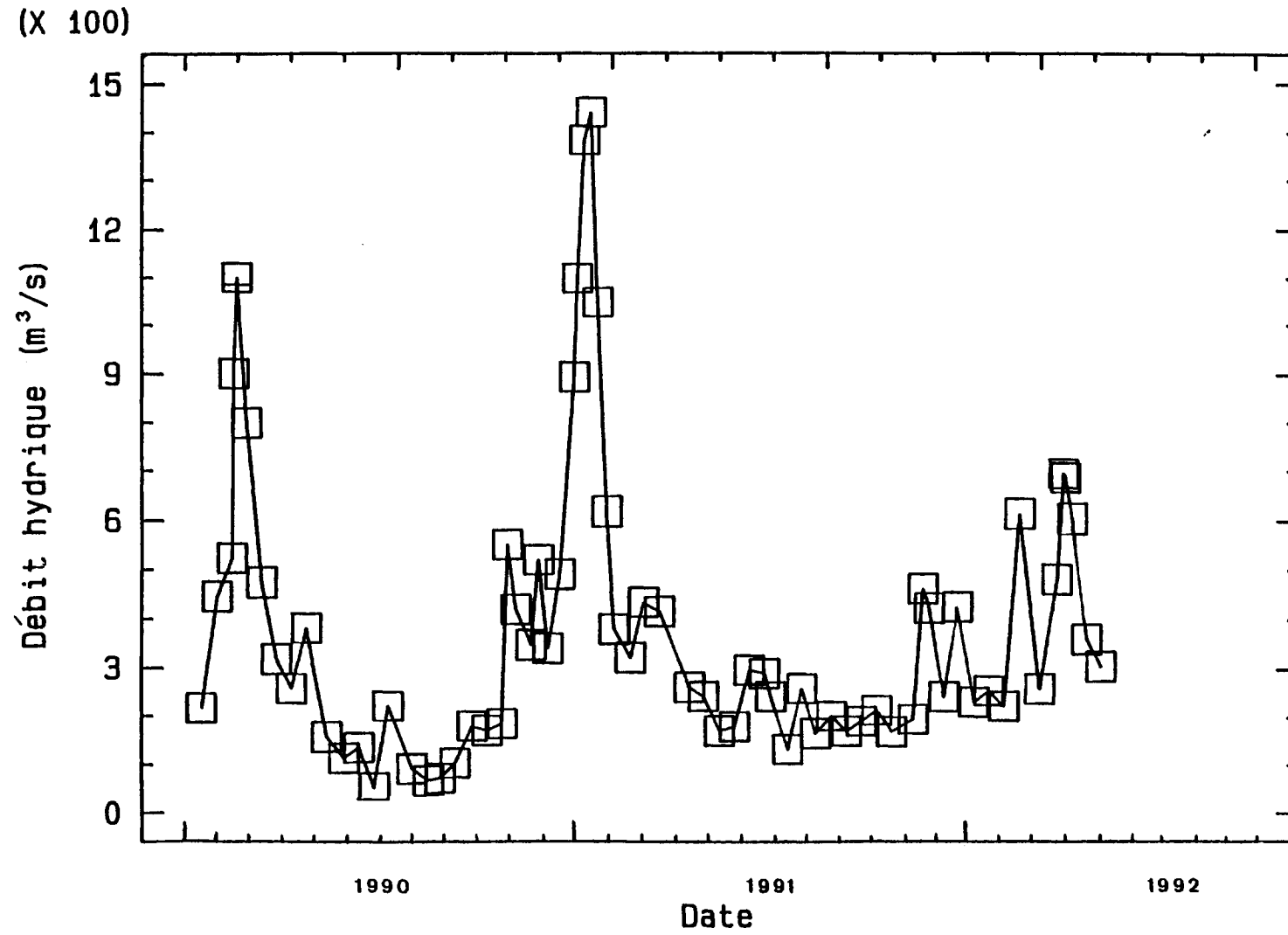


Figure 2. Température de l'eau de la Seine à Poses au cours de la période d'échantillonnage



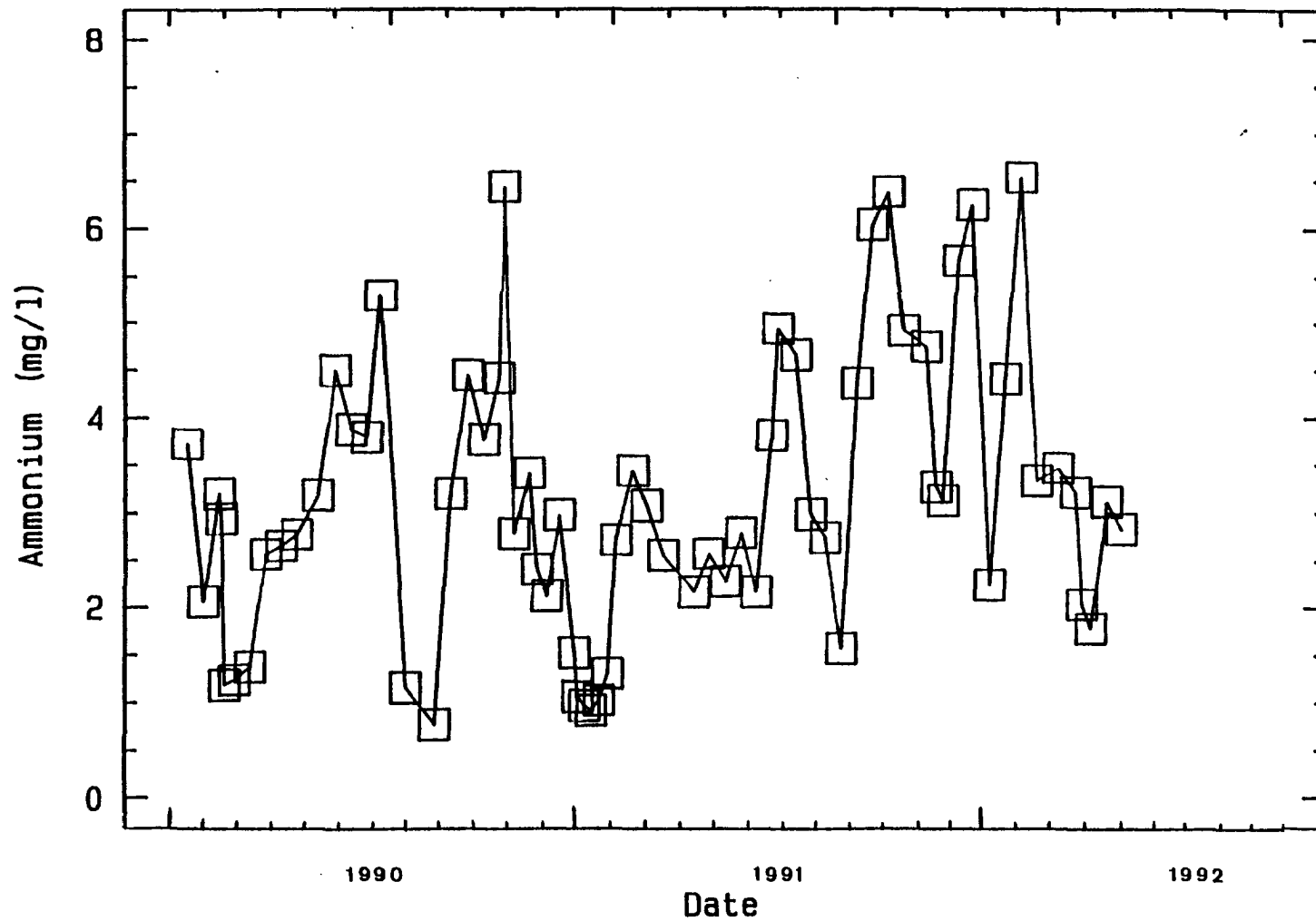


Figure 4. Evolution de la concentration en ammonium (traceur des rejets urbains) dans la Seine à Poses au cours de la période d'échantillonnage

5.1. Eléments dissous

Les concentrations en éléments dissous, dont les séries chronologiques figurent en annexe, présentent un schéma de variation saisonnière commun caractérisé par une chute des concentrations pendant les crues.

On observe aussi des corrélations significatives (tableau 9) entre les concentrations en Zn, Cd, Cu, Hg et la teneur en ammonium, traceur des rejets urbains en particulier de ceux de l'agglomération parisienne. L'évolution temporelle du zinc dissous est présentée sur la figure 5 à titre d'exemple. Dans le cas du plomb l'absence de corrélation significative avec l'ion ammonium témoigne d'une voie d'apport distincte des autres métaux, vraisemblablement les eaux de ruissellement puisque la source principale de plomb est encore sa présence dans le carburant automobile.

L'évolution temporelle des teneurs en arsenic ne semble rien devoir aux apports anthropiques ; elle montre un cycle saisonnier très marqué qui se traduit par une relation directe avec la température de l'eau et inverse au débit hydrique (Cf. section "chémoigrammes").

Tableau 9. Corrélations entre les teneurs en contaminants et l'ion ammonium, pris comme traceur des rejets urbains en Seine. (S) corrélation statistiquement significative au seuil de 99% ; (NS) non significatif au seuil de 99%.

| Elément | Particulaire | Dissous |
|---------|--------------|---------|
| Zn | NS | S |
| Cd | S | S |
| Cu | NS | S |
| Pb | NS | NS |
| Hg | S | S |
| As | NS | NS |

5.2. Eléments particuliers

La teneur en aluminium, traceur du matériel fin argileux dans les particules en suspension, est plus élevée en hiver qu'en été, ce qui indique que la nature des particules varie avec les saisons. Elles sont plus minérales en hiver qu'en été (annexe n° 2).

Les variations temporelles des métaux particuliers sont à des degrés divers conditionnées par les apports urbains d'amont (corrélations significatives entre le cadmium et le mercure d'une part et l'ammonium d'autre part), mais aussi par la nature des particules qui est plus fortement minérale lors des crues (corrélation significative entre le plomb et l'aluminium).

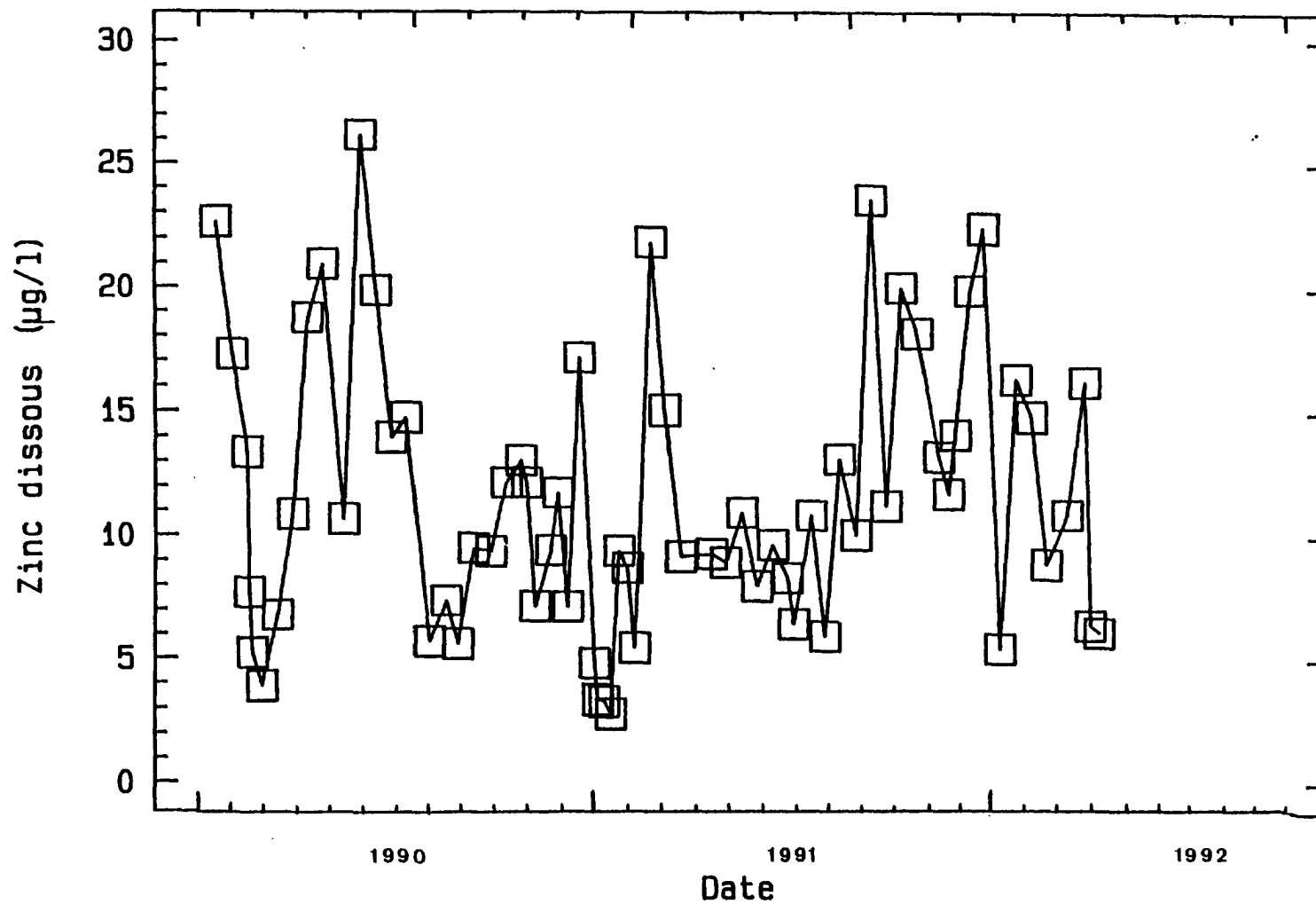


Figure 5. Evolution temporelle des concentrations en zinc dissous dans la Seine à Poses au cours de la période d'échantillonnage

L'évolution de l'arsenic particulaire est plus simple. Il est l'image inversée de ce que l'on observe pour les formes dissoutes et est corrélé significativement à l'aluminium. L'arsenic particulaire comme le plomb est donc arrivé à Poses associé à la fraction argileuse du matériel en suspension.

6. CHEMOGRAMMES

L'échantillonnage pendant les crues s'ajoutant à l'échantillonnage bimensuel, outre de fournir une base pour une évaluation plus précise des flux, permet l'établissement de relations "concentration - débit" ou autres "chémoigrammes". Ces derniers constituent des modèles pouvant être utilisés à titre d'interpolation (afin d'espacer la surveillance) ou à titre prédictif. Pour exemple nous présentons les cas de l'arsenic dissous et du cuivre particulaire.

Le chémoigramme présenté sur la figure 6, met en relation la concentration du cuivre particulaire et le débit hydrique ; il semble à ceux obtenus avec d'autres métaux dans cette étude. Il présente une rupture de pente située aux environs d'un débit de 500 m³/s. En deçà de cette limite les concentrations en cuivre particulaire augmentent avec le débit, au delà, les teneurs en cuivre diminuent alors que le débit augmente. Ceci traduit vraisemblablement le changement de nature des particules en suspension lors des crues.

Le chémoigramme de l'arsenic dissous en fonction du débit (Fig. 7) montre une diminution des concentrations en arsenic d'abord rapidement puis plus lentement lorsque le débit augmente avec une asymptote aux environs de 0,8 µg/l.

L'évolution temporelle de l'allure de tels chémoigrammes pourrait constituer un indice pour l'évaluation des tendances de la contamination complémentaire à l'estimation des flux annuels.

