

### Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques

Laure Tessier

#### ► To cite this version:

Laure Tessier. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Autre. Ecole des Ponts ParisTech, 2003. Français. NNT : . tel-00005746

### HAL Id: tel-00005746 https://pastel.hal.science/tel-00005746

Submitted on 5 Apr 2004

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

#### **ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**

### <u>THESE</u>

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES Discipline : Sciences et Techniques de l'Environnement

présentée et soutenue publiquement par

Mlle Laure TESSIER le 23 juin 2003

# TRANSPORT ET CARACTERISATION DES MATIERES EN SUSPENSION DANS LE BASSIN VERSANT DE LA SEINE :

### **IDENTIFICATION DE SIGNATURES NATURELLES ET ANTHROPIQUES**

Directeur de thèse : Philippe Bonté

#### Jury :

Monsieur	Jean-Marie Mouchel	.Président
Monsieur	Michel Meybeck	.Rapporteur
Monsieur	Jean-Luc Probst	.Rapporteur
Madame	Sophie Ayrault	.Examinateur
Monsieur	Desmond Walling	.Examinateur

La plupart des polluants responsables de la dégradation des cours d'eau sont contrôlés par le comportement des Matières En Suspension (MES). Si leur rôle dans le transport des polluants n'est plus à démontrer, en revanche, l'identification de leurs sources et puits reste problématique. L'objet de ce travail a été de développer une méthodologie permettant de préciser l'origine des MES et de suivre leur transfert sur le bassin de la Seine. Cette méthodologie combine :

-l'identification d'une large palette d'éléments (analyse par activation neutronique) ne se limitant pas aux seuls polluants (Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, Au, Terres Rares, Th),

-un échantillonnage par trappes à sédiments sur l'ensemble du bassin et avec un suivi régulier sur la période 1999-2002 (33 stations exploitées),

-un traitement statistique de l'information recueillie (analyse en composantes principales).

Cette méthodologie a permis de préciser à quelle échelle les signatures multiélémentaires portées par les MES se différencient les unes des autres, et à quelle logique obéissent les différences observées. Ainsi, signatures naturelles et signatures anthropiques ont pu être distinguées. Les premières témoignent des différences de lithologie existant sur le bassin (Cs/Sc, Ca, Hf, Na, Terres Rares lourdes/Terres Rares légères). Parmi les secondes, certaines marquent des zones de contamination étendue (Zn/<sup>7</sup>Be, Sb, Cr, Au, Ag) tandis que d'autres identifient une pollution plus localisée (Th/La).

Grâce à cette méthodologie, il est donc possible de préciser l'origine des MES et de suivre leur transfert de l'amont vers l'aval. Ces résultats offrent donc la possibilité d'un meilleur contrôle des transferts de sédiments, outil indispensable aux gestionnaires et usagers de l'eau.

**Mot Clés :** Matières en suspension ; Seine ; bassin versant ; rivière ; signatures ; pollution ; activation neutronique ; analyse en composantes principales.

## Suspended sediment transfer and characterisation in Seine river watershed. Distinguishing between natural and anthropogenic signatures.

Most of the pollutants responsible for the perturbations of river environments are controlled by the behaviour of suspended sediment. Although the role of suspended sediment in the contaminants transport trough river systems is now well established, a major concern which remains is to identify the suspended sediment sources and sinks. Here, our aim was to develop a method allowing to describe the potential sources of suspended sediments but also to follow the transfer of these particles throughout the Seine basin. This methodology combines:

-analysis of up to 25 elements using instrumental neutron activation analysis.

-sampling, using sediment traps, covered the whole Seine basin and performed over a three year period beginning in 1999,

-statistical analysis of the set of data using principal component analysis.

The developed method allowed to shed light on the relationship between the spatial distribution of those elements and the lithological and anthropogenic factors.

**Keywords:** Suspended matter ; Seine basin ; river ; signatures ; pollution ; neutron activation ; principal component analysis.

Disciplines : Environnement, Hydrologie, Géochimie

Laboratoire d'accueil : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement 12, Avenue de la Terrasse 91198 Gif-sur-Yvette cedex

#### **ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**

### <u>THESE</u>

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES Discipline : Sciences et Techniques de l'Environnement

présentée et soutenue publiquement par

Mlle Laure TESSIER le 23 juin 2003

# TRANSPORT ET CARACTERISATION DES MATIERES EN SUSPENSION DANS LE BASSIN VERSANT DE LA SEINE :

### **IDENTIFICATION DE SIGNATURES NATURELLES ET ANTHROPIQUES**

Directeur de thèse : Philippe Bonté

#### Jury :

Monsieur	Jean-Marie Mouchel	.Président
Monsieur	Michel Meybeck	.Rapporteur
Monsieur	Jean-Luc Probst	.Rapporteur
Madame	Sophie Ayrault	.Examinateur
Monsieur	Desmond Walling	.Examinateur

"Au bout du bras du fleuve, il y a la main de sable qui écrit tout ce qui passe par le fleuve."

René Char

A ma grand mère, Epifania.

#### <u>Remerciements:</u>

Au terme de ces trois ans (et des poussières) passés dans la vallée de Gif-sur-Yvette au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, je tiens à exprimer ici mes remerciements et ma plus profonde gratitude à tous ceux qui, par leur aide ou simplement la sympathie qu'ils m'ont témoignée, ont contribué à l'élaboration de ce travail. Pour m'aider dans ce travail, certains sont intervenus de multiples fois d'autres plus ponctuellement, je les en remercie en conséquence, et que les oubliés me pardonnent par avance.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres de mon jury de thèse. Je suis très reconnaissante envers Jean-Marie Mouchel d'avoir accepté de présider ce jury. Son discours final sur mon "intronisation malheureuse au sein de la caste des ingénieurs" a clos mon épopée doctorale avec humour me laissant ainsi le souvenir d'une soutenance toute en bonne humeur.

*Je remercie vivement Michel Meybeck et Jean-Luc Probst d'avoir accepté d'être membres de ce jury en tant que rapporteurs. Leur lecture attentive de mon manuscrit et leurs remarques ont permis un débat animé tel que je l'avais espéré.* 

Je suis également très reconnaissante envers le professeur Desmond Walling pour sa participation en tant qu'examinateur. A quand l'envasement de la Manche pour des échanges aussi fréquents que possible entre le SGA et le LSCE?

*Je remercie sincèrement Sophie Ayrault pour avoir accepté de participer à ce jury et avoir effectué une lecture "neutronique" de ma thèse.* 

Philippe Bonté a été le directeur scientifique de cette thèse. Je tiens tout d'abord à le remercier pour sa confiance mais aussi pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans les meilleures conditions et en toute liberté. Je le remercie pour son cadeau de bienvenue : "un magnifique tableau de Mendeleïev" mais surtout pour son calme olympien et sa patience immuable. Philippe porte si bien son nom qu'on ne pourrait lui en donner un autre même après de vives confrontations avec les plus entêtés des entêtés!! Depuis les bords de Seine à la rédaction de ce manuscrit, en passant par le traitement d'échantillons aux odeurs non identifiées et le décorticage de tableaux excel, son aide et ses conseils ont représenté un soutien précieux et enrichissant. Aussi, je le remercie sincèrement.

Laurent Turpin, Sylvie Joussaume (pendant mes deux premières années de thèse) et Pascale Delecluse, directeurs du LSCE m'ont accueillie dans leur laboratoire et je tiens ici à leur exprimer toute ma reconnaissance. Merci pour leur écoute concernant mes avancées scientifiques et mon avenir professionnel.

Le bon déroulement de cette étude a été grandement facilité par un travail d'équipe efficace au sein du LSCE et de nombreuses collaborations extérieures, notamment avec les partenaires du programme PIREN-Seine dans lequel s'intègre cette thèse.

Dans ce cadre, je tiens tout d'abord à remercier les designers et concepteurs hors pair que sont Jean-Marie Mouchel, Pascal Lhenoret et Jean-Pascal Dumoulin. Ils sont à l'origine de mon tout premier outil de travail : la trappe à sédiments. Sans leur esprit créatif et leur travail méticuleux, les échantillons n'auraient pu arriver jusqu'à la paillasse ; je les remercie donc sincèrement. Merci aussi, à tous ceux qui ont cru à ma création personnelle : la "trappe bouteille". Leurs encouragements, même dans l'ironie, m'ont beaucoup aidée. Merci également à tous les grands buveurs d'eaux minérales du laboratoire!!!

Parce qu'il ne peut exister de trappes sans "maîtres échantillonneurs" : merci Irène, merci Shog et merci Filou. Leur disponibilité et surtout leur bonne humeur quels que soient les aléas climatiques ont contribué à rendre ces missions sur le terrain plus exotiques qu'elles ne le paraissaient! J'ai conservé quelques comptes rendus de missions afin de pouvoir témoigner un jour du caractère épique de certaines campagnes. Je souhaite également les remercier ici pour leur aide irremplaçable dans les traitements des échantillons et pour les nombreuses filtrations qu'ils m'ont aidée à réaliser. Il y aussi Marie-Alexandrine Sicre qui a eu la gentillesse de nous prêter son lyophilisateur, je la remercie donc de sa bienveillance. Je garde un heureux souvenir d'une mission de carottage sur Seine au cours de laquelle Michel Poulin et Laurent Martin (reggaeman des bois) se sont joints à notre équipe. Merci pour leur collaboration et leur gentillesse.

J'adresse ma plus profonde gratitude à Michel Meybeck et Daniel Thévenot pour la confiance qu'ils ont su m'accorder en me cédant leurs plus précieux échantillons. Leurs expériences, leurs conseils et leur disponibilité ont aussi été des atouts considérables lors de la rédaction de ce manuscrit.

Merci aussi à toi Esther pour avoir "copiloté" mes premières prospections vers l'amont.

Autre moteur de ce travail : mes "maîtres analystes". Je tiens à remercier encore une fois Philippe mais aussi Robert Rocchia pour m'avoir transmis toute leur expérience de l'analyse par activation neutronique. Grâce à eux, les spectres gamma n'ont (presque) plus de secrets pour moi!

Ce travail de thèse n'a été possible que grâce à la participation du Laboratoire Pierre Süe, où les irradiations des échantillons ont été réalisées. Je tiens donc à remercier ici Jean-Paul Duraud et Stéphane Lequien pour leur accueil au sein de leur laboratoire et la liberté qu'ils m'ont laissée dans le déroulement de mes travaux.

Je remercie en particulier Serge Boiziau pour sa sympathie et sa virtuosité aux commandes des télémanipulateurs.

Mes séjours au LPS furent aussi l'occasion de me familiariser avec l'analyse par ICP-MS. Les échanges avec André Gaudry et Sophie Ayrault ont été particulièrement riches et stimulants et je leur en sais gré. Je suis également très reconnaissante envers Georges Meyer, Francine Caro et Géraldine Amblard pour leur gentillesse, leur grande disponibilité et surtout leurs conseils scientifiques et techniques qui m'ont permis de m'initier aux "joies" de l'analyse des éléments traces par ICP-MS.

Le travail de Marie-Françoise Le Cloarec et Antoine Bernollin sur les mises en solution de sédiments fluviaux séquaniens permettra sans doute d'assurer des analyses encore plus pertinentes par ICP-MS. Ces heureuses perspectives correspondent pour moi à un témoignage de leur soutien et de leurs encouragements. Qu'ils soient remerciés pour cela.

J'ai eu la chance de bénéficier pendant ma thèse de trois "experts statisticiens" : Jérôme Vial, Joël Guiot et Philippe Boët qui m'ont apporté chacun à leur manière une aide inestimable et m'ont ainsi permis de dégager les informations les plus pertinentes de la base de données que j'avais constituée. Je ne saurais assez les remercier pour leurs conseils et leurs critiques avisés.

Je suis infiniment reconnaissante à Sylvain Théry et Daniel Brunstein pour leur rôle essentiel dans la réalisation de cartes thématiques et la transmission des données de débits. Je les remercie sincèrement pour leur travail, leur aide et leur disponibilité plus qu'immédiate.

Je pense aussi à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin dans mes recherches, entre autres : Dominique Blamart, Alain Thomas, Marie-Thérèse Ménager, Michel Cuney, Jean-Pierre Larue, Jean-Marie Jouanneau, Denis Baize, Albert Jambon, Emmanuelle Petelet, Yann Itard et Denis Thiéblemont.

Par ailleurs, j'ai eu le privilège de pouvoir effectuer un monitorat au cours de ma thèse. Ces intermèdes à l'Université Paris XII ont été particulièrement enrichissants dans la mesure où ils m'ont permis de développer d'autres compétences. Je remercie Régis Moilleron pour son soutien, sa confiance et pour tout ce qu'il a pu m'apprendre sur les rouages de l'enseignement. Je remercie également Sonia, Vincent, Sam, Anna et les autres sans qui mon passage au CEREVE aurait été bien plus terne. Je sais que ça en désespérera certains mais merci pour leur bonne humeur et leurs plaisanteries, qu'ils continuent ainsi!! Enfin, je remercie les élèves des promotions 21, 22 et 23 de la MST GSE pour leur singularité qui m'a permis, l'air de rien, d'expérimenter quelque uns de mes talents d'enseignante.

Enfin, au-delà de l'aide scientifique, je ne saurais oublier le soutien et la sympathie que m'ont témoignés tous ceux que j'ai côtoyés pendant ma thèse, je leur tire mon chapeau : Stephane Sogon pour tous ses encouragements, son humour de tous les jours et ses tortillas, Rabia Ouahdi pour le réconfort de grande sœur qu'elle m'a apporté et ses recettes "di comme là-bas", Pieter Van Beek pour son soutien, son enthousiasme et son goût prononcé pour les litchis, Pierre Vagner pour les ballades à vélo qui m'ont aéré l'esprit, le club des barbus : Hervé Guillou, Stéphane Scaillet, et Dominique Blamart pour leur humour et leur point de vue sur l'éducation des jeunes filles, Irène Lefèvre pour son goût de la dérision et ses paris perdus, Vincent Scao pour son style vestimentaire toujours remarqué, ses refrains entraînants : "teddy, teddy, teddy..." et bien sûr les petits écoliers, Jeanne Ghérardi pour son "happy face" immuable, Audrey Lutringer pour avoir partagé sans jamais se plaindre ma vie quotidienne depuis plus d'un an, pour son calme, sa gentillesse et son aide précieuse tout à la fin, Giuseppe Siani pour son charisme de Don Giovani, Karine Dedieu pour m'avoir fait prendre conscience de l'existence des clones, Yannick Touchard pour son aide en géologie et son humour plein d'ironie, Sébastien Ricaud pour sa gentillesse et pour m'avoir démontré que parfois il y avait plus galérien que moi! Antoine Bernollin pour avoir ri de toutes mes blagues foireuses, Pierre-Alain Danis pour m'avoir surnommée Poulpie...c'est malin! Emmanuel Dufour pour ses discours si fameusement ponctués, Marie-Pierre Moine pour son énergie débordante, Nicolas Flipo, Julien Nemery, Sylvain Théry, Thomas, Sergio, Julio pour toutes les soirées after PIREN, Nicolas Cavalié pour ses clins d'œil de l'autre bout du monde, Alain Jegou et Francis Marcelet pour les mises à jour anti-virus et autres soucis informatiques, Maryse Mouveroux et toute l'équipe administrative pour leur indispensable assistance, et enfin Camille pour son rire inimitable et parce qu'elle a été d'une grande complicité qui *m'a permis de garder le moral jusqu'au bout!!* 

Et merci aussi à: Christine Hatté, Nadine Tisnerat, Jean-Louis Reyss, Christophe Rabouille, Fabien Dewilde, Eric Robin, Laurent Jourdeuil, Claudia Strechi, Nadia Szeremeta, Nolwenn Le Bec, Alexandra Amat, Laurent Dezileau, Charlotte Cazala, Karima Khalil, Myriam Khodri, Nicolas Caillon, Gaëlle...

Je tiens aussi à remercier tous mes amis qui m'ont accompagnée sur ce long chemin qu'est la thèse. Merci à Christophe, "my big brother", pour son soutien constant, ses conseils éclairés et sa "tchache" sans pareille. Merci d'avoir toujours été présent pour tous les petits soucis, merci pour avoir toujours su trouver les mots justes pour me réconforter. Merci à Esther et Berangère pour tous les dépaysements que l'on s'est offerts et pour leur écoute des plus attentives. Merci à Béatrice, Christine et Sandrine pour leur amitié et leur soutien sans mesure de temps ni d'espace. Merci à Tatiana, Gaëtan, Pierre, Franck et Isa pour leur esprit "grande famille" des plus étonnants et sacrément réconfortant.

Merci enfin à mes parents pour la confiance qu'ils m'ont toujours accordée, pour leurs encouragements et leur soutien de tous les instants. Merci pour leur entière implication et leur curiosité qu'ils m'ont également transmise. Merci à toute ma famille et en particulier à ma grand-mère pour son admiration inconditionnelle portée dans son grand cœur : tous m'ont donné tout le courage dont j'avais besoin pour avancer toujours plus loin.

Mille et mille mercis à Yannick pour sa patience, son dévouement, ses encouragements, son soutien, sa tendresse et tout le réconfort qu'il m'a apporté.

SOMMAIRE Liste des Figures

LISTE DES TABLES

#### INTRODUCTION

#### INTRODUCTION

CHAPITRE 1.

#### **CARACTERISTIQUES DU BASSIN VERSANT SEQUANIEN**

#### (FACTEURS NATURELS ET ANTHROPIQUES INTERVENANT SUR LES MES)

## 1. INFLUENCE DES FACTEURS NATURELS ET ANTHROPIQUES SUR LES PROCESSUS DE FORMATION DE MES

36

27

1.1. Les é	éléments du milieu naturel	36
1.1.1.	Le climat	36
1.1.1.1.	Les précipitations globales : distribution spatiale et temporelle	37
1.1.1.2.	L'intensité des précipitations	39
1.1.1.3.	La fréquence des précipitations	40
1.1.2.	La topographie	41
1.1.3.	Les paramètres lithologiques	42
1.1.3.1.	La géologie du bassin versant séquanien	43
1.1.3.2.	Les propriétés physiques des roches	46
1.1.3.3.	Les propriétés chimiques des roches	49
1.2. Les a	activités anthropiques	53
1.2.1.	Les activités agricoles	54
1.2.2.	L'urbanisation	58
1.2.3.	L'industrialisation	60
124	Le trafic fluvial	60

#### 2. INFLUENCE DES FACTEURS NATURELS ET ANTHROPIQUES SUR LES PROCESSUS DE TRANSPORT DES MES AU SEIN DU CORRIDOR FLUVIAL 62

<b>2.1.</b> 2.1.1 2.1.2	Les processus de transport relatifs aux différents types de charges particulaires         .       La charge en suspension         .       La charge de fond	<b>63</b> 64 64
2.2.	Le régime hydrologique	66
2.2.1	. La variabilité interannuelle	67
2.	2.1.1. Transferts hydriques	67
2.	2.1.2. Transferts particulaires	70
2.2.2	La variabilité intraannuelle	71
2.	2.2.1. Transferts hydriques	71
2.	2.2.2. Transferts particulaires	71
2.3.	La variabilité spatiale	73
2.4.	La période 1998-2002	76
2.4.1	. La fin de l'année hydrologique 1998-1999	77
2.4.2	. L'année hydrologique 1999-2000	78
2.4.3	L'année hydrologique 2000-2001,	79
2.4.4	Le début de l'année 2001-2002.	81

### CHAPITRE 2.

### **METHODOLOGIE**

#### 1. L'ECHANTILLONNAGE

<b>1.1.</b> 1.1.1	Les problèmes de surveillance de la phase particulaire dans les systèmes fluviaux Les problèmes liés à l'évaluation de la charge particulaire	<b>86</b> 86 87
1.1.4	Les problemes nes à l'évaluation de la composition élémentaire de la charge particulaire	0/
1.2.	Les sites d'échantillonnage	88
1.3.	Les fréquences de prélèvements	91
1.4.	L'utilisation des trappes à sédiments	93
1.4.1	Le choix de la méthode d'échantillonnage	93
1.4.2	2. L'emplacement in situ des trappes à sédiments	94
1.4.3	B. Les modèles de trappes utilisés	94
1.4.4	Le prélèvement des échantillons	96
1.5.	Les autres échantillons analysés	96
2. M	ETHODES D'ANALYSE	97
2.1.	Quantification des MES	97
2.2.	Caractérisation des MES	98
2.2.1	Préparation des échantillons pour l'analyse par activation neutronique	98
2	2.1.1. Le traitement préalable des échantillons bruts	98
2	2.1.2. Le conditionnement des échantillons pour l'irradiation	99
2	2.1.3. Le conditionnement des échantillons pour les analyses en spectrométrie gamma	99
2.2.2	2. La production d'isotopes radioactifs : l'irradiation	100
2.2.3	La détection et la quantification des rayonnements gamma	105
2	2.3.1. Le dispositif utilisé	105
2	2.3.2. Les caracteristiques du detecteur	106
2.2.4	2.4.1 L'effet Compton au diffusion électique :	107
2	2.4.1. L'effet photoéloctrique	108
2	2.4.2. L'effet photoelectrique	110
2	2.4.4. Les sources de rayonnements "secondaires"	110
224	La quantification des isotones émetteurs	112
2.2.6	5. Statistique sur les mesures	117
3. L'	ANALYSE STATISTIQUE DES DONNEES	124
3.1.	Principe de l'Analyse en Composantes Principales	126
3.2.	Conditions d'utilisation de l'ACP	126
3.3.	Interprétation d'une ACP	127
3.3.1	Les valeurs propres	127
3	.3.1.1. Critère de sélection des composantes principales à exploiter : "Kaiser criterion"	128
3	.3.1.2. Critère de sélection des composantes principales à exploiter : "scree test"	129
3.3.2	2. Les graphiques d'influence	129
3.3.3	<ol> <li>Les "loadings" ou coordonnées des variables</li> </ol>	131
3.3.4	Les "scores" ou coordonnées des observations	132

3.3.4. Les "scores" ou coordonnées des observations

CHAPITRE 3.		
<b>EXPLOITATION DE LA BASE DE DONNEES</b>		
1. STRATEGIE D'ANALYSE DE LA BASE DE DONNEES	135	
1.1.Observation de la forme et de la composition de la matrice1.1.1.Forme de la matrice1.1.2.Composition de la matrice1.1.2.1.Gestion des valeurs manquantes1.1.2.2.Ordre de grandeur	<b>136</b> 136 136 136 136	
1.2.Examen des variables1.2.1.Symétrie des distributions1.2.1.1.Les distributions normales (symétriques)1.2.1.2.Les distributions asymétriques1.2.1.3.Les distributions bimodales1.2.2.Linéarité des relations entre les variables	<b>137</b> 137 139 141 143 143	
2. VERIFICATION DE LA STABILITE DES MODELES DECRITS PAR L'ACP	145	
<ul> <li>2.1. Tests effectués sur l'ACP 1</li> <li>2.1.1. Les courbes de variances expliquées, calibrée et validée</li> <li>2.1.2. Les graphiques d'influence</li> <li>2.1.2.1. Les 400 34</li> <li>2.1.2.2. Andrésy 03 et Andrésy 14</li> <li>2.1.2.3. Les 400 32, Viry 41</li> <li>2.1.2.4. Episy 08 et Courlon 01.</li> <li>2.1.3. Les résidus</li> </ul>	<b>145</b> 145 146 146 146 148 148 148	
2.2.       Tests effectués sur l'ACP 2         2.2.1.       Les courbes de variances expliquées, calibrée et validée         2.2.2.       Les graphiques d'influence	<b>150</b> 150 151	
<ul> <li>2.3. Tests effectués sur l'ACP 3</li> <li>2.3.1. Les courbes de variances expliquées, calibrée et validée</li> </ul>	<b>153</b> 153	
3. INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'ULTIME ACP	153	
<ul> <li><b>3.1.</b> Résultats de l'ACP 4</li> <li>3.1.1. Les valeurs propres</li> <li>3.1.2. Analyse des résultats de l'ACP dans le champ des variables (analyse des coordonnées d</li></ul>	<b>153</b> 154	
<ul> <li>3.1.2.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables</li> <li>3.1.2.2. Relation entre les composantes principales 3 et 4, et les variables</li> <li>3.1.2.3. Relation entre les composantes principales 5 et 6, et les variables</li> <li>3.1.3. Analyse des résultats de l'ACP dans le champs des observations (analyse des coordonnées d observations ou "sacree")</li> </ul>	155 155 157 158 es	
<ul> <li>3.1.3.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations</li> <li>3.1.3.2. Relation entre les composantes principales 3 et 4, et les observations</li> <li>3.1.3.3. Relation entre les composantes principales 5 et 6, et les observations</li> </ul>	158 158 163 165	

4. (	ORDINATION DE L'INFORMATION EXTRAITE DE LA BASE DE DONNEE	S
PAR L'ACP		165
11	Dartinanaa da l'information dégagée nor l'ultime ACD	165

4.1.	Pertinence de l'information degagee par l'ultime ACP	165
4.2.	Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables	166

4.3. Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations 168

## CHAPITRE 4. SIGNATURES

1.	VARIABILITE DES TENEURS EN CALCIUM	172
2.	VARIABILITE DES TENEURS EN HAFNIUM ET SODIUM	175
3.	VARIABILITE DES TENEURS EN TERRES RARES	176
3.1. grou	Vérification de la pertinence des résultats fournis par l'ACP, individualisation de quatre sou upes	us- 177
3.2.	Stabilité des relations observées au sein de chaque groupe dans le temps et dans l'espace	181
3.3.	Variabilité de l'abondance des terres rares et du tantale sur le bassin versant	181
3.4.	Analyse des profils des terres rares	184
4.	VARIABILITE DES TENEURS EN THORIUM	186
5.	VARIABILITE DES TENEURS EN FE, SC, CO ET RB	189
6.	VARIABILITE DES TENEURS EN CS	191
6.1.	Origine des variations du rapport Cs/Sc	194
6.2.	Origine des variations du rapport Cs/Sc dans les bassins versants du Loing et de l'Essonne	196
6.3.	Le rapport Cs/Sc indicateur des proportions de particules fines dans les MES.	196
6.4.	Article publié dans Science for WAter Policy (Tessier et Bonté, 2002).	198
7.	VARIABILITE DES TENEURS EN CR, ZN ET SB	220
<b>7.1.</b> 7 7	Impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES1.1.Variabilité temporelle de l'impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES1.2.Variabilité spatiale de l'impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES	<b>228</b> 228 231
8.	VARIABILITE DES TENEURS EN OR ET ARGENT	231

CONCLUSION	1
CONCLUSION	239
	(E
DIDLIOGKAPH	IC
BIBLIOGRAPHIE	249
ANNEXES	
ANNEXE 1	267
ANNEXE 2	271
ANNEXE 3	281
	280
ANNEXE 4	203
ANNEXE 5	293
ANNEXE 6	323

### CHAPITRE 1.

figure 1.1 : Diagramme ombrothermique de la station Paris Montsouris (1900-2000)	38
figure 1.2 : Diagramme ombrothermique de la station Morvan (1951-1986)	38
figure 1.3 : Carte géologique simplifiée du Bassin de la Seine d'après la base de données BRGM (Albinet, 199	99) 44
figure 1.4 : Carte de la composition lithologique du bassin de la Seine d'après la base de données BRGM (Albinet, 1999)	45
figure 1.5 : Localisation des terrains sensibles à l'érosion sur le bassin de la Seine en fonction des grands complexes lithologiques qui le composent	48
figure 1.6 : Composition chimique en éléments majeurs des principales roches d'après tableau 1.3.	50
figure 1.7 : Evolution relative, en %, de la Surface Agricole Utile, dans les départements du bassin de la Sein (1970-1988)	е _54
figure 1.8 : Carte de l'occupation des sols dans le bassin versant de la Seine (1993)	56
figure 1.9 : Répartition en % des principales cultures dans les départements du bassin de la Seine (données R 1988)	GA 56
figure 1.10 : Densité de la population en 1999 sur le bassin versant de la Seine (hab.km <sup>-2</sup> )	59
figure 1.11 : Diagramme de Hjulstrom d'après Musy (2001)	64
figure 1.12 : Classification des différentes "couches" de transport solide et zones d'échantillonnage d'après W et Julien (1992)	Ven 65
figure 1.13: Ecoulements spécifiques des fleuves européens en mm.an <sup>-1</sup> d'après la base de données G.E.M.S. (2003)	67
figure 1.14 : Evolution des débits journaliers dans la Seine à Austerlitz de 1950 à 2002, variations des centile des débits journaliers année par année	es 69
figure 1.15 : Evolution des débits journaliers dans la Seine à Austerlitz de 1950 à 2002, variations des débits moyens annuels par rapport au débit moyen interannuel (292 $m^3.s^{-1}$ )	69
figure 1.16 : Evolution des débits journaliers dans la Seine à Austerlitz de 1950 à 2002, variations des centile des débits journaliers classés par mois	2s 71
figure 1.17 :Evolution des charges particulaires spécifiques de la Seine à Poses (carrés gris) et de la Marne à Neuilly (carrés blancs) de 1982 à 1985, variations des moyennes et des maxima des charges particulaires spécifiques journalières (en kg.km <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> ) classées par mois	ì 72
figure 1.18 : Hydrogrammes des principaux cours d'eau du bassin de la Seine (moyennes mensuelles sur 4 an. de 1998-2002)	s 73
figure 1.19 : Variations des centiles de distributions des débits spécifiques pour huit stations sur la période 1992-1995	74
figure 1.20 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 1998-1999 : comparaison aux valeurs calculées sur 52 ans (1950-2002)	78

figure 1.21 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 1999- 2000 ; comparaison aux valeurs interannuelles sur 52 ans (1950-2002)	_ 79
figure 1.22 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 2000-2001 ; comparaison aux valeurs calculées sur 52 ans (1950-2002)	_ 80
figure 1.23 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 2001-2002 ; comparaison aux valeurs calculées sur 52 ans (1950-2002)	81