7. ESTIMATION DES FLUX

Un des objectifs de la présente étude est d'évaluer si l'utilisation des techniques d'échantillonnage et d'analyses préconisées par les organismes experts internationaux, induit des résultats différents de ceux obtenus par les méthodes en cours jusqu'à présent sur la Seine. Trois exercices ont été réalisés. Le premier consiste à comparer les flux de métaux estimés dans le cadre de la présente Etude pilote (formule A) avec les flux publiés par ailleurs (tableaux 10, 11 et 12). Le deuxième exercice consiste à déterminer l'influence du pas d'échantillonnage (tableaux 13 et 14) en utilisant le même mode de calcul que précédemment, c'est-à-dire:

Formule A:

$$\text{Flux moyen} = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i Q_i)}{\sum_{i=1}^n Q_i} \bar{Q}_r \quad \text{Verhoff et al. (1980)}$$

C_i = concentration instantanée.

Q_i = débit (liquide ou solide) instantané

Q_r = débit (liquide ou solide) annuel moyen

Le troisième exercice consiste à la prise en compte des crues en intégrant des flux instantanés (tableaux 15, 16 et 17).

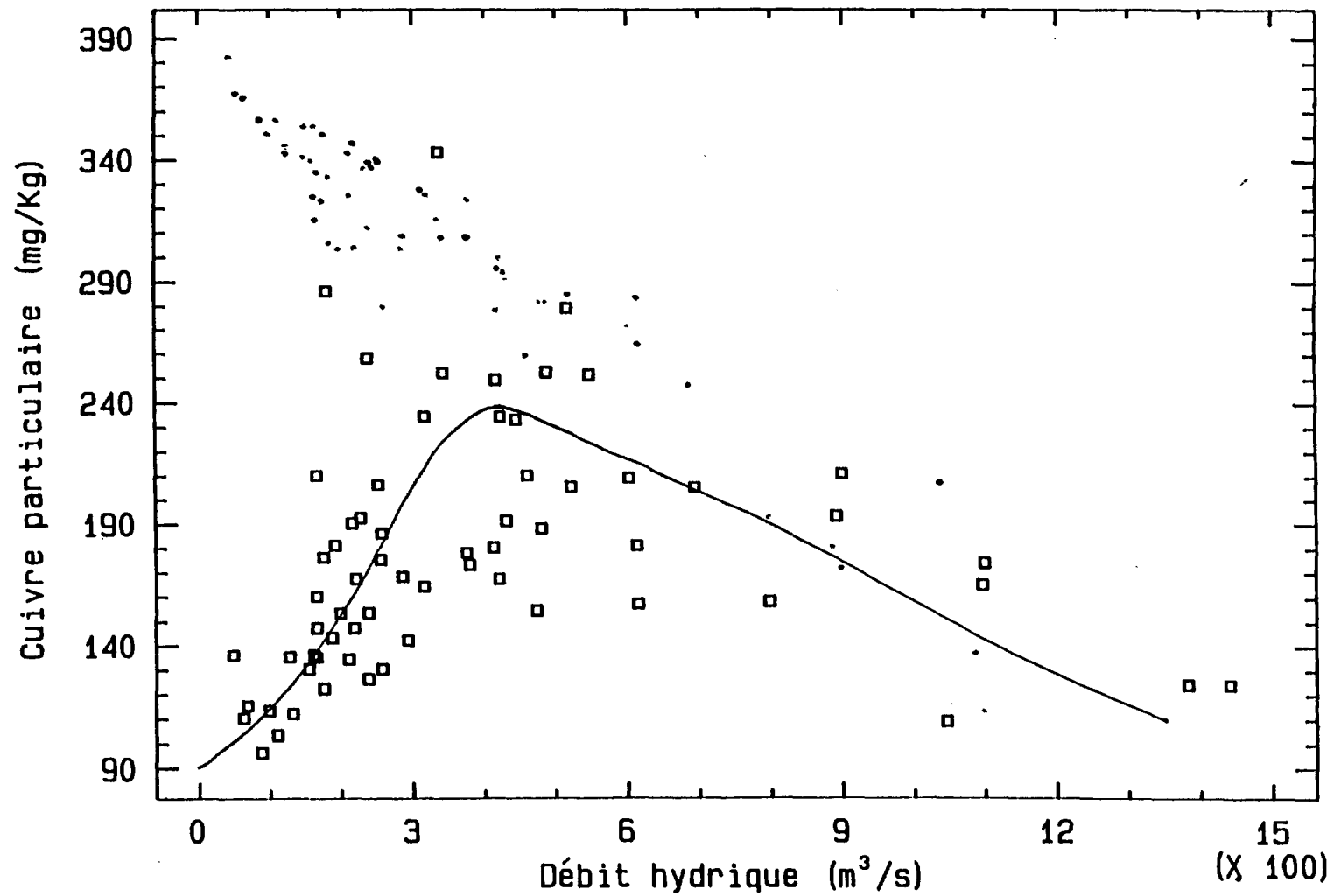
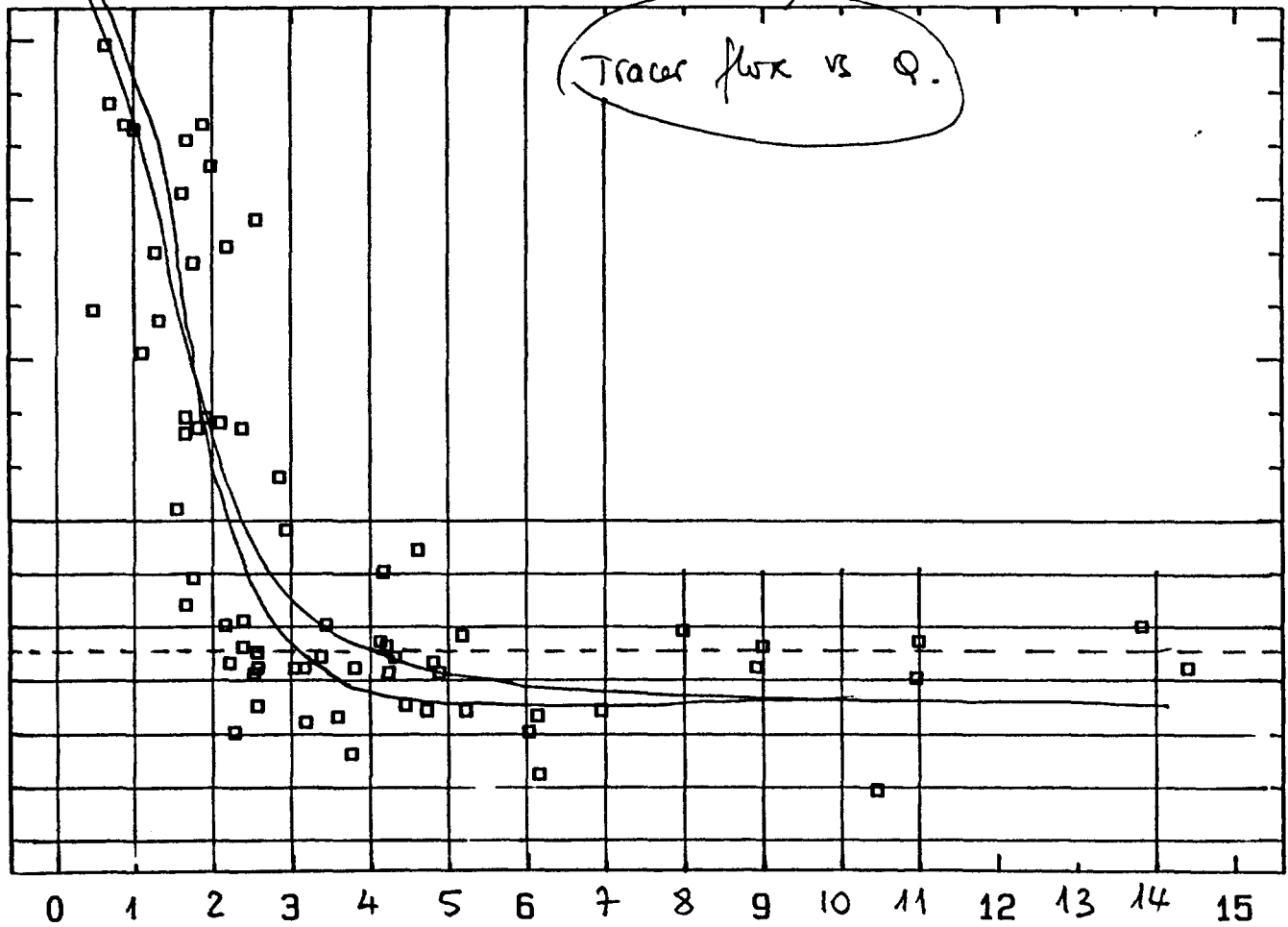


Figure 6. Relation entre le cuivre particulaire et le débit hydrique de la Seine à Poses

pu'est ce qui se serait passé si on trace
le logarithme de l'As.

Arsenic dissous ($\mu\text{g/l}$)

2.1
1.8
1.5
1.2
0.9
0.6



Débit hydrique (m^3/s) (X 100)

| | |
|-------------|---------|
| 2,10 x 60 | 126,00 |
| 1,98 x 65 | 128,70 |
| 1,93 x 90 | 173,70 |
| 1,93 x 190 | 366,70 |
| 1,92 x 100 | 192,00 |
| 1,90 x 165 | 313,50 |
| 1,85 x 200 | 370,00 |
| 1,81 x 160 | 289,60 |
| 1,77 x 255 | 451,35 |
| 1,71 x 215 | 367,65 |
| 1,70 x 125 | 212,50 |
| 1,68 x 175 | 294,00 |
| 1,59 x 45 | 71,55 |
| 1,57 x 130 | 204,10 |
| 1,51 x 110 | 166,10 |
| 1,39 x 165 | 229,35 |
| 1,39 x 190 | 264,10 |
| 1,38 x 210 | 289,80 |
| 1,37 x 180 | 246,60 |
| 1,37 x 240 | 328,80 |
| 1,26 x 160 | 217,60 |
| 1,28 x 290 | 371,20 |
| 1,22 x 150 | 183,00 |
| 1,18 x 295 | 348,10 |
| 1,14 x 460 | 524,40 |
| 1,11 x 415 | 460,65 |
| 1,09 x 180 | 196,20 |
| 1,04 x 170 | 176,80 |
| 1,01 x 235 | 237,35 |
| 1,00 x 215 | 215,00 |
| 1,00 x 340 | 340,00 |
| 1,00 x 1380 | 1380,00 |
| 0,99 x 800 | 792,00 |
| 0,98 x 1100 | 1078,00 |
| 0,96 x 240 | 230,40 |
| 0,97 x 410 | 397,70 |
| 0,96 x 420 | 403,20 |
| 0,96 x 900 | 864,00 |
| 0,95 x 250 | 237,50 |
| 0,93 x 220 | 204,60 |
| 0,92 x 255 | 234,60 |
| 0,91 x 250 | 227,50 |
| 0,92 x 305 | 280,60 |
| 0,92 x 315 | 289,80 |
| 0,94 x 340 | 319,60 |
| 0,92 x 380 | 349,60 |

Figure 7. Relation entre l'arsenic dissous et le débit hydrique de la Seine à Poses

7.1. Comparaison avec les études précédentes

Les tableaux 10 et 11 rendent compte des flux sous forme particulaires et dissous calculés avec un pas de temps de 15 jours et des prélèvements supplémentaires lors des crues. Des différences notables sont observées entre les résultats de l'Etude pilote et ceux de la Cellule de lutte contre la pollution, dans les cas du mercure et du plomb particulaires et du cadmium et mercure dissous.

Tableau 10: Flux annuels d'éléments particulaires dans la Seine à Poses. (1) Cellule de lutte contre la pollution (C.L.P), aval du barrage, pas de donnée d'As disponible dans le document, (2) amont du barrage.

| FORMES PARTICULAIRES | | | |
|----------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Elément | C.L.P. ¹ 1990 | Etude pilote ² 1990 | Etude pilote ² 1991 |
| Cd (T/an) | 0,9 | 0,8 | 1 |
| Cu (T/an) | 29,6 | 34 | 40,5 |
| Hg (T/an) | 0,045 | 0,163 | 0,216 |
| Pb (T/an) | 76,6 | 36 | 46 |
| Zn (T/an) | 98,9 | 128 | 140 |

Tableau 11: Flux annuels d'éléments dissous dans la Seine à Poses. (1) Cellule de lutte contre la pollution (C.L.P.), aval du barrage, pas de donnée d'As disponible dans le document, (2) amont du barrage.

| FORMES DISSOUTES | | | |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Elément | C.L.P. ¹ 1990 | Etude pilote ² 1990 | Etude pilote ² 1991 |
| Cd (T/an) | 0,442 | 0,297 | 0,249 |
| Cu (T/an) | 19 | 13 | 20 |
| Hg (T/an) | 0,043 | 0,016 | 0,028 |
| Pb (T/an) | 3,4 | 5,4 | 4,1 |
| Zn (T/an) | 136 | 90 | 98 |

Les flux totaux, somme des formes dissoutes et particulaire figurent au tableau 12. Les estimations de la Cellule de lutte contre la pollution se rapprochent de celles de l'Etude pilote. Toutefois, il apparaît que des différences existent aussi dans les évaluations des flux de mercure et de plomb.

Tableau 12: Flux élémentaires annuels totaux (dissous + particulaire) dans la Seine à l'entrée de l'estuaire. (1) lieu de prélèvement non fourni, (2) aval du barrage et (3) amont du barrage de Poses.

| FORMES DISSOUTES ET PARTICULAIRES | | | | |
|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Elément | Anonyme ¹ 1990 | C.L.P. ² 1990 | Etude pilote ³ 1990 | Etude pilote ³ 1991 |
| Cd (T/an) | 18,3 | 1,3 | 1,1 | 1,2 |
| Cu (T/an) | 273 | 49 | 47 | 61 |
| Hg (T/an) | 4,60 | 0,89 | 0,18 | 0,26 |
| Pb (T/an) | 256 | 80 | 41 | 50 |
| Zn (T/an) | 1 060 | 235 | 218 | 238 |

7.2. Influence du pas de temps

Le deuxième exercice consiste à calculer les flux de métaux (formule A) avec deux pas de temps différents (tableaux 13 et 14), soit:

- un pas de temps de 15 jours, avec des prélèvements supplémentaires lors des crues,
- un pas de temps de 15 jours uniquement.

On n'observe pas de différence significative entre les valeurs calculées selon les deux méthodes.

Tableau 13: Flux d'éléments dissous dans la Seine en amont du barrage de Poses (données de l'Etude pilotes). Effet du pas de temps. (1) pas de temps de 15 jours, avec des prélèvements supplémentaires lors des crues. (2) pas de temps de 15 jours uniquement.

| FORMES DISSOUTES | | | | |
|------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| Elément | Flux à Poses en 1990 | | Flux à Poses en 1991 | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Cu (T/an) | 13 | 12 | 20 | 24 |
| Zn (T/an) | 90 | 100 | 98 | 125 |
| Cd (T/an) | 0,30 | 0,30 | 0,25 | 0,32 |
| Pb (T/an) | 5,4 | 4,8 | 4,1 | 4,7 |
| Hg (T/an) | 0,016 | 0,016 | 0,028 | 0,033 |
| As (T/an) | 9,5 | 9,8 | 11,5 | 11,7 |

Tableau 14: Flux d'éléments particuliers dans la Seine en amont du barrage de Poses (données de l'Etude pilote). Effet du pas de temps. (1) pas de temps de 15 jours, avec des prélèvements supplémentaires lors des crues. (2) pas de temps de 15 jours uniquement.

| FORMES PARTICULAIRES | | | | |
|----------------------|----------------------|-------|----------------------|--------|
| Elément | Flux à Poses en 1990 | | Flux à Poses en 1991 | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Cd (T/an) | 0,83 | 0,90 | 1,00 | 1,29 |
| Pb (T/an) | 36 | 36 | 46 | 50 |
| Cu (T/an) | 34 | 34 | 41 | 46 |
| Zn (T/an) | 128 | 142 | 140 | 163 |
| Al (T/an) | | - | 11 579 | 10 710 |
| Mn (T/an) | 41 | - | 157 | 170 |
| Fe (T/an) | | - | 7 106 | 6 843 |
| As (T/an) | 1,5 | 1,5 | 3,1 | 2,9 |
| Hg (T/an) | 0,163 | 0,153 | 0,216 | 0,290 |

7.3. Calcul des flux par intégration

Ce troisième exercice a consisté à calculer les flux par la méthode de l'intégrations. Cet exercice montre que l'on obtient systématiquement des valeurs de flux supérieures par l'intégration qu'avec la technique de la somme pondérée (formule A) (tableaux 15, 16 et 17). L'amplitude de la différence est fonction de la forme de transport. En effet, à l'intégration, les apports particuliers sont trois fois plus forts en 1990 et deux fois plus forts en 1991 qu'avec le calcul selon la formule A. Cette constatation n'est pas faite pour étonner puisque l'on sait que 50 % du transport particulaire peut se faire pendant les courtes périodes de crue (Avoine 1986). En revanche, le transport dissous présente des valeurs à peine plus élevées par le calcul par intégration.

Tableau 15: Flux d'éléments particuliers dans la Seine à Poses. (1) Cellule de lutte contre la pollution (C.L.P.) aval du barrage, pas de données d'As disponible, (2) Etude pilote (E.P.) amont du barrage calculés avec la formule A, pas de donnée d'As disponible, (3) Etude pilote (E.P.) amont du barrage calculés par intégration.

| FORMES PARTICULAIRES | | | | | |
|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Elément | C.L.P. ¹ | E.P. ² | E.P. ³ | E.P. ² | E.P. ³ |
| | 1990 | 1990 | 1990 | 1991 | 1991 |
| Cd (T/an) | 0,90 | 0,80 | 2,80 | 1,00 | 2,18 |
| Cu (T/an) | 30 | 34 | 109 | 41 | 83 |
| Hg (T/an) | 0,845 | 0,163 | 0,548 | 0,216 | 0,447 |
| Pb (T/an) | 77 | 36 | 127 | 46 | 94 |
| Zn (T/an) | 99 | 128 | 427 | 140 | 278 |

Tableau 16: Flux d'éléments dissous dans la Seine à Poses. (1) Cellule de lutte contre la pollution (C.L.P.) aval du barrage, pas de donnée d'As disponible, (2) Etude pilote (E.P.) amont du barrage, calculés avec la formule A, pas de donnée d'As disponible, (3) Etude pilote (E.P.) amont du barrage, calculés par intégration.

| FORMES DISSOUTES | | | | | |
|------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Elément | C.L.P. ¹ | E.P. ² | E.P. ³ | E.P. ² | E.P. ³ |
| | 1990 | 1990 | 1990 | 1991 | 1991 |
| Cd (T/an) | 0,44 | 0,30 | 0,34 | 0,25 | 0,28 |
| Cu (T/an) | 19 | 13 | 15,7 | 20 | 21,5 |
| Hg (T/an) | 0,043 | 0,016 | 0,019 | 0,028 | 0,031 |
| Pb (T/an) | 3,4 | 5,4 | 5,7 | 4,1 | 4,4 |
| Zn (T/an) | 136 | 90 | 112 | 98 | 111 |

Les flux totaux (dissous + particulaire) figurent au tableau 17.

Tableau 17: Flux élémentaires annuels totaux (dissous + particulaire) dans la Seine à l'entrée de l'estuaire. (1) Poses, (2) Cellule de lutte contre la pollution (C.L.P.), Poses (aval du barrage), (3) Etude pilote (E.P.), Poses (amont du barrage), calculés avec la formule A, (4) Etude pilote (E.P.), Poses (amont du barrage), calculés par intégration. (1) et (2) pas de donnée d'As disponible.

| FORMES DISSOUTES ET PARTICULAIRES | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Eléments | Anonyme ¹ | C.L.P. ² | E.P. ³ | E.P. ⁴ | E.P. ³ | E.P. ⁴ |
| | 1990b | 1990 | 1990 | 1990 | 1991 | 1991 |
| Cd (T/an) | 18,25 | 1,31 | 1,13 | 3,14 | 1,25 | 2,52 |
| Cu (T/an) | 273 | 49 | 47 | 125 | 60,5 | 104 |
| Hg (T/an) | 4,600 | 0,888 | 0,179 | 0,567 | 0,264 | 0,478 |
| Pb (T/an) | 256 | 80 | 41 | 132 | 50 | 98 |
| Zn (T/an) | 1 060 | 235 | 218 | 539 | 238 | 389 |

Ces résultats démontrent la nécessité d'un échantillonnage et d'un mode de calcul des flux qui tiennent compte des crues sous peine de voir les résultats entachés d'une erreur considérable. Ils montrent aussi que les flux publiés dans la brochure de la Commission baie de Seine en 1990 (Anonyme 1990b) ne sont pas à jour.

8. TAUX DE DENUDATION

Afin d'essayer de quantifier la contamination en métaux de la Seine nous avons, dans la section 4.3, comparé les concentrations mesurées en Seine avec celles rencontrées dans d'autres fleuves. Afin de compléter cette information nous utilisons ici le taux de dénudation, calculé en flux annuel de métal dissous par unité de surface de drainage, expression qui permet de tenir compte de l'importance du bassin versant. Il apparaît que la Seine est relativement 2 fois plus contaminée en mercure, 4 fois plus en cadmium et 20 fois plus en plomb et zinc que la Léna pris comme fleuve de référence (tableau 19).

Tableau 18: Taux de dénudation comparés entre la Seine et la Léna. Pas de donnée d'As disponible pour la Léna.

| FORMES DISSOUTES | | | | | |
|------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------------------------|------|-----------------------|
| Elément | Cd | Pb | Cu | Zn | Hg |
| | | | (kg an ⁻¹ km ⁻²) | | |
| Seine (1990) | 4. 10 ⁻³ | 7,0. 10 ⁻² | 0,13 | 1,20 | 3,0. 10 ⁻⁴ |
| Léna | 1. 10 ⁻³ | 0,4. 10 ⁻² | 0,10 | 0,07 | 1,4. 10 ⁻⁴ |

9. CONCLUSION

Les résultats de l'Etude pilote permettent de tirer les conclusions suivantes:

- L'application des méthodes de prélèvement et de dosage préconisées par les organismes experts autorise à valider les données de concentrations en métaux particuliers et en cuivre et zinc dissous obtenues au cours du suivi de la Seine effectué jusqu'à présent par la Cellule de lutte contre la pollution. Par contre, il apparaît que les teneurs en cadmium et mercure dissous aient été surestimées et que des changements de phase aient pu se produire lors du stockage des échantillons avant filtration dans les travaux menés par la Cellule avant l'adoption de la méthodologie préconisée par l'Etude pilote.

- Les teneurs en éléments contaminants en Seine sont à l'exception de l'arsenic de deux à trente fois supérieures aux concentrations des fleuves choisis comme référence pré-industrielle. Sur la base des taux de dénudation, la Seine est relativement 2 fois plus contaminée en mercure, 4 fois plus en cadmium et 20 fois plus en plomb et zinc que le fleuve choisi comme référence.

- Les variations saisonnières de concentrations en contaminants métalliques sont conditionnées par les changements des débits hydrique et solide, ainsi que par les rejets des stations d'épuration.

- La source principale de contamination semble être l'agglomération parisienne.

- Les relations entre les concentrations en éléments et le débit hydrique pourraient être exploitées pour l'évaluation des tendances temporelles de la contamination du fleuve.

- L'étude démontre la nécessité pour le calcul des flux de contaminants, d'un échantillonnage et d'un mode de calcul qui tiennent compte des crues sous peine de voir les résultats entachés d'une erreur par défaut considérable, (en particulier) pour les flux élémentaires sous forme particulaire.

- Le corollaire de ces conclusions est le manque de fiabilité des données de flux de contaminants obtenues en Seine avant 1990.

10. RECOMMANDATIONS

- L'adoption de la méthodologie de prélèvement, de traitement et de dosage préconisée par l'Etude pilote doit être généralisée à l'ensemble des activités de suivi sur la Seine, en particulier aux travaux de la Cellule de lutte contre la pollution. Ceci signifie son application au suivi de la Seine à Poses mais aussi lors des "~~descentes~~ ^{reunions} de Seine" organisées pour l'étude de la qualité des eaux de l'estuaire.

- Il est essentiel que la fréquence d'échantillonnage du suivi à Poses soit adaptée au régime hydrique de la Seine. Il est en particulier indispensable de procéder à un rythme d'échantillonnage plus élevé pendant les crues. En dehors de ces périodes un échantillonnage bimensuel semble adéquat.

BIBLIOGRAPHIE

Anonyme. 1990a. Protocole d'intervention et de compétence entre l'IFREMER et le Service de navigation de la Seine (4ème section) pour l'étude des apports en contaminants par la Seine. *Rapp. IFREMER N° DERO-90-08-MR*. Nantes. 18p.

Anonyme. 1990b. Commission chargée de contrôler l'évolution de la pollution en estuaire et en baie de Seine. Secrétariat d'état à l'environnement / Ministère délégué chargé de la mer / Agence de bassin Seine-Normandie. *SPPPI, Conseil général de la Seine-Maritime*. 36p.

AVOINE J. 1986. Evaluation des apports fluviaux dans l'estuaire de la Seine. In: La baie de Seine (GRECO-MANCHE). *IFREMER, Actes de Colloques N° 4*: 117-124.

AVOINE J., D. BOUST et J.F. GUILLAUD. 1986. Flux et comportement des contaminants dissous et particulaires dans l'estuaire de la Seine. *Rapp. P.-v. Réun. Cons. int. Explor. Mer.*, 186: 392-411.

CELLULE DE LUTTE CONTRE LA POLLUTION. 1991 - Du barrage de Poses à l'estuaire. 30 ans de suivi de la qualité de la Seine. Département de la Seine-Maritime. *Agence de l'eau Seine-Normandie*. 19p.

CHIFFOLEAU J.F. et D. AUGER. 1990. Méthode de dosage de Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co dissous dans l'eau par absorption atomique. *Rapp. IFREMER N° DERO-90-09-MR*. 10p.

CHIFFOLEAU J.F. et I. TRUQUET. 1990. Méthode de dosage de Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Fe dans les sédiments et les matières en suspension. *Rapp. IFREMER N° DRO-90-12-MR*. 15p.

COSSA D., C. GOBEIL et P. COURAU. 1988. Dissolved mercury behaviour in the Saint Lawrence estuary. *Est. Cstl. Shelf Sci.*, 26: 227-230.

COSSA D., Y. THIBAUD, M. ROMEO et M. GNASSIA-BARELLI. 1990. Le mercure en milieu marin: biogéochimie et écotoxicologie. *Rapp. Sci. Tech. IFREMER N°19*. 130p.

COSSA D. et P. LASSUS. 1989. Le cadmium en milieu marin: biogéochimie et écotoxicologie. *Rapp. Sci. Techn. IFREMER N°16*. 111p.

COSSA D. et M. LUCON. 1990. Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. *Rapp. IFREMER N° DERO-90-10-MR*. 9p.

COSSA D. et J.-M. MARTIN. 1991. Mercury in Rhone delta and adjacent marine areas. *Mar. Chem.*, 36: 291-302.

DORTEN W.S., F. ELBAZ-POULICHET, L. MARTIN et J.-M. MARTIN. 1991. Reassessment of the river input of trace metals into the Mediterranean sea. *Ambio*, 20: 2-6.

ELBAZ-POULICHET F., J.-M. MARTIN, W.W. HUANG et J.X. ZHU. 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese estuaries. *Mar. Chem.*, 22: 125-136.

ELBAZ-POULICHET F., D.M. GUAN et (J.-M. MARTIN.) 1989. Trace metal behaviour stratified Mediterranean estuary: the Krka (Yugoslavia). *Mar. Chem.*, 32: 211-224.

HUANG W.W., (J.-M. MARTIN), P. SEYLER, J. ZHANG et X.M. ZHONG. 1988. Distribution and behaviour of arsenic in the Huang He (Yellow River) estuary and Bohai sea. *Mar. Chem.*, 23: 75-91.

MIKAC N., Z. KWOKAL, K. MAY et M. BRANICA. 1989. Mercury distribution in the Krka river estuary (Eastern Adriatic coast). *Mar. Chem.*, 28: 109-126.

NOLTING R. F., B. SUNDBY et J.C. DUINKER. 1989. Minor and major element in suspended matter in the Rhine and Meuse rivers and estuary. *Neth. J. Sea Res.*, 23: 255-261.

SCOPE / UNEP. 1987. Transport of carbon and minerals in major world rivers. Part 4. Heft 64. Degens, E.T. & S. Kempe (eds). *University of Hamburg*. 512p.

SEYLER P. et J.-M. MARTIN. 1990. Arsenic and selenium in pristine river-estuarine system: the Krka (Yugoslavia). *Mar. Chem.*, 34: 137-151.

SHILLER A.M. et E.A. BOYLE. 1984. Trace Metal in the Plume of the Mississippi River. *Eos*, 64: 1021.

SHILLER A.M. et E. BOYLE. 1985. Dissolved Zinc in rivers. *Nature, Lond.*, 317: 49-52.

SHILLER A.M. et E.A. BOYLE. 1987. Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 3273-3277.

TREMBLAY G.H. et C. GOBEIL. 1990. Dissolved arsenic in the St Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Canada. *Mar. Pollut. Bull.*, 21: 465-469.

THOMAS A.J. et (J.-M. MARTIN.) 1982. Chemical composition of river suspended sediment. *SCOPE/UNEP Sonderband*, Heft 52. S.555-564.

VAN DER WEIJDEN C. H., et J.J. MIDDELBURG. 1989. Hydrogeochemistry of the river Rhine. *Wat. Res.*, 10: 1247-1266.

VERLOFF F.H, S.M. YAKSICH et D.A. MELFI. 1980. River nutrient and chemical transport estimates. *J. Environ. Engng. Div. ASCE*, 10: 591-608.

WALLING D.E. et B.W. WEBB. 1985. Estimating the discharge of contaminant to coastal waters by the river: Some Cautionary Comment. *Mar. Pollut. Bull.*, 16: 488-492.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

Méthodes de prélèvements et de dosages,
et résultats analytiques

| | |
|---------------------|--------------------------------------------------|
| ANNEXE N° 1 | Métaux (sauf Hg) |
| ANNEXE N° 2 | Aluminium |
| ANNEXE N° 3 | Cadmium |
| ANNEXE N° 4 | Cuivre |
| ANNEXE N° 5 | Fer |
| ANNEXE N° 6 | Manganèse |
| ANNEXE N° 7 | Plomb |
| ANNEXE N° 8 | Zinc |
| ANNEXE N° 9 | Arsenic |
| ANNEXE N° 10 | Mercure |
| ANNEXE N° 11 | Ammonium |
| ANNEXE N° 12 | Azote ammoniacal |
| ANNEXE N° 13 | Azote Kjeldahl |
| ANNEXE N° 14 | Azote organique |
| ANNEXE N° 15 | Bicarbonates |
| ANNEXE N° 16 | Calcium et magnésium |
| ANNEXE N° 17 | Carbone organique particulaire détritique |
| ANNEXE N° 18 | Carbone organique total |
| ANNEXE N° 19 | Chlorophylle |
| ANNEXE N° 20 | Chlorures |
| ANNEXE N° 21 | Conductivité |
| ANNEXE N° 22 | Débit |

| | |
|---------------------|------------------------------------------------|
| ANNEXE N° 23 | Fluor |
| ANNEXE N° 24 | Matière organique dans les suspensoides |
| ANNEXE N° 25 | suspensoides |
| ANNEXE N° 26 | Nitrates |
| ANNEXE N° 27 | Nitrites |
| ANNEXE N° 28 | Orthophosphates |
| ANNEXE N° 29 | Oxygène dissous |
| ANNEXE N° 30 | pH |
| ANNEXE N° 31 | Phéophytine |
| ANNEXE N° 32 | Silicates |
| ANNEXE N° 33 | Sodium et potassium |
| ANNEXE N° 34 | Sulfates |
| ANNEXE N° 35 | Température |

**Avertissement : Il peut y avoir des répétitions d'une annexe à l'autre ;
en effet elles ont été rédigées afin d'être utilisables en fiches individuelles.**

Métaux (sauf Hg)

1. PRELEVEMENT

1.1. Prélèvement

Les opérations de prélèvement sont conduites avec des gants en polyéthylène (PE). Les échantillons sont prélevés dans des flacons en polyéthylène (PE) qui sont ~~et~~ rincés trois fois avec l'échantillon avant remplissage et enveloppés dans deux sacs PE sur les lieux du prélèvement.