<b>CHAPITRE</b>	2.
-----------------	----

figure 2.1: Localisation des sites d'échantillonnage	89
figure 2.2 : Déroulement des campagnes d'échantillonnage	92
figure 2.3: Les différents modèles de trappes à sédiments	95
figure 2.4 : Localisation des échantillons (non "trappés") prélevés sur le bassin de la Seine	96
figure 2.5 : Création des radio-isotopes par activation neutronique	_ 102
figure 2.6 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme $\frac{A+1}{Z}X$	_ 103
figure 2.7 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme $\frac{A+1m}{Z}X$	_ 104
figure 2.8 : Schéma de la chaîne de comptage par spectrométrie gamma	_ 106
figure 2.9 : Exemple de spectre. Mise en évidence des principaux phénomènes observés	_ 107
figure 2.10 : Représentation schématique de l'effet Compton	_ 108
figure 2.11 : a) Enregistrement d'une série d'effets Compton avec diffusion de rayons gamma à l'extérieur d détecteur. b) Enregistrement d'une série d'effets Compton avec diffusion de rayons gamma à l'intérieur du détecteur	du _ 109
figure 2.12 : a) Représentation schématique de l'effet photoélectrique. b) Enregistrement d'une série de phénomènes d'absorption photoélectrique par le détecteur	_ 110
figure 2.13 : Représentation schématique de l'effet produit par la création d'une paire électron - positron.	_ 111
figure 2.14 : Enregistrement d'une série d'effets produits par la création d'une paire électron - positron	_ 111
figure 2.15 : Les sources de rayonnements secondaires	_ 112
figure 2.16: Valeurs des erreurs e et E pour chacun des éléments sélectionnés	_ 119
figure 2.17 : Comparaison des valeurs mesurées et certifiées de l'étalon SGR1	_ 121
figure 2.18 : Comparaison des valeurs des erreur e' et e"	_ 122
figure 2.19: Eléments retenus pour notre étude	_ 123
figure 2.20 : Caractéristique d'un graphique d'influence	_ 130
figure 2.21 : Exemple de graphique "loadings"	131

### CHAPITRE 3.

figure 3.1 : Résultats de l'ACP sans pondération des variables. Composantes principales 1 et 2	138
figure 3.2 : Résultats de l'ACP avec pondération des variables. Composantes principales 1 et 2	138
figure 3.3 : Représentation des centiles, moyenne, médiane, minimum, maximum et écart type	139
figure 3.4 : Les éléments présentant une distribution symétrique	140
figure 3.5 : Distribution des éléments Cr et Co avant et après retrait des échantillons Andrésy 14 et les 400.	34 140
figure 3.6 : Les éléments présentant une distribution asymétrique	142
figure 3.7 : Distribution des éléments Zn et Sb avant et après retrait de l'échantillon Andrésy 03	142
figure 3.8 : Les éléments présentant une distribution bimodale	143
figure 3.9 : Courbe des variances expliquées, calibrée et validée des composantes principales 1 à 4	146
figure 3.10 : Graphiques d'influence des composantes principales 1 à 4	147
figure 3.11 : Résidus des échantillons atypiques	149
figure 3.12 : Courbe des variances expliquées, calibrée et validée des composantes principales 1 à 4	151
figure 3.13 : Graphiques d'influence des composantes principales 1 à 4	152
figure 3.14 : Histogramme des valeurs propres de l'ACP 4	154
figure 3.15 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2	156
figure 3.16 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 3 et 4	156
figure 3.17 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 5 et 6	159
figure 3.18 : Répartition des observations et des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2	159
figure 3.19 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. Mise en évidence de l'influence de l'hydrologie.	161
figure 3.20 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. Mise en évidence de l'influence de la taille des bassins versants	162
figure 3.21 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. Mise en évidence de l'influence de la localisation des échantillons	162
figure 3.22 : Répartition des observations et des variables dans le plan factoriel formé par les CP 3 et 4	164
figure 3.23 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 5 et 6. Mise en évidence de l'influence de la localisation des échantillons	164
figure 3.24 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les six première composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels	s 166

### CHAPITRE 4.

figure 4.1 : Diagramme de distribution des teneurs en calcium	172
figure 4.2 : Distribution spatiale des teneurs en calcium (teneurs moyennes par site enregistrées dans les MI récoltées à l'aide des trappes)	ES 174
figure 4.3 : Distribution spatiale des teneurs en calcium (teneurs moyennes par site enregistrées dans les autéchantillons)	tres 174
figure 4.4 : Relation entre l'hafnium et le sodium	175
figure 4.5 : Répartition spatiale des teneurs en hafnium et en sodium	176
figure 4.6 : Diagramme de dispersion des terres rares et du tantale (teneurs en ppm)	178
figure 4.7 : Diagramme de dispersion de l'europium en fonction des terres rares La, Ce, Nd, Sm et Tb avant et après (b) retrait des échantillons Episy 02, Mélarchez 44 et Viry 40	(a) 179
figure 4.8 : Diagramme de dispersion du tantale en fonction des terres rares avant (a) et après (b) retrait de échantillons Episy 02, Mélarchez 44, Viry 40 et Crosne 02	s 180
figure 4.9 : Rapport La/Ce de chaque échantillon classé par bassins versants ou sous-bassins versants	182
figure 4.10 : Teneurs moyennes en terre rares et tantale de chaque bassin versant ou sous-bassin versant	182
figure 4.11 : Diagrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés aux PAAS et au La. Bassins vers enregistrant un enrichissement en terres rares lourdes	ants 185
figure 4.12 : Diagrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés aux PAAS et au La. Bassins vers n'enregistrant pas un enrichissement en terres rares lourdes	sants 185
figure 4.13 : Diagramme de dispersion des terres rares légères et du thorium (teneurs en ppm)	187
figure 4.14 : Relation entre le lanthane et le thorium	187
figure 4.15 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2 après retrait des échantillons du site d'Ormoy	189
figure 4.16 : Diagramme de dispersion des éléments Sc, Co, Rb (teneurs en ppm) et Fe (teneurs en %)	190
figure 4.17 : Relation entre l'aluminium et le fer (teneurs en %) d'après Idlafkhi (1998)	191
figure 4.18 : Relation entre le césium et le scandium	193
figure 4.19 : Evolution du rapport Cs/Sc au cours du temps dans les bassins versants non influencés par l'Yo Exemple de la Marne, du Grand Morin et de l'Orge	onne. 193
figure 4.20 : Evolution du rapport Cs/Sc au cours du temps dans les bassins versants influencés par l'Yonne. Exemple de la Seine à Vitry, Andrésy et Chatou	194
figure 4.21 : Distribution spatiale des contaminations en chrome, zinc et antimoine sur le bassin de la Seine l'amont (gauche) à l'aval	de 221
figure 4.22 : Diagramme de dispersion des éléments Cr, Zn et Sb (teneurs en ppm)	222
	• -

figure 4.23 : Localisation des carottages réalisés autour de la station Seine Aval et âge des strates analysées 224

figure 4.24 : Distribution spatiale et variation temporelle des concentrations en Cr, Zn et Sb sur les sites d'Achères (résultats normalisés au scandium)	_ 225
figure 4.25 : Evolution du rapport Cr/Sc dans la carotte de Chatou	_ 225
figure 4.26 : Evolution du rapport Zn/Sc dans la carotte de Chatou	_ 227
figure 4.27 : Evolution du rapport Sb/Sc dans la carotte de Chatou	_ 227
figure 4.28 : Relation entre les rapports Zn/Sc et 7Be/Sc sur la Seine à Andrésy	_ 230
figure 4.29 : Relation entre les rapports Zn/Sc et 7Be/Sc sur la Seine à Poses. Comparaison avec le site d'Andrésy	_ 230
figure 4.30 : Variabilité des teneurs en argent enregistrées dans les MES du bassin versant de la Seine	_ 233
figure 4.31 : Variabilité des teneurs en argent enregistrées dans les autres échantillons	_ 233
figure 4.32 : Variabilité des teneurs en or enregistrées dans les MES du bassin versant de la Seine	_ 234
figure 4.33 : Variabilité des teneurs en or enregistrées dans les autres échantillons	234

### CHAPITRE 1.

tableau 1.1 : Temps de retour des pluies journalières sur le bassin versant amont de la Seine (d'après l'atlas AESN (1973))	39
tableau 1.2 : Séquence d'érodabilité mécanique des roches d'après leurs propriétés physiques (texture et structure)	47
tableau 1.3 : Composition chimique en éléments majeurs des principales roches d'après <sup>1</sup> Gao et al. (1998) ; <sup>2</sup> Maitre (1976) ; <sup>3</sup> Robert (1996) ; <sup>4</sup> Caillère et Hénin (1963)	Le 50
tableau 1.4 : Composition chimique en éléments traces des principales roches	51
tableau 1.5 : Proportion des flux d'eau (en % du volume total écoulé sur la période 1999-2002) en fonction du temps écoulé (en %) pour huit stations correspondant à des bassins versants de taille croissante	75
tableau 1.6 : Proportion des flux de MES (en % du volume total écoulé sur la période documentée) en fonction du temps écoulé (en %) pour quatre stations correspondant à des bassins versants de taille croissante d'après Meybeck et al. (1998)	ı 75
tableau 1.7 : Principales caractéristiques des années hydrologiques de la période 1998-2002, comparaison au valeurs moyenne de la période 1950-2002.	іх 77

### CHAPITRE 2.

tableau 2.1 : Les sites d'échantillonnage et leurs principales caractéristiques	_ 90
tableau 2.2 : Liste des autres échantillons analysés pour cette étude	_ 97
tableau 2.3 : Caractéristiques des réacteurs Osiris et Orphée et nombre d'irradiations réalisées	102
tableau 2.4 : Principales caractéristiques des détecteurs utilisés	106
tableau 2.5 : Caractéristiques des comptages effectués. Mise en évidence des pics photoélectriques sélection	nés 116
tableau 2.6 : Sélection des mesures "fiables". Exemple pris sur l'echantillon Courlon 08.	118
tableau 2.7 : Seuil de détection et valeurs minimales enregistrées	120
tableau 2.8 : Principaux tests statistiques utilisés pour les études environnementales d'après Wonnacott et Wonnacott (1991)	125

### CHAPITRE 3.

tableau 3.1 : Comparaison des teneurs en Cr, Zn et Sb des échantillons Andrésy 03 et 14 aux teneurs moyennes des 332 autres échantillons \_\_\_\_\_\_ 150

tableau 3.2 : Comparaison des variances expliquées, calibrée et validée des composantes principales 1 à 4fournies par les ACP 1 et ACP 2151

tableau 3.3 : Comparaison des variances expliquées, calibrée et validée, des CP 1 à 4 fournies par les ACP2 et les ACP3 \_\_\_\_\_\_ 153

### CHAPITRE 4.

tableau 4.1 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre les terres rares et avec le tantale \_\_\_\_\_\_ 179

tableau 4.2 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre l'europium et les terres rares La, Ce, Nd, Sm et Tb avant (a) et après (b) retrait des échantillons Episy 02, Mélarchez 44 et Viry 40\_\_\_\_\_\_\_180

tableau 4.3 : Valeur des coefficients de corrélation ( $r^2$ ) caractérisant les régressions linéaires entre le tantale et les terres rares avant (a) et après (b) retrait des échantillons Episy 02, Mélarchez 44, Viry 40 et Crosne 02 180

tableau 4.4 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre les terres rares légères et le thorium \_\_\_\_\_\_ 187

tableau 4.5: Radioactivité "naturelle" de l'échantillon Ormoy 9 pour les familles de l'uranium et du thorium et comparaison aux valeurs observées dans les MES des trappes du bassin de la Seine \_\_\_\_\_ 188

tableau 4.6 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre les éléments Sc, Fe, Co et Rb\_\_\_\_\_\_\_191

 tableau 4.7 : Rapport Cs/Sc enregistrés dans d'autres types d'échantillons
 195

tableau 4.8 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les relations entre les éléments Cr, Zn et Sb 222

tableau 4.9 : Teneurs absolues et normalisées au scandium en Cr, Zn et Sb enregistrées dans les échantillons : décanteur II, Andrésy, Denouval, Poses et Saron-sur-Aube \_\_\_\_\_ 223

## INTRODUCTION

#### Introduction

#### Demande institutionnelle et problématique générale.

Au cours des dernières décennies, les cours d'eau du bassin de la Seine comme la plupart des rivières européennes, ont vu leur qualité se dégrader. Cette dégradation de la ressource en eau est due au développement conjoint de l'urbanisation et des activités industrielles et agricoles sur l'ensemble du bassin. Elle est d'une telle ampleur qu'elle conduit à une multiplication des contraintes de travail sur les activités des gestionnaires et usagers de l'eau, contraintes aggravées par des pressions réglementaires de plus en plus fortes dans ce domaine depuis la loi sur l'eau de 1992. Ainsi, en témoigne la nécessité de traitements perfectionnés et de plus en plus nombreux dans les usines d'eau potable.

Cette dégradation est associée à l'apport de nombreux polluants, mais elle est aussi largement contrôlée par le comportement des Matières En Suspension (MES). Une fois introduits dans les cours d'eau, les polluants se répartissent entre les divers compartiments du système aquatique : phases dissoute, particulaire, organique. On considère cependant que, 99% des polluants sont stockés dans les sédiments. Ceux-ci peuvent donc jouer, vis-à-vis des contaminants, un rôle de puits, mais ils peuvent également constituer une source de pollution lorsqu'ils sont remis en suspension. Les polluants contenus dans les sédiments migrent donc au sein du bassin fluvial. Cette éventualité rend la gestion des sédiments pollués très délicate. En effet, le problème majeur, et à ce jour rarement résolu, qui se pose aux décideurs dans ce cas de figure, est : faut-il curer, stocker, dépolluer, confiner la pollution in situ, ou ne rien faire ?

Il revient alors aux scientifiques d'acquérir une meilleure connaissance de l'origine et du devenir des Matières En Suspension (MES) contaminées. Si le rôle de ces MES dans le transport de nutriments et de contaminants n'est plus à démontrer, en revanche, l'identification des sources et des puits de ces MES, et en particulier des micropolluants associés, reste problématique. C'est dans le contexte de cette problématique globale que s'inscrit notre travail.

#### Inscription du projet dans le contexte du PIREN Seine

Le bassin de la Seine a été choisi comme domaine de travail, pour les deux raisons suivantes : (i) ce bassin qui recouvre le cinquième du territoire est aussi le plus anthropisé, tant sur le plan agricole que sur les plans industriel et urbain, (ii) sur un plan pratique, il fait l'objet d'un programme de recherches pluridisciplinaires coordonnées. Mis en place en 1989 par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), le Programme Interdisciplinaire de Recherche en ENvironnement sur la Seine : le PIREN-Seine, dans lequel ce mémoire s'inscrit, s'efforce, maintenant depuis 10 ans, d'analyser, mesurer et modéliser le fonctionnement du "système Seine" sur l'ensemble de son bassin. La finalité d'un tel programme est d'améliorer la gestion d'un système fluvial anthropisé, l'ensemble des travaux devant contribuer à la réduction des apports polluants et apporter les premiers éléments d'un modèle de transfert des micropolluants.

Parmi les études déjà entreprises dans le cadre du thème 6 du PIREN Seine par le CEREVE<sup>1</sup>, l'école des Mines, l'UMR Sisyphe, le LSCE<sup>2</sup>, bon nombre d'entre elles portent sur le transport, l'érosion et les dépôts de particules. Elles mobilisent des marqueurs radioactifs environnementaux (<sup>137</sup>Cs, <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb) ou, plus généralement traitent des polluants organiques (pesticides) ou minéraux (Zn, Cd, Pb, ...). Toutefois, ces marqueurs sont insuffisants pour déterminer l'origine des particules transitant dans la rivière et faire la part en chaque point des différentes contributions : agricoles, urbaines, industrielles. En effet, un élément comme le cadmium, par exemple, peut aussi bien témoigner d'une pollution agricole (il est présent dans certains engrais phosphatés), que d'une pollution urbaine (il fait partie des produits de galvanisation utilisés pour les réseaux de collecte des eaux usées et pluviales) ou industrielle (on le retrouve dans les émissions d'usines d'incinération).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Centre d'Enseignement et de Recherches Eau, Ville et Environnement (ENPC, UPVM, ENGREF)

En bref, la plupart des études actuelles se consacrent à une palette limitée de marqueurs, pris le plus souvent isolément, et, en général, traités comme les polluants eux-mêmes. Toute source de pollution étant un émetteur multiéléments, l'analyse d'une large palette d'éléments en traces devrait permettre de déterminer des signatures multiélémentaires associées aux différentes composantes des transferts particulaires en rivières. La recherche des sources comme celle des puits des MES contaminées, sera donc sans doute mieux cernée par l'analyse d'une large palette d'éléments. Ces considérations dictent la problématique posée.

#### Problématique

Dans le contexte précédent, la problématique de ce travail peut être énoncée comme suit :

A partir d'une analyse multiélémentaire des Matières En Suspension prélevées sur différents sites du système fluvial, est-il possible d'identifier des combinaisons d'éléments chimiques qui seraient caractéristiques des sources à l'origine de ces éléments ?

Ces combinaisons, prenant alors le statut de "signatures", peuvent-elles authentifier la provenance, anthropique ou naturelle, des MES récoltées sur un site ou un ensemble de sites ?

#### **Options méthodologiques**

En réponse à la problématique posée, une méthodologie originale a été élaborée. Elle combine :

 un dispositif d'échantillonnage couvrant l'ensemble du bassin, prenant en compte la hiérarchie des échelles spatiales, et permettant un suivi bimensuel sur la période 1999-2002,

 l'identification, pour chaque échantillon, d'une large palette d'éléments traces permettant d'élaborer une "signature multiélémentaire", cette identification faisant ici appel à la méthode d'analyse par activation neutronique (AAN).

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (CEA-CNRS, Gif sur Yvette)

– Un traitement statistique de l'information recueillie permettant de préciser à quelle échelle les signatures multiélémentaires portées par les MES se différencient les unes des autres, et à quelle logique (naturelle ou anthropique) obéissent les différences observées.

#### Démarche adoptée et plan du mémoire

Le premier chapitre s'attache à présenter une vue aussi exhaustive que possible du contexte spatial et temporel de l'étude.

La première partie définit l'ensemble des facteurs (naturels et anthropiques) dans le contexte général du bassin de la Seine, et récapitule l'état des connaissances quant à l'influence possible de ces facteurs sur la nature et la distribution des MES.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des mécanismes globaux de transfert des MES au sein du corridor fluvial. Il se termine sur une analyse plus précise des années hydrologiques prises en compte dans cette étude, soit la séquence 1998-2002.

Le chapitre 2 est consacré aux options méthodologiques.

La première partie présente le dispositif d'échantillonnage des MES : localisation des sites de prélèvement et fréquence des prélèvements, choix des trappes récoltant les matières en suspension.

La deuxième partie présente la méthode d'activation neutronique permettant la détection des éléments, dans ses aspects théoriques comme dans ses aspects techniques.

**Enfin une troisième partie** est consacrée à la présentation théorique de la méthode d'Analyse en Composantes Principales mise en œuvre pour le traitement statistique des données.

Le chapitre 3 présente l'ensemble des résultats des traitements statistiques appliqués à la base de données numériques.

La première partie est consacrée au contrôle statistique préalable de la base de données.

La seconde partie présente le cheminement conduisant à la sélection des variables et des observations soumises à l'analyse finale.

La troisième partie est consacrée à l'interprétation détaillée de l'ultime analyse en composantes principales appliquée aux 26 variables retenues, elles-mêmes représentées par 327 observations.

Une quatrième partie résume les résultats précédents. A l'issue de ces traitements huit groupes d'éléments peuvent être identifiés et retenus comme signatures potentielles.

Le chapitre 4 est consacré à l'interprétation des résultats fournis par l'analyse en composantes principales. La correspondance entre les distributions des éléments ou groupes d'éléments identifiés par l'analyse en composantes principales et les distributions temporelles et / ou spatiales des échantillons est exploitée pour expliquer le caractère naturel ou anthropique des signatures identifiées. Sont donc successivement traitées :

- La variabilité des teneurs en calcium,
- La variabilité des teneurs en hafnium et sodium,
- La variabilité des teneurs en terres rares,
- La variabilité des teneurs en thorium,
- La variabilité des teneurs en scandium, fer, cobalt et rubidium,
- La variabilité des teneurs en césium,
- La variabilité des teneurs en chrome, zinc et antimoine,
- La variabilité des teneurs en argent et or.

Enfin, une conclusion générale est apporté à ce travail en dégageant les principales perspectives.

### CHAPITRE 1.

### **CARACTERISTIQUES DU BASSIN VERSANT SEQUANIEN :**

facteurs naturels et anthropiques intervenant sur les MES
# Chapitre 1. :

# Caractéristiques du bassin versant séquanien (facteurs naturels et anthropiques intervenant sur les MES)

L'identification, voire la quantification des contributions naturelles et anthropiques sur le matériel particulaire sont problématiques. Pourtant, les informations qui en découlent sont indispensables à une meilleure compréhension des processus de transfert et de dépôt des MES depuis le continent jusqu'aux océans. Dans l'état actuel des connaissances, les paramètres naturels et anthropiques qui interviennent sur les mécanismes de formation du matériel particulaire sont globalement bien compris. Cependant, étant donné leur diversité et la diversité des disciplines qu'ils concernent, leur couplage et leur importance relative sont encore mal cernés.

Afin d'aider à la compréhension de la méthodologie employée pour la réalisation de ce travail, tant au niveau de la stratégie d'échantillonnage que du choix de la méthode d'analyse et du traitement des résultats, il semble utile de rappeler quels sont les facteurs majeurs susceptibles de modifier qualitativement et quantitativement la charge particulaire des systèmes fluviaux.

Le premier objectif de ce chapitre est donc, : d'une part, de définir l'ensemble de ces facteurs (naturels et anthropiques) dans le contexte général du bassin de la Seine, et d'autre part, d'évaluer l'influence de chaque facteur sur la nature et la distribution des MES.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des mécanismes globaux de transfert des MES au sein du corridor fluvial.

# 1. INFLUENCE DES FACTEURS NATURELS ET ANTHROPIQUES SUR LES PROCESSUS DE FORMATION DE MES

## 1.1.Les éléments du milieu naturel

Dans les systèmes fluviaux "naturels", les sols représentent la principale source de particules<sup>1</sup>. L'exportation des particules des sols vers les systèmes fluviaux (autrement dit : l'érosion des sols) constitue donc le processus naturel majeur de formation des MES. L'importance de ce transfert, comme la nature du matériel exporté, dépend de nombreux paramètres dont les principaux sont habituellement regroupés en quatre catégories :

-paramètres climatiques,

-paramètres topographiques,

-paramètres lithologiques,

-nature du couvert végétal. Dans le cas du bassin de la Seine, ce dernier paramètre est fortement contrôlé par les activités anthropiques, son influence sera donc discutée en tant que facteur anthropique dans la deuxième partie de ce chapitre.

#### 1.1.1. Le climat

Le climat intervient à la fois sur la transformation des roches en sols (altération) et sur l'exportation des particules de sols (érosion). Aux échelles de temps qui nous intéressent (inférieures à une année) et sous nos latitudes, l'action du climat sur l'érosion des sols est prédominante ; c'est donc sur cet aspect que portera notre effort d'analyse. Cette influence, essentiellement dynamique, se conçoit aisément puisque les paramètres climatiques tels que précipitations et évapotranspiration (elle-même dépendante des températures) sont des facteurs importants de l'intensité de l'écoulement spécifique. Or, l'écoulement spécifique est le moteur de l'érosion des sols.

Les conditions climatiques sur le bassin versant découlent à la fois de sa situation géographique à l'extrême ouest de l'Europe, proche de l'océan Atlantique, et de sa position dans le Bassin parisien. Le climat du bassin versant de la Seine est essentiellement tempéré, un peu plus océanique que continental. Il se caractérise par la clémence des hivers, la douceur des étés, la rareté des situations excessives, et la faiblesse relative des vents.

Les études caractérisant l'influence des variables climatiques sur le déclenchement des phénomènes d'érosion sont rares sur le bassin de la Seine. On peut cependant s'appuyer sur

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les processus de formation des sols étant négligeables aux échelles de temps qui nous intéressent (inférieures à une année), nous considérons que le sol est un système à l'état stationnaire.

des données locales (fournies par les stations météorologiques de Paris Montsouris et Morvan) et des travaux effectués dans des régions voisines.

Boardman et Favis-Mortlock (1993) considèrent que, dans les régions à climat tempéré, l'érosion des sols est liée aux précipitations car les autres facteurs du milieu changent peu à l'échelle annuelle. Sans tomber dans ce radicalisme, on peut dire que les précipitations, par leur quantité, leur intensité, leur durée et leur fréquence, représentent le facteur climatique majeur de l'érosion des sols. C'est donc sur elles que va porter cet effort d'analyse.

#### 1.1.1.1. Les précipitations globales : distribution spatiale et temporelle

Sur le bassin versant, les précipitations varient de 550 mm.an<sup>-1</sup> en moyenne (1931-1960), sur la Beauce, à 1200 mm.an<sup>-1</sup> sur les sommets les plus élevés du Morvan, avec une médiane de 700 mm.an<sup>-1</sup> pour l'ensemble du bassin (1973-1978).

La moyenne pluviométrique annuelle enregistrée à la station Paris Montsouris sur la période 1900-2000 ((ECA&D, 2003) figure 1.1) est de 630 mm, avec une faible variabilité (+/- 111 mm). Même si les années exceptionnellement pluvieuses peuvent enregistrer des totaux de l'ordre de 800 mm (1930-1931, 1926-1927 et 1999-2000 par exemple), ces totaux pluviométriques annuels se répartissent en moyenne sur 170,4 j.an<sup>-1</sup>.

La saisonnalité des pluies est peu marquée (indice S = 5.8)<sup>2</sup>, avec un minimum pluviométrique mensuel en mars (44.4 mm) et un maximum en mai (60 mm). En revanche, en terme de pluviosité, les différences sont plus marquées, juillet étant le mois le moins arrosé (12.0 j) et décembre et janvier les plus arrosés (16.3 j). La distorsion observée entre pluviométrie et pluviosité s'explique par les variations de températures au cours de l'année. A titre d'exemple, à Paris, le mois de juillet (19,5 °C), devant août (19,2 °C), est le mois le plus chaud, alors que les températures les plus faibles sont enregistrées en janvier (3,9 °C) et en décembre (4,7 °C). Cette saisonnalité des conditions climatiques est enregistrée sur l'ensemble du bassin versant, avec des écarts un peu moins importants dans le Morvan (figure 1.2).

Ce sont donc essentiellement la pluviosité, les températures, mais aussi la couverture végétale (qui dépend de ces deux variables) qui vont rythmer les régimes hydriques des sols et l'hydrologie des cours d'eau. Ainsi :

-le mois d'avril marque le plus souvent le début de la période "sèche" (été hydrologique) avec le développement d'une couverture végétale plus dense qui limite le ruissellement et augmente l'évaporation. Dans les cours d'eau, cette période est caractérisée par un régime d'étiage (basses eaux);

 $<sup>^{2}</sup>$  S = p<sup>2</sup>/P où p est le maximum de précipitation mensuelle (mm) et P les précipitations annuelles moyenne (Fournier, 1960)

-le mois d'octobre marque en général le début de la période "humide" (hiver hydrologique) avec des mois pluvieux, une faible évapotranspiration et un couvert végétal peu développé. Cette période est caractérisée par un régime de hautes eaux et l'occurrence des crues.