1.2. Lavage : *préparation du matériel de stockage*

Après un lavage au détergent et un rinçage à l'eau déionisée (ED), le matériel en PE neuf est mis à séjourner une semaine dans HNO_3 (35 %), puis est rincé à ED puis mis à séjourner une semaine supplémentaire dans HNO_3 (10 %), puis rincé à ED. Lors de nettoyages subséquents du flaconnage, seul le lavage à HNO_3 10 % (3 jours au moins) et le rinçage sont requis. Les flacons sont de préférence gardés remplis d'ED acidifiée (HNO_3 ou HCl haute pureté, pH 1 à 2). Une fois nettoyé, le matériel est enveloppé dans deux sacs en PE.

1.3. Transport

Le transport est effectué dans un contenant isotherme. Les échantillons sont stockés au laboratoire à +4°C jusqu'au moment de la filtration qui intervient moins de quatre heures après le prélèvement.

2. FILTRATION

Les filtrations sont effectuées sous hotte à flux laminaire (classe 100). Le manipulateur porte des gants en PE pendant toute l'opération.

Les échantillons sont filtrés sur des membranes en polycarbonate (0,4 μm) prélavées à l'acide et abondamment rincées à ED. Le support de membrane est en polypropylène (PP) lavé selon le procédé décrit en 1.2. *et ce après chaque filtration*

2.1. Récolte des échantillons d'eau filtrée pour la mesure des métaux dissous.

Le filtrat est recueilli dans des flacons en PE nettoyés selon la méthode décrite en 1.2. Les premiers ml de filtrat servent à rincer le flacon de stockage (3 rinçages). Les échantillons filtrés sont ensuite acidifiés (HNO_3 ou HCl de haute pureté) pour amener le pH entre 1 et 2 (100 μl d'acide pour 100 ml d'échantillon). Les échantillons filtrés et acidifiés peuvent être conservés dans un emballage en PE plusieurs semaines. *Le boue pH doit être lavée et rincée entre chaque analyse.*

2.2. Récolte des échantillons pour la mesure des métaux particulaires.

Les membranes de filtration nuclépores sont lavées à l'acide (HCl 10% pendant 5j) puis abondamment rincées à ED. Elles sont prépesées et conservées dans des contenants en polystyrène jusqu'à utilisation. Après la filtration, elles sont conservés au congélateur jusqu'à leur analyse.

3. METHODE ANALYTIQUE

3.1. Principe

La méthode de dosage des métaux dissous fait appel à la complexation des métaux en phase aqueuse puis l'extraction de ces complexes en phase organique. La spectrophotométrie d'absorption atomique est utilisée comme méthode de détection. Cette méthode est inspirée de l'article de Danielsson et al. (1982) parue dans la revue *Analytica Chimica Acta* (144:183-188). La méthode d'analyse des métaux particulaire fait appel à la dissolution totale des particules selon le protocole de Sturgeon et Berman (1982) (*Anal. Chim. Acta* 134: 283-291) modifié par Chiffolleau et Truquet (1990) (rapport IFREMER N° DRO-90-12-MR). Le minéralisat est ensuite analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec ou sans flamme suivant le type d'élément et sa teneur présumée dans l'échantillon.

3.2. Mode Opérateur

3.2.1. Métaux dissous.

Les extractions sont réalisées dans des ampoules à décanter en teflon lavées (2.1) et rincées à l'eau Milli-Q.

Chaque série d'analyse comporte 3 blancs et un à trois échantillons standards certifiés.

Dans une ampoule à décanter de 500ml, on ajoute 100 ml de prise d'essai, puis 3ml de tampon complexant (solution 0,5% APDC et 0,5% DDDC dans un tampon acétique à pH 5.5) puis 20ml de fréon. Après agitation et décantation, on récupère la phase organique dans une ampoule à décanter de 100ml. On réextrait une deuxième fois par 5ml de fréon de on réunit les extraits. A l'ampoule de 100ml sont ajoutés 1ml d' HNO_3 concentré ultra pur ; on agite et après 10min on ajoute 4ml d'eau Milli-Q. C'est l'extrait aqueux qui contient les métaux qui sera analysé par SAA. X

Les dosages de Cd, Pb et Cu sont effectués en absorption atomique au four graphite. Le modificateur de matrice est utilisé pour le Cd et le Pb. Le dosage du zinc est effectué à la flamme.

3.2.2. Métaux particulaires.

Chaque série d'attaque comporte trois blancs et trois standards certifiés dont la prise d'essai est du même ordre que celles des échantillons de la série et dans lesquels on ajoutera un filtre sec ayant été nettoyé par la procédure en vigueur au moment des filtrations. Le blanc consiste d'un échantillon prélavé et séché ayant subi le même cycle analytique que les échantillons.

Humidifier 10 min les échantillons avec de l'eau Milli-Q, puis ajouter 1 à 5ml d'un mélange HCl, HNO_3 et HF (5:2:5) selon la quantité de matière récoltée sur le filtre. Chauffer 2 heures à 90°C tube fermé, puis évaporer à sec sous un récupérateur de vapeurs. Reprendre le résidu par HNO_3 et HClO_4 . Chauffer 4 heures à 90°C tube fermé en agitant de temps en temps. Ajouter ensuite de l'eau Milli-Q et chauffer tube ouvert en agitant jusqu'à disparition du solide. Compléter jusqu'au VF avec de l'eau Milli-Q.

Les métaux traces sont dosés en tout premier, avant l'analyse des éléments majeurs et mineurs car les risques de contaminations lors des manipulations sont élevés. N.B. ne jamais pipeter dans les échantillons.

Le Cd, le Pb, le Cu sont analysés systématiquement au four graphite, l'Al et le Fe sont toujours analysés en flamme et enfin le Zn et le Mn sont dosés avec l'une ou l'autre des deux techniques, un faible volume interdisant parfois la possibilité d'analyse en flamme.

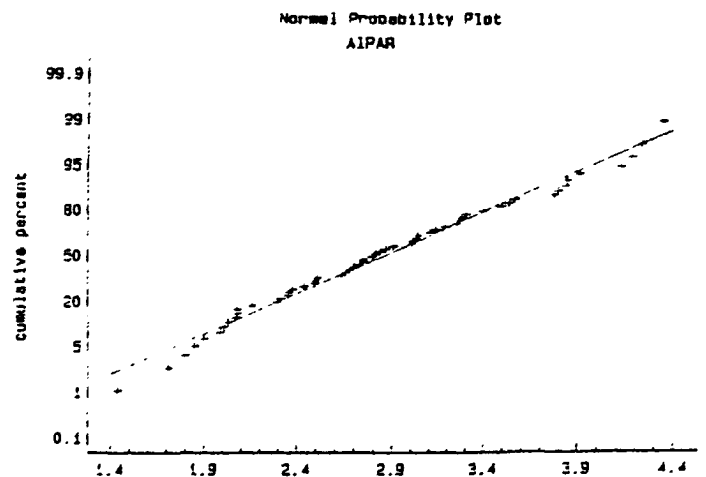
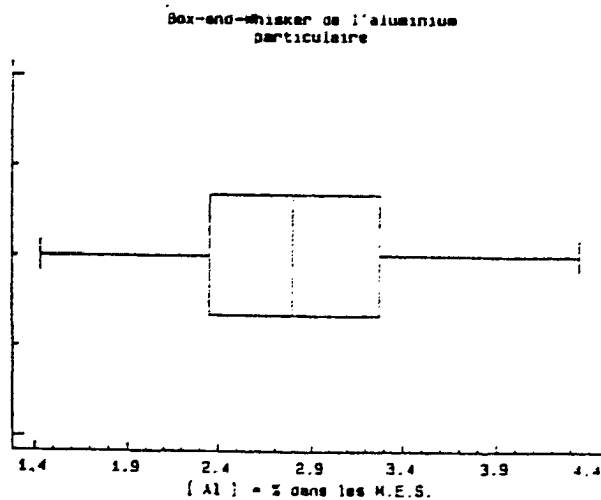
ALUMINIUM

RESULTATS

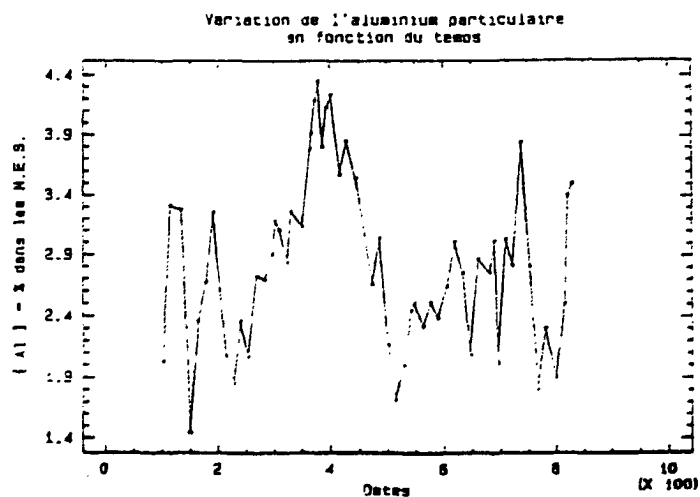
1. Statistiques générales

| | Al particulaire |
|-----------------------------|--------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 57 |
| * Moyenne arithmétique : | 2,9 % dans les MES |
| * Moyenne géométrique : | 2,7 % dans les MES |
| * Ecart type : | 0,7 % dans les MES |
| * Médiane : | 2,8 % dans les MES |
| * Mode : | 2,5 % dans les MES |
| * Minimum : | 1,4 % dans les MES |
| * Maximum : | 4,4 % dans les MES |
| * 1er Quartile : | 2,4 % dans les MES |
| * 3ème Quartile : | 3,3 % dans les MES |
| * K.S Normal : | 100 % |
| * K.S Lognormal : | 100 % |

2. Distribution



3. Analyse temporelle



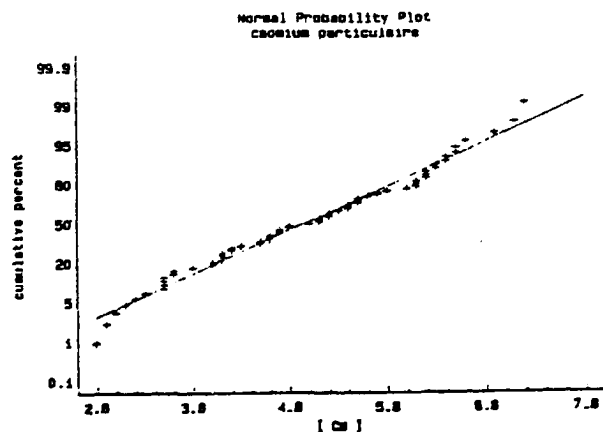
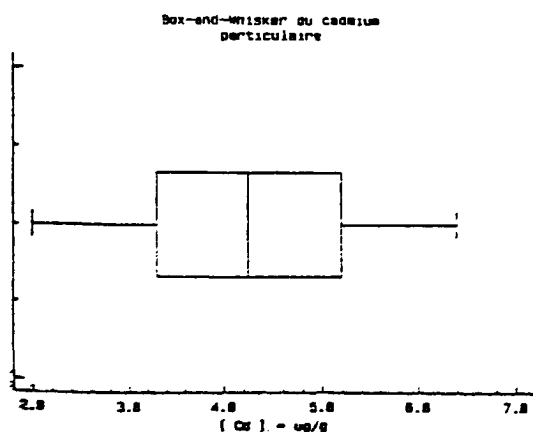
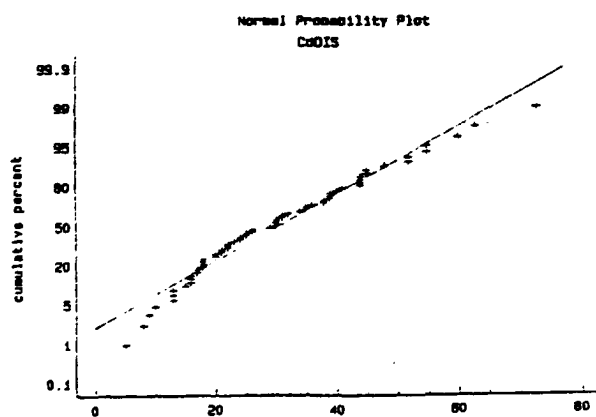
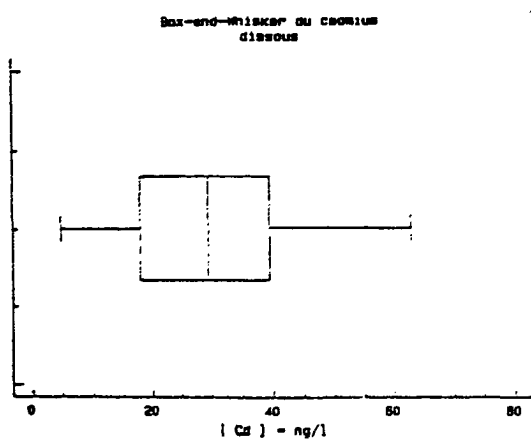
CADMIUM

RESULTATS

1. Statistiques générales

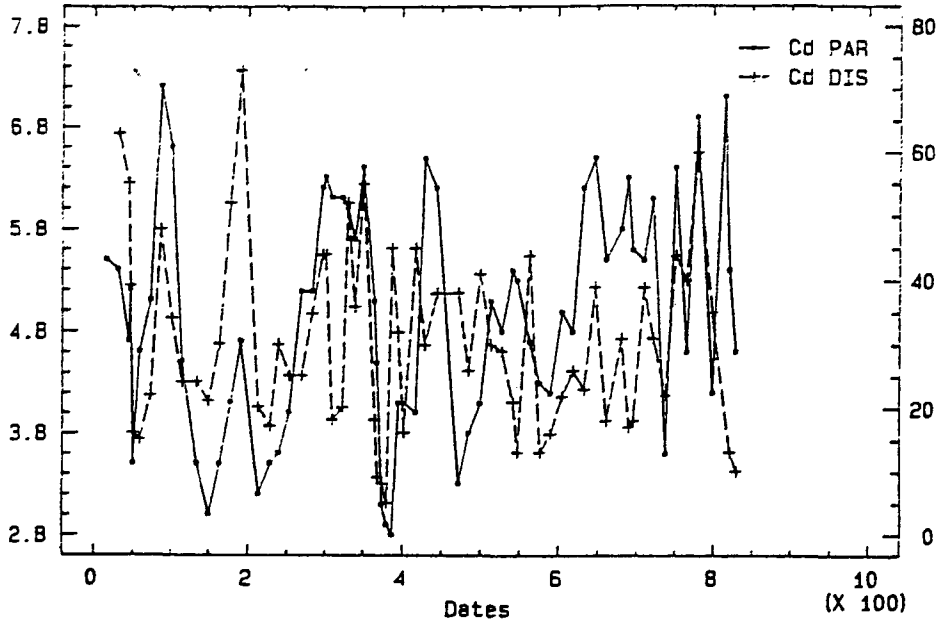
| | Cd dissous | Cd Particulaire |
|-----------------------------|------------|-----------------|
| * Taille de l'échantillon : | 64 | 66 |
| * Moyenne arithmétique : | 30 ng/l | 4,95 µg/g |
| * Moyenne géométrique : | 27 ng/l | 4,82 µg/g |
| * Médiane : | 30 ng/l | 5,05 µg/g |
| * Mode : | 18 ng/l | 4,10 µg/g |
| * Minimum : | 5 ng/l | 2,80 µg/g |
| * Maximum : | 73 ng/l | 7,20 µg/g |
| * 1er Quartile : | 18 ng/l | 4,10 µg/g |
| * 3ème Quartile : | 40 ng/l | 6 µg/g |
| * K.S Normal : | 54 % | 99 % (+) |
| * K.S Lognormal : | 99 % | 99 % (-) |

2. Distribution



3. Analyse temporelle

Variation du cadmium particulaire et dissous en fonction du temps



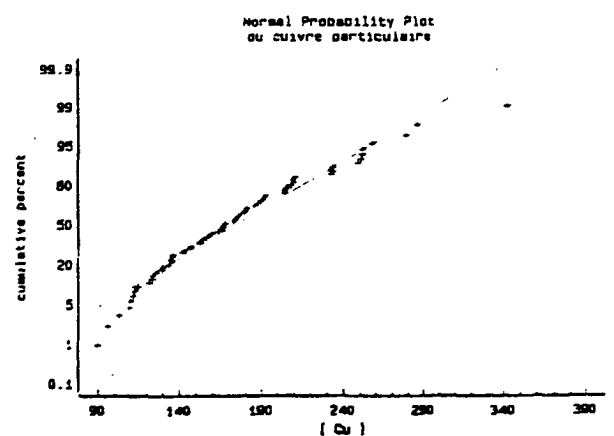
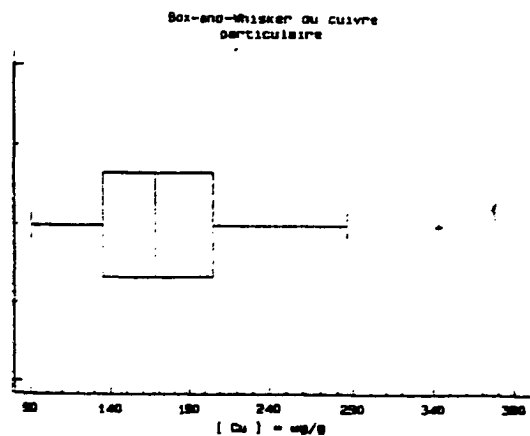
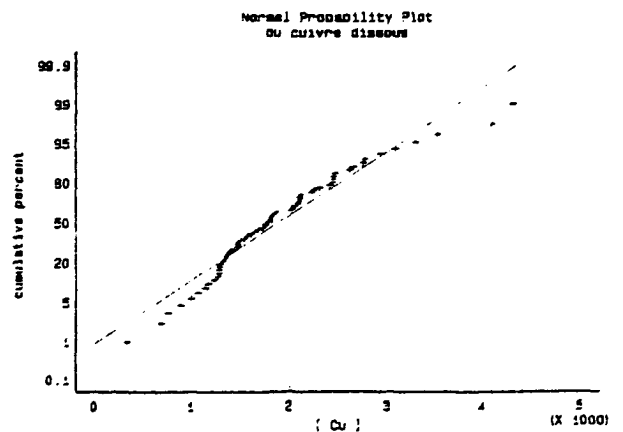
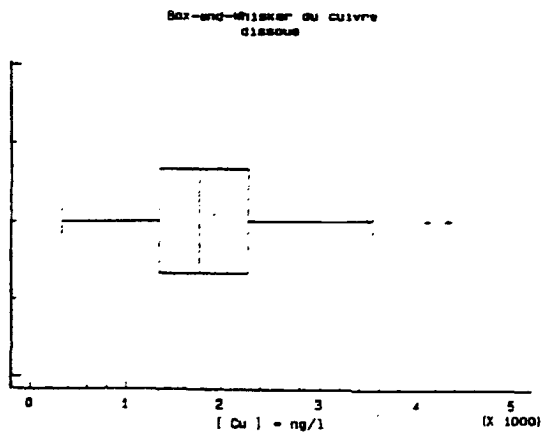
CUIVRE

RESULTATS

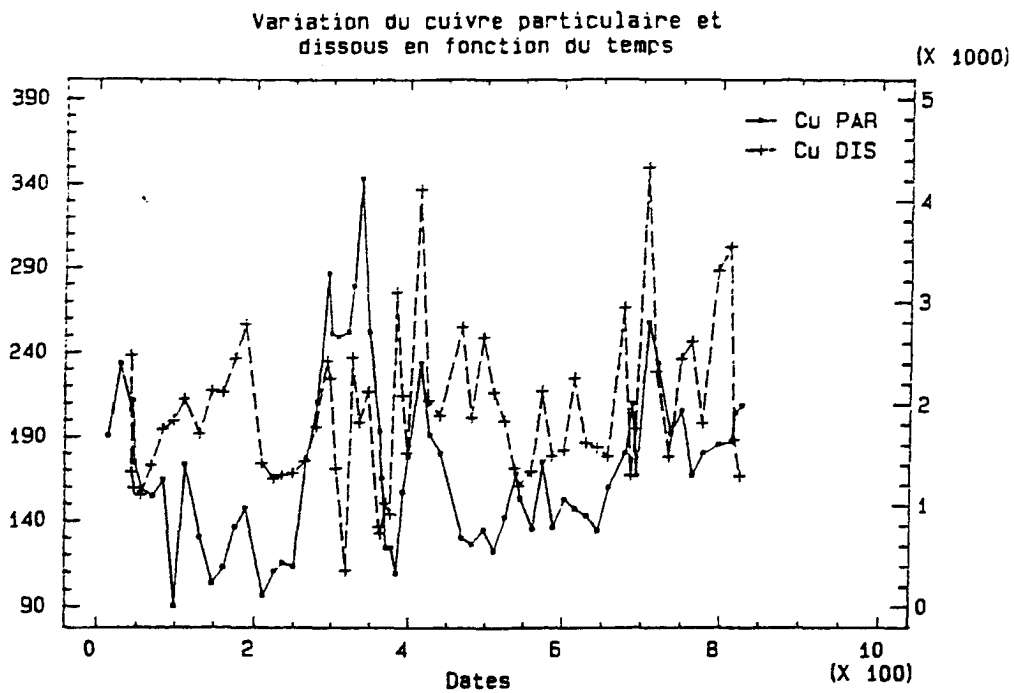
1. Statistiques générales

| | Cu dissous | Cu particulaire |
|-----------------------------|----------------------|---------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 64 | 66 |
| * Moyenne arithmétique : | 1,89 $\mu\text{g/l}$ | 174 $\mu\text{g/g}$ |
| * Moyenne géométrique : | 1,74 $\mu\text{g/l}$ | 168 $\mu\text{g/g}$ |
| * Ecart type : | 0,76 $\mu\text{g/l}$ | 51 $\mu\text{g/g}$ |
| * Médiane : | 1,78 $\mu\text{g/l}$ | 168 $\mu\text{g/g}$ |
| * Mode : | 1,47 $\mu\text{g/l}$ | 147 $\mu\text{g/g}$ |
| * Minimum : | 0,34 $\mu\text{g/l}$ | 90 $\mu\text{g/g}$ |
| * Maximum : | 4,33 $\mu\text{g/l}$ | 343 $\mu\text{g/g}$ |
| * 1er Quartile : | 1,35 $\mu\text{g/l}$ | 135 $\mu\text{g/g}$ |
| * 3ème Quartile : | 2,28 $\mu\text{g/l}$ | 205 $\mu\text{g/g}$ |
| * K.S Normal : | 51 % | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % | 100 % |

2. Distribution



3. Analyse temporelle



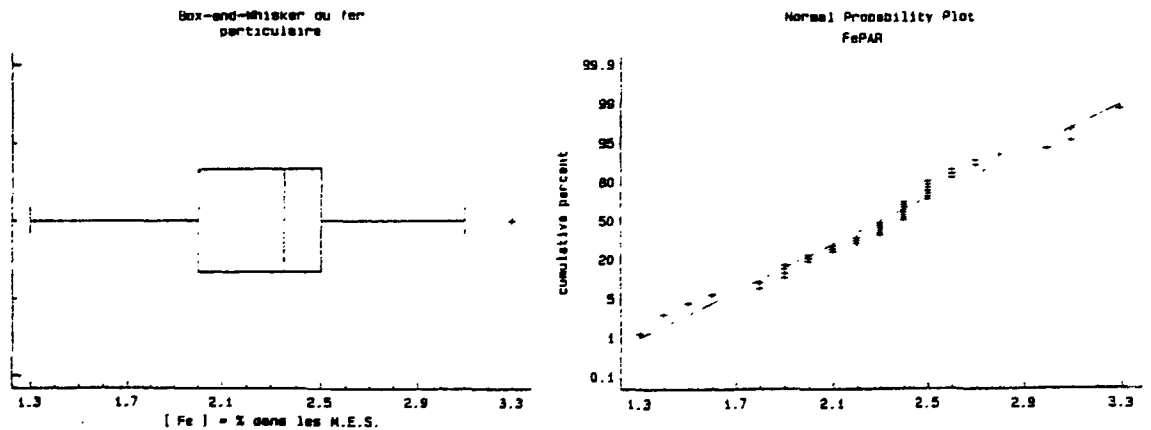
FER

RESULTATS

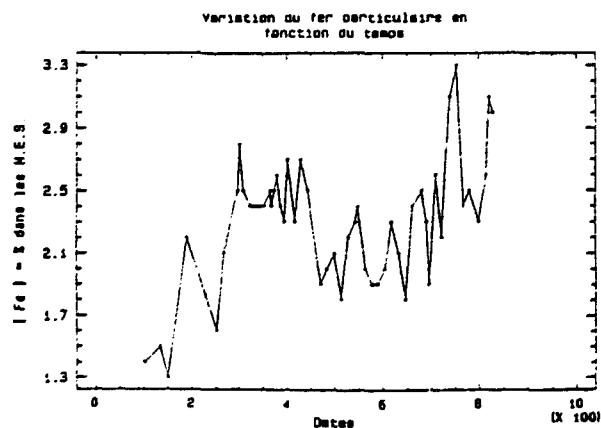
1. Statistiques générales

| | Fe particulaire |
|-----------------------------|--------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 50 |
| * Moyenne arithmétique : | 2,3 % dans les MES |
| * Moyenne géométrique : | 2,3 % dans les MES |
| * Ecart type : | 0,4 % dans les MES |
| * Médiane : | 2,4 % dans les MES |
| * Mode : | 2,4 % dans les MES |
| * Minimum : | 1,3 % dans les MES |
| * Maximum : | 3,3 % dans les MES |
| * 1er Quartile : | 2,0 % dans les MES |
| * 3ème Quartile : | 2,5 % dans les MES |
| * K.S Normal : | 45 % |
| * K.S Lognormal : | 17 % |

2. Distribution



3. Analyse temporelle



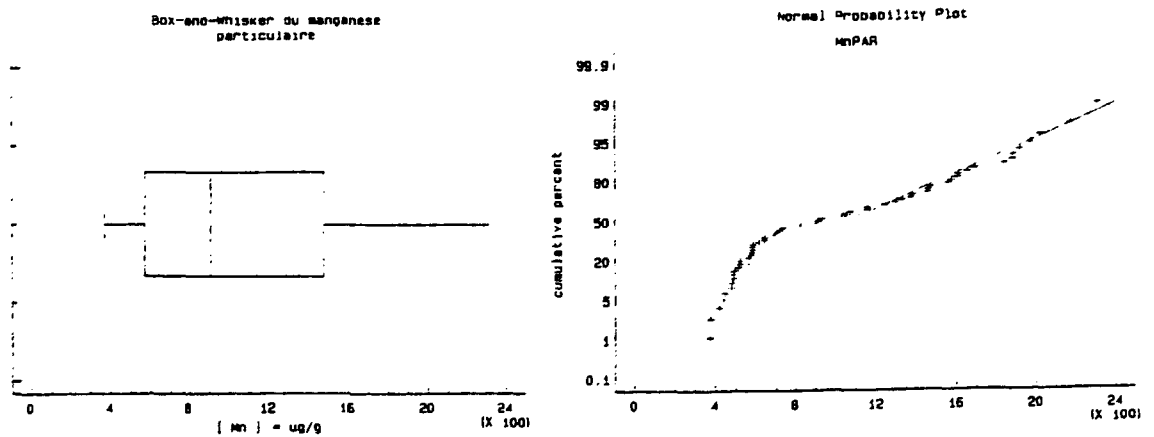
MANGANESE

RESULTATS

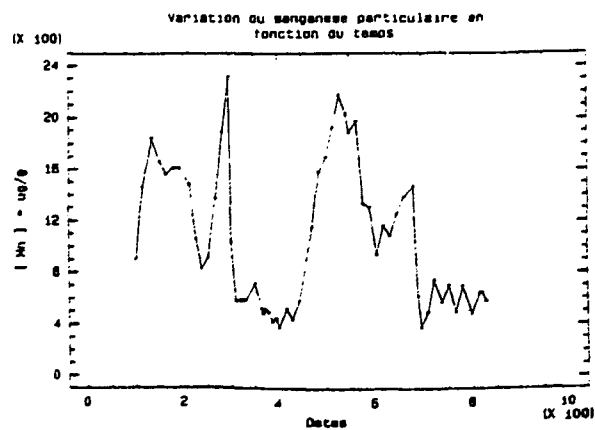
1. Statistiques générales

| | Mn Particulaire |
|-----------------------------|----------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 57 |
| * Moyenne arithmétique : | 1056 $\mu\text{g/g}$ |
| * Moyenne géométrique : | 918 $\mu\text{g/g}$ |
| * Ecart type : | 555 $\mu\text{g/g}$ |
| * Médiane : | 915 $\mu\text{g/g}$ |
| * Mode : | 915 $\mu\text{g/g}$ |
| * Minimum : | 376 $\mu\text{g/g}$ |
| * Maximum : | 2314 $\mu\text{g/g}$ |
| * 1er Quartile : | 578 $\mu\text{g/g}$ |
| * 3ème Quartile : | 1481 $\mu\text{g/g}$ |
| * K.S Normal : | 7 % |
| * K.S Lognormal : | 30 % |