Période	Température moyenne	Précipitations	Pluviosité
étudiée	(°C)	(mm.an <sup>-1</sup> )	(j.an <sup>-1</sup> )
1900-2000	11,5 +/- 5,8	630 +/- 111	170,4

figure 1.1 : Diagramme ombrothermique de la station Paris Montsouris (1900-2000)



figure 1.2 : Diagramme ombrothermique de la station Morvan (1951-1986)

#### 1.1.1.2. L'intensité des précipitations

L'intensité des pluies est le rapport de la hauteur d'eau à une durée exprimée en mm.h<sup>-1</sup> ou en mm.min<sup>-1</sup>. L'intensité moyenne au cours d'une pluie est le rapport du volume total des précipitations à la durée effective de celles-ci.

Une relation lie l'intensité de la pluie et la taille des gouttes qui la composent. Autrement dit, il existe une relation entre l'intensité de la pluie et l'énergie cinétique des gouttes frappant le sol. Diverses formules permettent de passer de la valeur de l'intensité des pluies à celle de l'énergie cinétique par millimètre de pluie. Parmi les formules proposées, la plus connue est l'indice d'agressivité des pluies (encore appelé indice d'érosivité) de Wischmeier (1959). Par définition, cet indice (R) est égal au produit de l'énergie cinétique de la pluie par l'intensité maximale de celle-ci en 30 minutes. Pihan (1979) a calculé les indices *R* mensuels pour certaines stations du territoire national. La carte qui résulte de ce travail met en évidence un faible pouvoir érosif des précipitations dans le Bassin parisien et les régions du nord de la France. L'indice d'érosivité dans ces régions est, en effet, généralement proche de 50. A titre de comparaison, les valeurs moyennes de l'indice d'érosivité aux Etats-Unis sont comprises entre 50 et 600 (Wischmeier et Smith, 1978) et d'autres valeurs, plus élevées encore, sont observées à Madagascar (1375) et en Afrique occidentale (590, 860, 1225...) (Roose, 1993). Pourtant, de nombreuses observations sur le terrain ont mis en évidence une importante érosion des sols dans ces secteurs (Bollinne et Laurant, 1983; Le Bissonais et al., 1993), soulignant ainsi la difficulté d'appliquer la formule de Wischmeier (1959) dans les régions à climat tempéré océanique. Dans ce sens, Boardman et Favis-Montlock (1993) jugent que l'intensité des pluies n'est pas un bon indicateur d'érosion pour les milieux tempérés (en tous cas nettement moins bon que la quantité) car l'intensité maximum d'une pluie demeure le plus souvent faible. En outre, les pluies de forte intensité constituent, sous les climats tempérés, un événement relativement exceptionnel. Les données de l'atlas de l'AESN<sup>3</sup> (tableau 1.1) montrent, par exemple, qu'une pluie journalière de 40 mm a un temps de retour de 5 ans. Dans les régions à climat méditerranéen ce temps de retour est de 2 à 3 mois.

Précipitations	Temps de retour			
(mm.jour-1)	(an)			
40-45	5			
30-35	2			
25-30	1			
20	0.3 à 0.5			

tableau 1.1 : Temps de retour des pluies journalières sur le bassin versant amont de la Seine (d'après l'atlas AESN (1973))

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Agence de l'Eau Seine Normandie

Quant aux pluies relativement fortes (supérieures à 50 mm.h<sup>-1</sup> pendant 30 minutes), elles ont, dans le bassin séquanien, un temps de retour de 10 ans. Ce type de pluie, de courte durée mais de forte intensité, peut affecter n'importe quelle région du bassin versant, un tel événement étant significativement plus fréquent durant la période estivale. D'après Monnier (1986), ces pluies représentent les événements les plus efficaces du déclenchement des phénomènes d'érosion. Dacharry (1988) décrit une averse exceptionnelle de ce type (fréquence pluri-centennale), sur le bassin versant du Petit-Morin (Nord de la Brie), qui est survenue le 1<sup>er</sup> septembre 1987 avec une intensité de 226 mm.h<sup>-1</sup> pendant 4 minutes à St-Germain-sous-Doue. Cet événement, qui a touché un espace de 500 km<sup>2</sup>, a été à l'origine de grosses crues, d'inondations et de coulées de boue.

# 1.1.1.3. La fréquence des précipitations

La fréquence des événements pluvieux est un paramètre particulièrement important car il joue sur le degré de saturation en eau des sols. Celui-ci a un effet prépondérant sur le ruissellement. Monnier et al (1986) considèrent qu'une quantité précipitée de 20-25 mm, pendant une période relativement courte (quelques jours), est suffisante pour saturer les cinq premiers centimètres d'un sol et déclencher des processus d'érosion hydrique. Sur le bassin de la Seine, cette situation est relativement fréquente puisque le temps de retour d'une pluie journalière de 20 mm est de 4 à 6 mois (*cf.* tableau 1.1). Ainsi, sur le bassin de la Seine, l'érosion des sols peut se produire pour des pluies de faible intensité (< 10 mm.h<sup>-1</sup>), en hiver, par suite de la saturation des sols en eau.

Le caractère des épisodes pluvieux et leur fréquence sont des facteurs importants du déclenchement de l'érosion hydrique des sols. Ces facteurs étant peu variables d'une région à l'autre du bassin de la Seine, il en résulte que l'influence des conditions climatiques s'exprime davantage dans le temps que dans l'espace.

Par ailleurs, nous avons vu que la capacité de rétention des sols jouait un rôle primordial sur leur érosion car elle conditionne la proportion relative entre l'eau infiltrée et celle ruisselée (Maucorps, 1987). Or, la capacité de rétention des sols est fortement conditionnée par les caractéristiques topographiques, les propriétés physico-chimiques des sols et l'importance du couvert végétal. Le climat intervient donc de manière indirecte sur la variabilité spatiale des taux d'exportation des particules de sols vers les systèmes fluviaux.

#### 1.1.2. La topographie

Les études exhaustives de Milliman et Syvitski (1992), de Pinet et Souriau (1988), de Ludwig et Probst (1998) et de Summerfield et Hulton (1994) précisent les conclusions, plus anciennes, de Ahnert (1970), Garrel et Mackenzie (1971) et Holland (1978) : les taux d'érosion mécanique globaux sont contrôlés en premier ordre par la topographie du bassin versant.

La topographie intervient essentiellement sur les mécanismes de formation des MES. Par rapport aux autres facteurs de formation des MES, la topographie a une influence essentiellement indirecte, à travers la pente et l'altitude. En effet, de nombreux paramètres contrôlant les phénomènes d'érosion des sols varient avec l'altitude (précipitations, températures, végétation, etc.). En outre, l'énergie potentielle étant la force motrice de l'écoulement de l'eau, la pente des bassins versants est naturellement un paramètre clé dans les phénomènes d'érosion. Plus la pente est importante, plus cette énergie potentielle est élevée, et plus l'eau acquiert de la force et donc une forte capacité à dénuder mécaniquement les terrains drainés. Ce phénomène se produit pour des terrains dont la pente est supérieure à 5 % (Robert, 1996). Au contraire, dans le cas d'une faible pente, l'eau a le temps de s'infiltrer, entièrement ou en partie, dans le sol, ce qui favorise les processus de sédimentation et d'altération chimique. Dans le premier cas, les processus d'érosion mécanique seront les plus importants, tandis que dans le second, les processus d'érosion chimique seront prédominants. Rappelons que, sur les versants, ces deux types de processus se produisent à des échelles de temps très différentes. Les premiers varient de quelques minutes à plusieurs heures, les seconds, sous nos latitudes et en climat tempéré, sont des phénomènes se déroulant sur plusieurs centaines d'années. Dans le cadre de cette étude, seule l'influence des paramètres topographiques sur les processus d'érosion mécanique est donc prise en considération, l'objectif étant d'estimer globalement l'ampleur des phénomènes de stockage et/ou de transfert de particules sur les versants.

Sur le bassin de la Seine, les paramètres topographiques sont relativement constants et principalement gouvernés par l'évolution morphotectonique du Bassin parisien. Cette dernière contrôle l'agencement des reliefs et des paysages actuels, ainsi que l'organisation du réseau hydrographique du bassin. Le Pliocène supérieur et surtout le Quaternaire ancien (il y a environ 3,4 millions d'années) ont été presque partout la période fondamentale pour la mise en place des formes structurales et du réseau hydrographique. En effet, les contrecoups des mouvements violents agitant le massif des Alpes ont entraîné une remontée générale du Bassin parisien d'environ 200 mètres, assurant ainsi une intense érosion facilitée par un climat

tropical chaud et humide. Ainsi, un réseau hydrographique puissant, axé sur la gouttière synclinale nord-ouest sud-est de la Seine s'est mis en place au Pliocène. Les modelés sont eux, en grande partie, hérités des phases froides du Quaternaire à systèmes morphogéniques périglaciaires. Ainsi, une longue et complexe sédimentation suivie d'une intense érosion aboutissent au dégagement de quatre grands plateaux : le plateau de Beauce, le plateau de Brie, le plateau de la Plaine de France (le Parisis) et le plateau de calcaire grossier du Vexin. Ces quatre grandes plates-formes structurales emboîtées forment l'assise des paysages régionaux. Dans le bassin versant de la Seine, la majorité de ces plateaux se situent entre 100 et 300 mètres d'altitude. L'altitude médiane est de 150 m pour l'ensemble du bassin, et 1 % seulement de la superficie du bassin dépasse 550 m. Seuls les plateaux de la partie sud-est du bassin, ainsi que ceux de la bordure du Morvan, dépassent ces valeurs et peuvent atteindre près de 600 m sur le plateau de Langres (source de la Seine et de ses affluents : l'Aube et la Marne), voire 990 m dans le Morvan (source de l'Yonne) ; c'est d'ailleurs dans ces régions que l'on rencontre les pentes les plus fortes (> à 10%) (Meybeck et al., 1998).

Dans ces conditions, et en ne considérant que ces paramètres topographiques, le bassin de la Seine dans sa globalité apparaît donc peu sensible aux phénomènes d'érosion mécanique. Ceci suggère que les processus de stockage de particules sur les versants sont plus importants que les processus de transfert. Néanmoins, de nombreuses observations sur le terrain ont pu révéler qu'une grande partie des sols, pourtant à faible pente mais développés sur un certain type de sols, sont sensibles à un type d'érosion bien particulier, dite érosion diffuse. Ces observations rejoignent celles de Bluth et Kump (1994) et d'Edmond *et al.* (1995) qui, en opposition aux tendances générales et à des échelles plus localisées, montrent que les conditions optimales d'écoulement (mais aussi de température) n'entraînent pas forcément les flux de matériel les plus forts. D'une manière générale, ces travaux soulignent l'influence d'un paramètre rarement pris en compte mais qui joue probablement un rôle central : les sols, dont les propriétés sont contrôlées par les paramètres lithologiques.

# 1.1.3. Les paramètres lithologiques

Après les travaux précurseurs de Garrels et Mackenzie (1971), l'influence de la lithologie sur les taux d'érosion, à la fois localement (bassins versants inférieurs à 150 km<sup>2</sup>) et globalement, a été clairement démontrée par les travaux de Meybeck (1986; 1987) et Probst (1990). L'analyse de petits bassins monolithologiques non pollués français (région tempérée)

a notamment montré que les rivières drainant des roches sédimentaires ont des taux d'érosion (estimés à partir de la charge dissoute totale ou TDS = *Total Dissolved Solid*) cinq fois plus élevés que ceux des rivières drainant des roches cristallines ou métamorphiques, et 2,5 fois plus élevés que les rivières drainant des roches volcaniques récentes (Meybeck, 1986).

Contrairement aux paramètres topographiques et climatiques, les paramètres lithologiques ont un rôle essentiellement statique sur les sols. Ils agissent, en effet, principalement par les propriétés physico-chimiques des roches mères.

Les propriétés physiques (texture et structure) des roches ont un rôle prépondérant dans le processus de l'érosion mécanique de celles-ci. Elles vont donc jouer sur la proportion de particules fournies aux systèmes fluviaux. Les propriétés chimiques des roches ont un rôle, quant à elles, sur la nature du matériel exporté. L'ensemble de ces propriétés (physiques et chimiques) découle du contexte géologique dans lequel les roches se sont formées, c'est pourquoi nous avons examiné dans un premier temps, dans ses grandes lignes, l'histoire géologique du bassin de la Seine.

#### 1.1.3.1. La géologie du bassin versant séquanien

Le bassin versant de la Seine, qui s'étend de la Basse Normandie à la Lorraine à l'est et jusqu'à la Bourgogne au sud, draine environ 78 600 km<sup>2</sup> (limite au Havre). En prenant comme limite aval la ville de Poses (à partir de laquelle commence l'estuaire), cette surface est réduite à 67 500 km<sup>2</sup>, presque entièrement situés dans le Bassin parisien (Biger, 1996).

Le Bassin parisien est l'archétype du bassin sédimentaire constitué d'un empilement de couches alternativement meubles et cohérentes se relevant vers la périphérie et offrant des formes structurales élémentaires de type *cuesta* ou boutonnière (figure 1.3).

Le Bassin parisien comprend l'ensemble des terrains post-paléozoïques qui s'appuient sur le Massif armoricain à l'ouest, le Massif central au sud, les Vosges à l'est, et le Massif ardennais au nord-est. Il est largement ouvert vers le nord, où le bassin belge en est la continuation naturelle, et vers la Manche, au-delà de laquelle on retrouve des assises semblables à celles du sud de l'Angleterre. Le centre du bassin de Paris se caractérise par des plateaux sub-horizontaux, des buttes allongées selon une direction nord-ouest/sud-est ou ouest-nord-ouest/est-sud-est, et des vallées souvent larges à versants raides et concaves. Ces paysages morphologiques ne peuvent se comprendre sans connaître les grands traits de la géologie du bassin, acquis pendant ou après les périodes de sédimentation.

 Le Bassin parisien se constitue dès le Permien, c'est à dire au Paléozoïque, il y a environ 295 millions d'années, mais il n'acquiert son véritable aspect qu'à partir du Trias, il y a 245 millions d'années à l'Ere secondaire.



figure 1.3 : Carte géologique simplifiée du Bassin de la Seine d'après la base de données BRGM (Albinet, 1999)

Du Lias au Crétacé moyen, la mer gagne vers l'est sur les domaines germaniques ou alpins.

 A partir du Crétacé supérieur, le Bassin parisien est en communication avec le nouvel océan Atlantique par le seuil du Poitou ou par la Manche et la Mer du Nord.

 Au Paléogène, soit au début de l'Ere tertiaire, il y a 65 millions d'années, la surrection du dôme de l'Artois ferme le bassin vers le nord.

Le retrait de la mer stampienne des Sables de Fontainebleau au cours de l'Oligocène, écarte définitivement la mer du Bassin parisien.

De cette longue histoire de la formation géologique du Bassin parisien, il subsiste des sédiments de lithologie contrastée, où dominent en alternance, calcaires ou grès, d'une part, marnes, argiles ou sables, d'autre part (figure 1.4). Les couches sont dans l'ensemble inclinées vers le centre du bassin, formant la cuvette parisienne avec des ondulations et des dislocations localement importantes.



figure 1.4 : Carte de la composition lithologique du bassin de la Seine d'après la base de données BRGM (Albinet, 1999)

Ces éléments concourent à dégager, sous l'action érosive du climat, des formes structurales particulières. Des formations superficielles élaborées sous des climats d'abord chauds (allant de l'hyper-humide à l'aride) puis plus frais (tempérés chauds au Pliocène et peut-être au Quaternaire ancien, tempérés ou froids au Quaternaire), témoignent de l'histoire continentale du Bassin parisien dès le début du Tertiaire à sa périphérie, et au Miocène inférieur (il y a environ 23,5 millions d'années) pour la partie centrale, après l'assèchement du lac de Beauce. Les formations superficielles héritées sont de deux types :

- autochtones : altérites, paléosols, formations résultant d'altérations comme les argiles à silex, les meulières...

allochtones : épandages fluviatiles du Massif Central notamment, dépôts éoliens du
Quaternaire (moins de 2 millions d'années) à l'origine des limons loessiques.

Cette structure géologique confère au bassin de la Seine un caractère essentiellement monolithique. Cette situation est exceptionnelle par rapport à celles des autres fleuves français dont les formations géologiques sont beaucoup plus hétérogènes et/ou contrastées (Meybeck et al., 1998). Sur le bassin de la Seine, 97 % des roches rencontrées sont sédimentaires, dont

80 % sont des carbonates sous forme de craie et de calcaire (Horowitz et al., 1999). Le socle correspond, quant à lui, à 3 % seulement de la superficie : il est représenté, au sud-est, par les granites et les gneiss du Morvan, où l'Yonne prend sa source, et par les schistes des Ardennes, au nord-est.

## 1.1.3.2. Les propriétés physiques des roches

Les propriétés physiques des roches (texture et structure) dépendent des multiples associations des minéraux qui les composent. La disposition des éléments chimiques et minéraux peut produire des surfaces de discontinuité et des espaces vides (pores), induisant ainsi une sensibilité plus ou moins importante à l'érosion. La désagrégation mécanique est liée aux fissures et discontinuités présentes à plusieurs niveaux dans une roche : du microscopique au métrique, et au-delà. Ainsi il peut y avoir :

- clivage au niveau du minéral (échelle millimétrique et en deçà),
- discontinuité entre les grains (échelle millimétrique),
- discontinuité entre les feuillets d'un schiste (échelle millimétrique et au-delà),
- joints entre les strates (échelle décimétrique ou, le plus souvent, métrique),

 diaclases et fissures dans les blocs de roches (échelle métrique pour les diaclases, et centimétrique et au-delà pour les fissures),

Les caractéristiques physiques des roches rencontrées sur le bassin de la Seine permettent de distinguer des roches compactes (granites, calcaires, argiles, gneiss) ou meubles (sables), des roches perméables (calcaires et sables) ou imperméables (argiles), solubles (roches carbonatées) ou insolubles.

### 1.1.3.2.1. Les roches compactes peu sensibles à l'érosion mécanique

Dans une roche plutonique telle que le granite, les minéraux sont entièrement cristallisés, les cristaux sont donc jointifs sans espaces vides. Ce sont des roches compactes et rigides, seule une porosité en grand (porosité de fractures telles que diaclases) est possible sous l'effet de variations de température superficielle (dilatation différentielle) et/ou d'efforts mécaniques (tectonique). Ce sont des roches difficilement altérables.

Les roches sédimentaires consolidées (par exemple le grès ou un calcaire massif) sont formées de grains soudés entre eux par un ciment et donnent ainsi un ensemble compact et rigide (comme une roche plutonique) qui sera difficilement altérable. En revanche, la présence de ce type de roche qui favorise l'écoulement de l'eau peut conduire à une érosion accélérée des roches plus meubles. C'est le cas dans des faciès présentant une alternance de lithologie (par exemple calcaire, argiles ou calcaire, marne). Les roches métamorphiques très transformées (gneiss) ont un comportement rigide, avec une porosité de fracture que l'on peut comparer à celui des roches plutoniques.

#### 1.1.3.2.2. Les roches meubles sensibles à l'érosion mécanique

Les roches sédimentaires meubles (par exemple les alluvions et les éboulis) sont formées de grains indépendants, et présentent donc une grande érodabilité ainsi qu'une instabilité sur les pentes. Toutefois, si leur porosité est toujours grande (pores entre les grains) leur perméabilité peut être variable. Certaines argiles, constituées de grains fins et gorgées d'eau, peuvent devenir imperméables et former alors un fluide visqueux qui peut s'écouler. Dans certains cas, la viscosité peut diminuer à la suite d'une vibration (séisme, marche d'un animal ou d'un homme) : c'est le phénomène de thyxiotropie observé dans les vases et sables fins ("sables mouvants"). Leur déformation est toujours souple, aucune fracture n'est possible. Il peut également se produire une déformation sous l'effet de la pesanteur, sur une pente (glissement de terrain).

Les roches métamorphiques peu transformées peuvent présenter un réseau cristallin leur conférant une plus grande fragilité. C'est le cas des schistes (ardoises).

L'ensemble de ces constatations permet de construire une séquence d'érodabilité mécanique des roches et donc de mettre en regard l'érosion mécanique et le type de lithologie. Cette séquence, de la roche la plus altérable à la moins altérable, est décrite dans le tableau 1.2. Dans notre classification, les schistes et les gneiss n'apparaissent pas car ils sont représentés ponctuellement et ne couvrent que des superficies très réduites.

		Roches	<b>Complexes lithologiques</b>
+ "		R. sédimentaires meubles (sables)	C. sableux
rosic		R. sédimentaires poreuses et friables (craie, marne)	C. crayeux / C. marneux / C. carbonaté
Sensibilité à l'é	R. métamorphiques peu transformées (schistes)		
	R. sédimentaires imperméables (argiles)	C. argileux	
	R. sédimentaires consolidées (calcaires ou grès)	C. calcaire	
	R. métamorphiques très transformées (gneiss)		
-		R. plutoniques (granite)	C. cristallin

# tableau 1.2 : Séquence d'érodabilité mécanique des roches d'après leurs propriétés physiques (texture et structure)

Cette séquence nous permet de définir grossièrement la sensibilité des terrains (complexes lithologiques) à l'érosion (tableau 1.2 et figure 1.5). Les zones les plus sensibles sont situées en basse et haute Normandie, en Picardie et en Champagne. La zone la moins sensible à l'érosion concerne la région du Morvan. Enfin, le centre du bassin de la Seine, où les roches calcaires consolidées sont dominantes, présente une sensibilité à l'érosion intermédiaire.



figure 1.5 : Localisation des terrains sensibles à l'érosion sur le bassin de la Seine en fonction des grands complexes lithologiques qui le composent

#### 1.1.3.2.3. Les formations superficielles loessiques

Il est important de noter que cette première estimation de la répartition des zones sensibles à l'érosion ne tient pas compte des formations géologiques superficielles loessiques. Sur ces dépôts loessiques, qui se caractérisent par une granulométrie fine (fraction 2-50 µm dominante), se sont développés des sols lessivés à hydromorphie temporaire très sensibles à l'érosion diffuse. Ce phénomène a bien été analysé par Boiffin (1984) et Le Bissonnais (1988) et il a pu être illustré par des études micro-morphologiques réalisées sur des coupes minces de sols (Le Souder *et al.*, 1991). Les averses provoquent l'éclatement des agrégats et la formation, dans un premier temps, d'une croûte structurale dite de battance ; la diminution d'infiltration qui en résulte conduit à un ruissellement superficiel qui entraîne ensuite les particules les plus fines qui sont à l'origine d'une croûte de sédimentation. La porosité du sol est alors colmatée sur quelques millimètres en surface ; l'eau ne pouvant s'infiltrer ruisselle. Ce ruissellement conduit à un entraînement d'un grand nombre de particules de sol vers les systèmes fluviaux.

Ces phénomènes d'érosion diffuse qui se produisent même pour de faibles valeurs de pente et de faibles précipitations sont fréquents dans le bassin de la Seine. L'importance de ces phénomènes est néanmoins variable car la composition et l'épaisseur de la couverture superficielle loessique est irrégulière sur le bassin versant. Dans tous les cas, ceci montre bien que, localement, les phénomènes d'érosion sont davantage contrôlés par les propriétés physiques des sols que par celles des roches mères.

#### 1.1.3.3. Les propriétés chimiques des roches

Sur le bassin versant de la Seine, on ne dispose que de résultats fragmentaires sur le fond géochimique défini à partir de l'analyse de la composition chimique des roches mères. Nous avons donc utilisé les données locales et des teneurs moyennes mondiales des principales roches affleurantes sur notre bassin (tableau 1.3 et tableau 1.4).

#### 1.1.3.3.1. Les éléments majeurs

Si on considère tout d'abord la composition chimique moyenne en oxydes de la lithosphère, on constate la présence majoritaire de  $SiO_2$  (61,89 %) et  $Al_2O_3$  (13,58 %). On doit noter ensuite l'importance pondérale du fer et des éléments dit "calco-magnésiens" (calcium et magnésium).

Si on considère, non pas la composition en oxydes, mais les teneurs massiques des éléments, l'oxygène passe avant tous les autres éléments. Enfin, si on raisonne en volume, on s'aperçoit alors que toute la matière minérale est composée de structures anioniques d'atomes d'oxygène dans lesquels se disposent les cations.

Evidemment, il existe de fortes variations de la composition chimique en fonction de la nature de la roche.

Pour les roches endogènes (ou ignées), on distingue classiquement les roches acides (riche en silice : plus de 70 %) puis alcalines, basiques et ultra-basiques, pour lesquelles la quantité de silice décroît alors que les éléments alcalino-terreux (Ca, Mg, K...) et le fer augmentent. Dans le bassin versant de la Seine, les roches endogènes alcalines, basiques et ultra-basiques sont très peu, voire pas du tout, représentées.

Pour les roches métamorphiques et sédimentaires, on peut distinguer les schistes et les argiles, très riches en silicates d'aluminium, et les grès, très riches en silice (quartz). Enfin, pour les roches sédimentaires carbonatées, on remarquera les fortes proportion de Ca, Mg et C (figure 1.6).

$\alpha_1$ $\cdot$ 1		a ,, , , ,		1 .	1 .		,	•
( hanifre l	• (	aracteristia	illec i	du	haccin	vergant	cen	llanien
Chapter 1	. \		ues	uu	oassiii	versam	SUY	uamen

Eléments	Lithosphère	Roches ignées <sup>2</sup>	Roches métamorphiques <sup>3</sup>	Roches Sédimentaires		5
		(Granite)	(Schistes)	Grès <sup>3</sup>	Carbonates <sup>3</sup>	Argiles <sup>3</sup>
SiO <sub>2</sub>	61.89	72.0	58.11	78.31	5.19	49.41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.58	14.5	15.40	4.76	0.81	27.30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.84		4.02	1.08	0.54	3.48
FeO	2.98	2.76	2.45	0.3	0.34	1.01
TiO <sub>2</sub>	0.77	0.31	0.65	0.25	0.06	0.62
CaO	4.71	1.86	3.10	5.50	42.57	0.71
MgO	3.42	0.72	2.44	1.16	7.89	1.94
MnO	0.12		Trace	Trace	0.05	
K <sub>2</sub> O	2.22	4.11	3.24	1.32	0.33	2.45
Na <sub>2</sub> O	2.96	3.72	1.3	0.45	0.05	0.19
CO <sub>2</sub>	0.95		2.63	5.04	41.54	
$P_2O_5$	0.18		0.17	0.08	0.04	
SO <sub>3</sub>	0.03		0.65	0.07	0.05	
S	-		-	-	0.09	
H <sub>2</sub> O	1.94		4.99	1.63	0.77	13.76
Total	99.59	99,98	99.15	99.95	99.98	100.86

tableau 1.3 : Composition chimique en éléments majeurs des principales roches d'après <sup>1</sup> Gao et al. (1998) ; <sup>2</sup> Le Maitre (1976) ; <sup>3</sup> Robert (1996) ; <sup>4</sup> Caillère et Hénin (1963).



figure 1.6 : Composition chimique en éléments majeurs des principales roches d'après tableau 1.3.

#### 1.1.3.3.2. Les éléments traces

Les teneurs en éléments traces les plus couramment mesurés dans les principales roches affleurantes sur le bassin versant sont présentées dans le tableau 1.4. On peut constater que, d'une manière générale, parmi les roches sédimentaires, les roches argileuses contiennent des quantités relativement élevées d'éléments traces, du fait de la forte capacité d'adsorption des allumino-silicates qui les composent. A l'opposé, les grès contiennent généralement de faibles quantités de la plupart des éléments, car ils sont essentiellement constitués de grains de quartz qui ont une très faible capacité d'adsorption (Alloway, 1995). Pour les roches endogènes, qui peuvent être issues du Morvan ou des Ardennes, la richesse augmente en général lorsqu'on passe des roches acides aux roches basiques et ultrabasiques. Ceci est notamment lié à l'augmentation de la proportion de minéraux ferromagnésiens dans lesquels sont concentrés un grand nombre d'éléments. Néanmoins, la répartition des éléments traces dans les roches peut devenir beaucoup plus complexe dès que l'on fait intervenir le métamorphisme (cas des schistes ardennais et des roches en bordure du Morvan). L'un des facteurs d'hétérogénéité au niveau de la composition des roches est lié au fait que certains éléments précipitent lors des derniers stades de cristallisation ou de métamorphisme et se retrouvent alors dans les fissures (Robert, 1996). Dans ce type de roches, des "anomalies", nommées ainsi en raison de fortes teneurs en éléments traces mesurées, peuvent être rencontrées.