2. Distribution



3. Analyse temporelle



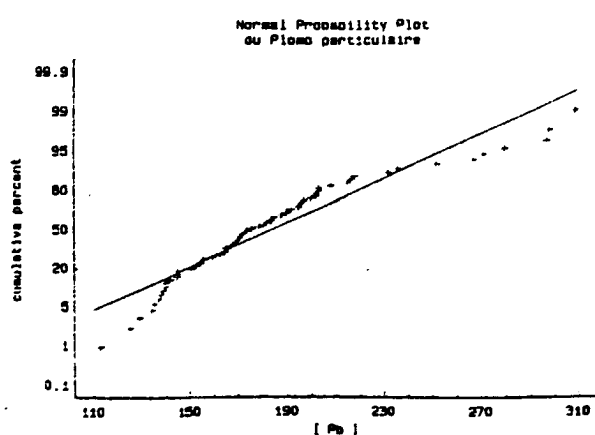
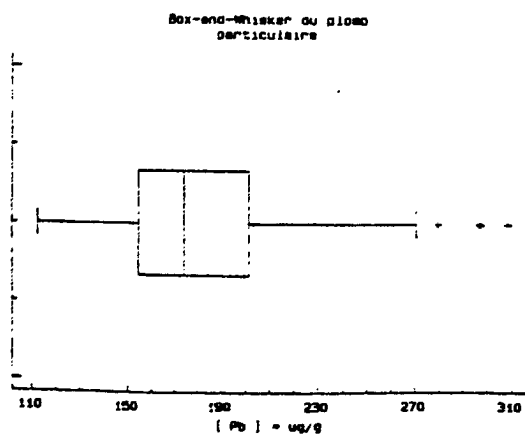
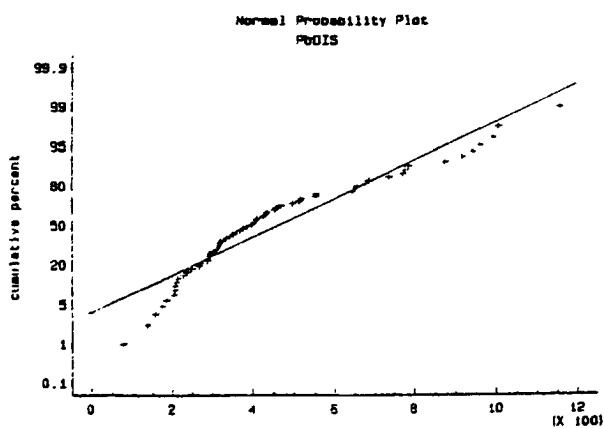
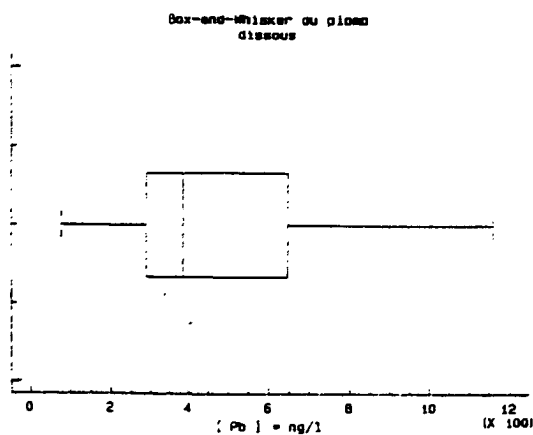
PLOMB

RESULTATS

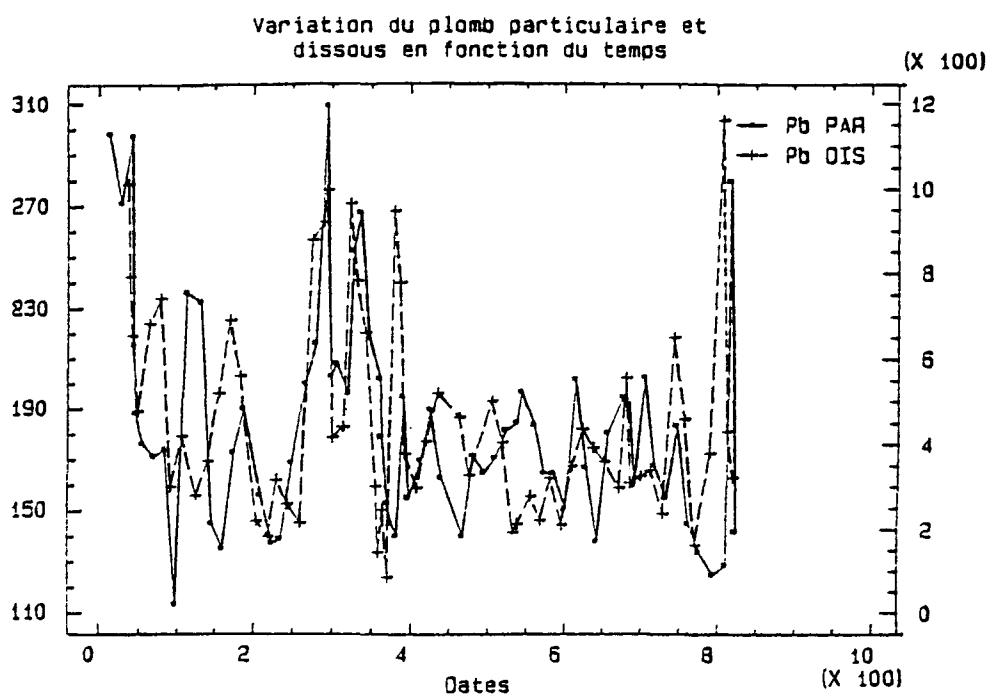
1. Statistiques générales

| | Pb Dissous | Pb particulaire |
|-----------------------------|------------|---------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 63 | 66 |
| * Moyenne arithmétique : | 458 ng/l | 184 $\mu\text{g/g}$ |
| * Moyenne géométrique : | 396 ng/l | 180 $\mu\text{g/g}$ |
| * Ecart type : | 252 ng/l | 43 $\mu\text{g/g}$ |
| * Médiane : | 388 ng/l | 175 $\mu\text{g/g}$ |
| * Mode : | 208 ng/l | 165 $\mu\text{g/g}$ |
| * Minimum : | 79 ng/l | 113 $\mu\text{g/g}$ |
| * Maximum : | 1160 ng/l | 309 $\mu\text{g/g}$ |
| * 1er Quartile : | 291 ng/l | 155 $\mu\text{g/g}$ |
| * 3ème Quartile : | 648 ng/l | 202 $\mu\text{g/g}$ |
| * K.S Normal : | 9 % | 18 % |
| * K.S Lognormal : | 100 % | 99 % |

2. Distribution



3. Analyse temporelle



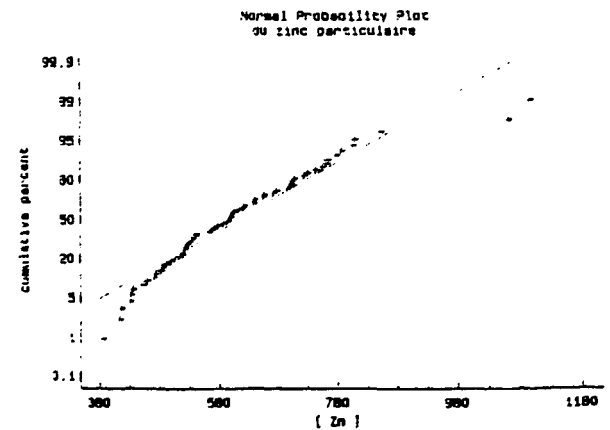
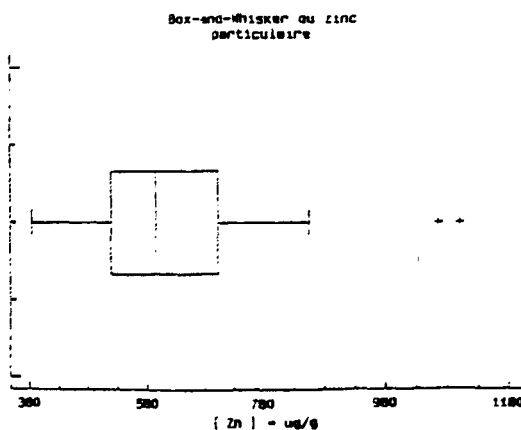
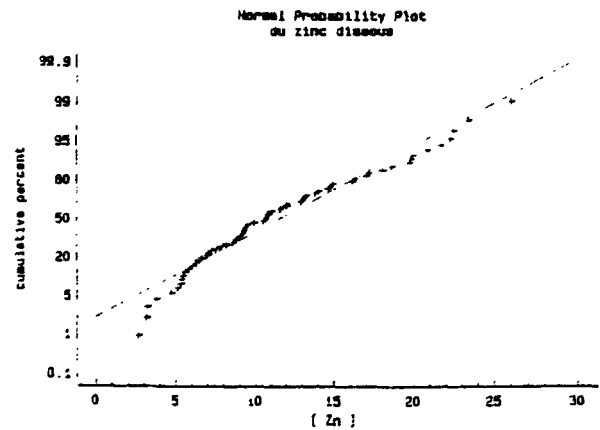
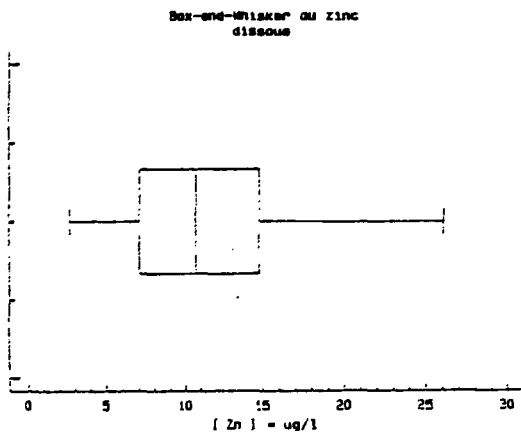
ZINC

RESULTATS

1. Statistiques générales

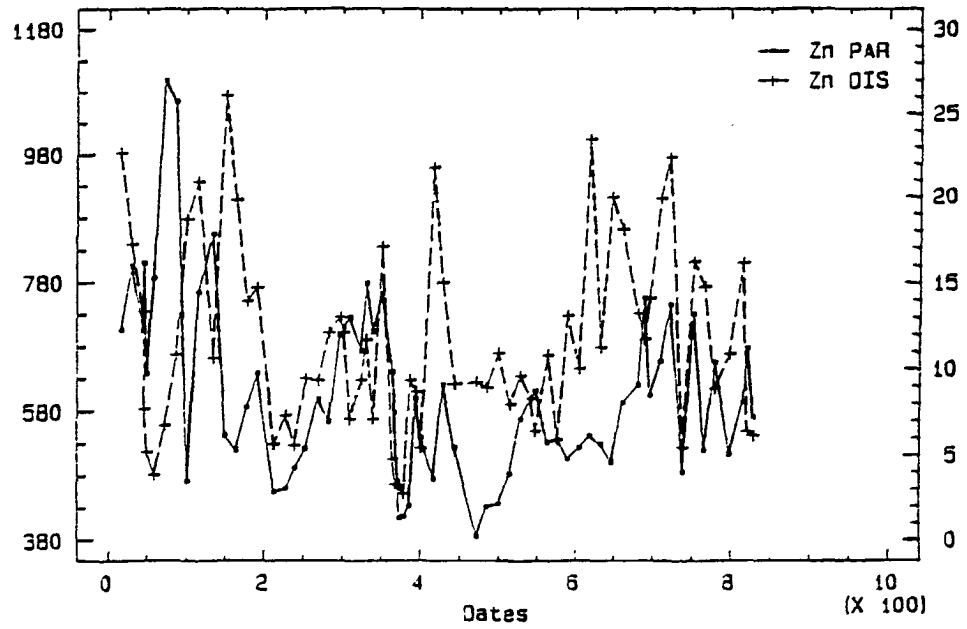
| | Zn dissous | Zn particulaire |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 66 | 66 |
| * Moyenne arithmétique : | 11,54 $\mu\text{g/l}$ | 611 $\mu\text{g/g}$ |
| * Moyenne géométrique : | 10,18 $\mu\text{g/l}$ | 596 $\mu\text{g/g}$ |
| * Ecart type : | 5,63 $\mu\text{g/l}$ | 140 $\mu\text{g/g}$ |
| * Médiane : | 10,7 $\mu\text{g/l}$ | 595 $\mu\text{g/g}$ |
| * Mode : | 8,87 $\mu\text{g/l}$ | 523 $\mu\text{g/g}$ |
| * Minimum : | 2,70 $\mu\text{g/l}$ | 385 $\mu\text{g/g}$ |
| * Maximum : | 26,10 $\mu\text{g/l}$ | 1100 $\mu\text{g/g}$ |
| * 1er Quartile : | 7,06 $\mu\text{g/l}$ | 520 $\mu\text{g/g}$ |
| * 3ème Quartile : | 14,80 $\mu\text{g/l}$ | 704 $\mu\text{g/g}$ |
| * K.S Normal : | 45 % | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 100 % | 100 % |

2. Distribution



3. Analyse temporelle

Variation du zinc particulaire et dissous en fonction du temps



ARSENIC

1. PRELEVEMENT

1.1. Prélèvement

Les opérations de prélèvement sont conduites avec des gants en polyéthylène (PE). Les échantillons sont prélevés dans des flacons en polyéthylène (PE) qui sont est rincés trois fois avec l'échantillon avant remplissage et enveloppés dans deux sacs PE sur les lieux du prélèvement.

1.2. Lavage

Après un lavage au détergent et un rinçage à l'eau déionisée (ED), le matériel neuf en PE est mis à séjourner une semaine dans HNO_3 (35 %), puis est rincé à ED puis mis à séjourner une semaine supplémentaire dans HNO_3 (10 %), puis rincé à ED. Lors de nettoyages subséquents du flaconnage, seul le lavage à HNO_3 10 % (3 jours au moins) et le rinçage sont requis. Les flacons sont de préférence gardés remplis d'ED acidifiée (HNO_3 ou HCl haute pureté, pH 1 à 2). Une fois nettoyé, le matériel est enveloppé dans deux sacs en PE.

1.3. Transport

Le transport est effectué dans des contenants isothermes. Les échantillons sont stockés au laboratoire à +4°C jusqu'au moment de la filtration qui intervient moins de quatre heures après le prélèvement.

2. FILTRATION

Les filtrations sont effectuées sous hotte à flux laminaire. Le manipulateur porte des gants en PE pendant toute l'opération. Les échantillons sont filtrés sur des membranes en polycarbonate (0,4 μm)(prélavées à l'acide). Le support de membrane est en polypropylène (PP) lavé selon le procédé décrit en 1.2.

Récolte des échantillons pour la mesure de l'arsenic dissous et particulaire.

Les premier ml de filtrat servent à rincer le flacon de stockage (3 rinçages). Les échantillons filtrés (250 à 500 ml) sont ensuite acidifiés par HCl (de haute pureté; 0,1 ml pour 100 ml). Les flacons sont conservés dans des sacs en PE. Les membranes sont lavées à l'acide, rincées à l'eau Mili-Q, séchées, prépesées et conservées dans des contenants en polystyrène. Après filtration, les membranes sont conservés au congélateur jusqu'à leur analyse.

3. METHODE ANALYTIQUE

3.1. Principe

L'arsenic est réduit sous forme d'arsine qui est entraînée par un flux d'hydrogène sur un piège de chromosorbe imprégné d'OV 101 à la température de l'azote liquide. Les arsines sont ensuite éluées par chauffage de la colonne dans une cellule de quartz et sont mesurés par spectrophotométrie d'absorption atomique. La méthode est décrite en détail par Michel et al. (1992) (Mikrochim. Acta 108 :sous presse).

Le principe de dosage de l'arsenic particulaire est le même que pour l'arsenic dissous après solubilisation des particules.

3.2. Mode Opérateur

L'arsenic est réduit à pH 1 par le tetrahydroborate de sodium. L'arsenic inorganique est transformé en arsine; l'acide monométhylasonique en méthylarsine et l'acide diméthylarsinique en diméthylarsine. Ces arsines sont piégées sur OV 101 à la température de l'azote liquide, puis éluées par élévation de température, dans une cellule de quartz à 800°C, sur un spectromètre d'absorption atomique. La somme des 3 composants ainsi analysés est considérée ici comme étant l'arsenic dissous total.

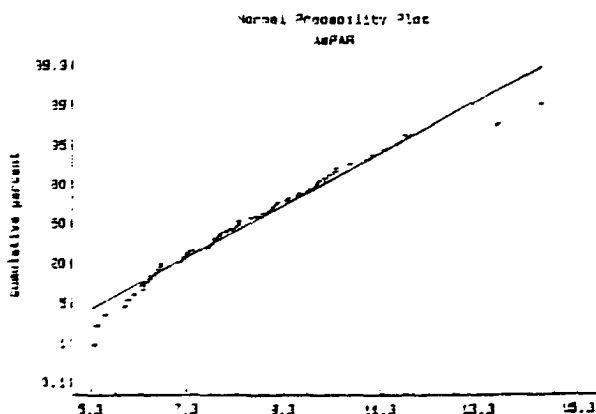
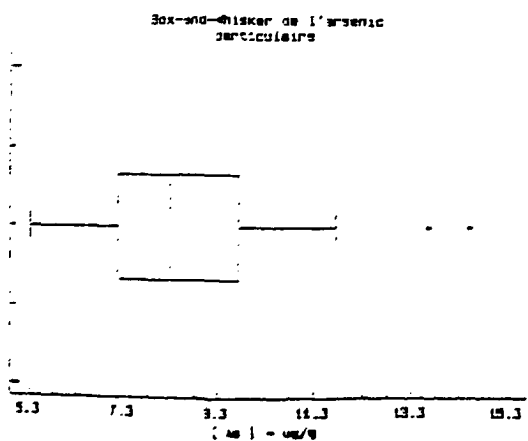
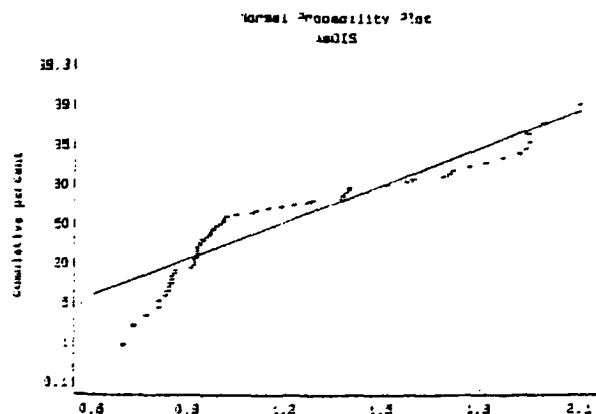
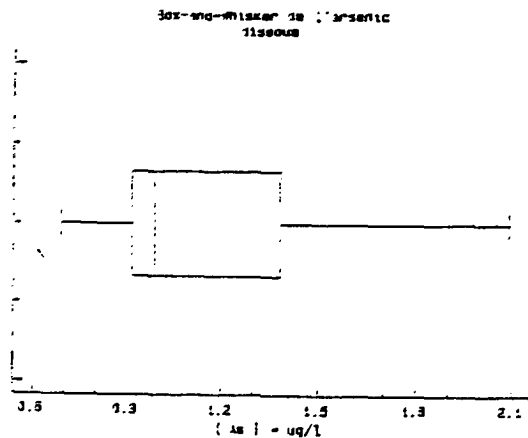
Le protocole précédent, est utilisé pour l'arsenic particulaire. Un traitement préalable par un mélange d'acide nitrique, sulfurique et perchlorique (dans les proportions 8:1:1) solubilise la totalité de l'arsenic particulaire sous forme inorganique.

4. RESULTATS

4.1. Statistiques générales

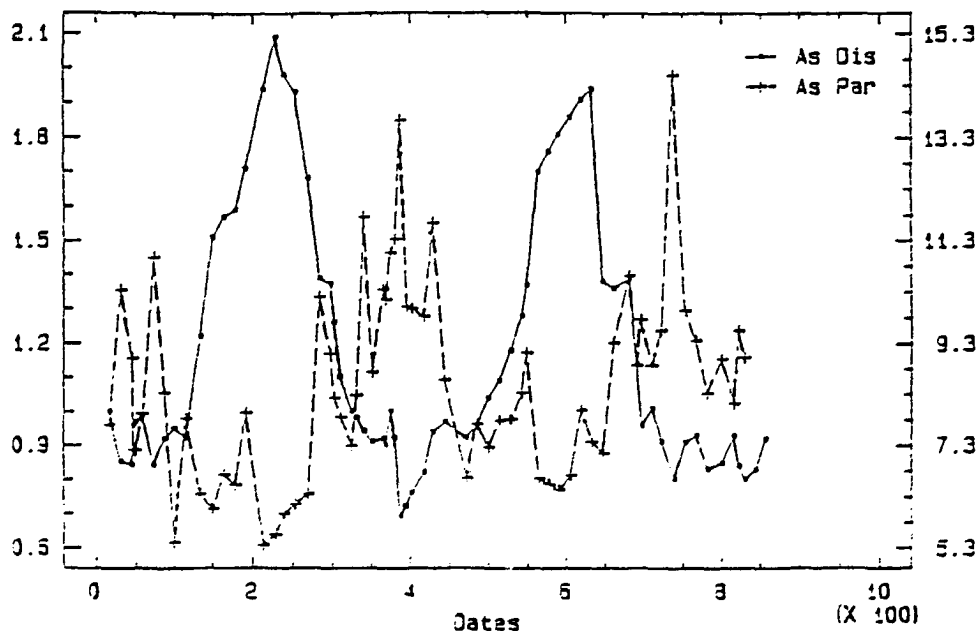
| | As Dissous | As particulaire |
|-----------------------------|------------|-----------------|
| * Taille de l'échantillon : | 68 | 66 |
| * Moyenne arithmétique : | 1,17 µg/l | 8,5 µg/g |
| * Moyenne géométrique : | 1,12 µg/l | 8,3 µg/g |
| * Ecart type : | 0,38 µg/l | 1,9 µg/g |
| * Médiane : | 0,99 µg/l | 8,3 µg/g |
| * Mode : | 0,92 µg/l | 7,2 µg/g |
| * Minimum : | 0,69 µg/l | 5,3 µg/g |
| * Maximum : | 2,09 µg/l | 14,5 µg/g |
| * 1er Quartile : | 0,92 µg/l | 7,2 µg/g |
| * 3ème Quartile : | 1,39 µg/l | 9,8 µg/g |
| * K.S Normal : | 0,09 % | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 0.6 % | 100 % |

4.2. Distribution



3. Analyse temporelle

Variation de l'arsenic dissous et particulaire en fonction du temps



MERCURE

1. PRELEVEMENT

1.1. Prélèvement

Les opérations de prélèvement sont conduites avec des gants en polyéthylène (PE). Les échantillons sont prélevés dans une bouteille en téflon (PFA ou FEP). Le flacon de 250 ml est rincé trois fois avec l'échantillon avant remplissage et enveloppé dans deux sacs PE sur les lieux du prélèvement.

1.2. Lavage

Après un lavage au détergent et un rinçage à l'eau déionisée (ED), le matériel neuf en téflon est mis à séjourner une semaine dans HNO_3 (35 %), puis est rincé à ED puis mis à séjourner une semaine supplémentaire dans HNO_3 (10 %), puis rincé à ED. Lors de nettoyages subséquents du flaconnage, seul le lavage à HNO_3 10 % (3 jours au moins) et le rinçage sont requis. Les flacons sont de préférence gardés remplis d'eau Milli-Q acidifiée (HCl haute pureté, 0,5ml d'acide pour 100ml d'eau). Une fois nettoyé, le matériel est enveloppé dans deux sacs en PE.

Après combustion à 400°C pendant 24 h, les filtres en fibre de verre (type Whatman GF/F) sont maintenus dans une solution HNO_3 (5 %) pendant une semaine, rincés puis séchés.

1.3. Transport

Le transport est effectué dans des contenants isothermes. Les échantillons sont stockés au laboratoire à +4°C jusqu'au moment de la filtration qui intervient moins de quatre heures après le prélèvement.

2. FILTRATION

Les filtrations sont effectuées sous hotte à flux laminaire. Le manipulateur porte des gants en PE pendant toute l'opération. Les échantillons sont filtrés sur des filtres en fibre de verre (type Whatman GF/F). Les filtres GF/F sont nettoyés de la façon suivante. Ils séjournent au four à 450°C pendant 24 h, puis sont mis dans une solution d'HCl (ultra-pur) à 5% pendant une semaine dans des contenants en téflon. Ils sont ensuite rincés plusieurs fois abondamment à l'eau Milli-Q pour amener le pH de l'eau de rinçage à 6. Le support de filtre est en verre lavé selon le procédé décrit en 1.2.

Récolte des échantillons pour la mesure du mercure dissous et particulaire.

Le filtrat est recueilli dans un flacon en téflon prélavé (voir 1.2). Les premiers ml de filtrat servent à rincer le flacon; les échantillons filtrés sont acidifiés (0.5 % de HCl haute pureté pour 100ml d'échantillon). Les flacons sont **hermétiquement clos** (au moyen d'une pince multiprise) puis enveloppés dans deux sacs en PE. Les filtres sont conservés dans des boîtes en polystyrène au congélateur.

3. METHODE ANALYTIQUE

3.1. Mercure dissous.

3.1.1. Principe

Le mercure est réduit en Hg^0 par un réducteur puissant (NaBH_4) et entraîné quelques minutes par un flux d'argon sur un piège d'or. Un chauffage à 600°C de l'or libère en quelques secondes le mercure amalgamé qui est entraîné sous forme Hg^0 par le courant d'argon dans la cellule de mesure du détecteur de fluorescence atomique. Cette méthode qui implique une amalgamation en deux étapes est décrite par Gill et Fitzgerald (1987) (Marine Chemistry, 20:227-243). On se référera au schéma de cette publication pour suivre les détails du mode opératoire décrits ci-dessous.

3.1.2. Mode Opérateur

Tout l'appareillage doit se trouver sous une hotte à flux laminaire (classe 100) équipée de préfiltres à charbon actif.

- Verser un aliquot de l'échantillon (environ 200ml) à analyser dans la cellule de réduction.
- Brancher le piège d'extraction entre le contre piège et le desséchant préalablement "blanchi" (c'est-à-dire chauffé pour éliminer toute trace de mercure étranger à l'échantillon).
- Ajuster le débit d'azote à 400 ml/min et laisser barboter 14 minutes (10 minutes avec injection de 1,4 ml/min, à l'aide d'une pompe péristaltique, de NaBH_4 puis 4 minutes sans injection).
- Chauffer ce piège d'extraction sur le circuit de détection, une fois l'opération d'extraction terminée, pendant 2 minutes en réglant le rhéostat pour obtenir 26 volts et le débit d'argon de 130 ml/min.
- Laisser refroidir le piège pendant 3 min jusqu'à retrouver le débit gazeux initial.
- Chauffer enfin le piège analytique pendant 75 secondes sous 15 volts et un débit d'argon de 130 ml/min exactement. La densité maximale d' Hg^0 dans le détecteur se produit environ 30 sec après le début du chauffage.

3.2. Mercure particulaire.

3.2.1. Principe

Le mercure est solubilisé par minéralisation acide est réduite ; le Hg^0 formé est entraîné par un flux d'argon dans un détecteur de fluorescence atomique.

3.2.2. Mode Opérateur

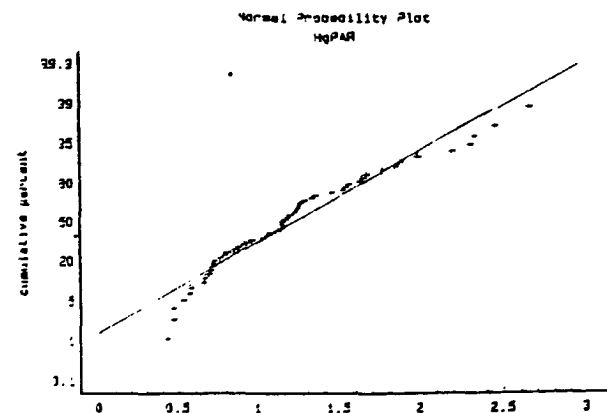
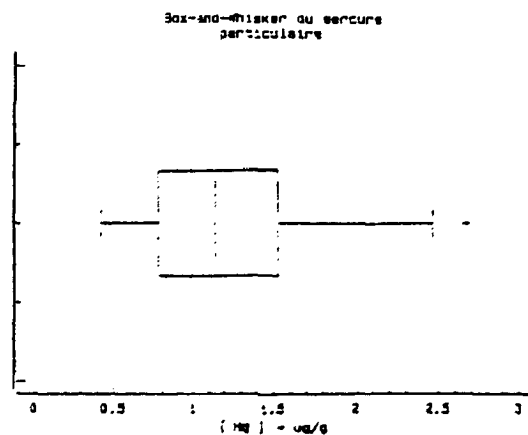
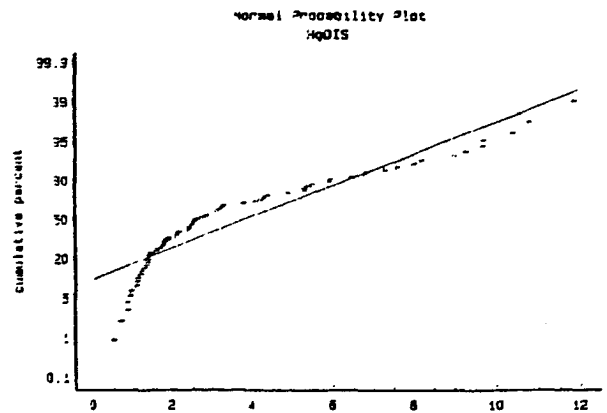
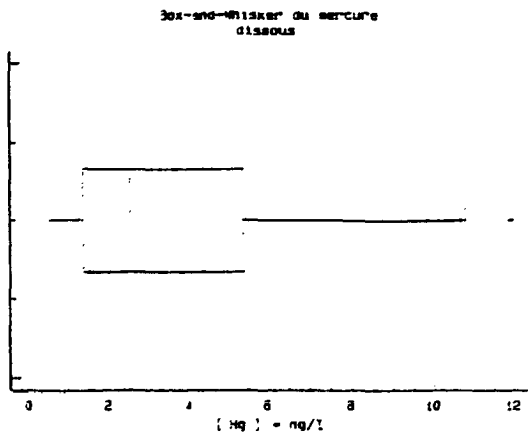
Les particules recueillies sur des filtres en fibre de verre (type Whatman GF/F) sont minéralisées dans des réacteurs en téflon (FEP) par 5 ml d'un mélange de HCl/HNO_3 (1:4) pendant 3 heures à 60°C . Après dilution à 50 ml avec de l'eau MilliQ, le mercure est réduit par SnCl_2 (20%) et détecté par fluorescence atomique. La méthode est automatisable en utilisant une chaîne du type Merlin-PSA (Spectra-France).