Eléments		Roches ignées	Roches sédimentaires			
	Lithosphère Granite		Sols	Grès <sup>4</sup>	Carbonates <sup>4</sup>	Argiles <sup>4</sup>
	1	$(Morvan)^2$	$(Morvan)^3$			
Cd	0.075-0.100	-	0.25-0.81	0.05	0.035	0.22-0.3
Со	25-29	10-40	17.6-43.8	0.3-10	0.1-3	11-20
Cr	92-185	7-100	76.8-132.0	20-40	5-16	60-100
Cu	24-75	-	12.9-33.4	5-30	2-10	40
Hg	0.009-0.040	-	-	0.04-0.1	0.04-0.05	0.18-0.4
Ni	46-105	2-45	43.4-155.0	5-20	7-20	50-70
Pb	12.6-15.0	-	37.5-107.0	5-10	3-10	18-25
V	98-230	_	-	10-60	10-45	100-130
Zn	65-80	25-320	106-464	15-30	10-25	80-120

tableau 1.4 : Composition chimique en éléments traces des principales roches d'après <sup>1</sup> Gao et al. (1998) ; Rudnik et Fountain (1995) ; Taylor et Maclennan (1995) ; Wedepohl (1995) ; <sup>2</sup> Ménager (1983) ; <sup>3</sup> Baize (1997) ; <sup>4</sup> Kabata-Pendias et Pendias (2000) et Robert (1996)

De nombreux travaux concernant ces "anomalies" ont été effectués dans un but de prospection géochimique et minière. En France, cette prospection a été réalisée par le BRGM

(Bureau de Recherche Géologique et Minière) sur les massifs cristallins et métamorphiques (Massif Central, Morvan, Massif Armoricain, Vosges, Maures, Esterel, Pyrénées, Alpes cristallines et Corse). Dans ce cadre, un très grand nombre d'analyses (300 000 échantillons) ont été faites pour une vingtaine d'éléments chimiques. Les résultats de cette prospection sur les 3 % cristallins du bassin versant séquanien et les secteurs environnants révèlent notamment des teneurs en Zn supérieures à 250 ppm, et des valeurs en Cr et Ni également très élevées (supérieures à 100 ppm). Ces anomalies concernent des secteurs restreints en amont de l'Yonne et de la Seine, dans lesquels les calcaires Sinémuriens (Jurassique inférieur) sont dominants. Néanmoins, notons que ces analyses ne portent pas sur les roches mères mais sur des sédiments de ruisseaux ou de fonds de vallées. Les "anomalies" ainsi relevées ne rendent pas uniquement compte de l'influence de la roche mère mais aussi de l'importance des processus d'altération de celle-ci, voire de l'importance de l'exportation de ces produits d'altération. L'étude des sols dans ces secteurs a montré que les fortes teneurs en Zn mais aussi Pb et Cd reflétaient essentiellement l'existence, dans le calcaire Sinémurien, d'anomalies minérales liées à des apports des roches cristallines sous-jacentes. En revanche, les fortes teneurs en Ni et Cr (et également Fe, Mn, Cu, Co), découlent davantage des processus d'altération et d'exportation du matériau parental (Baize et Chrétien, 1994). Ceci montre bien que la prise en compte de la seule influence de la roche mère ne suffit pas à expliquer la composition chimique des MES. Outre l'influence du matériau parental, la composition chimique des sols doit être examinée pour comprendre certaines anomalies locales.

Le bassin versant de la Seine présente des formations géologiques relativement simples. Les faciès carbonatés, crayeux et marneux y sont les plus représentés (61,4 % de la superficie du bassin). Ce type de lithologie, du fait de sa grande sensibilité à l'érosion, est relativement favorable à un apport significatif de matériel particulaire aux systèmes fluviaux. En outre, du fait de la prédominance des roches sédimentaires sur le bassin (97 % de la superficie), la nature du matériel particulaire exporté est relativement homogène. Néanmoins, des processus de transformation du matériel parental en sol introduisent localement des phénomènes d'érosion intense ainsi que des anomalies de la composition chimique du matériel particulaire.

En résumé, le bassin versant de la Seine, dans son ensemble, présente des caractéristiques climatiques, topographiques et lithologiques relativement simples. Son climat tempéré océanique, marqué par une circulation atmosphérique d'ouest dominante, ses reliefs modérés et peu contrastés, la nature et la distribution de ses formations géologiques sédimentaires, lui donnent un caractère relativement homogène, notamment par rapport à nombre de ses voisins français ou européens. Seule la région du Morvan se distingue au regard des trois paramètres envisagés. Dans ce secteur le climat est marqué par des précipitations légèrement plus abondantes et des températures moyennes annuelles plus basses que dans le reste du bassin versant. Le relief y est également plus accentué et les roches cristallines y sont dominantes.

Par conséquent, et d'une manière globale, les caractéristiques physico-chimiques du matériel particulaire des cours d'eau, susceptibles d'être attribués à l'influence des facteurs naturels, devraient présenter une faible variation spatiale sur le bassin versant, cette variabilité étant essentiellement contrôlée par les paramètres lithologiques.

La dynamique des processus de formation des MES est, en revanche, plus variable. Elle est largement contrôlée par les paramètres climatiques et s'exprime essentiellement dans le temps en relation avec la saisonnalité du climat.

# 1.2.Les activités anthropiques

L'occupation des sols (figure 1.8) résulte de la combinaison de facteurs naturels et historiques. Les conditions climatiques tempérées du bassin de la Seine, son relief, constitué par de grandes étendues planes, l'existence, dans certains secteurs, d'affleurements géologiques meubles (argiles) ou encore la présence d'une couverture limoneuse fertile (lœss), ont représenté très tôt des conditions favorables à l'installation de l'agriculture. Parallèlement au développement de l'agriculture, l'implantation et le développement du réseau urbain se sont majoritairement faits dans des sites carrefours, le long ou à l'intersection des axes fluviaux et terrestres. Ces sites permettaient la satisfaction des besoins en eau de la population, et les échanges sociaux, religieux, culturels et bien sûr économiques.

Après une longue et progressive évolution, les activités économiques des sociétés humaines ont connu, depuis une cinquantaine d'années, des mutations fondamentales qui font supporter aujourd'hui de lourdes pressions aux cours d'eau du bassin versant (Guerrini et al., 1998). Cette dégradation de la ressource en eau est due au développement conjoint des activités agricoles, de l'urbanisation et de l'industrialisation, sur l'ensemble du bassin.

#### 1.2.1. Les activités agricoles

L'évolution de la Superficie Agricole Utilisée (SAU), qui correspond au territoire pleinement utilisé par l'agriculture, peut être appréciée en comparant les données de 1970 et 1988 des Recensements Généraux de l'Agriculture (RGA) pour tous les départements sauf Paris. L'évolution de la part des exploitants agricoles dans la population active peut être calculée en utilisant les deux derniers recensements (1982 et 1990). L'analyse de l'ensemble de ces données a montré qu'il existait une forte différence entre l'évolution du nombre d'exploitations et la SAU entre 1970 et 1988. Ainsi, si le nombre d'exploitations a considérablement diminué en 20 ans (de 30 à 40 % dans la plupart des départements), la SAU a relativement peu évoluée. Dans la majorité des départements du bassin de la Seine, la réduction de SAU est équivalente à 5 % (Guerrini et al., 1998). On peut donc en déduire que l'espace agricole du bassin n'a pas subi une régression importante et que son évolution s'est traduite, dans la plupart des cas, par une augmentation sensible de la superficie moyenne des exploitations qui passe de 42 à 55 ha (Guerrini et al., 1998). Cette tendance s'inscrit parfaitement dans le développement de l'agriculture productiviste. La figure 1.7, qui présente l'évolution de la SAU dans les départements classés d'amont en aval, montre très nettement que la réduction de l'espace agricole du bassin est fortement liée à l'urbanisation.



figure 1.7 : Evolution relative, en %, de la Surface Agricole Utile, dans les départements du bassin de la Seine (1970-1988).

Les départements les plus atteints par cette réduction sont, en premier lieu, ceux de la région Ile-de-France où l'on peut considérer que l'activité agricole a pratiquement disparu. Néanmoins, comme le montre la carte d'occupation des sols (figure 1.8), les activités agricoles sont largement prédominantes sur le bassin de la Seine.

En amont de la région parisienne, l'utilisation du sol est dominée par la grande culture. Sur les plateaux limoneux de la Champagne sèche, les "open-fields", organisés en très grandes parcelles, sont principalement destinés à la production céréalière. Ce type de production représente plus de 50 % de la SAU de nombreux départements (figure 1.9). Les cultures industrielles, et particulièrement celle de la betterave sucrière, sont plus localisées dans le nord et le nord-est et sont liées à l'installation des industries agroalimentaires (figure 1.9). Les secteurs d'élevage, de polyculture et de foresterie, qui représentent des parcelles de tailles plus réduites, ne sont importants que sur le pourtour du bassin (Morvan, Thiérache, Normandie) (figure 1.9). Ce dernier type de pratique agricole s'est principalement développé sur les terrains argileux et dans les fonds de vallées. Enfin, les vignobles, structurés en petites parcelles, n'occupent une place significative que dans quelques régions. Ils sont principalement localisés en Champagne sur les versants de la Côte d'Ile de France, et sur les versants bien exposés des vallées de la Marne et, dans une moindre mesure, de l'Aube et de la Seine (figure 1.9 et figure 1.8).

L'utilisation agricole de l'espace rural du bassin de la Seine influe, directement ou non, sur la qualité chimique du matériel particulaire exporté vers les cours d'eau par l'intermédiaire des produits de traitement des cultures (engrais et pesticides), mais aussi sur la charge solide des cours d'eau par l'intermédiaire des pratiques culturales (Guerrini et al., 1998).

Les pressions les plus importantes exercées par les activités agricoles sur les milieux fluviaux sont observées dans les régions de culture intensive (Champagne, Brie, Beauce essentiellement).

L'une des modifications importantes apportée par l'agriculture intensive est l'installation de réseaux de drainage agricole enterrés, dans le but d'accélérer le ressuyage des sols à hydromorphie temporaire (terrains marno-calcaires, argileux et marneux mais aussi limono-argileux). Cette pratique agricole modifie significativement les écoulements dans les parcelles en changeant la valeur du rapport eau ruisselée / eau infiltrée. Les réseaux de drainage communiquant directement avec les cours d'eau, participent alors chroniquement, et parfois intensément, aux transferts de particules (et des polluants qui y sont associés) depuis le sol des bassins versants vers le système fluvial (Penven et Muxart, 1995; Penven et Muxart, 1993; Sogon *et al.*, 1999). L'utilisation d'engins lourds, l'ameublissement des sols par le labour, les semis de printemps qui laissent le sol nu durant l'hiver, l'utilisation d'engrais



figure 1.8 : Carte de l'occupation des sols dans le bassin versant de la Seine (1993) Occupation des sols Corine Land Cover 1993 (I.F.E.N., 1993), Réseau hydrographique : PIREN (Théry et Brunstein, 2003), Découpage par départements I.G.N via convention A.E.S.N.



figure 1.9 : Répartition en % des principales cultures dans les départements du bassin de la Seine (données RGA 1988).

potassiques et ammoniacaux constituent, aussi, des facteurs amplifiant les processus d'érosion.

Une autre conséquence du développement de l'agriculture intensive est l'utilisation excessive d'engrais et de produits phytosanitaires, qui ont engendré une contamination des systèmes fluviaux devenue récemment préoccupante (Garmouma et al., 1997; Teil et al., 1996; Vervier et al., 1999). Aussi, un certain nombre de réglementations nationales et européennes ont été mises en place depuis le début des années 90. A titre d'exemple, la directive Nitrates du 12 décembre 1991, prévoit l'élaboration d'un *Code des Bonnes Pratiques Agricoles* (CBPA) et la délimitation de zones vulnérables, avec un programme d'action visant à "*assurer pour toutes les eaux, un niveau général de protection contre la pollution*" (art.4). Sur le bassin de la Seine, ces zones vulnérables ( $NO_3^- > 40 \text{ mg.}\Gamma^-1$ ) correspondent à près de 4 millions d'hectares et concernent plus de 66 000 exploitations. Selon les départements, la Superficie Agricole Utilisée (SAU) classée en zone vulnérable est très variable. Pour la Seine et Marne, l'Aisne et la Meuse, elle représente 100 % de la SAU. Pour les autres départements, le pourcentage varie d'environ 5 % (Oise et autres département de la région Ile-de-France) à plus de 50 %, voire 98 % (cas de la Marne) (Guerrini et al., 1998).

En marge des activités agricoles et contrairement à l'agriculture intensive, le développement des espaces forestiers pour l'exploitation marchande (production de bois) ou non (loisir), a un effet globalement positif sur la qualité des milieux aquatiques. Il interfère en divers points du cycle de l'eau, notamment :

- sur le ruissellement (flux d'eau entrant),
- sur les écoulements fluviaux (flux d'eau circulant),
- et sur les flux de sédiments.

En ce qui concerne le ruissellement superficiel, l'interception foliaire de l'eau atmosphérique ainsi que la mobilisation de l'eau du sol ont tendance à réduire les quantités d'eau disponibles pour le ruissellement. En ce qui concerne les écoulement fluviaux, le rôle de la forêt comme modérateur des écoulements et réducteur des pointes de crues (de faible et moyenne ampleur) a été très largement affirmé, et continue de l'être. Enfin, en ce qui concerne, les flux de sédiments, le couvert forestier est unanimement reconnu comme fournissant une bonne protection du sol. Il ne faut cependant pas exagérer ou idéaliser le rôle de protection contre l'érosion, car les études montrent qu'un couvert herbacé dense, en l'absence de surpâturage, peut avoir un effet équivalent (Lavabre et Andreassian, 2000).

Dans l'ensemble du bassin, les surfaces herbagères sont en régression. En revanche, les surfaces boisées se sont accrues depuis un peu plus d'un siècle dans toutes les régions du

bassin versant sauf celle de la Champagne viticole et sèche. Ces surfaces, représentant aujourd'hui environ 10 % de la superficie du bassin versant (I.F.E.N., 1993), ne s'étaient jusqu'alors maintenues, après les grands défrichements du Moyen Age, que sur les terres les moins productives (sols développés sur les sables ou les grès, ou sur les plateaux calcaires perméables, insuffisamment recouverts par des limons) ou encore les plus difficiles à travailler (sols hydromorphes, versants raides et/ou mal exposés) (Guerrini et al., 1998). Ces surfaces boisées représentent les zones les moins affectées par les activités anthropiques ; ce sont d'ailleurs des zones fréquemment utilisées pour déterminer le bruit de fond géochimique d'un bassin versant.

#### 1.2.2. L'urbanisation

Les 78 600 km<sup>2</sup> du bassin, estuaire compris, englobent huit régions, 25 départements, 8 692 communes, et regroupent 30 % de la population nationale (Biger, 1996). La distribution de ceux-ci sur le bassin est très déséquilibrée comme le montre la carte de densité de population (figure 1.10). Paris et sa banlieue (environ 2 500 km<sup>2</sup>) abritaient en 1998 74 % de la population du bassin. Les gradients de densité moyenne de population sur les cours d'eau d'ordre 3 vont ainsi de moins de 10 à plus de 5 000 habitants par km<sup>2</sup> (Horowitz et al., 1999).

En dehors de Paris, le bassin regroupe 9 grandes villes de populations comprises entre 50 000 et 200 000 habitants (Horowitz et al., 1999). Quelques villes moyennes (Reims, Beauvais...) présentent une pression anthropique, ramenée au débit du cours d'eau récepteur, identique et parfois même supérieure à celle exercée par l'agglomération parisienne sur la Seine (Guerrini et al., 1998). La Seine et ses tributaires sont donc des cours d'eau qui subissent l'une des pressions anthropiques les plus élevées d'Europe. Environ 10 % de la surface de l'Europe seulement se situe dans le bassin versant d'un fleuve qui supporte une densité de population supérieure à celle du bassin de la Seine (Guerrini et al., 1998). Les bassins versants de la Tamise (Royaume-Uni) et de l'Escaut (Belgique) sont de loin les plus peuplés (respectivement 600 hab.km<sup>-2</sup> et près de 580 hab.km<sup>-2</sup>). Dans les deux cas, une très grosse agglomération sur l'estuaire (Londres et Anvers) a déplacé le centre de gravité démographique vers l'aval du bassin. Viennent ensuite la Meuse avec 400 hab.km<sup>-2</sup> sur 36 000 km<sup>2</sup> et le Rhin (300 hab.km<sup>-2</sup> pour 185 000 km<sup>2</sup>). La Seine se trouve à égalité avec le Pô, en densité de population comme en superficie. Les autres grands fleuves français ont des densités de population bien inférieures (145 hab.km<sup>-2</sup> pour la Garonne, 122 hab.km<sup>-2</sup> pour le Rhône, et 70 hab.km<sup>-2</sup> seulement pour la Loire (Guerrini et al., 1998)). Par rapport au Pô ou au Rhin, qui sont alimentés par les Alpes, la Seine a un débit spécifique relativement faible alors que sa densité de population est importante ; son bassin est donc particulièrement



#### figure 1.10 : Densité de la population en 1999 sur le bassin versant de la Seine (hab.km<sup>-2</sup>). Densité de population : LMDH (Motte et Brunstein, 2003), Réseau hydrographique : PIREN (Théry et Brunstein, 2003), Découpage par communes I.G.N via convention A.E.S.N.

vulnérable à cette forte pression anthropique. De gros efforts ont été cependant réalisés en matière d'assainissement sur ces 30 dernières années. En région parisienne, la station d'épuration Seine Aval, mieux connue sous le nom d'Achères (commune où elle se situe), traite environ 2,1 millions de m<sup>3</sup> d'effluents par jour. L'ampleur de ses rejets la classe  $2^{\text{ème}}$  usine mondiale après celle de Chicago (Biger, 1996). Afin de minimiser les risques et, surtout les nuisances, encourus par la population, l'émissaire de la station d'épuration a été considérablement éloigné du centre de Paris (75 km en aval de celui-ci). Néanmoins, l'impact de ces rejets sur le milieu fluvial ne peut être négligé. Ils contribuent notamment à augmenter les teneurs en azote, les DBO<sup>4</sup> et DCO<sup>5</sup> ainsi que la turbidité du fleuve. En outre, avec l'accroissement de la population et des surfaces construites, d'autres problèmes se sont posés, comme les risques d'inondation et de pollution par les eaux pluviales (Guerrini et al., 1998). En effet, par temps de pluie, le réseau étant unitaire, les eaux pluviales s'ajoutent aux eaux usées. Dans le cas d'orages violents, des déversoirs implantés tout au long du réseau évacuent

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Demande Biochimique en Oxygène

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Demande Chimique en Oxygène

en Seine les eaux excédentaires. Une étude, réalisée à l'initiative de l'Agence de l'Eau Seine Normandie, a pu montrer que les secteurs de déversements de Clichy et La Briche constituent 26,5% des volumes totaux rejetés lors d'un orage (Estèbe et al., 1998).

# 1.2.3. L'industrialisation

Par ailleurs, les effets de l'urbanisation se combinent souvent à ceux de l'industrialisation. Plusieurs de ces agglomérations sont en effet le siège d'activités industrielles intenses (industries agro-alimentaires, textiles et chimiques).

Les rejets industriels connectés au réseau hydrographique contribuent à la pollution en quantités parfois très importantes, qui dépendent évidemment de l'activité industrielle installée sur le bassin versant (Guerrini et al., 1998). Signalons à ce sujet que 40 % des activités industrielles en France sont localisées dans le bassin de la Seine, la plupart des industries lourdes du bassin (chimie, automobile, raffineries) étant implantées à l'aval de Paris, entre la confluence Seine - Oise et l'estuaire (Horowitz et al., 1999). Les chantiers de constructions peuvent également occasionner le rejet de quantités considérables de matières en suspension. En bilan annuel, l'ordre de grandeur des apports industriels aux réseaux d'assainissement est de 90 000 tonnes (soit 20 % des flux globaux) pour les matières oxydables (MO), et de 60 000 tonnes (soit 40 % des flux globaux) pour les MES (Guerrini et al., 1998).

Les industries non raccordées produisent des flux beaucoup plus importants (de l'ordre de 1 500 t.j<sup>-1</sup> de MO et 5 500 à 7 000 t.j<sup>-1</sup> de MES), mais qui sont généralement efficacement traités (Guerrini et al., 1998).

Au total, les flux globaux vers le milieu récepteur sont encore de plus de 200 000 tonnes pour les MO et 100 000 tonnes pour les MES (Guerrini et al., 1998). Les rejets industriels peuvent également apporter de nombreux éléments toxiques au réseau d'assainissement ou au milieu naturel. Ces éléments toxiques introduits dépendent des types d'activités industrielles, et il est souvent difficile de tirer des conclusions générales, de très fortes différences étant fréquemment observées d'un bassin versant à un autre. Lorsqu'ils sont très importants, ces rejets peuvent aller jusqu'à affecter le fonctionnement des stations d'épuration (cas du cadmium se retrouvant dans les boues de STEP<sup>6</sup>) (Guerrini et al., 1998).

# 1.2.4. Le trafic fluvial

Corollaire du développement des activités industrielles, un important trafic fluvial s'est mis en place sur l'ensemble du bassin. A cet effet, le bassin a donc été doté d'aménagements

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Station d'épuration

importants, parmi lesquels la construction de dizaines de barrages de navigation ainsi que des rectifications du tracé des lits sur des centaines de kilomètres (Seine, Oise, Marne). L'ensemble de ces constructions permet ainsi d'accueillir aujourd'hui plus de 50 % du trafic fluvial national. Le bassin de la Seine compte 1 427 km de voies navigables dont 550 à grand ou moyen gabarit, ce qui fait de la Seine la deuxième voie européenne naviguée après le Rhin (Mouchel et al., 1998). Combiné à l'extraction de sables et de graviers servant à la construction, le dragage du réseau fluvial contribue à une large modification de la géomorphologie des cours d'eau ainsi qu'à une augmentation de la turbidité du milieu.

Depuis 1960, plusieurs barrages réservoirs ont été construits, en déviant partiellement les tracés naturels de la Seine (1966-1967), de la Marne (1974-1975), de l'Aube (1989-1991) et de l'Yonne. Ces réservoirs sont destinés au contrôle du débit des cours d'eau sur 17 % de la surface du bassin de la Seine à l'entrée de Paris. Des capacités de 800 millions de m<sup>3</sup> peuvent être mobilisées pour le soutien des étiages, et 820 millions de m<sup>3</sup> pour l'écrêtement des crues. La construction des réservoirs constitue une modification majeure de l'hydrologie et de la biogéochimie des rivières. Les réservoirs peuvent par exemple contribuer à l'assèchement des cours des rivières à l'aval des réservoirs ; ils constituent également des sites de sédimentation et modifient le transport des matières en suspension dans les réseaux hydrographiques ; enfin, ils sont susceptibles de modifier des équilibres entre certains éléments comme la silice, l'azote et les phosphates par exemple (Garnier et al., 1998).

En résumé, un contraste marqué apparaît sur le bassin versant de la Seine entre l'homogénéité de l'environnement naturel (géologie, topographie et climat) et la diversité des activités anthropiques. Parmi celles-ci, les activités agricoles occupent un espace considérable (environ 60 000 km<sup>2</sup>). L'agriculture intensive particulièrement développée en amont de l'agglomération parisienne, implique des pratiques à l'origine d'une érosion des sols et d'une pollution diffuse dont le résultat est la dégradation de la qualité des cours d'eau par la surabondance en MES, nitrates, phosphates, pesticides et des éléments traces qui sont associés à ces derniers. La pression urbaine sur le bassin versant de la Seine y est également très importante même si elle demeure très localisée (environ 7000 km<sup>2</sup>). L'agglomération parisienne, forte de ses 10 millions d'habitants, par ses besoins en eau potable et par l'ampleur de ses rejets, constitue une pression très forte sur le milieu fluvial. Parallèlement, l'accroissement des surfaces construites induit des risques d'inondation et de pollution par les eaux pluviales. Les activités industrielles, qui la plupart du temps sont intégrées au tissu urbain, génèrent d'autres pollutions apportant force toxiques aux systèmes fluviaux. Ces rejets

industriels sont souvent difficiles à appréhender, car ils sont plus diversifiés que les rejets domestiques et sont susceptibles de varier rapidement en fonction de la conjoncture économique. Enfin, l'existence d'un trafic fluvial intense contribue significativement à la diffusion de l'ensemble de ces pollutions dans le réseau fluvial.

Les eaux de la Seine et de ses principaux affluents sont donc le centre d'intérêts contradictoires : d'une part, elles doivent permettre de satisfaire les besoins d'une eau de qualité, non seulement dans une finalité écologique mais également dans un but sanitaire pour les populations, d'autre part, elles fournissent le moyen d'évacuer une pollution diffuse ou ponctuelle du fait des activités anthropiques. A ces besoins qualitatifs s'ajoutent des problèmes quantitatifs : pour améliorer et sécuriser la qualité des eaux en été, il a été nécessaire de construire un réseau de barrages réservoirs qui ont aussi un rôle dans l'écrêtement des crues.

### 2. INFLUENCE DES FACTEURS NATURELS ET ANTHROPIQUES SUR LES PROCESSUS DE TRANSPORT DES MES AU SEIN DU CORRIDOR FLUVIAL

Introduit dans les cours d'eau, le matériel particulaire transporté par l'eau ne reflète qu'en partie les phénomènes d'érosion sur les versants puisqu'une partie des sédiments arrachés au bassin pourra se déposer (éventuellement temporairement) entre les sources d'érosion et l'exutoire du bassin de drainage. Ainsi, de multiples "puits" de matériel particulaire sont identifiés sur un bassin versant : déjà les MES mobilisées lors d'une forte averse sur un champ cultivé peuvent être bloquées par une haie quelques dizaines de mètres plus loin. Cette redistribution des matériaux à l'échelle des parcelles peut être mise en évidence par l'hétérogénéité remarquable des profils verticaux de <sup>137</sup>Cs dans les sols (Sogon et al., 1999). Entre les rus et les petites rivières, les particules sont à nouveau freinées, voire stockées, par les zones humides ripariennes (Bendjoudi et al., 2002; Steiger et Gurnell, 2002). Une fois dans le système fluvial, elles sont transportées en suspension, saltation ou par roulement sur le fond, suivant leur taille, la vitesse de l'eau et la rugosité des fonds. Lors d'épisodes de crues inondantes, une partie des MES sédimente aussi dans les plaines d'inondation où elles s'accumulent. Elles n'y sont remobilisées que lorsque le fleuve érode les berges en période de crue et par déplacement séculaire ou millénaire des méandres. Pour ces différentes raisons, il est donc généralement admis que le transport de matières particulaires observé dans les fleuves ne peut être assimilé aux mécanismes de dénudation mécanique des versants, même s'il est encore à l'heure actuelle difficile de différencier la part de l'érosion des sols de celle effectuée par la rivière dans ses propres alluvions.

La quantification du transport particulaire par les rivières se heurte donc à trois difficultés :

 l'existence d'un continuum de tailles de particules inégalement réparties dans le corridor fluvial,

- une variation importante et parfois rapide de la charge particulaire au cours du temps,

- une hétérogénéité spatiale parfois importante lors des phénomènes extrêmes.

# 2.1.Les processus de transport relatifs aux différents types de charges particulaires

Les fleuves et les rivières véhiculent, des continents vers l'océan, des matériaux de toutes tailles, depuis les blocs ( $\emptyset > 20$  cm), roulés sur le fond lors des très fortes crues où le débit dépasse plusieurs mètres par seconde, jusqu'à la matière dissoute comme les ions majeurs. On avait l'habitude, jusqu'à présent, de séparer de façon pratique la matière particulaire de la matière dissoute par une filtration à 0,45 µm. En fait, il existe un continuum de tailles entre les graviers (> 2 000 µm), les sables (2 000 µm à 63 µm), les limons (63 µm à 2 µm), les argiles granulométriques (< 2 µm) et la matière colloïdale, souvent définie entre 5 000 Da et 0,5 µm, mais pour laquelle il n'existe pas de convention universelle. De même, les limites granulométriques conventionnelles citées plus haut et utilisées par la plupart des sédimentologues peuvent encore varier suivant les pays. Ainsi l'échelle française distingue les limons entre 2 et 50 µm et les sables fins entre 50 et 200 µm (Meybeck et al., 1998). Selon leur taille, les matériaux fluviaux sont transportés suivant des processus différents.

Les principes de mécanique des fluides qui décrivent la mise en mouvement d'éléments non cohésifs, à l'interface d'un substrat et d'un fluide en mouvement, tel qu'un granulat au fond d'une rivière, ont été décrits par de nombreux auteurs (Gilley et al., 1993; Graf, 1993; Graf, 1996; Ramez, 1995). Deux principales forces agissent sur l'eau qui transite dans une rivière : la force de pesanteur, qui se traduit par une accélération gravitationnelle vers l'aval, et les forces de frottement, ou contraintes de cisaillement (frictions au sein même du fluide et frictions entre l'eau et les surfaces de contact avec le lit de la rivière). Ces deux forces déterminent le régime d'écoulement de l'eau de la rivière et sa capacité à transporter des sédiments. Les lois de la dynamique des fluides s'appliquent très bien aux rivières, et des paramètres comme le nombre de Reynolds ou le nombre de Foudre sont utilisés pour caractériser l'écoulement (laminaire ou turbulent, lent ou rapide). Le transport des particules

dépend de la vitesse du courant, de la masse et de la taille des particules. Ainsi, le diagramme de Hjulstrom (figure 1.11) permet-il de relier la vitesse critique et le diamètre de la particule. A nouveau, c'est le bilan entre la pesanteur, l'entraînement par le courant, et les forces de résistance entre les particules et l'eau, qui détermine la manière dont les particules sont transportées.



figure 1.11 : Diagramme de Hjulstrom d'après Musy (2001)

Ainsi, en fonction des mécanismes précédents, on distingue différents types de charges particulaires dans le lit de la rivière.

#### 2.1.1. La charge en suspension

La charge en suspension ("suspended load" en anglais) est constituée de matériaux dont la taille et la densité leur permettent, dans des conditions d'écoulement déterminées, de se déplacer sans toucher le fond du lit. La charge en suspension est donc en général constituée de matériaux fins, d'argiles, de colloïdes, et quelquefois de silts. D'un point de vue pratique, c'est souvent la seule fraction du débit solide qui puisse être aisément mesurée : par rapport à la capacité de mesure, on peut d'ailleurs distinguer la charge échantillonnée de la charge non échantillonnée (figure 1.12). Dans la majorité des cas, la charge en suspension représente quantitativement un pourcentage très important du transport global.

#### 2.1.2. La charge de fond

La charge de fond ("bed load" en anglais) est formée de matériaux trop gros pour être mis en suspension compte tenu de leur densité et de la vitesse du courant. Les sédiments de fond peuvent cependant se déplacer de plusieurs façons : par roulement, par glissement ou par saltation. Il est clair que, dans tous les cas, la vitesse de déplacement de ce matériel est inférieure à la vitesse du matériel en suspension, elle-même étant inférieure à celle du courant d'eau (Chorley et al., 1984).



figure 1.12 : Classification des différentes "couches" de transport solide et zones d'échantillonnage d'après Wen et Julien (1992).

D'une manière générale, la répartition des charges en suspension et de fond est fonction de la vitesse du flux d'eau. Dans un écoulement laminaire, cette répartition est essentiellement verticale ; les sédiments sont plus gros au fond de la rivière qu'en surface. Dans un écoulement turbulent, cette répartition est beaucoup moins bien définie dans la mesure où les vitesses d'écoulement sont beaucoup plus variables sur la section. Les sédiments les plus gros sont donc situés là où la vitesse du flux est la plus faible. Outre cette hétérogénéité dans la colonne d'eau de la taille du matériel particulaire, les variations du débit au cours du temps entraînent d'autres modifications. Ainsi, le transport des matériaux les plus grossiers est discontinu tandis que les matériaux les plus fins (de quelques µm et en dessous) sont transportés en permanence quels que soient les débits des cours d'eau. Il en résulte une variabilité de la nature des MES dans le temps. La répartition des sédiments dans la colonne d'eau pose donc des problèmes pour l'échantillonnage de ce matériel.

Ces considérations sur les mécanismes de transport de la charge particulaire des systèmes fluviaux montre bien que, outre leur granulométrie, la vitesse de l'eau, généralement appréhendée par les mesures de débits en un endroit donné, est un paramètre clé dans les processus de transport des MES. Dans le bassin de la Seine, les débits dépendent principalement des conditions climatiques et plus particulièrement des précipitations. La quantité d'eau collectée puis transportée par la rivière résulte, en effet, du cumul des précipitations directes à la surface même du cours d'eau et des écoulements de surface et souterrains parvenant à son exutoire. Les éléments les plus importants dans la génération des processus de transport des MES sont les écoulements de surface et les précipitations directes à la surface même tour cours d'eau et les précipitations directes à la surface même tour cours d'eau et les précipitations directes à la surface même tour cours de surface et les précipitations directes à la surface même tour cours de surface et les précipitations directes à la surface ments de surface et les précipitations directes à la surface ment souterrain n'entrant que pour une faible part dans les

mécanismes de transport particulaire. Le transport particulaire présente donc une variabilité saisonnière qui est globalement bien décrite par le régime hydrologique des cours d'eau.

# 2.2.Le régime hydrologique

La Seine et l'ensemble de ses affluents sont caractérisés par un régime hydrologique de type "pluvial-océanique". D'une manière générale, ce type de régime hydrologique est caractérisé par :

- un écoulement moyen généralement assez faible (435  $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , ce qui correspond à 6,4 l.s<sup>-1</sup>.km<sup>-2</sup> ou 203 mm.an<sup>-1</sup> une fois ramené à la superficie du bassin versant),

- des hautes eaux (avec un maximum plus ou moins marqué) en hiver et des basses eaux en été,

- une certaine irrégularité interannuelle ; l'époque du maximum de hautes eaux se déplaçant sensiblement d'une année à l'autre suivant l'intensité et la fréquence des pluies.

Caractérisés par une hydraulicité assez faible par rapport aux autres fleuves européens mais aussi français (figure 1.13), la Seine et ses affluents connaissent cependant des extrêmes. Or plus que les volumes d'eau disponibles, ce sont ces différences d'intensité de l'écoulement qui constituent un paramètre déterminant des concentrations de sédiments transportés. Il apparaît donc indispensable de bien caractériser au préalable les variations intraannuelle et interannuelle des débits.

Dans le bassin de la Seine, les débits extrêmes se traduisent par des étiages estivaux marqués lors des années sèches (1975-1976, par exemple), ou encore par des crues hivernales exceptionnelles lors des années particulièrement pluvieuses (crues historiques de 1910, 1947... ou plus récemment 2000 et 2001) provoquant des inondations à caractère catastrophique pour les riverains.

Afin d'obtenir des valeurs représentatives de ces variations intraannuelle et interannuelle, il est nécessaire de travailler sur une longue période de temps. Pour ce travail, nous avons utilisé les données de débits journaliers de la Seine à Paris au pont d'Austerlitz sur la période 1950-2002. Cette durée dépasse largement la durée minimale de suivi nécessaire pour obtenir des moyennes représentatives à  $\pm 5$  % de la variabilité des débits annuels qui est de l'ordre de 20 ans comme elle a été définie par la méthode des moyennes mobiles (Idlafkih, 1998).



figure 1.13: Ecoulements spécifiques des fleuves européens en mm.an<sup>-1</sup> d'après la base de données G.E.M.S. (2003)

#### 2.2.1. La variabilité interannuelle

#### 2.2.1.1. Transferts hydriques

L'importance des écoulements peut être appréciée suivant des critères multiples, propres à chaque discipline ou usage : maximum ou minimum de débit atteint, cote maximale ou minimale, nombre de jours au-dessous ou au-dessus d'une cote donnée, volume d'eau total écoulé pendant une crue... Tous ces critères ne renvoient pas la même information. Certains, notamment, ne sont évocateurs que d'événements de courte durée (débit maximum journalier annuel par exemple), et donc peu représentatifs de l'hydraulicité annuelle. Néanmoins, ce type d'événements peut influencer fortement le transport particulaire. Aussi, afin de caractériser au mieux les variations interannuelles, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs descripteurs de débits. Ainsi, pour chaque année hydrologique, nous avons choisi d'observer les descripteurs de débits suivants : médiane, maximum et centile supérieur (90 % de la distribution). Ces descripteurs permettent, non seulement d'isoler les années à fortes crues et / ou à crues répétées, mais aussi les années de faibles écoulements. En effet, lors des années sèches, les minima comme les centiles inférieurs (10 % de la distribution) sont peu différents de ceux des années "normales" ou humides. Les années sèches seront donc plus facilement identifiées par l'absence de forts débits que par l'existence de très faibles débits. Ceci est essentiellement lié au fonctionnement des barrages réservoirs sur la Seine (1966), la Marne (1974) et l'Aube (1991), dont la principale fonction est de soutenir les débits d'étiage à l'amont

immédiat de Paris pour permettre les prélèvements d'eau nécessaires à la production d'eau potable. Ces trois réservoirs peuvent restituer 60 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, ce qui peut doubler le débit d'étiage naturel à Paris lors des années sèches. Les débits d'étiage de la Seine à Paris présentent donc une évolution marquée de 1940 à 1995 due à la mise en service des barrages réservoirs. Les Débits Caractéristiques d'Etiage moyen (DCE), dépassés 355 jours par an, évoluent de 58,2 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> pour la période 1940-1966 à 83,4 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> pour 1967-1981 et 96,8 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> pour 1982-1995. Les valeurs minimales annuelles des DCE, jadis de 20 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, ne descendent donc plus aujourd'hui en dessous de 70 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Par ailleurs, les barrages réservoirs permettent également un écrêtement des crues hivernales, mais leur rôle n'est important qu'à l'échelle régionale (les inondations sont évitées à St-Dizier ou Troyes par exemple), l'effet est amorti d'amont en aval et a donc peu d'influence sur les niveaux des débits enregistrés sur la Seine à Paris.

D'après l'observation conjointe des quatre descripteurs précédemment cités, les écoulements annuels ont pu être caractérisés (figure 1.14 et figure 1.15). Les variations interannuelles sont considérables et fortement conditionnées par la pluviométrie :

- Lors des années sèches : 53-54, 71-72, 59-60, 62-63, 89-90, 91-92, 70-71, 75-76, 63-64, 72-73, considérées selon un ordre décroissant de sécheresse, les débits ne dépassent jamais 750 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> et ceux supérieurs à 450 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> ne se produisent que pendant 0 à 22 jours selon les années.

- Lors des années humides : 81-82, **2000-2001**, 77-78, 82-83, 87-88, 65-66, 93-94, 94-95, **1999-2000**, 58-59, 69-70 et 67-68, considérées selon un ordre décroissant d'humidité, les débits de plus de 1 100 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> sont observés pendant 17 jours et plus, et représentent 13 à 33 % des volumes annuels d'eau écoulés. Seule l'année hydrologique 1999-2000 ne présente pas ces caractéristiques. Nous pouvons malgré tout la classer parmi les années hydrologiques les plus humides de ce demi siècle, son débit moyen annuel étant relativement élevé (1,4 fois le débit annuel moyen calculé sur la période 1950-2002).



figure 1.14 : Evolution des débits journaliers dans la Seine à Austerlitz de 1950 à 2002, variations des centiles des débits journaliers année par année




Dans cette classification, on remarquera la position des années 1999-2000 et 2000-2001, parmi les années les plus humides de ce dernier demi-siècle. Ces deux années hydrologiques complètes, ainsi que la fin de l'année 1998-1999 (juin, juillet et août 1999) et le début de l'année 2001-2002 (septembre et octobre 2001) couvrent notre période de suivi de la qualité des cours d'eau de la Seine.

### 2.2.1.2. Transferts particulaires

Les mesures de MES sur la Seine à Poses, dans le cadre d'une surveillance régulière, n'ont commencé qu'en 1970. Les données acquises restent cependant très insuffisantes. En dehors des années 1983, 84 et 85 suivies quotidiennement par Ficht (SNS Rouen), elles vont de 6 à 36 échantillons par an (en combinant plusieurs réseaux de surveillance). Ces suivis ne sont donc pas adaptés à la surveillance des épisodes de transport particulaire maximums qui n'ont généralement que 7 à 15 jours de durée (Idlafkih, 1998). Néanmoins, l'étude pilote menée par Cossa et al. (1994) sur la Seine à Poses a permis d'établir une relation entre les flux de MES et les débits, rendant ainsi possible l'extrapolation à long terme des flux de MES à partir des débits journaliers. L'analyse des flux de MES ainsi reconstitués montre que les années de flux de MES élevés coïncident, pour la plupart, avec les années de forte hydraulicité, en particulier si on se base sur le débit de crue évalué par le centile 90 %. Ainsi, Idlafkih (1998) a pu déterminer les années où les flux particulaires ont dépassé au moins une fois les 40 000 t.j<sup>-1</sup> : 67/68, 69/70, 81/82, 87/88, 90/91, 93/94 et 94/95. Il précise, en outre, que toutes ces années figurent parmi les années de plus forts flux particulaires. Mais, le point le plus important de son analyse est la grande variabilité des flux journaliers de 70 t.j<sup>-1</sup> à 50 000 t.j<sup>-1</sup> (soit un facteur d'environ 700). Cette gamme de flux particulaires a bien été vérifiée par les mesures "réelles" effectuées à Poses lors de l'étude pilote (Cossa et al., 1994) ainsi que lors des deux suivis menés par Idlafkih (1998) en 1993/94 et 1994/95. De même l'analyse des courbes de durée de flux particulaires met également en évidence les fluctuations rapides de ces flux :

#### - Flux particulaires en périodes d'étiages :

- à 50 % du temps correspondent 8 % des flux particulaires (flux MES <  $600 \text{ t.j}^{-1}$ ),
- à 80 % du temps correspondent 23 % des flux particulaires (flux MES < 1 800 t.j<sup>-1</sup>)

#### - Flux particulaires en périodes de crues :

- à 1 % du temps correspondent 18 % des flux particulaires (flux MES > 30 000 t.j<sup>-1</sup>),
- à 5 % du temps correspondent 50 % des flux particulaires (flux MES > 7 500 t.j<sup>-1</sup>)
- à 10 % du temps correspondent 65 % des flux particulaires (flux MES > 3 300 t.j<sup>-1</sup>)

Cette analyse des courbes de durée de flux particulaires, met également en évidence l'importance des phénomènes de crue dans la mobilisation des particules fluviales. Les années que nous avons étudiées devraient donc témoigner de flux particulaires importants.

### 2.2.2. La variabilité intraannuelle

#### 2.2.2.1. Transferts hydriques

L'analyse statistique des débits journaliers de la Seine à Paris sur la période 1950-2002 illustre parfaitement le cycle saisonnier très marqué caractéristique du régime pluvial-océanique (figure 1.16). Les années hydrologiques débutent généralement en septembre. Les débits minimums sont enregistrés au cours des mois de juillet et août. Durant cette période, les centiles inférieurs (10 % de la distribution) ne dépassent pas 60 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Les mois de très forts débits, bien mis en évidence par les centiles supérieurs (90 % de la distribution), se produisent surtout de décembre à avril. Les maxima sont enregistrés au cours des mois de novembre et mai peuvent parfois connaître des débits importants (Q 90 % > 450 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> et Q max < 1200 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>).



figure 1.16 : Evolution des débits journaliers dans la Seine à Austerlitz de 1950 à 2002, variations des centiles des débits journaliers classés par mois

#### 2.2.2.2. Transferts particulaires

Les flux de MES sont toujours plus variables que les débits (Q) puisque la relation MES = f(Q) est généralement du type MES  $= aQ^b$ , avec b > 0 et souvent > 1 (Meybeck et al., 1998). Comme pour les débits, on peut déterminer les régimes saisonniers de flux de MES sur la base des moyennes mensuelles à long terme. Pour cela il faut disposer des données journalières sur plusieurs années représentatives comprenant, si possible, des crues importantes. De telles données ont été rassemblées par Meybeck *et al.* (1998). A titre d'exemple, l'évolution de la charge particulaire spécifique de la Seine pour la période 1982-1985 est présentée dans la figure 1.17. Les régimes des flux spécifiques de MES mensuels sont en général beaucoup plus contrastés et plus variables que ceux des débits. Par exemple, le mois de janvier, la Marne transporte en moyenne 30 fois plus de particules que sur le mois de juillet. Pour la Seine, ce rapport est beaucoup moins important : il n'est que de 7,3 entre janvier et août. Pour les mêmes périodes, les rapports des débits mensuels étaient seulement de 4,3 pour la Marne et de 5 pour la Seine. Si on considère les flux spécifiques journaliers maximaux, on note que leur gamme varie de 16,4 à 289 pour la Seine et de 15,9 à 1 214 pour la Marne, ce qui souligne une variabilité intramensuelle largement supérieure à la variabilité saisonnière.



figure 1.17 :Evolution des charges particulaires spécifiques de la Seine à Poses (carrés gris) et de la Marne à Neuilly (carrés blancs) de 1982 à 1985, variations des moyennes et des maxima des charges particulaires spécifiques journalières (en kg.km<sup>-2</sup>.j<sup>-1</sup>) classées par mois

# 2.3.La variabilité spatiale

Du fait des faibles contrastes de relief et de climat, de la distribution de la lithologie, les grands cours d'eau du bassin séquanien : la Seine (67 500 km<sup>2</sup>), l'Yonne (11 250 km<sup>2</sup>), la Marne (13 160 km<sup>2</sup>) et l'Oise (16 900 km<sup>2</sup>) présentent une grande similarité de leurs régimes hydrologiques. Afin de pouvoir comparer des bassins versants de tailles différentes, les moyennes mensuelles des débits de ces quatre fleuves, exprimées en mm.an<sup>-1</sup>, ont été calculées pour la période 1998-2002 sur laquelle nous avons travaillé. On remarque que les hydrogrammes sont très semblables d'un fleuve à l'autre (figure 1.18). Les débits minimum et maximum sont situés aux mêmes mois (respectivement septembre et mars) avec, de surcroît, des valeurs très proches. En effet, les débits mensuels minimums sont tous inférieurs à 200 mm.an<sup>-1</sup>, et les débits mensuels maximums sont tous proches de 730 mm.an<sup>-1</sup> ( $\pm$  75 mm.an<sup>-1</sup>). On observe également une similarité des moyennes annuelles qui fluctuent de 335 mm.an<sup>-1</sup> pour l'Oise à 418 mm.an<sup>-1</sup> pour la Seine et la Marne.



figure 1.18 : Hydrogrammes des principaux cours d'eau du bassin de la Seine (moyennes mensuelles sur 4 ans de 1998-2002)

La taille des bassins versants ne semble donc pas jouer un rôle significatif sur les débits moyens. En revanche, la distribution statistique des débits spécifiques, instantanés ou journaliers, est directement fonction de la taille des bassins considérés. Cette relation a bien été mise en évidence par l'étude statistique de débits extrêmes pour la période 1999-2002 sur

huit stations alimentées par des bassins de tailles croissantes, de 7 à 32 450 km<sup>2</sup>. La figure 1.19 présente cette évolution des débits extrêmes en fonction de la taille des bassins versants. Les descripteurs de débits (centiles et moyenne) qui sont à peu près constants quel que soit l'ordre de grandeur du bassin versant, peuvent être considérés comme des "invariants scalaires". C'est le cas des débits spécifiques moyens annuels et du quartile supérieur (75 % de la distribution). En revanche ce n'est pas le cas des débits médians et, *a fortiori*, des débits extrêmes qui sont très dépendants de l'échelle d'étude. Par exemple, les débits d'étiage, représentant 10 % de la distribution, sont plus faibles sur les petits bassins que sur les grands : 20,1 mm.an<sup>-1</sup> sur le Mélarchez (ordre 1), 42,8 mm.an<sup>-1</sup> sur l'Orgeval (ordre 3), entre 91,7 et 118,9 mm.an<sup>-1</sup> sur le Grand Morin (ordre 5), 132,4 mm.an<sup>-1</sup> sur la Marne (ordre 6) et 151,7 sur la Seine (ordre 7). Sur les cours d'eau d'ordre 3 et plus, les nappes souterraines assurent le soutien des étiages. Sur la Marne et la Seine, les barrages réservoirs contribuent aussi au soutien d'étiage.



figure 1.19 : Variations des centiles de distributions des débits spécifiques pour huit stations sur la période 1992-1995

La distribution des débits à Mélarchez met bien en évidence l'importance des épisodes de crue sur les petits bassins versants. Cette importance est confirmée lorsqu'on considère les volumes d'eau écoulés chaque jour, pour les différentes stations. En cumulant, cette fois, les volumes journaliers depuis l'étiage jusqu'aux fortes crues, on peut déterminer les courbes de durées. Ainsi à une durée correspondant à 1 % du temps (soit 3,6 jours par an) correspondent 13,2 %, 10,0 %, 6,2 %, 3,2 % et 3,2 % respectivement pour le ruisseau de Mélarchez, les Avenelles, le Grand Morin (valeur moyenne), la Marne et la Seine (tableau 1.5). Pour ce qui concerne les flux de MES, cette hétérogénéité est encore plus frappante. Les données sont extraites de l'ouvrage *"La Seine en son bassin"* (Meybeck et al., 1998) et sont regroupées dans le tableau 1.6. On note qu'à 1 % du temps écoulé correspondent 81 % des flux de MES sur le ruisseau de Mélarchez, 52,5 % sur le Grand Morin, 18 % sur la Marne et 9 % sur la Seine.

Temps	Mélarchez	Avenelles	Theil	Grand Morin			Marne	Seine
0,1	1,9	1,4	1,7	0,7	0,7	0,9	0,3	0,3
0,5	7,8	5,3	6,6	3,1	3,1	3,5	1,5	1,5
1	13,2	10,0	11,5	6,1	6,2	6,3	3,2	3,2
2	21,9	16,2	17,5	10,1	10,1	11,4	6,1	6,0
5	38,7	29,3	31,6	20,4	20,1	22,3	13,7	13,6
10	57,7	44,9	47,2	34,4	33,7	36,2	24,9	24,7
25	81,3	70,1	72,2	60,0	59,4	60,2	50,1	49,4
50	94,7	88,7	89,3	79,0	79,6	79,6	75,7	74,9
Site	Mélarchez	Avenelles	Theil	Meilleray	Pommeuse	Crécy	Gournay	Paris
Aire	7	45	60	321	777	1146	12508	32450
(km²)								

tableau 1.5 : Proportion des flux d'eau (en % du volume total écoulé sur la période 1999-2002) en fonction du temps écoulé (en %) pour huit stations correspondant à des bassins versants de taille croissante

Temps	Mélarchez	Grand Morin	Marne	Seine
0,1	29,5	17,3	4,1	1,7
0,5	62,0	38,0	10,8	5,0
1	81,0	52,5	18,0	9,0
2	91,5	68,9	28,0	16,0
5	96,8	85,7	46,5	30,9
10	98,6	93,7	63,0	46,4
25	99,6	97,7	86,3	72,6
50	99,9	99,9	94,9	89,4
Période		92-95		83-85
Site	Mélarchez	Villiers	Noisiel	Poses
Aire (km²)	7	1200	12500	65 000

tableau 1.6 : Proportion des flux de MES (en % du volume total écoulé sur la période documentée) en fonction du temps écoulé (en %) pour quatre stations correspondant à des bassins versants de taille croissante d'après Meybeck et al. (1998) En exprimant cela d'une autre façon, la moitié des volumes d'eau sont écoulés en 25,5 % du temps pour la Seine et la Marne à l'amont immédiat de Paris, 17,1 % pour le Grand Morin, 12,1 % pour les Avenelles et seulement 7,6 % pour Mélarchez, alors que 90 % des flux de MES sont écoulés en 52 % du temps sur la Seine à Poses, 35 % sur la Seine à l'amont immédiat de Paris, 7 % pour le Grand Morin et 1,8 % sur le ruisseau de Mélarchez. La taille des bassins versants est donc un paramètre important que l'on ne pourra négliger dans notre étude de transfert de MES et des éléments qui y sont associés.

Une fois introduit dans les cours d'eau, les MES sont soumises à de nombreux facteurs. Parmi ceux-ci, la vitesse de l'eau joue un rôle primordial. Dans le bassin de la Seine, les variations de débits sont principalement contrôlées par les variations saisonnières du climat. Ces variations permettent de définir des périodes de hautes eaux (crue) et des périodes de basses eaux (étiage). Les caractéristiques de ces deux périodes sont variables à la fois dans le temps et dans l'espace. Dans le temps, l'ampleur des crues permet de distinguer les années humides des années sèches. Dans l'espace, la taille du bassin versant influe sur l'occurrence des phénomènes extrêmes.

L'analyse statistique globale des débits sur la période 1950-2002 indique que notre période de suivi du matériel particulaire (1999-2001) s'inscrit clairement parmi les années les plus humides de ce dernier demi siècle.

Le transport des particules est particulièrement important au cours de ces années humides. Il se fait majoritairement au cours des crues. Dans le cas d'un suivi annuel, les variations saisonnières et journalières peuvent être importantes, c'est pourquoi nous avons examiné en détail les fluctuations du débit journalier des années hydrologiques 1998-1999, 1999-2000, 2000-2001 et 2001-2002 couvrant notre période de suivi.

# 2.4.La période 1998-2002

Les principales caractéristiques des années hydrologiques que nous avons étudiées sont réunies dans le tableau 1.7.

A l'exception du débit maximum annuel, quel que soit le critère considéré, l'on peut remarquer que les valeurs calculées pour les années hydrologiques que nous avons étudiées sont toujours supérieures à celles calculées sur la période 1950-2002. La période 1998-2002 apparaît davantage représentative des années humides que des années sèches. Toutefois, n'oublions pas que ces valeurs sont annuelles et que les variations à court terme (mensuelles voire hebdomadaires) des débits journaliers peuvent être très différentes d'une année sur

	Minimum	Centile 10 %	Moyenne	Médiane	Centile 90 %	Maximum
1998-1999	93	126	379	304	733	1300
1999-2000	104	156	401	296	874	1480
2000-2001	135	209	546	475	1040	1510
2001-2002	95	133	390	316	799	1190
1950-2002	19	76	292	190	670	2120

l'autre. Aussi, pour la période s'étendant de juin 1999 à octobre 2001, les variations des débits journaliers de la Seine à Paris ont été examinées au pas de temps mensuel, les valeurs mensuelles sur 52 ans (1950-2002) servant alors de référentiel.

tableau 1.7 : Principales caractéristiques des années hydrologiques de la période 1998-2002, comparaison aux valeurs moyenne de la période 1950-2002.

### 2.4.1. La fin de l'année hydrologique 1998-1999

La figure 1.20 présente l'évolution des débits mensuels au cours de l'année hydrologique complète 1998-1999. On remarque que les débits de la Seine ont diminué régulièrement de la fin avril à la fin juillet, la situation hydrologique générale restant cependant légèrement humide. L'importance des pluies d'août a inversé la tendance, et malgré la violence des orages, peu d'inondations ont été enregistrées. La Seine à Paris présentait en août un débit de base supérieur à la normale (indiqué par le débit mensuel médian calculé sur 52 ans), mais non exceptionnel puisque compris entre les centiles 25 % et 75 % de la distribution des débits journaliers des mois d'août sur 52 ans.



figure 1.20 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 1998-1999 ; comparaison aux valeurs calculées sur 52 ans (1950-2002)

Pour les autres cours d'eau du bassin versant, le bulletin hydrologique établi par la DIREN<sup>7</sup> indique une tendance générale identique à celle enregistrée sur la Seine à Paris (D.I.R.E.N., 2003). Toutefois, l'étiage observé fin juillet a présenté un caractère sévère sur les rivières les plus sensibles (Souleuvre, Sélune et Vire en Basse-Normandie, Ourcq, Aronde et Divette en Picardie, Rognon, Ardre et Ornain en Champagne-Ardenne, Orge et Réveillon en Ile-de-France). Dans les régions de Basse-Normandie et Champagne-Ardenne, les prélèvements importants sur ces cours d'eau ont été compensés par les pluies d'août, largement excédentaires, de sorte que les débits minimaux observés en fin de mois étaient voisins, voire supérieurs à ceux observés en juillet. Par contre, dans le secteur sud-est du bassin, la situation du bassin de l'Orge, de l'Essonne et du Loing s'est aggravée alors que l'état des petites rivières picardes est resté préoccupant.

### 2.4.2. L'année hydrologique 1999-2000

Deux épisodes exceptionnellement pluvieux ont marqué l'année hydrologique 1999-2000.

Le premier, particulièrement étendu dans le temps (de septembre 1999 à mars 2000) a généré de sévères crues sur la Seine. Ainsi, des crues exceptionnelles, bien mises en évidence par les valeurs des centiles supérieurs (figure 1.21), ont été enregistrées au cours des mois de décembre, janvier et février. Ces crues ont été favorisées par la saturation en eau des sols à la fin novembre suite aux pluies abondantes durant l'automne 1999.

Le second a fortement perturbé en juillet les travaux agricoles, cumulant des records de hauteurs de précipitations mensuelles, de nombre de jours de pluie et de basses températures, notamment en première quinzaine. Le débit de la Seine, qui était déjà soutenu lorsque la vague pluvieuse du début juillet est arrivée accompagnée de violentes averses, a atteint un niveau exceptionnel pour la saison.