4. RESULTATS

4.1. Statistiques générales

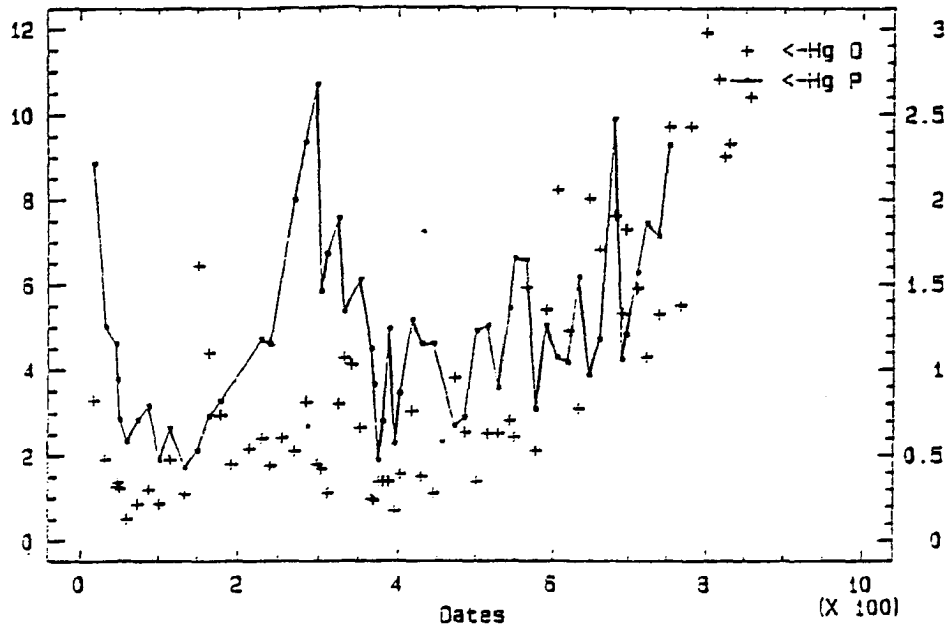
| | Hg Dissous | Hg particulaire |
|-----------------------------|------------|-----------------|
| * Taille de l'échantillon : | 67 | 56 |
| * Moyenne arithmétique : | 3,8 ng/l | 1,22 µg/g |
| * Moyenne géométrique : | 2,8 ng/l | 1,11 µg/g |
| * Ecart type : | 2,9 ng/l | 0,54 µg/g |
| * Médiane : | 2,5 ng/l | 1,15 µg/g |
| * Mode : | 1,8 ng/l | 1,15 µg/g |
| * Minimum : | 0,5 ng/l | 0,43 µg/g |
| * Maximum : | 11,9 ng/l | 2,67 µg/g |
| * 1er Quartile : | 1,4 ng/l | 0,78 µg/g |
| * 3ème Quartile : | 5,4 ng/l | 1,54 µg/g |
| * K.S Normal : | 1 % | 30 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % | 99 % |

4.2. Distribution



3. Analyse temporelle

variation du mercure particulaire et dissous en fonction du temps



AMMONIUM

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 69 |
| * Moyenne arithmétique : | 3,10 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 2,60 mg/l |
| * Ecart type : | 1,50 mg/l |
| * Médiane : | 2,96 mg/l |
| * Mode : | 2,76 mg/l |
| * Minimum : | 0,03 mg/l |
| * Maximum : | 6,53 mg/l |
| * 1er Quartile : | 2,14 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 3,80 mg/l |
| * K.S Normal : | 99 % |

AZOTE AMMONIACAL

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|------------|
| * Taille de l'échantillon : | 67 |
| * Moyenne arithmétique : | 0,033 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 0,026 mg/l |
| * Ecart type : | 0,021 mg/l |
| * Médiane : | 0,027 mg/l |
| * Mode : | 0,021 mg/l |
| * Minimum : | 0,001 mg/l |
| * Maximum : | 0,093 mg/l |
| * 1er Quartile : | 0,018 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 0,046 mg/l |
| * K.S Normal : | 10 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % |

AZOTE KJELDAHL**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 68 |
| * Moyenne arithmétique : | 3,11 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 2,79 mg/l |
| * Ecart type : | 1,36 mg/l |
| * Médiane : | 2,92 mg/l |
| * Mode : | 2,00 mg/l |
| * Minimum : | 0,86 mg/l |
| * Maximum : | 6,07 mg/l |
| * 1er Quartile : | 2,00 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 4,24 mg/l |
| * K.S Normal : | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 100 % |

AZOTE ORGANIQUE**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 65 |
| * Moyenne arithmétique : | 0,66 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 0,48 mg/l |
| * Ecart type : | 0,48 mg/l |
| * Médiane : | 0,52 mg/l |
| * Mode : | 0,30 mg/l |
| * Minimum : | 0,02 mg/l |
| * Maximum : | 1,92 mg/l |
| * 1er Quartile : | 0,31 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 0,84 mg/l |
| * K.S Normal : | 3 % |
| * K.S Lognormal : | 13 % |

BICARBONATES**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|----------|
| * Taille de l'échantillon : | 64 |
| * Moyenne arithmétique : | 252 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 251 mg/l |
| * Ecart type : | 20 mg/l |
| * Médiane : | 250 mg/l |
| * Mode : | 250 mg/l |
| * Minimum : | 213 mg/l |
| * Maximum : | 299 mg/l |
| * 1er Quartile : | 238 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 268 mg/l |
| * K.S Normal : | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 100 % |

CALCIUM ET MAGNESIUM**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | Ca | Mg |
|-----------------------------|----------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 65 | 65 |
| * Moyenne arithmétique : | 104 mg/l | 9,4 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 104 mg/l | 9,3 mg/l |
| * Ecart type : | 6 mg/l | 1,6 mg/l |
| * Médiane : | 105 mg/l | 9,3 mg/l |
| * Mode : | 106 mg/l | 9,2 mg/l |
| * Minimum : | 90 mg/l | 6,5 mg/l |
| * Maximum : | 121 mg/l | 14,9 mg/l |
| * 1er Quartile : | 100 mg/l | 8,3 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 109 mg/l | 10,3 mg/l |
| * K.S Normal : | 100 % | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % | 100 % |

CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE DETRITIQUE

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|------------|
| * Taille de l'échantillon : | 58 |
| * Moyenne arithmétique : | 2,05 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 1,03 mg/l |
| * Ecart type : | 3,14 mg/l |
| * Médiane : | 0,94 mg/l |
| * Mode : | 1,00 mg/l |
| * Minimum : | 0,03 mg/l |
| * Maximum : | 16,50 mg/l |
| * 1er Quartile : | 0,50 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 1,70 mg/l |
| * K.S Normal : | 5 E-4 % |
| * K.S Lognormal | 27 % |

CARBONE ORGANIQUE TOTAL

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|----------|
| * Taille de l'échantillon : | 60 |
| * Moyenne arithmétique : | 4,9 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 4,9 mg/l |
| * Ecart type : | 0,9 mg/l |
| * Médiane : | 5,0 mg/l |
| * Mode : | 5,3 mg/l |
| * Minimum : | 3,2 mg/l |
| * Maximum : | 7,0 mg/l |
| * 1er Quartile : | 4,2 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 5,6 mg/l |
| * K.S Normal : | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 38 % |

CHLOROPHYLLE A

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|------------|
| * Taille de l'échantillon : | 64 |
| * Moyenne arithmétique : | 31,6 µg/l |
| * Moyenne géométrique : | 19,6 µg/l |
| * Ecart type : | 30,0 µg/l |
| * Médiane : | 19,5 µg/l |
| * Mode : | 27,4 µg/l |
| * Minimum : | 1,8 µg/l |
| * Maximum : | 112,1 µg/l |
| * 1er Quartile : | 8,0 µg/l |
| * 3ème Quartile : | 48,6 µg/l |
| * K.S Normal : | 4 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % |

CHLORURES

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 64 |
| * Moyenne arithmétique : | 38,4 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 37,7 mg/l |
| * Ecart type : | 7,2 mg/l |
| * Médiane : | 38,9 mg/l |
| * Mode : | 34,1 mg/l |
| * Minimum : | 23,6 mg/l |
| * Maximum : | 51,4 mg/l |
| * 1er Quartile : | 34,1 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 44,2 mg/l |
| * K.S Normal : | 100 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % |

CONDUCTIVITE

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|----------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 66 |
| * Moyenne arithmétique : | 591 $\mu\text{S/cm}$ |
| * Moyenne géométrique : | 590 $\mu\text{S/cm}$ |
| * Ecart type : | 40 $\mu\text{S/cm}$ |
| * Médiane : | 594 $\mu\text{S/cm}$ |
| * Mode : | 625 $\mu\text{S/cm}$ |
| * Minimum : | 497 $\mu\text{S/cm}$ |
| * Maximum : | 680 $\mu\text{S/cm}$ |
| * 1er Quartile : | 567 $\mu\text{S/cm}$ |
| * 3ème Quartile : | 621 $\mu\text{S/cm}$ |
| * K.S Normal : | 100 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % |

DEBIT

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| * Taille de l'échantillon : | 70 |
| * Moyenne arithmétique : | 436 m^3/s |
| * Moyenne géométrique : | 295 m^3/s |
| * Ecart type : | 416 m^3/s |
| * Médiane : | 295 m^3/s |
| * Mode : | 120 m^3/s |
| * Minimum : | 40 m^3/s |
| * Maximum : | 1931 m^3/s |
| * 1er Quartile : | 150 m^3/s |
| * 3ème Quartile : | 555 m^3/s |
| * K.S Normal : | 3 % |
| * K.S Lognormal : | 100 % |

FLUOR**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 67 |
| * Moyenne arithmétique : | 0,70 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 0,62 mg/l |
| * Ecart type : | 0,32 mg/l |
| * Médiane : | 0,65 mg/l |
| * Mode : | 0,65 mg/l |
| * Minimum : | 0,18 mg/l |
| * Maximum : | 1,55 mg/l |
| * 1er Quartile : | 0,54 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 0,85 mg/l |
| * K.S Normal : | 37 % |
| * K.S Lognormal : | 3 % |

**MATIERE ORGANIQUE
DANS LES SUSPENSIOIDES (M.E.S.)****RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 63 |
| * Moyenne arithmétique : | 9,6 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 7,8 mg/l |
| * Ecart type : | 7,4 mg/l |
| * Médiane : | 8,0 mg/l |
| * Mode : | 8,1 mg/l |
| * Minimum : | 2,2 mg/l |
| * Maximum : | 38,6 mg/l |
| * 1er Quartile : | 5,3 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 11,0 mg/l |
| * K.S Normal : | 0.1 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % |

SUSPENSOIDES (M.E.S.)**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-------------|
| * Taille de l'échantillon : | 66 |
| * Moyenne arithmétique : | 33,76 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 20,88 mg/l |
| * Ecart type : | 45,52 mg/l |
| * Médiane : | 18,32 mg/l |
| * Mode : | 23,00 mg/l |
| * Minimum : | 2,52 mg/l |
| * Maximum : | 204,44 mg/l |
| * 1er Quartile : | 12,44 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 29,80 mg/l |
| * K.S Normal : | 0.01 % |
| * K.S Lognormal : | 16 % |

NITRATES**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 68 |
| * Moyenne arithmétique : | 19,4 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 18,8 mg/l |
| * Ecart type : | 4,6 mg/l |
| * Médiane : | 20,5 mg/l |
| * Mode : | 19,3 mg/l |
| * Minimum : | 8,4 mg/l |
| * Maximum : | 27,6 mg/l |
| * 1er Quartile : | 15,3 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 22,8 mg/l |
| * K.S Normal : | 23 % |
| * K.S Lognormal : | 5 % |

NITRITES**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 69 |
| * Moyenne arithmétique : | 0,75 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 0,58 mg/l |
| * Ecart type : | 0,62 mg/l |
| * Médiane : | 0,51 mg/l |
| * Mode : | 0,33 mg/l |
| * Minimum : | 0,12 mg/l |
| * Maximum : | 2,80 mg/l |
| * 1er Quartile : | 0,39 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 0,82 mg/l |
| * K.S Normal : | 0,1 % |
| * K.S Lognormal : | 46 % |

ORTHOPHOSPHATES**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 68 |
| * Moyenne arithmétique : | 2.21 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 1,95 mg/l |
| * Ecart type : | 1,00 mg/l |
| * Médiane : | 2.11 mg/l |
| * Mode : | 1.63 mg/l |
| * Minimum : | 0.39 mg/l |
| * Maximum : | 4.18 mg/l |
| * 1er Quartile : | 1.54 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 3.04 mg/l |
| * K.S Normal : | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 47 % |

OXYGENE DISSOUS

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 68 |
| * Moyenne arithmétique : | 6,9 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 6,6 mg/l |
| * Ecart type : | 1,7 mg/l |
| * Médiane : | 6,8 mg/l |
| * Mode : | 5,5 mg/l |
| * Minimum : | 3,5 mg/l |
| * Maximum : | 10,7 mg/l |
| * 1er Quartile : | 5,6 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 8,2 mg/l |
| * K.S Normal : | 100 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % |

pH

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | |
|-----------------------------|------|
| * Taille de l'échantillon : | 67 |
| * Moyenne arithmétique : | 7,60 |
| * Moyenne géométrique : | 7,60 |
| * Ecart type : | 0,20 |
| * Médiane : | 7,60 |
| * Mode : | 7,60 |
| * Minimum : | 7,25 |
| * Maximum : | 8,00 |
| * 1er Quartile : | 7,50 |
| * 3ème Quartile : | 7,70 |
| * K.S Normal : | 34 % |
| * K.S Lognormal : | 38 % |

PHEOPHYTINE**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 64 |
| * Moyenne arithmétique : | 18,3 µg/l |
| * Moyenne géométrique : | 13,2 µg/l |
| * Ecart type : | 12,9 µg/l |
| * Médiane : | 16,3 µg/l |
| * Mode : | 16,3 µg/l |
| * Minimum : | 1,6 µg/l |
| * Maximum : | 60,8 µg/l |
| * 1er Quartile : | 6,7 µg/l |
| * 3ème Quartile : | 28,9 µg/l |
| * K.S Normal : | 40 % |
| * K.S Lognormal : | 28 % |

SILICATES**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 61 |
| * Moyenne arithmétique : | 6,3 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 5,1 mg/l |
| * Ecart type : | 3,1 mg/l |
| * Médiane : | 7,5 mg/l |
| * Mode : | 7,5 mg/l |
| * Minimum : | 0,4 mg/l |
| * Maximum : | 12,0 mg/l |
| * 1er Quartile : | 3,8 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 8,8 mg/l |
| * K.S Normal : | 3 % |
| * K.S Lognormal : | 0,4 % |

SODIUM ET POTASSIUM**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | Na | K |
|-----------------------------|-----------|----------|
| * Taille de l'échantillon : | 66 | 65 |
| * Moyenne arithmétique : | 21,1 mg/l | 4,9 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 20,0 mg/l | 4,7 mg/l |
| * Ecart type : | 6,6 mg/l | 1,2 mg/l |
| * Médiane : | 20,3 mg/l | 4,8 mg/l |
| * Mode : | 20,0 mg/l | 4,4 mg/l |
| * Minimum : | 9,5 mg/l | 2,6 mg/l |
| * Maximum : | 39,0 mg/l | 8,0 mg/l |
| * 1er Quartile : | 16,8 mg/l | 4,1 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 26,5 mg/l | 5,7 mg/l |
| * K.S Normal : | 100 % | 45 % |
| * K.S Lognormal : | 99 % | 100 % |

SULFATES**RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES**

| | |
|-----------------------------|-----------|
| * Taille de l'échantillon : | 64 |
| * Moyenne arithmétique : | 60,5 mg/l |
| * Moyenne géométrique : | 58,7 mg/l |
| * Ecart type : | 14,1 mg/l |
| * Médiane : | 60,2 mg/l |
| * Mode : | 55,5 mg/l |
| * Minimum : | 25,5 mg/l |
| * Maximum : | 88,0 mg/l |
| * 1er Quartile : | 52,8 mg/l |
| * 3ème Quartile : | 70,7 mg/l |
| * K.S Normal : | 99 % |
| * K.S Lognormal : | 19 % |

TEMPERATURE

RESULTATS : STATISTIQUES GENERALES

| | Température de : | l'eau | L'air |
|-----------------------------|------------------|--------|--------|
| * Taille de l'échantillon : | | 69 | 69 |
| * Moyenne arithmétique : | | 12,9°C | 10,8°C |
| * Moyenne géométrique : | | 11,4°C | . |
| * Ecart type : | | 5,9°C | 7,3°C |
| * Médiane : | | 11,7°C | 10,0°C |
| * Mode : | | 9,0°C | 10,0°C |
| * Minimum : | | 3,1°C | -2,0°C |
| * Maximum : | | 25,0°C | 32,2°C |
| * 1er Quartile : | | 7,9°C | 6,0°C |
| * 3ème Quartile : | | 18,3°C | 16,0°C |
| * K.S Normal : | | 27 % | 100 % |
| * K.S Lognormal : | | 99 % | . |