Durant l'ensemble des autres mois (avril, mai, juin) l'absence d'excès climatiques notables a permis une diminution progressive des débits d'avril à juin. Les moyennes mensuelles enregistrées au cours de cette période restent néanmoins bien supérieures à la normale.

Sur l'ensemble de l'année, le bilan pluviométrique révèle un net excédent par rapport à la normale. Celui-ci se manifeste principalement à l'intérieur d'un polygone Alençon - Le

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Direction Régionale de l'Environnement

Havre - Saint-Quentin - Reims - Montargis, où le cumul des précipitations avoisine ou dépasse les précédents records observés pour cette période depuis 50 ans. Il en découle une hydraulicité très élevée sur toute l'année dans la plupart des cours d'eau du bassin (D.I.R.E.N., 2003).



figure 1.21 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 1999-2000 ; comparaison aux valeurs interannuelles sur 52 ans (1950-2002)

#### 2.4.3. L'année hydrologique 2000-2001,

Un automne et un début d'hiver exceptionnellement pluvieux, une pluviométrie record en mars, en avril et en juillet, constituent les éléments marquants de cette période.

Les pluies très excédentaires tombées d'octobre à janvier compris, maintiennent des débits très élevés pendant tout l'hiver. Les volumes d'eau écoulés au cours de ces mois sont très supérieurs à la normale. Ceci est particulièrement bien illustré par les valeurs des moyennes et des centiles supérieurs 90 % et 75 % des débits de la Seine à Paris (figure 1.22). Les fluctuations de débit, liées aux épisodes pluvieux les plus marqués provoquent alors des crues à répétition, le plus souvent peu inondantes.

Au cours du mois de février, la décrue s'amorce, les valeurs de débits se rapprochant ainsi sensiblement de la normale. Cependant, sous l'action conjuguée d'une pluviométrie exceptionnelle en mars et en avril, et de nappes dont les niveaux sont au plus haut, le débit de la Seine enregistre de nouveau des valeurs remarquablement élevées au cours de ces deux



mois. Les sols étant saturés, des crues se développent à l'occasion des épisodes pluvieux les plus importants.

figure 1.22 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 2000-2001 ; comparaison aux valeurs calculées sur 52 ans (1950-2002)

En mai et surtout en juin, le net déficit des précipitations par rapport à la normale permet une amélioration relativement rapide de la situation hydrologique critique observée en début de printemps. Cette diminution progressive des débits de mai à juin est bien visible aussi bien sur l'évolution des centiles supérieurs et inférieurs que sur la médiane (figure 1.22). Néanmoins, les valeurs mensuelles de débits enregistrées au cours de cette période restent bien supérieures à la normale. Les nappes, elles-mêmes très hautes, ont largement participé au maintien de ces débits élevés jusqu'au mois de mai.

L'effet du déficit pluviométrique de mai et de juin est de courte durée. En effet, en juillet et en août, les épisodes pluvieux reprennent ; les nappes étant de plus bien rechargées, on observe une nouvelle augmentation des débits. Les débits moyens sont alors proches du double de la normale.

Cette situation observée sur la Seine à Paris est étendue à tout le bassin. Des côtes du pays de Caux à l'Ile-de-France, à la Picardie et à l'ouest de la Champagne. De telles hauteurs de précipitations n'ont jamais été relevées au cours des 50 dernières années sur la majorité des stations disposant de longues séries de mesures. Il en résulte des situations hydrologiques très critiques sur la quasi totalité des cours d'eau du bassin versant quel que soit leur ordre

hydrologique. Sur l'ensemble du bassin, les stations de mesures enregistrent des débits exceptionnels voire jamais atteints depuis leur ouverture. Les débits de fréquence décennale, vicennale et même cinquantennale sont courants. Les seuils d'alerte ont été dépassés à plusieurs reprises et sur de nombreux cours d'eau. Dans certaines régions, comme la Haute-Normandie, les demandes de reconnaissance de l'état de catastrophe naturelle se sont multipliées au cours de l'hiver et la distribution des eaux potables a été ponctuellement affectée par des épisodes turbides, conséquence de l'altération de la qualité des eaux de rivière par les eaux de ruissellement. Notons par ailleurs que l'Oeuf, exutoire de la nappe de Beauce est repassée au-dessus du débit moyen de la période 1970-1988, période où la nappe était peu affectée par les prélèvements.

#### 2.4.4. Le début de l'année 2001-2002.

Les pluies abondantes de septembre et d'octobre laissent peu à peu la place à des conditions climatiques plus conformes à la normale jusqu'à la fin du mois de janvier. Des périodes sèches bien marquées s'intercalent alors entre des épisodes pluvieux généralement de courte durée.

Le début de l'année hydrologique 2001-2002 s'inscrit donc dans la continuité de l'année 2000-2001 avec, une fois de plus des valeurs de débits pour la Seine à Paris (moyennes, centiles supérieurs et inférieurs) très au dessus de la normale (figure 1.23).



figure 1.23 : Evolution des débits journaliers de la Seine à Paris au Pont d'Austerlitz pour la période 2001-2002 ; comparaison aux valeurs calculées sur 52 ans (1950-2002)

La situation hydrologique du bassin versant en ce début d'année est encore critique pour la plupart des cours d'eau du bassin versant. Les régions les plus touchées sont différentes et suivent l'évolution des précipitations.

- fin septembre : les régions situées au nord de la Seine (50 à 80 mm de pluie en 48 heures les 19 et 20 du Barrois au Bassigny) ;

- début octobre : la bordure sud-est du bassin, le sud de l'Ile-de-France, la Brie, la Champagne et les Ardennes ;

- fin octobre : la Basse-Normandie, le sud du bassin, l'Ile-de-France et la Picardie (forts orages le 20 de la forêt de Fontainebleau au nord de la Brie avec, par exemple, 76,6 mm en 9 heures à Fontenay-Trésigny , en Seine-et-Marne).

L'analyse détaillée des débits journaliers des années hydrologiques 1998-1999, 1999-2000, 2000-2001 et 2001-2002 révèle deux phénomènes majeurs :

- les phénomènes de crues, sans être très exceptionnels, sont particulièrement fréquents au cours de notre période de suivi,

- les débits relevés au cours des périodes d'étiage (juillet et août) sont très élevés.

Par conséquent, le transport de particules devrait être particulièrement élevé et marqué par la prépondérance des apports naturels.

Ainsi, en résumé, le bassin séquanien peut être caractérisé par une relative unité naturelle qui apparaît en contraste avec la diversité et l'importance des activités humaines dont il est le siège. Au regard de la mobilisation et du transfert des matières en suspension, le hasard de la variabilité climatique ne nous a fourni qu'un des aspects de la variabilité hydrologique. Ce sont donc préférentiellement les transfert de MES en période de crue qui seront à notre insu, privilégiés.

En revanche, la dimension spatiale de l'étude devrait être susceptible de fournir un bon modèle des interactions entre impacts naturels et impacts anthropiques sur la qualité des eaux. Ils nous appartient maintenant de voir dans quelle mesure les matières en suspension sont susceptibles de fournir des traceurs de ces activités, traceurs qui doivent être évidemment discriminés des indicateurs du milieu naturel.

# CHAPITRE 2.

# Methodologie

# Chapitre 2. :

# Méthodologie

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, conséquence du développement de l'urbanisation et des activités industrielles et agricoles, les eaux du bassin de la Seine ont vu leur qualité se dégrader au cours des dernières décennies. L'importance de ces impacts anthropiques sur le fonctionnement du système fluvial est particulièrement bien mise en évidence par l'étude de polluants persistants tels que les métaux lourds (Chiffoleau et al., 1994; Cossa et al., 1994; Estèbe et al., 1998; Flores-Rodriguez et al., 1994; Garnaud et al., 1999; Granier et al., 1990; Gromaire et al., 2001; Idlafkih et al., 1995), ou de certains nutriments comme les nitrates et les phosphates (Vervier et al., 1999). Cependant, le suivi de ces seuls marqueurs est, le plus souvent, insuffisant pour déterminer l'origine précise de ces contaminations, pour la plupart générées par de multiples activités. Parallèlement, compte tenu de la forte affinité de ces éléments pour les particules fines et la forte mobilité de cellesci dans le réseau hydrographique, les suivis des MES et des polluants qu'elles transportent sont apparus de plus en plus indispensables pour caractériser les processus de transferts des polluants dans les bassins, vers les lacs, les réservoirs, et surtout les océans. Ces suivis répondent aux exigences arrêtées par les Conventions Internationales de Paris et d'Oslo, qui font obligation aux pays de fournir des estimations de flux annuels de polluants susceptibles de mettre en évidence leur réduction sur des périodes courtes.

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

Dans cette perspective, une méthodologie a été élaborée. Elle combine :

- un dispositif d'échantillonnage couvrant l'ensemble du bassin, prenant en compte la multiplicité des activités anthropiques, et permettant un suivi régulier (bimensuel) sur la période hydrologique 1998-2001,

– l'analyse par activation neutronique (INAA) de chaque échantillon, permettant l'identification d'une trentaine d'éléments (Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, Au, Hg, les terres rares, Th, U), ne se limitant pas aux seuls contaminants faisant l'objet de normes ou étant connus pour leurs effets nocifs sur l'homme et l'environnement,

 un traitement statistique permettant de traiter la base de données constituée sur l'ensemble du bassin et sur la durée de l'échantillonnage (334 échantillons).

L'objet de ce chapitre est de présenter en la justifiant la stratégie d'échantillonnage adoptée ainsi que les méthodes d'analyse et de traitement statistique des résultats que nous avons mis en œuvre dans ce travail.

# 1. L'ECHANTILLONNAGE

# 1.1.Les problèmes de surveillance de la phase particulaire dans les systèmes *fluviaux*

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, la surveillance de la phase particulaire dans les systèmes fluviaux pose maints problèmes que l'on peut classer en deux catégories : d'une part les problèmes liés à l'évaluation de la charge particulaire, d'autre part, les problèmes liés à sa composition élémentaire.

## 1.1.1. Les problèmes liés à l'évaluation de la charge particulaire

L'exportation des particules en suspension est terriblement mal connue pour bon nombre de raisons, et en particulier les deux suivantes : (1) Le transport des particules se fait majoritairement en période de crue. Ces crues peuvent être rares (centenaires par exemple) et donc non échantillonnées, puisque la surveillance des fleuves est une préoccupation relativement récente. Dans le cas d'un suivi annuel, les variations saisonnières et journalières peuvent être importantes. Dans le bassin de la Seine, les quantités de MES journalières peuvent varier, dans sa section la plus aval, de 5 à plus de 150 mg/l (Meybeck *et al.*, 1998). L'analyse des flux particulaires nécessite donc d'adopter une surveillance adaptée à ces variabilités.

(2) La répartition de la charge particulaire dans l'espace est hétérogène. Dans la section mouillée du cours d'eau, il peut en effet exister un gradient à la fois vertical et transversal (Droppo et Jaskot, 1995). Le transport solide, sur le fond en particulier, reste une inconnue majeure. Une surveillance correcte des matériaux particulaires nécessiterait donc une bonne intégration spatiale impliquant des prélèvements à plusieurs niveaux sur plusieurs verticales au sein de la même section.

# 1.1.2. Les problèmes liés à l'évaluation de la composition élémentaire de la charge particulaire

Comme l'exportation des particules, la composition élémentaire de la charge particulaire peut varier à la fois dans le temps et dans l'espace. Cependant les modalités d'intervention de ces deux facteurs sont différentes.

A la différence des flux de particules, pour lesquels les valeurs maximales sont associées aux périodes de crue, la contamination des particules en suspension se fait majoritairement en période d'étiage. La dilution des rejets anthropiques dans le flux des particules transportées est en effet nettement moindre. Par ailleurs, les teneurs plus élevées en matière organique allochtone (rejets) et / ou autochtone (phytoplancton) et en particules fines, de par leur plus grande surface spécifique, favorisent la fixation des micropolluants sur les particules. Ainsi, bien que l'essentiel du flux de matériel particulaire soit transporté au cours des crues, l'étude de la composition élémentaire des particules en période de faibles débits présente un grand intérêt, plus particulièrement dans la recherche des sources de polluants.

De la même façon, la variabilité spatiale concerne ici davantage le profil longitudinal du fleuve que son profil transversal. La variabilité à l'échelle de l'ensemble du bassin versant est donc généralement plus importante que celle à l'échelle du profil local. Pour les suivis de la composition élémentaire des particules, il apparaît donc important de privilégier un large échantillonnage à l'échelle du bassin, de manière à mettre en évidence les éventuels gradients amont – aval dépendant des rejets anthropiques comme des discontinuités lithologiques.

Les options méthodologiques d'échantillonnage prises dans cette étude tiennent compte des considérations générales précédentes :

- le suivi de la charge particulaire porte sur l'ensemble du bassin versant de la Seine ; le choix des sites d'échantillonnage prend en compte les hétérogénéités lithologiques et la distribution des activités anthropiques.

- l'échantillonnage en période d'étiage est privilégié par rapport à celui en période de crue.

Diverses techniques de prélèvements peuvent être mises en œuvre pour l'échantillonnage des MES. Pour ce qui concerne notre suivi, nous avons choisi d'utiliser la technique des trappes à sédiments dont le principal avantage est de fournir une information intégrée dans le temps de la qualité des MES. Après une présentation générale de la stratégie d'échantillonnage, envisagée dans ses dimensions spatiale et temporelle, la mise en œuvre des trappes à sédiments sera ensuite précisée.

# 1.2.Les sites d'échantillonnage

L'objectif de caractériser les différentes sources présentes sur le bassin et d'évaluer, en particulier, l'impact anthropique sur le système fluvial, nous a conduit à prendre en compte le bassin versant de la Seine dans sa globalité. Le bassin versant a donc été exploré dans son ensemble, des zones les plus exposées aux activités anthropiques aux zones les moins atteintes. Les différences lithologiques ont également été prises en compte. Au total, 33 sites d'échantillonnage ont été exploités. La stratégie d'échantillonnage adoptée peut se résumer par la formule "remonter vers l'amont". Le bassin de la Seine a donc été exploré dans son ensemble en remontant l'ordre des cours d'eau, l'objectif final étant de déterminer à quelle échelle spatiale les MES se différencient les unes des autres, et à quelle logique obéissent les différences observées. Les sites de prélèvements sont représentés dans la figure 2.1. Les noms ainsi que les principales caractéristiques des sites d'échantillonnage (ordre de Sthraler, surface de drainage, distance depuis Poses) sont présentés dans le tableau 2.1. On remarquera la diversité des ordres hydrologiques (ordre 1 à 7) ainsi que celle des surfaces de bassin versant (10 km<sup>2</sup> à 67500 km<sup>2</sup>) prises en compte dans notre suivi. Ces paramètres sont particulièrement importants car, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre précédent, ils conditionnent les processus de transfert et de dépôt des MES. D'autres informations plus détaillées sur les sites d'échantillonnage (débits, concentrations en MES...) sont présentées dans l'annexe 1.



figure 2.1: Localisation des sites d'échantillonnage.

N°	Nom du Site (Cours d'eau)	Ordre	Surface de	Distance depuis Poses
11		de Sthraler	(km <sup>2</sup> )	(km)
	Bassin versant de l'Aube			
1	Saron (Aube)	5	4 592	371
	Bassin versant de la Seine Amont 1			
2	Marnay (Seine)	5	8 900	350
3	Jaulnes (Seine)	5	9 596	305
	Bassin versant de la Seine Amont 2			
4	Bois-le-Roi (Seine)	6	25 686	242
5	Coudray (Seine)	6	26 589	219
6	Draveil (Seine)	6	28 664	202
7	Vigneux (Seine)	6	29 635	194
	Bassin versant de la Seine Amont 3			
8	Vitry (Seine)	6	30 718	190
	Bassin versant de la Seine Aval 1			
9	Puteaux (Seine)	7	44 057	174
10	Chatou (Seine)	7	44 558	144
	Bassin versant de la Seine Aval 2			
11	Andrésy (Seine rive gauche)	7	61 755	102
12	Denouval (Seine rive droite)	7	61 755	102
13	Poses (Seine)	7	64 940	-
	Bassin versant du Grand Morin			
14	Les 400 (Les 400)	1	10	295
15	Mélarchez (Mélarchez)	1	16	298
16	Avenelles (Orgeval)	3	45	291
17	Martroy (Grand Morin)	4	617	292
18	Saint-Germain (Grand Morin)	5	1 202	249
	Bassin versant de l'Yonne			
19	Courlon (Yonne)	6	10 839	307
	Bassin versant de la Marne			
20	Lizy (Ourcq)	4	1 085	281
21	Trilport (Marne)	6	10 916	264
22	Trilbardou (Marne)	6	12 242	246
23	Neuilly (Marne)	6	12 722	205
24	Saint-Maurice (Marne)	6	12 832	188
	Bassin versant de l'Orge			
25	Rémarde ( <i>Rémarde</i> )	3	287	220
26	Egly (Orge)	3	228	217
27	Longpont (Orge)	4	615	209
28	Viry (Orge)	4	937	201
• •	Bassin versant de l'Yerres			10.6
29	Crosne (Yerres)	4	1 021	196
	Bassin versant du Loing			
30	Episy (Loing)	5	3 946	270
	Bassin versant de l'Essonne			
31	Fourcheret (Essonne)	3	820	250
32	Ormoy (Essonne)	4	1 920	221
	Bassin versant de l'Oise			
33	Eragny (Oise)	6	16 973	116

tableau 2.1 : Les sites d'échantillonnage et leurs principales caractéristiques

# 1.3.Les fréquences de prélèvements

La dimension temporelle a également été prise en compte dans notre suivi. En effet, afin de couvrir au mieux les périodes d'étiage et de crue, les trappes à sédiments ont été relevées en moyenne tous les 15 jours.

La première campagne d'échantillonnage s'est déroulée de juin 1999 à février 2001 et concernait les sites les plus aval : Poses, Denouval et Andrésy (sites 11 à 13 sur la carte de la figure 2.1). Cette zone est particulièrement influencée par la présence de l'agglomération parisienne située en amont de ces stations. Au vu du petit nombre de "signatures" identifiées dans le secteur le plus aval du bassin, nous nous sommes efforcé au cours de l'année 2000-2001 d'étendre notre zone d'échantillonnage vers l'amont. Au cours des campagnes suivantes, nous avons donc suivi la qualité des MES sur quatre stations réparties autour de Paris : à Eragny sur l'Oise, à Chatou et Vitry sur la Seine, à St-Maurice sur la Marne (sites 33, 10, 8 et 24 sur la carte de la figure 2.1). Parallèlement, l'étude de l'évolution saisonnière de la composition chimique des MES a été entreprise sur des bassins versants d'ordres plus petits et plus ou moins anthropisés. Nos choix de zones à échantillonner se sont portés sur les bassins du Grand Morin (affluent de la Marne en zone agricole, sites 14 à 18) et de l'Orge (affluent de la Seine en zone urbanisée, sites 25 à 28). La seconde campagne d'échantillonnage, incluant la région parisienne et le bassin du Grand Morin, a débuté en juillet 2000 et s'est achevée en octobre 2001. La troisième campagne, concernant uniquement le bassin de l'Orge, couvre la période octobre 2000-octobre 2001. Enfin, de juillet 2001 à octobre 2001 (campagne n°4), la Seine en amont de Paris ainsi que ses principaux affluents dans ce secteur ont été explorés. L'ensemble du suivi spatial et temporel est résumé dans la figure 2.2.

Dans la figure 2.2, chaque ligne horizontale représente un site de prélèvements ; les traits verticaux représentent les jours de relève des trappes effectifs (en noir) et non effectifs, c'est à dire correspondant à une installation ou à une perte de la trappe (en rouge). Cette distinction illustre parfaitement les difficultés d'échantillonnage dans les cours d'eau d'ordre inférieur à 5 (essentiellement campagne n°4 et campagne n°3) et en période de crue.



figure 2.2 : Déroulement des campagnes d'échantillonnage.

Les sites d'échantillonnage sont classés par campagne d'échantillonnage, soit de bas en haut :

Campagne n°1 : Seine à Poses, Denouval et Andrésy

Campagne n°2 : Oise à Eragny, Seine à Chatou et Vitry, Marne à St-Maurice, Grand Morin aux Quatre Cents, Mélarchez, Avennelles, Martroy et St-Germain.

Campagne n°3 : Orge à Viry, Longpont-sur-Orge, Egly et Rémarde à Egly

Campagne n°4 : Yerres à Crosne, Essonne à Ormoy et Fourcheret, Loing à Episy, Yonne à Courlon-sur-Yonne, Marne à Neuilly, Trilbardou et Trilport, Ourcq à Lisy, Seine à Puteaux, Vigneux, Draveil, Coudray, Bois-le-Roi Jaulnes, Marnay et Aube à Saron-sur-Aube.

# 1.4.L'utilisation des trappes à sédiments

## 1.4.1. Le choix de la méthode d'échantillonnage

Traditionnellement, l'échantillonnage des MES est réalisé par filtration (MES > 0,45  $\mu$ m). L'un des inconvénients lié à ce mode de prélèvement réside dans le caractère ponctuel des mesures, à la fois dans le temps et dans l'espace. De plus, ces prélèvements, qu'ils soient manuels ou automatiques, ne permettent de récolter qu'une faible quantité de MES (environ 100 mg), généralement insuffisante pour faire toutes les analyses désirées.

Depuis quelques années se développent d'autres approches utilisant des trappes à sédiments placées *in situ*, ou en dérivation sur la berge (module MIM développé par EDF), mettant en œuvre des centrifugeuses en continu, ou exploitant les dépôts laissés par les crues. La masse ainsi recueillie est nettement supérieure à celle obtenue par la méthode par filtration. Ces techniques de prélèvements permettent ainsi un plus grand nombre d'analyses en minimisant, en outre, les contaminations fortuites lors des manipulations.

L'utilisation des techniques de prélèvements par centrifugation ou par décantation en dérivé est essentiellement limitée par les coûts d'investissement, d'opération et d'entretien qu'elles génèrent. Les dépôts de crues (encore appelés laisses de crues) ne sont généralement disponibles que dans des sites particuliers et lors d'événements rares. Contrairement aux méthodes précédentes, les trappes à sédiments représentent un outil peu onéreux capable d'intégrer pendant un laps de temps contrôlable les MES transitant à un point donné du cours d'eau. Elles permettent de récolter ainsi plusieurs dizaines de grammes de matière. Cet outil permet donc d'acquérir une information intégrée dans le temps de la qualité des MES.

Le principe de fonctionnement des trappes à sédiments est relativement simple. Il repose sur les processus de décantation des MES. Le système est constitué d'un réservoir placé perpendiculairement au sens du courant dans lequel sont récoltées par décantation les MES. Les trappes à sédiments sont, depuis longtemps, utilisées pour prélever les MES qui se déposent dans les lacs. Bloesch (1994) rapporte que l'utilisation de cette technique remonte au moins au début du siècle (Heim, 1900; Prandlt, 1904). Les outils utilisés étaient des boîtes de forme carrée, des jarres, ou même de simples sacs. Depuis, des améliorations importantes ont été effectuées grâce à des études portant sur la forme et le contenu des trappes à sédiments ainsi que leur emplacement dans la zone étudiée. L'une des difficultés à surmonter était, notamment, d'adapter cette méthode de prélèvements aux conditions d'écoulement (laminaire et turbulent) rencontrées dans les systèmes fluviaux.

## 1.4.2. L'emplacement in situ des trappes à sédiments

L'emplacement des trappes au sein des cours d'eau pose un problème délicat en raison de l'hétérogénéité de la répartition du matériel particulaire, dans la colonne d'eau comme sur la section transversale des cours d'eau. L'idéal serait de pouvoir installer le matériel d'échantillonnage au centre de la section transversale des cours d'eau et à mi-hauteur dans la colonne d'eau. Dans cette zone, l'écoulement de l'eau y est plus régulier et les sédiments issus des berges et du fond du lit sont moins importants. L'emplacement des trappes dans de tels endroits est cependant techniquement difficile à mettre en œuvre. L'existence des nombreuses écluses sur le bassin versant de la Seine offre cependant une alternative, la vitesse du courant comme la hauteur d'eau, en amont de ces ouvrages, étant globalement régulées.

Lorsque cela a été possible, les trappes ont donc été installées à une cinquantaine de mètres en amont des ouvrages de navigation et de préférence sur le bras du fleuve ne servant pas au trafic fluvial. Dans les petits cours d'eau non navigables, les trappes ont été installées dans des zones de courant relativement régulier, en amont de seuils ou à l'aplomb des ponts.

## 1.4.3. Les modèles de trappes utilisés

La diversité des ordres hydrologiques pris en compte dans notre suivi, nous a amené à travailler sur des cours d'eau ayant des caractéristiques morphométriques très différentes (hauteur d'eau et forme du lit majeur notamment). En conséquence, différents modèles de trappes ont dû être développés (figure 2.3). Dans tous les cas, afin d'éviter tout risque de contamination, aucune pièce métallique n'a été utilisée dans la construction de ces trappes.

Les modèles A et B présentés dans la figure 2.3 ont été spécialement conçus au laboratoire de manière à récolter une quantité de matériel suffisante (au minimum une cinquantaine de grammes de matière sèche) pour les analyses des isotopes radioactifs environnementaux qui ont été effectuées en parallèle à ce travail (Seine à l'aval de Paris, Marne à St-Maurice et Grand Morin)

Le modèle A est adapté aux cours d'eau d'une profondeur minimale de 2 mètres. Ce modèle est constitué d'un cylindre en PVC, de 20 cm de diamètre et de 65 cm de longueur, suspendu à un flotteur à 50 cm de la surface de l'eau et maintenu vertical par un lest. Les 45 cm supérieurs de la trappe sont garnis d'une structure en nid d'abeilles. Cette structure permet d'éviter la remobilisation des particules récoltées lors des périodes de fort courant. De cette manière, même les particules les plus fines peuvent sédimenter. Un évent de 10 mm de diamètre, situé à 15 cm du fond de la trappe permet une circulation verticale de l'eau. Lors des relèves, ce système permet également la vidange de l'eau surnageante.

Le modèle B est adapté aux cours d'eau de faible profondeur (< 1 mètre). Il est constitué d'une caisse en PVC d'une capacité volumique d'environ 30 litres. Comme dans le modèle A, la trappe est équipée d'une structure en nid d'abeilles afin d'éviter la remise en suspension des particules récoltées. Le système est fixé sur le fond du lit. Etant donné la géométrie de la trappe, aucun système de vidange de l'eau surnageante n'a pu être prévu pour ce modèle.

Les modèles A et B permettent de récolter, le plus souvent, plusieurs centaines de grammes de matière sèche, ce qui est largement suffisant pour l'analyse des radioéléments.

Le modèle C peut être utilisé dans tous les cours d'eau dans lesquels la hauteur d'eau est peu variable et toujours supérieure à une quarantaine de centimètres. Il est constitué d'une bouteille en PVC de 1,5 litre dont les parois opposées sont perforées à 5 cm de son sommet. Le diamètre des perforations est d'environ 2 cm. Dans l'eau, le système est maintenu verticalement par un lest. Une corde fixe le système à la berge. Pour ce système de petite taille, l'utilisation d'une structure en nid d'abeilles n'est pas nécessaire. Les surfaces d'ouverture du système étant relativement petites, la remobilisation des sédiments récoltés est, en effet, négligeable. Ce système permet de récolter de un gramme à une centaine de grammes de matière sèche. Les principaux avantages de ce système résident dans la simplicité de sa conception, ce qui permet un remplacement rapide des trappes en cas de perte, et dans la "discrétion" du modèle, qui le met davantage à l'abri des actes de vandalisme.



figure 2.3: Les différents modèles de trappes à sédiments.

### 1.4.4. Le prélèvement des échantillons

Le contenu des trappes à sédiments est transvasé dans des récipients en polyéthylène de 2, 5 ou 30 litres suivant le modèle de trappe utilisé (respectivement modèle C, A et B). Parallèlement aux prélèvements de MES, une bouteille de 2 litres d'eau de rivière est prélevée afin de mesurer la quantité de particules en suspension. Les récipients, préalablement stockés dans de l'eau acidifiée (acide nitrique dilué à 2 %) et rincés avec de l'eau distillée la veille de la mission sur le terrain, sont sur place encore rincés trois fois avec l'eau de la rivière. Cette eau de rinçage est prélevée directement dans la rivière lorsqu'il s'agit de petits cours d'eau, ou bien à l'aide d'un seau et d'une corde (depuis un pont, par exemple) si les rivières sont plus larges, plus profondes ou si le courant est plus important.

Avant sa remise à l'eau, l'ensemble de la trappe est soigneusement nettoyé avec l'eau de la rivière.

### 1.5.Les autres échantillons analysés

Parallèlement aux trappes à sédiments, nous avons analysé d'autres échantillons prélevés ou non par nos soins. Ces échantillons permettent d'élargir notre base de données. Les principales caractéristiques de ces échantillons sont résumées dans le tableau 2.2 et leur localisation est donnée dans la figure 2.4.



figure 2.4 : Localisation des échantillons (non "trappés") prélevés sur le bassin de la Seine

Bassin versa	nt de la Seine : E	chantillons de rivières	Bassin versa	ant de la Seine :	Echantillons de rivières
Nom de l'échantillon	Localisation	Nature de l'échantillon	Nom de l'échantillon	Localisation	Nature de l'échantillon
Chatou06			Suresnes *		
Chatou10			Chatou *	Seine	MES décantées
Chatou14			Andrésy20MES *		
AchèresA3 *			Coulommier *	G 114 <sup>1</sup>	
AchèresA8 *			StGermain29MES *	Grand Morin	
AchèresD10 *			Auvers/Oise *	0.	
AchèresD3 *			Conflans *	Oise	
AchèresF12 *			Andrésy19S *		
AchèresF3 *			Poses19S *	Seine	
Oissel02 *			EB8		
Oissel12 *			StGermain29S *	C 114 ·	
Oissel20 *			EB3	Grand Morin	
Troyes01E *			EB1	Orge	
Troyes01GG *	G .		EB12	-	Sediments de fond
Troyes02B *	Seine		EB13	17	
Troyes02D *			Cure fine *	Yonne	
Troyes02F *			Cure total *		
Troyes02L *		Carotte de sédiments	EB2	Orge	
Troyes02O *			EB21	0	
Troves02R *			EB25		
Troyes02T *			EB42	Marne	
Troyes02W *			Blaise *		
Troves02Z *			Marne *		
Troyes02B1 *					
Troyes02E1 *			Bassin ver	rsant de la Seine	e : Autres échantillons
Troyes02H1 *			Nom de l'échantillon	Localisation	Nature de l'échantillon
Troyes02J1 *			V1 *		
Troyes02M1 *			V2 *		
Orient2 2-4 *			V3 *	Brie	Carotte de sol
Orient2 18-20 *	I 10		V4 *		
Orient2 32-34 *	Lac d'Orient		Drain *		MES issues du réseau de drainage
Orient2 40-42 *	(Aube)		Gouttière Ymeray *	Chartres	Retombées atmosphériques
Orient2 48-50 *			Massy *	Massy	Sol (horizon de surface)
Risles05-10 *	Risles		DécanteurII *	STEP Seine aval	MES issues du décanteur II
Risles20-25 *					
Nogent			Autres bassins v	ersants : tous tv	pes d'échantillons confondus
Corbeil			Nom de l'échantillon	Localisation	Nature de l'échantillon
Andrésy15LDC *			Loire Chinon	Loire	MES filtrées (filtres EDF)
Mantes	G .		RCP35	Chine	Sol (horizon de surface)
Méricourt	Seine		RCP36	Chine	Sol (horizon de surface)
Poses a		<b>T</b> · · · 1	Tucson *	Etats-Unis	Sédiments de fond (lac)
Poses b		Laisse de crue			
Poses15LDC *					
Trilport04LDC *					
Trilbardou04LDC *	Marne				
Orge	Orge				
Yerres	Yerres				
* échantillons prélevés r	par le LSCE		-		

tableau 2.2 : Liste des autres échantillons analysés pour cette étude

# 2. METHODES D'ANALYSE

## 2.1. Quantification des MES

Les prélèvements d'eau de rivière (récipient de 2 litres) servent à déterminer la concentration en MES des cours d'eau au moment des relèves des trappes. L'eau est filtrée sur une unité de filtration à l'aide d'une pompe à vide. La filtration est arrêtée avant saturation du filtre (le volume moyen d'eau filtrée est d'environ 800 ml). Les disques utilisés sont des filtres Whatman GF/F en microfibres de verre d'une porosité de 0,7  $\mu$ m et de 47 mm de diamètre. Ils ont été préalablement calcinés à 450°C pendant une nuit afin d'éliminer les traces éventuelles

de matière organique, puis pesés et conservés au dessiccateur dans des boîtes de Pétri. Après filtration, les filtres sont séchés dans une étuve à 70°C pendant une nuit. Ils sont placés dans un dessiccateur le temps d'être ramenés à température ambiante et sont ensuite pesés. La différence des masses après et avant filtration ainsi que le volume d'eau filtrée permettent de calculer la concentration des particules en suspension en mg.l<sup>-1</sup> au moment du prélèvement. Un certain nombre d'entre eux ont été analysé au spectromètre CHN, après dissolution des carbonates à l'HCl 0,1 N. D'autres ont été calcinés à 450°C pour détermination de la matière organique.

## 2.2. Caractérisation des MES

Pour la caractérisation des MES, nous avons choisi d'utiliser l'Analyse par Activation Neutronique (Instrumental Neutron Activation Analysis, INAA). Cette technique d'analyse nucléaire est une méthode d'analyse multiélémentaire dont le principe de base repose sur la transmutation des éléments à étudier en éléments radioactifs émetteurs de rayons gamma lors de leur retour à un état stable. Cette transmutation est obtenue en plaçant l'échantillon à analyser dans un flux de neutrons. Le comptage des photons gamma émis après irradiation permet alors d'identifier les isotopes émetteurs, et de remonter à la concentration des éléments constitutifs de l'échantillon initial.

Un ensemble d'analyse par activation neutronique doit donc comprendre :

- un moyen d'irradiation des échantillons afin de produire des radio-isotopes,

- un système de détection et de mesure des rayonnements émis par ces radioisotopes,

- un mode de calcul afin de déterminer la teneur en éléments à doser (par exemple, par comparaison directe avec un étalon irradié simultanément avec l'échantillon),

 des dispositifs de radioprotection adaptés et un système de gestion des échantillons radioactifs.

L'irradiation des échantillons est, par ailleurs, précédée d'un conditionnement très strict afin d'éviter toute contamination métallique.

2.2.1. Préparation des échantillons pour l'analyse par activation neutronique

#### 2.2.1.1. Le traitement préalable des échantillons bruts

Une fois ramené au laboratoire, le contenu des trappes à sédiments est tamisé (par voie humide) sur un tamis en nylon de 200  $\mu$ m. La fraction fine ainsi isolée contient une grande quantité d'eau qu'il est nécessaire d'éliminer. Une centrifugation pendant 15 min à

4000 tr.min<sup>-1</sup> permet d'extraire rapidement la majeure partie de l'eau contenue dans les sédiments. Elle demeure néanmoins insuffisante pour obtenir un résidu sec. L'élimination de l'eau interstitielle des sédiments pourrait être réalisée par un séchage en étuve à 70°C. Le procédé est relativement rapide : environ 12 heures pour obtenir 500 grammes de matière sèche. Cependant, l'échantillon ainsi obtenu est souvent compact et nécessite un broyage au cours duquel les caractéristiques granulométriques de l'échantillon seraient perdues. La lyophilisation, en revanche, permet de conserver aisément les caractéristiques granulométriques des échantillons. Nous avons donc opté pour cette méthode bien qu'elle soit plus contraignante. En effet, pour obtenir 500 g de matière sèche, le culot obtenu après centrifugation doit être congelé à  $-30^{\circ}$ C pendant environ 12 h avant de subir un cycle de 24 heures dans un lyophilisateur.

## 2.2.1.2. Le conditionnement des échantillons pour l'irradiation

Une aliquote d'environ 50 mg de matière sèche est prélevée sur l'échantillon lyophylisé. Chaque aliquote est pesée précisément puis emballée dans du plastique. Une quinzaine d'échantillons pareillement préparés sont rassemblés dans un sac en plastique plus grand, lui même emballé dans du papier aluminium. L'irradiation des échantillons est réalisée, dans une navette prévue à cet effet, dans l'un des deux réacteurs nucléaires du centre de Saclay (Osiris et Orphée) accessibles depuis les installations du Laboratoire Pierre Süe. Les produits utilisés pour le conditionnement des échantillons conduisent, après irradiation, à des radio-isotopes dont la radioactivité décroît très rapidement. Par conséquent, les perturbations qu'ils peuvent engendrer lors de l'analyse en spectrométrie gamma sont limitées.

L'ouverture des navettes irradiées est effectuée par des techniciens spécialisés à l'aide de télémanipulateurs dans des cellules blindées. La transmission des navettes à la salle de montage se fait par pneumatique. Dans cette salle, les échantillons sont manipulés avec des gants derrière un muret de plomb pour la protection de l'opérateur.

# 2.2.1.3. Le conditionnement des échantillons pour les analyses en spectrométrie gamma

Les analyses en spectrométrie gamma ont été réalisées au LSCE (Gif-sur-Yvette). Pour des questions de sécurité, la récupération des échantillons irradiés n'est possible que trois jours après leur irradiation. Les échantillons sont alors transportés du centre de Saclay au LSCE dans un château de plomb. Au laboratoire, les échantillons, séparés les uns des autres à l'aide de pinces en plastique à usage unique, sont ensuite disposés et calés avec du papier dans des boîtes en plastique de 2 cm de diamètre. L'ensemble des opérations se fait derrière un muret de plomb afin de protéger le manipulateur des irradiations. Les échantillons sont ensuite apportés dans la salle de comptage à bas bruit de fond où ils seront stockés dans un château de plomb avant d'être analysés sur les détecteurs de rayons gamma.

L'ensemble des précautions prises lors des manipulations et surtout l'absence de tout traitement chimique limitent considérablement les risques de contamination et de pertes. C'est certainement un des avantages majeurs de la méthode par rapport à l'analyse par ICP-MS<sup>1</sup> que nous avions expérimentée dans un premier temps (Tessier, 1999). Les limitations de la méthode utilisée résident ensuite dans les interactions nucléaires qui sont à la base de la méthode. Sans entrer dans tous les détails, nous présenterons donc succinctement les mécanismes de base qui interviennent dans ces interactions et leurs conséquences sur la fiabilité de détection et de quantification des différents éléments identifiables et quantifiables.

## 2.2.2. La production d'isotopes radioactifs : l'irradiation

L'irradiation par les neutrons thermiques est actuellement la plus employée de toutes les méthodes d'activation. Elle le doit à trois avantages essentiels.

(1) Les réacteurs nucléaires produisent des quantités très importantes de neutrons thermiques, projectiles dont on peut obtenir actuellement le plus facilement des faisceaux très intenses dans de grands volumes.

(2) La capture d'un neutron thermique par un noyau atomique est la réaction nucléaire la plus simple.

(3) C'est aussi, en général, la réaction nucléaire la plus probable, et elle donne des isotopes radioactifs de presque tous les éléments (Perdijon, 1967).

Cette probabilité de la réaction est appelée section efficace, on la note  $\sigma$  et son unité de mesure est le barn (1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>). Elle dépend beaucoup de l'énergie des neutrons, et elle est, dans la plupart des cas, d'autant plus grande que la vitesse du neutron est faible<sup>2</sup>. Pour de nombreux isotopes, un fort ralentissement des neutrons permet donc d'augmenter les chances de leur capture par le noyau atomique et de favoriser ainsi la création d'éléments radioactifs.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Cette augmentation des sections efficaces de capture aux faibles énergies s'explique intuitivement par le fait qu'un neutron lent a davantage le temps d'interagir en se mêlant aux autres nucléons d'un noyau qu'un neutron rapide.

Néanmoins, on sait qu'un noyau possède des états d'énergie propre. Ainsi, si l'énergie du neutron est telle que l'énergie du noyau composé correspond exactement à l'un de ces niveaux d'énergie, le noyau entre en résonance et la probabilité de capture devient très grande. Ces phénomènes concernent un petit nombre d'isotopes (par exemple : <sup>75</sup>As, <sup>81</sup>Br, <sup>96</sup>Zr, <sup>121</sup>Sb, <sup>152</sup>Sm, <sup>159</sup>Tb, <sup>197</sup>Au, <sup>232</sup>Th) et ils sont favorisés, cette fois, par l'utilisation de neutrons plus rapides dits "épithermiques".

Par ailleurs, notons que pour certains isotopes, et ce, quelles que soient les caractéristiques du flux de neutrons, les réactions de capture neutronique sont très peu probables. Tel est le cas du <sup>208</sup>Pb, <sup>114</sup>Cd, <sup>118</sup>Sn qui ont des sections efficaces de l'ordre du millibarn. Au contraire, certains isotopes présentent de grandes sections efficaces, ce qui permet de les détecter malgré leur faible abondance dans les échantillons. Tel est le cas de l'or ou de l'europium qui ont des sections efficaces de 99 barns (<sup>197</sup>Au) et 5900 barns (<sup>151</sup>Eu).

L'objectif de notre travail étant de pouvoir analyser une palette d'éléments aussi large que possible, nous avons choisi de privilégier le mode d'irradiation permettant de transmuter le plus grand nombre d'isotopes possible, soit : l'irradiation avec un flux de neutrons thermiques ralentis.

Le réacteur Orphée du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay, auquel le Laboratoire Pierre Süe (LPS, CEA-CNRS) a directement accès, offre cette possibilité d'irradiation. La particularité de ce réacteur réside dans l'utilisation de l'eau lourde, ce qui permet un fort ralentissement des neutrons. Le flux de neutrons thermiques y est de 2,3.10<sup>13</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> et il représente 99,8 % du flux total de neutrons (neutrons thermiques + neutrons rapides). Cependant, pour des questions de maintenance et de rentabilité, ce réacteur ne fonctionne pas en continu sur toute l'année. Pendant les périodes de fermeture du réacteur Orphée, les échantillons ont donc été irradiés sur l'autre réacteur du centre de Saclay : Osiris (également accessible depuis le LPS). Dans le réacteur Osiris, l'eau légère est utilisée comme modérateur. Par conséquent, ce réacteur produit un flux de neutrons thermiques beaucoup plus fort que celui d'Orphée, et l'importance relative des neutrons épithermiques par rapport au flux de neutrons total y est également plus marquée. Les principales caractéristiques des deux réacteurs ainsi que le nombre d'irradiations réalisées pour cette étude sont indiqués dans le tableau 2.3.

Les durées d'irradiation sont également présentées dans ce tableau. On remarquera que, d'un réacteur à l'autre, ces durées sont très différentes. Elles découlent notamment des précautions à prendre concernant l'activité des échantillons après irradiation. Cette activité, en effet, ne doit pas être trop importante pour pouvoir manipuler les échantillons en toute sécurité. L'activité des échantillons après irradiation dépend du flux de neutrons, du temps d'irradiation, de la masse des échantillons, et des caractéristiques nucléaires très spécifiques de chaque isotope qui les composent. Ainsi, pour des échantillons ayant des masses et des caractéristiques voisines, plus le flux de neutrons est intense, plus le temps d'irradiation devra être court pour obtenir une même activité A.

Réacteur	Os	iris	Orphée	
Modérateur	Eau	égère	Eau lourde	
Canal	α1	β1	P4	
Flux de neutrons thermiques (en n.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	0,9.10 <sup>14</sup>	1,2.10 <sup>14</sup>	2,3.10 <sup>13</sup>	
Flux de neutrons épithermiques (en n.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> )	2,7.10 <sup>12</sup>	4,0.10 <sup>12</sup>	4,0.10 <sup>10</sup>	
Proportion de neutrons thermiques (en %)	97,1	96,8	99,8	
Proportion de neutrons épithermiques (en %)	2,9	3,2	0,2	
Nombre d'irradiations réalisées	2	5	18	
Nombre d'échantillons irradiés	31	97	363	
Durée de l'irradiation (en minutes)	4 à 6		30	

tableau 2.3 : Caractéristiques des réacteurs Osiris et Orphée et nombre d'irradiations réalisées

Quel que soit le mode d'irradiation choisi, la création des radio-isotopes s'opère globalement en deux étapes (figure 2.5).



figure 2.5 : Création des radio-isotopes par activation neutronique

(1) Sous l'effet du bombardement neutronique, un isotope naturel, en général stable, de la forme  ${}^{A}_{Z}X$  subit une réaction de capture neutronique :

$$_{Z}^{A}X+_{0}^{1}n\rightarrow _{Z}^{A+1}X^{*}$$

L'énergie d'excitation produite lors de cette réaction est de l'ordre de 8 MeV. Le noyau  ${}^{A+1}_{Z}X^*$  représente un état excité du noyau  ${}^{A+1}_{Z}X$ .

(2) D'une manière générale, ce noyau à l'état excité retourne très rapidement ( $\approx 10^{-12}$  s) vers son état fondamental  $^{A+1}_{Z}X$  en émettant des rayonnements gamma très énergétiques : les gamma "prompts" :

$$^{A+1}_{Z}X^* \rightarrow ^{A+1}_{Z}X + \gamma$$

Dans certains cas, le noyau excité ne retourne pas vers son état fondamental mais vers un état excité de plus faible énergie ayant une durée de vie suffisamment longue pour être mesurable (supérieure à une minute). Cet état excité  $\frac{A+lm}{Z}X$  de plus faible énergie est un état dit isomère (ou métastable) et est décrit comme suit :

$$^{A+1}_{Z}X^* \rightarrow ^{A+1m}_{Z}X + \gamma$$

Parmi les isotopes créés, certains sont stables (par exemple : <sup>17</sup>O, <sup>29</sup>Si, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>112</sup>Cd, <sup>113</sup>Cd, <sup>114</sup>Cd, <sup>116</sup>Sn) bien qu'ils soient produits artificiellement. Dans ce cas là, les isotopes ne pourront être détectés. Notons cependant que, si l'isotope créé est stable, celui-ci est aussi susceptible d'exister dans l'échantillon de départ. Nous pourrons donc créer par capture neutronique l'isotope  $\frac{A+2}{Z}X$ , qui lui, pourra être instable. Ce raisonnement montre bien que, quoi qu'il en soit, en exposant un échantillon constitué d'isotopes stables on obtient invariablement des isotopes instables, donc radioactifs.

Lorsque l'isotope  ${}^{A+1}_{Z}X$  est instable, il va, comme tout noyau radioactif, se désintégrer en une ou plusieurs étapes, suivant une période propre  $T_{1/2}$  caractéristique de l'isotope. Cette désintégration est schématisée dans la figure 2.6.



figure 2.6 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme  $\frac{A+1}{Z}X$ 

Le mécanisme préférentiel de désintégration est le mode  $\beta^-$  car, de par sa formation, le noyau présente un excès de neutrons. Les rayonnements gamma qui accompagnent cette désintégration sont, lorsqu'ils existent, caractéristiques du radio-isotope  $\frac{A+1}{Z}X$ . Parmi les isotopes qui n'émettent pas de rayons gamma, on compte :  ${}^{32}$ S,  ${}^{33}$ S,  ${}^{34}$ S,  ${}^{120}$ Sn,  ${}^{31}$ P.

Les isotopes  ${}^{A+1m}_{Z}X$  créés par le bombardement neutronique sont toujours instables. Nous aurons, dans ce cas, au minimum un processus de désintégration par transition gamma vers l'état fondamental  ${}^{A+1}_{Z}X$ . Cette transition est dite isomérique (figure 2.7). Lorsqu'elle est totale, ce type de noyau isomère constitue une source dite "gamma pur".



figure 2.7 : Schéma d'une désintégration d'un radio-isotope de la forme  $\frac{A+1m}{Z}X$ 

Suite à l'irradiation, un grand nombre de radio-isotopes ont été créés. Ils sont identifiables par l'énergie  $W\gamma$  des rayons gamma qu'ils émettent lors de leur désintégration et par leur période  $T_{1/2}$  caractéristique du radio-isotope. Néanmoins, nous avons vu que certains éléments ne produisent que des isotopes stables ou ont une section efficace trop petite pour pouvoir capturer un neutron, ou encore ne produisent pas de rayonnement gamma. Ces isotopes ne pourront donc être dosés par spectrométrie gamma. Parmi ceux-ci, on compte notamment Si, O, S, P, Cd, Pb, Sn (tout isotope majeur confondu). Par ailleurs, notons que la durée de vie des radio-isotopes créés doit être appropriée (ni trop longue, ni trop courte) pour permettre leur détection. Pour cette étude, les premières analyses par spectrométrie gamma ayant été réalisées deux jours après l'irradiation, les isotopes dont la durée de vie est inférieure à quelques heures n'ont pu être dosés. C'est le cas notamment des isotopes suivants : <sup>26</sup>Mg (9,5 min), <sup>27</sup>Al (2,3 min), <sup>37</sup>Cl (37,2 min), <sup>50</sup>Ti (5,8 min), <sup>51</sup>V (3,8 min), <sup>55</sup>Mn (2,6 h), <sup>66</sup>Cu (5,1 min).

Par ailleurs, pour la plupart des techniques analytiques physico-chimiques (ICP-MS ou AES, absorption atomique...) la variation de sensibilité de mesure dépend de l'abondance des éléments à doser dans l'échantillon. En revanche, dans le cas de l'analyse par activation neutronique, la rareté d'un élément peut être compensée, lorsque sa section efficace est importante, par une plus grande sensibilité de détection. Ainsi, l'AAN est la seule technique qui présente une gamme de dosage pouvant aller, sans aucune contrainte particulière, de quelques ppb à plusieurs dizaines de %.

## 2.2.3. La détection et la quantification des rayonnements gamma

La spectrométrie gamma est la méthode la plus utilisée en analyse par activation neuronique pour identifier et quantifier les radio-isotopes créés par irradiation. La détection du rayonnement gamma est basée sur l'interaction rayonnement matière. Ce phénomène permet de transformer l'énergie d'un rayonnement en un courant électrique qui peut ensuite être quantifié à l'aide d'un système électronique approprié.

## 2.2.3.1. Le dispositif utilisé

Le comptage des rayonnements gamma a été réalisé à l'aide de détecteurs au germanium Hyper Pur (GeHP). Le détecteur ainsi que l'électronique qui lui est associée sont schématisés dans la figure 2.8.

Le détecteur est protégé des rayonnements extérieurs par un château de plomb. D'autre part, le cristal est maintenu à basse température à l'aide d'un cryostat, rempli d'azote liquide. Ceci permet d'éviter l'enregistrement d'impulsions électriques dont l'origine serait liée à une simple agitation thermique, ces impulsions seraient trop nombreuses et détérioreraient très rapidement le détecteur.

Le matériel électronique qui est associé au détecteur forme la chaîne de comptage. Celle-ci est constituée d'un préamplificateur, fixé à proximité du cristal sur le cryostat, d'un amplificateur, et d'une alimentation haute tension (2000 à 4000 Volts) destinée à polariser le cristal, lui-même maintenu sous un vide poussé. Les amplificateurs permettent d'intégrer puis de transformer les impulsions électriques issues du détecteur en un signal analogique linéaire. Un codeur de 8000 canaux convertit ensuite ce signal analogique en un signal numérique qui est stocké et traité par un analyseur. L'analyseur peut alors être interrogé par un ordinateur. Finalement, le spectre est transféré de l'analyseur vers l'ordinateur en fin de comptage afin de permettre son archivage pour son dépouillement. Il est ainsi toujours possible de revenir sur les spectres pour une étude plus approfondie. Tous les paramètres du comptage sont par ailleurs automatiquement enregistrés.


figure 2.8 : Schéma de la chaîne de comptage par spectrométrie gamma

# 2.2.3.2. Les caractéristiques du détecteur

La qualité de détection des rayonnements gamma issus d'échantillons irradiés dépend essentiellement de l'énergie du rayonnement gamma incident, de l'efficacité du détecteur à cette énergie et de sa résolution.

# 2.2.3.2.1. L'efficacité

Elle correspond à la capacité du détecteur à absorber les rayonnements. Elle est évaluée en % et correspond au rapport du nombre de photons détectés sur le nombre de photons émis par la source à une énergie donnée. Comme le montre le tableau 2.4 ,dans lequel sont présentées les principales caractéristiques des détecteurs que nous avons utilisés, l'efficacité du détecteur est essentiellement fonction de la taille et de la forme du cristal.

Nom du détecteur	Efficacité à 1332 keV	Volume actif	Surface utile	Résolution à 122 keV	Résolution à 1332 keV	
	(%)	(cm <sup>3</sup> )	(cm <sup>2</sup> )	(keV)	(keV)	
nn	36	150	23,3	0,89	1,80	
сс	18	74	18,1	0,71	1,75	

tableau 2.4 : Principales caractéristiques des détecteurs utilisés

#### 2.2.3.2.2. La résolution

La résolution permet d'estimer la capacité d'un détecteur à discerner les pics les uns des autres. Elle est définie par la largeur à mi-hauteur d'un pic et s'exprime en keV. Comme le montre le tableau 2.4 , ce paramètre dépend de l'énergie du rayonnement incident. En effet, plus l'énergie du rayonnement est importante, moins la résolution est bonne. Cet inconvénient est néanmoins compensé par le fait qu'aux hautes énergies le nombre de pics est moins important qu'à faible énergie.

#### 2.2.4. L'exploitation des spectres gamma obtenus

Le spectre obtenu témoigne des différentes interactions rayonnement matière qui se sont produites (figure 2.9). Dans la gamme d'énergie 40-2000 keV (utilisable par nos détecteurs), ces interactions produisent les trois effets suivants :

- l'effet Compton ou diffusion élastique,
- l'effet photoélectrique,
- la création de paires électron positron.

Dans tous les cas d'interactions, de l'énergie est communiquée à des électrons (et aussi à des positrons dans le cas de production de paires). Ces particules chargées interagissent fortement avec la matière, et finissent par s'y arrêter complètement après avoir cédé toute leur énergie cinétique.



figure 2.9 : Exemple de spectre. Mise en évidence des principaux phénomènes observés (comptage des radio-isotopes de courte période, échantillon certifié SL1)

# 2.2.4.1. L'effet Compton ou diffusion élastique :

L'effet Compton est certainement le phénomène le plus probable dans la gamme d'énergie qui nous intéresse (40-2000 keV). Ce phénomène est dû à une collision entre un photon et un électron faiblement lié au cours de laquelle le photon gamma n'est pas complètement absorbé par la matière. Le photon gamma est dévié (phénomène de diffusion) dans une direction  $\theta$  par rapport à la direction du photon gamma incident et perd ainsi une partie de son énergie (figure 2.10). L'électron libéré a acquis une énergie cinétique ( $E_{cin}$ ) telle que :

$$E_{cin} = h v - h v' - E_l$$

où :

hv = l'énergie du photon incident,

hv' = l'énergie du photon diffusé,

 $E_l = 1$ 'énergie de liaison entre l'électron et le noyau.

En toute rigueur, l'énergie hv - hv' se partage entre l'électron et l'atome ionisé suivant le rapport inverse des masses. Cependant, l'atome étant beaucoup plus lourd que l'électron, son énergie ( $E_l$ ) peut être négligée. L'électron étant une particule chargée, il perd généralement toute son énergie dans le détecteur.



figure 2.10 : Représentation schématique de l'effet Compton.

L'effet Compton est à l'origine de différents signaux sur le spectre en fonction de la diffusion du photon gamma à l'extérieur ou non du détecteur (figure 2.11)<sup>3</sup>.

Si le photon gamma est dévié hors du détecteur, l'énergie cinétique  $E_{cin}$  communiquée au détecteur correspond à une énergie inférieure à celle du photon incident :

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Sur la figure 2.11, seules les zones grisées correspondent aux phénomènes enregistrés.

$$E_{cin} = hv - \left(\frac{hv}{1 + \frac{hv}{m_0 \cdot c^2}(1 - \cos\theta)}\right)$$

avec :

hv =	énergie du photon incident
hv' =	énergie du photon diffusé (dévié)
$\theta =$	angle formé par la direction du photon incident et celle du photon

diffusé

 $m_0.c^2 =$  énergie de masse de l'électron au repos (511 keV).

Comme  $E_{cin} \neq hv$ , le signal obtenu (figure 2.11 *a*) ne permet pas d'identifier l'isotope dont il était issu initialement.

Si le photon gamma n'est jamais diffusé hors du détecteur, l'énergie cinétique  $E_{cin}$  communiquée au détecteur correspond à la somme des événements qui se sont produits dans le détecteur :

$$E_{cin} = \Sigma(h \nu') = h \nu$$

Dans ce cas là, le signal détecté (figure 2.11 *b*) correspond à l'énergie du photon incident initial. Autrement dit, le signal produit correspondra à un pic d'absorption totale.



figure 2.11 : a) Enregistrement d'une série d'effets Compton (issus de photons gamma de même énergie) avec diffusion de rayons gamma à l'extérieur du détecteur.
b) Enregistrement d'une série d'effets Compton (issus de photons gamma de même énergie) avec diffusion de rayons gamma à l'intérieur du détecteur

# 2.2.4.2. L'effet photoélectrique

Ce phénomène est prépondérant aux faibles énergies (< 100 keV). Il se traduit par le transfert de l'énergie d'un photon à un électron lié à un atome du milieu traversé. Cette interaction a généralement lieu avec un électron d'une orbitale interne d'un atome (figure 2.12 *a*). Celui-ci devient alors un électron libre avec une énergie ( $E_{cin}$ ) égale à celle du photon (hv) :

$$E_{cin} = hv - \underbrace{E_l}_{n\acute{e}gligeable}$$

Le signal obtenu correspond donc à l'intégralité de l'énergie du photon incident (figure 2.12 *b*). Dans ce cas précis, on obtient un effet photoélectrique direct.



figure 2.12 : a) Représentation schématique de l'effet photoélectrique. b) Enregistrement d'une série de phénomènes d'absorption photoélectrique (issus de photons gamma de même énergie) par le détecteur

## 2.2.4.3. La création de paires électron - positron :

Elle ne peut avoir lieu qu'avec des photons d'énergie supérieure à 1022 keV (deux fois l'énergie de l'électron au repos : 511 keV).

Sous l'influence d'un noyau voisin, les photons très énergétiques disparaissent par matérialisation d'une paire électron – positron. Le positron, une fois ralenti par collision, s'annihile ensuite rapidement avec un électron pratiquement au repos par émission de deux photons gamma de 511 keV dans des directions opposées (figure 2.13).



figure 2.13 : Représentation schématique de l'effet produit par la création d'une paire électron - positron.

Si ces deux photons interagissent totalement dans le détecteur, on recueille alors la totalité de l'énergie du photon gamma incident. Le spectre correspond alors à un pic d'absorption totale (figure 2.14 *a*). En revanche, si tout ou partie de l'énergie de l'un ou des deux photons de 511 keV s'échappe, la totalité de l'énergie incidente ne peut être récupérée.



figure 2.14 : Enregistrement d'une série d'effets produits par la création d'une paire électron - positron (issus de photons gamma de même énergie) :

a) sans diffusion des rayons gamma à l'extérieur du détecteur
b) avec diffusion totale d'un rayon gamma à l'extérieur du détecteur
c) avec diffusion totale des deux rayons gamma à l'extérieur du détecteur

d) avec diffusion partielle de l'énergie de l'un ou des deux rayons gamma suite à un ou plusieurs effet(s) Compton

Une multitude de scénarios d'échappement sont possibles, ils vont de  $E_{\gamma}$ -1022 keV à  $E_{\gamma}$  car les photons de 511 keV peuvent quitter le détecteur après avoir subi ou non, un ou plusieurs effets Compton (figure 2.14 *b*, *c*, *d*).

En comparaison avec l'effet photoélectrique et l'effet Compton, la prépondérance de l'effet produit par la création de paires électron - positron n'apparaît qu'à des énergies très élevées (supérieures à 5 MeV). Cet effet a donc peu de chance de se produire au sein du détecteur.

#### 2.2.4.4. Les sources de rayonnements "secondaires"

Dans ce qui précède, nous avons raisonné en supposant que le photon gamma incident arrivait directement au détecteur. Il peut cependant avoir interagi au préalable avec les matériaux nécessaires à l'agencement du détecteur et modifier ainsi l'énergie des rayonnements incidents. De même, la radioactivité naturelle ambiante et la radioactivité  $\beta^+$ dégagée par l'échantillon irradié constituent des sources de rayonnements secondaires. L'ensemble de ces phénomènes (illustrés dans la figure 2.15) représente diverses sources de rayonnements secondaires qui sont également enregistrées par le détecteur et viennent donc se superposer au spectre initial.



figure 2.15 : Les sources de rayonnements secondaires

#### 2.2.4.4.1. Les rayonnements issus des interactions avec les matériaux environnant

Les photons émis par l'échantillon irradié peuvent être diffusés une (ou plusieurs fois) dans les matériaux entourant le détecteur avec des angles (ou des combinaisons d'angles) variables, qui vont se traduire sur le spectre recueilli par une zone continue d'énergies qui va déformer le fond Compton.

D'autre part, l'interaction des photons incidents dans ces matériaux peut également avoir lieu (directement ou après diffusion) par effet photoélectrique. Dans ce cas, un électron d'un atome constituant ces matériaux est arraché et se réarrange en émettant des rayonnements X qui pourront être mesurés par le détecteur si leur énergie est suffisante. Le plomb de blindage des châteaux de protection est particulièrement concerné par ces émissions X caractéristiques qui apparaissent sur le spectre à 72 keV. L'ensemble de ces rayonnements émis contribue, avec les phénomènes de désintégration en cascade, à former une "forêt de pics" à basse énergie.

Afin d'atténuer l'influence de ces sources secondaires perturbatrices, il est préférable de créer un espace suffisamment grand autour du détecteur. En effet, plus l'espace créé autour du détecteur est volumineux, plus la probabilité d'interaction des rayonnements avec les matériaux entourant le détecteur diminue. Par ailleurs, l'atténuation des émissions des rayons X dus au plomb peut se faire en recouvrant les parois internes du château de plomb d'une feuille de cuivre. Ces précautions ont été prises lors de nos analyses.

#### 2.2.4.4.2. La radioactivité ambiante

La radioactivité ambiante forme ce que l'on appelle le bruit de fond dans les mesures de radioactivité naturelle. Dans notre cas, l'activité de l'échantillon irradié est telle que la contribution du bruit de fond ambiant est négligeable. Les détecteurs sont néanmoins protégés de ces rayonnements par des châteaux de plomb.

#### 2.2.4.4.3. La radioactivité $\beta^+$

Parmi les radio-isotopes que nous avons créés lors de l'irradiation, certains produisent des positrons lors de leur désintégration (désintégration  $\beta^+$  du zinc <sup>65</sup>Zn par exemple). Les positrons émis s'annihilent rapidement en émettant des photons gamma de 511 keV. Ce phénomène, qui se produit hors du détecteur, constitue une source de photons gamma s'ajoutant aux autres photons gamma issus des radio-isotopes de notre échantillon. Ainsi, nous avons une forte probabilité d'identifier des pics d'absorption à 511 keV. En revanche, étant donné que ces phénomènes se produisent relativement loin du détecteur et que les photons gamma sont émis dans des directions opposées, l'obtention d'un pic d'absorption à 1022 keV est beaucoup moins probable. Par ailleurs, les particules émises (électron ou positron), quand

elles sont de forte énergie (<sup>32</sup>P à 1,71 MeV par exemple), créent des photons X de freinage d'énergie d'autant plus élevée que le matériau absorbant est de Z élevé. C'est ce que l'on appelle l'effet "Bremsstrahlung". Dans le cas du phosphore, cet effet Bremsstrahlung représente l'unique moyen de détecter cet élément. Sa quantification demeurer, par contre, très délicate car l'effet Bremsstrahlung se traduit uniquement par une augmentation du fond continu à basse énergie.

Au sein du détecteur, trois phénomènes d'interaction rayonnement matière sont identifiés (effet Compton, effet photoélectrique, création de paires électron – positron). Parmi ceux-ci, seuls les phénomènes conduisant à un pic d'absorption totale nous intéressent, car ils sont à la base de l'identification et la quantification des isotopes dans l'échantillon. La diffusion, lorsqu'elle n'est pas entièrement réalisée dans le détecteur, produit, avec la création de paires électron – positron, des effets indésirables car on ne sait pas retrouver l'origine du photon gamma.

Si la création de paires électron – positron est un phénomène négligeable aux énergies qui nous intéressent (40-2000 keV), l'effet Compton contribue en revanche à former un bruit de fond spectral couvrant une gamme d'énergie très importante de 20 keV à 3 MeV. Ce fond Compton est également alimenté par les phénomènes de diffusion avec les matériaux entourant le détecteur.

Les impulsions correspondant aux effets Compton sont distribuées de manière aléatoire tandis que les pics d'absorption totale sont émis à des énergies spécifiques. Ainsi, les pics d'absorption totale peuvent être isolés si leur intensité est supérieure à celle du fond Compton. Parmi ces pics d'absorption totale, certains ne proviennent pas de l'échantillon (cas des rayons X du plomb de blindage émis à 72 keV), d'autres sont émis par la radioactivité ambiante (négligeables) ou la radioactivité  $\beta^+$  (pic notable à 511 keV). Nombreux sont ceux issus des radio-isotopes de l'échantillon. Ainsi, même si le fond Compton peut être important, les radio-isotopes sont généralement identifiables par plusieurs pics d'absorption totale qui sont, en outre, souvent multipliés lorsqu'on effectue plusieurs comptages.

Pour ce travail, nous avons effectué quatre séries de comptages. Les caractéristiques des comptages ainsi que celles des pics photoélectriques que nous avons sélectionnés pour le dépouillement sont présentées, pour chaque radio-isotope, dans le tableau 2.5.

Le moment auquel est effectué le comptage est choisi en fonction de la période des radio-isotopes que l'on veut mesurer. Les premiers comptages (a et b dans le tableau 2.5) permettent d'identifier les radio-isotopes de courte période (par exemple Na, K, U, Br, As). Compte tenu de la disparition des activités des radio-isotopes de courte période, les comptages suivants (c et d dans le tableau 2.5) permettent d'identifier les radio-isotopes de longue période.

La durée de chaque comptage est choisie de manière à concilier, d'une part la prise en compte de la période des radio-isotopes que l'on veut mesurer, d'autre part le nombre d'échantillons à analyser.

#### 2.2.5. La quantification des isotopes émetteurs

Dans ce travail, les teneurs en éléments chimiques ont directement été obtenues par comparaison des surfaces de pics caractéristiques de chaque isotope avec celles d'un échantillon de référence (de composition chimique connue) irradié dans la même navette et compté dans les mêmes conditions. Pour le calcul, seuls entrent en compte les poids, les temps de comptage et les moments de comptage (l'activité des isotopes analysés diminuant avec le temps) des échantillons. La méthode utilisée permet de s'affranchir pratiquement de tous les paramètres contrôlant l'efficacité de l'activation et de la détection : flux de neutrons, rendement du détecteur notamment. En revanche, elle ne permet pas de connaître les teneurs d'éléments qui n'apparaissent pas dans l'échantillon de référence. Le choix des échantillons de référence (étalon) est en cela une étape clé. Pour cette étude, nous avons utilisé les échantillons certifiés SL1 (sédiment de lac, IAEA<sup>4</sup>) et SGR1 (argile de la rivière Green River, USGS<sup>5</sup>) dont les compositions (fournies en annexe 2, tableau A2.1) sont relativement proches de celles de nos échantillons.

Pour estimer la surface des pics caractéristiques, nous n'avons pas utilisé de programme automatique de reconnaissance de pics car la logistique de contrôle des mesures nous semble insuffisante. Avec de tels programmes, il est impossible de contrôler si la surface prise sous chaque pic est adaptée ou non. Il en est de même pour les bruits de fond. Pour chacun des pics exploités, nous calculons le nombre d'impulsions enregistrées sur une largeur constante, quel que soit l'échantillon (nous prenons toujours la même fraction de la gaussienne), et retranchons le bruit de fond de part et d'autre du pic sur plusieurs canaux.

 <sup>&</sup>lt;sup>4</sup> International Atomic Energy Agency
 <sup>5</sup> United States Geological Survey

		Comptage	e a	Comptage b Co		Comptage c		Comptage d				
Nombre de jours après irradiation		3		5 à 7		8 à 15			15 à 30			
temps de comptage		15 à 20 m	n		1 à 2h			3 à 4h			8 à 14h	
Elément	Radio- isotope	Période	Energie (keV)	Radio- isotope	Période	Energie (keV)	Radio- isotope	Période	Energie (keV)	Radio- isotope	Période	Energie (keV)
Na	<sup>24</sup> Na	15,02 h	1 368,4 1 732,1	<sup>24</sup> Na	15,02 h	1 368,4 1 732,1						
K	<sup>42</sup> K	12,36 h	1 524,7					-				
Ca			_	<sup>47</sup> Sc <sup>47</sup> Ca	3,41 j 4,54 j	159,4 1 296,8	<sup>47</sup> Sc <sup>47</sup> Ca	3,41 j 4,54 j	159,4 1 296,8			
Sc	<sup>46</sup> Sc	83,60 j	889,3 1 120,5	<sup>46</sup> Sc	83,60 j	889,3 1 120,5	<sup>46</sup> Sc	83,60 j	889,3 1 120,5	<sup>46</sup> Sc	83,60 j	889,3 1 120,5
Cr	ļ						<sup>51</sup> Cr	27,71 ј	320,1	<sup>51</sup> Cr	27,71 ј	320,1
Fe							<sup>59</sup> Fe	44,60 j	1 291,6	<sup>59</sup> Fe	44,60 j	1 291,6
Со							<sup>60</sup> Co	5,27 a	1 173,2	<sup>60</sup> Co	5,27 a	1 173,2 1 332,5
Zn	720	14.10 h	822.0				<sup>65</sup> Zn	243,70 j	1 115,5	<sup>65</sup> Zn	243,70 j	1 115,5
Ga	Ga	14,10 1	559.1	76	26.22.1	559.1	ł					
As	As	26,30 h	657,1	As	26,30 h	657,1	1					
Br	<sup>82</sup> Br	35,40 h	554,3 776,5	<sup>82</sup> Br	35,40 h	554,3 776,5						
Rb Sr							<sup>86</sup> Rb <sup>85</sup> Sr	18,65 j 65,20 j	1 076,6 514,0	<sup>86</sup> Rb <sup>85</sup> Sr	18,65 j 65,20 j	<u>1 076,6</u> 514,0
Zr							<sup>95</sup> Zr	65.50 i	724,2	<sup>95</sup> Zr	65.50 i	724,2
Мо				<sup>99</sup> Mo	66,02 h	140,5	<sup>99</sup> Mo	66,02 h	140,5		, ,	756,7
						739,5			657,7			657,7
Ag							<sup>110</sup> Ag	250,40 j	884,7	<sup>110</sup> Ag	250,40 ј	884,7 937,5
Sb	İ			<sup>122</sup> Sb	2,72 j	564,1	<sup>122</sup> Sb	2,72 ј	564,1	<sup>124</sup> Sb	60,30 j	1 691,0
Cs							<sup>134</sup> Cs	2,06 a	795,8	<sup>134</sup> Cs	2,06 a	795,8
Ba							<sup>131</sup> Ba	11,70 j	<u>496,3</u> <u>216,1</u> <u>373,2</u>	<sup>131</sup> Ba	11,70 ј	496,3
La	<sup>140</sup> La	40,23 h	487,0 1 596,2	<sup>140</sup> La	40,23 h	328,8 487,0 1 596 2	<sup>140</sup> La	40,23 h	1 596,2			
Ce						1 0 / 0,2	<sup>141</sup> Ce	32,51 j	145,5	<sup>141</sup> Ce	32,51 j	145,5
Nd				<sup>147</sup> Nd	10,99 j	91,1	<sup>147</sup> Nd	10,99 j	91,1	ļ		
Sm				<sup>153</sup> Sm	46,50 h	<u>69,7</u>	<sup>153</sup> Sm	46,50 h	103,2			
Eu						105,2				152 <sub>E</sub> .	12.40 a	1 408,1
Eu										Eu	12,40 a	121,8
Gd	I									<sup>153</sup> Gd	241,50 j	103,2
Tb										<sup>160</sup> Tb	72,30 j	86,8 298,6 870.4
												1 177,9
				<sup>175</sup> Yb	4,19 j	396,3	<sup>175</sup> Yb	4,19 j	396,3			
Yb							<sup>169</sup> Yb	31,00 j	198,0	<sup>169</sup> Yb	31,00 j	198,0 63,1 177,0
U				<sup>239</sup> Np	2,35 j	106,1	<sup>239</sup> Np	2,35 j	106,1 228,2			
				- · P			177-		277,6	1		
Lu	ł						107 Lu	6,71 j	208,4	101		482.2
Hf	ł						<sup>181</sup> Hf	42,40 j	133,1	<sup>181</sup> Hf	42,40 j	133,1
Та			70 0							<sup>182</sup> Ta	115,00 ј	1 221,4
W	<sup>187</sup> W	23,90 h	72,0 479,5 685,7									
Au	<sup>198</sup> Au	2,695 j	411,8	<sup>198</sup> Au	2,70 j	411,8	203	46.60	270.0	203	46.60	270.2
Hg	ł						Hg	46,60 j	311.9	-~~Hg	46,60 ]	2/9,2
Th							<sup>233</sup> Pa	27,00 j	98,4 94,7	<sup>233</sup> Pa	27,00 ј	98,4 94,7

tableau 2.5 : Caractéristiques des comptages effectués. Mise en évidence des pics photoélectriques sélectionnés

L'erreur statistique (e) est la racine carrée de la somme des coups (n) sous le pic additionnée du bruit de fond (n').

$$e = \sqrt{n + n'}$$

L'analyse des échantillons certifiés nous permet d'associer au nombre de coups détectés par unité de temps une teneur en l'élément analysé, une "activité spécifique". La teneur dans un autre échantillon, de composition inconnue, sera alors donnée par le rapport du nombre de coups détectés par unité de temps et de poids à cette activité spécifique. Cependant, les échantillons et les étalons sont irradiés ensemble mais comptés successivement. Pour tenir compte de cette différence de décroissance depuis l'irradiation, les activités sont ramenées à la date de l'irradiation. Puisque les flux sont identiques pour les échantillons et les étalons, cette correction peut être appliquée de la manière suivante :

$$C_{e} = \frac{N_{e} \cdot m_{\varepsilon} \cdot t_{c\varepsilon} \cdot C_{\varepsilon} \cdot e^{-\lambda(t_{\varepsilon} - t_{e})}}{N_{\varepsilon} \cdot m_{e} \cdot t_{ce}}$$

où :

 $C_e$  = concentration d'un élément donné dans l'échantillon,

 $C_{\varepsilon}$  = concentration d'un élément donné dans l'étalon,

N<sub>e</sub>= nombre d'impulsions détectées pour un pic d'absorption donné dans l'échantillon,

 $N_{\varepsilon}$ = nombre d'impulsions détectées pour un pic d'absorption donné dans l'étalon,

 $m_e$  = masse de l'échantillon,

 $m_{\varepsilon}$  = masse de l'étalon

 $t_e$  = temps de décroissance de l'activité de l'élément considéré issu de l'échantillon entre la fin de l'irradiation et le début du comptage,

 $t_{\varepsilon}$  = temps de décroissance de l'activité de l'élément considéré issu de l'étalon entre la fin de l'irradiation et le début du comptage,

 $t_{ce}$  = temps de comptage de l'échantillon,

 $t_{c\varepsilon}$  = temps de comptage de l'étalon,

 $\lambda$  = constante radioactive de l'isotope mesuré.

## 2.2.6. Statistique sur les mesures

Pour chaque élément, la combinaison des différents pics d'absorption totale et des quatre comptages réalisés permet d'effectuer une statistique sur nos mesures. Cette analyse permet d'éliminer les éléments pour lesquels la mesure ne serait pas fiable. Elle s'effectue, pour chaque échantillon, en deux étapes.

Dans un premier temps, les valeurs des pics d'absorption totale qui ont des erreurs supérieures à 15 % (erreur *e* définie dans le paragraphe 2.2.5.) sont éliminées car, dans ce cas, la mesure n'est pas estimée fiable. Le pic d'absorption totale se distingue mal du bruit de fond.

Dans un second temps, l'écart type (erreur E exprimé en %) est calculé, pour chaque élément, sur les valeurs des différents pics d'absorption totale retenus. Une mesure est considérée comme fiable, lorsque ces valeurs présentent un écart type inférieur à 15 % (erreur E).

Finalement, si les mesures sont considérées fiables, nous choisissons d'exploiter parmi celles-ci, celle qui correspond au pic d'absorption totale pour lequel l'erreur *e* est minimale.

Le tableau 2.6 illustre la démarche que nous avons adoptée pour la sélection des teneurs élémentaires à exploiter pour notre étude. Dans cet exemple, on remarquera que l'on ne peut utiliser les mesures d'uranium. Ceci est lié à la faible abondance de cet élément dans l'échantillon. Cette situation s'est présentée pour de nombreux échantillons, si bien que nous avons choisi de ne pas exploiter les résultats obtenus pour cet élément.

Elément	Radio-isotope	Comptage	Energie	Teneur (ppm)	е			
	SC-46		889,3	10,7	3,13			
		a	1120,5	11,0	4,33			
		b	889,3	11,1	0,37			
Sc			1120,5	11,1	0,40			
		c	889,3	10,9	0,29			
			1120,5	10,9	0,32			
		d	889,3	11,2	0,07			
			1120,5	11,1	0,08			
	Teneur moyenne 11,0							
$E = \mathrm{Ec}$	0,2							
	BA-131	c	216,1	287,0	5,28			
Ba			373,2	<del>361,0</del>	<del>18,25</del>			
			496,3	256,0	11,37			
		d	496,3	307,0	8,83			
	Teneur moyenne 283,3							
E = Ecart type sur la teneur moyenne (%) 9,1								
	NP-239	b	106,1	2,8	6,0			
П		c	106,1	1,9	9,8			
U			228,2	2,3	11,1			
			277,6	<del>3,3</del>	15,2			
Teneur moyenne 2,3								
$E = \text{Ecart type sur la teneur moyenne (%)}$ $\frac{20.8}{20.8}$								
manuna fables densis laboration de llamour -								

mesures fiables d'après l'observation de l'erreur *e* 100 mesures éliminées mesures exploitées

tableau 2.6 : Sélection des mesures "fiables". Exemple pris sur l'echantillon Courlon 08.

A l'issue de ce tri statistique, 29 éléments ont été retenus. La liste de ces éléments est présentée dans la figure 2.19. Les pics d'absorption totale que nous avons exploités sont surlignés en gris dans le tableau 2.5. Les deux valeurs d'erreur qui nous ont servi à sélectionner ces éléments (e et E) sont présentées dans la figure 2.16 (les valeurs numériques

de ces erreurs sont fournies dans le tableau A2.2 de l'annexe 2). On remarquera que l'erreur e est souvent très inférieure à l'erreur E, et qu'elle dépasse rarement 5 %. Ces deux valeurs sont de bons indicateurs du degré de confiance que nous avons dans nos mesures.



figure 2.16: Valeurs des erreurs e et E pour chacun des éléments sélectionnés. Les éléments sont rangés de la gauche vers la droite par ordre de croissance de leur erreur e sauf pour les éléments Ag, Au et Hg qui ont fait l'objet d'un traitement spécifique (cf. texte).

Parmi les éléments retenus, Au, Ag et Hg sont des cas particuliers. Ils ne sont pas détectés dans tous les échantillons, mais, lorsqu'ils sont présents, les pics sont très aisément identifiables même pour de très faibles teneurs. L'erreur e est généralement faible (< 10%) tandis que l'erreur E dépasse parfois notre critère de sélection. Ceci est en fait un artéfact lié au fait que les standards que nous avons utilisés contiennent de très faibles quantités de ces éléments. En conséquence, la calibration réalisée à partir des standards n'est pas parfaite, et l'erreur faite sur le standard est reportée sur les échantillons. Pour remédier à ce problème, nous avons travaillé sur les activités spécifiques (nombre d'impulsions enregistrées par ppm). L'utilisation de cette correction sera expliquée dans un chapitre à part, en même temps que le traitement de ces données singulières.

Par ailleurs, nous avons indiqué dans le tableau 2.7 les teneurs minimales que nous avons enregistrées dans nos échantillons. On remarquera, qu'à l'exception du Sr, ces valeurs

Elámont	Unité	Seuil de	Valeur
Element	de mesure	détection	minimum
Na	%	0,001	0,02
K	%	0,4	0,1
Ca	%	0,2	0,5
Sc	ppm	0,02	0,4
Cr	ppm	1,0	4,1
Fe	%	0,1	0,1
Со	ppm	0,1	0,6
Zn	ppm	5,0	6,6
As	ppm	0,7	0,7
Br	ppm	0,7	1,5
Rb	ppm	5,0	5,1
Sr	ppm	60	100
Sb	ppm	0,1	0,3
Cs	ppm	0,3	0,3
Ba	ppm	10,0	61
La	ppm	0,1	2,9
Ce	ppm	0,5	6,7
Nd	ppm	3,0	2,4
Sm	ppm	1,0	0,5
Eu	ppm	0,0	0,06
Tb	ppm	0,2	0,07
Yb	ppm	0,1	0,2
Lu	ppm	0,0	0,03
Hf	ppm	0,1	0,7
Та	ppm	0,1	0,1
Th	ppm	0,1	0,8

sont toujours supérieures au seuil de détection, ce qui indique une bonne sensibilité de notre méthode de dosage.

tableau 2.7 : Seuil de détection et valeurs minimales enregistrées

La sensibilité de notre méthode de dosage a également été contrôlée en comparant dans un premier temps, les valeurs mesurées aux valeurs certifiées de l'étalon SGR<sub>1</sub>. Ces valeurs sont présentées dans le tableau 2.2 de l'annexe 2 et illustrées dans la figure 2.17. Dans cette figure, les teneurs mesurées sont des valeurs moyennes obtenues à partir de 40 étalons analysés. L'écart type (erreur *e'*) calculé, pour chaque élément, à partir de ces mêmes 40 étalons donne une bonne idée de la reproductibilité des mesures. Les valeurs certifiées sont fournies avec leur incertitude par l'organisme de fabrication des étalons<sup>6</sup>. Aucune discordance entre les valeurs mesurées et certifiées n'apparaît. On remarquera cependant que pour certains éléments, sans être significativement différentes, les teneurs que nous avons mesurées sont légèrement surestimées (Zn, Ce, Tb, Yb, Lu, Ta) ou sous-estimées (As, Eu) par rapport aux valeurs certifiées. Ces écarts par rapport à la valeur certifiée ne posent pas de problèmes

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> L'ensemble de ces valeurs numériques sont disponibles dans les tableaux 2.1 et 2.2 de l'annexe 2.

particuliers dans notre étude, car ces écarts sont identiques et toujours de même signe d'un échantillon à l'autre.



figure 2.17 : Comparaison des valeurs mesurées et certifiées de l'étalon SGR1

Les duplicata effectués sur certains échantillons de MES (7 x 2 échantillons au total) nous ont également permis de tester la reproductibilité de nos mesures. Pour chaque duplicata, l'erreur e'' est calculée comme suit :

$$e'' = \frac{1}{2}\sqrt{2(c_1^2 + c_2^2) - (c_1 + c_2)^2}$$

avec :

 $c_1 =$  la concentration donnée par le duplicata n°1

 $c_2 =$  la concentration donnée par le duplicata n°2

Les résultats obtenus pour chaque élément et paire d'échantillons sont présentés dans l'annexe 2 dans le tableau 2.3 et les figures 2.1 à 2.7.

L'erreur e" moyenne pour chaque élément a ensuite été calculée comme suit :

$$\overline{e''} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} \left(e''_i\right)}{n}}$$

avec :

i = numéro de la paire d'échantillons

n = nombre de paires d'échantillons = 7

Notons que, contrairement à l'erreur e', l'erreur e'' inclut l'erreur liée à l'hétérogénéité des teneurs élémentaires dans nos échantillons. Ainsi, théoriquement, l'erreur e' devrait toujours être inférieure à l'erreur e''. Comme le montre la figure 2.18, ce n'est pas toujours le cas. Cette divergence peut provenir du nombre d'échantillons traités pour les différents calculs. Celui-ci est, en effet, bien supérieur pour le calcul de l'erreur e''.



figure 2.18 : Comparaison des valeurs des erreur e' et e"

Par conséquent, l'erreur totale  $(E_t)$  que nous faisons sur nos mesures est estimée pour chaque élément comme suit :

Si 
$$e' > à e''$$
:  
 $E_t = \sqrt{\sum (e^2 + e'^2)}$   
Si  $e'' > à e'$ :

$$E_t = \sqrt{\sum \left(e^2 + e^{\prime\prime 2}\right)}$$

avec

e = erreur sur le pic d'absorption totale,

e' = erreur de reproductibilité des mesures calculée à partir des étalons,

e'' = erreur de reproductibilité des mesures calculée à partir des échantillons dupliqués.

Cette valeur  $E_t$  varie entre 3,1 % et 11,1 % et permet de définir une échelle de précision des mesures réalisées. Ainsi, on distinguera :

– les éléments très bien mesurés avec une erreur  $E_t$  inférieure à 5 % (en vert dans la figure 2.19),

- les éléments mesurés avec une erreur  $E_t$  comprise entre 5 % et 10 %. (en bleu dans la figure 2.19),

- les éléments pour lesquels  $E_t$  est supérieure à 10 % (en rouge dans la figure 2.19),

 les éléments faisant l'objet d'un traitement particulier sont indiqués en orange dans la figure 2.19.



Eléments faisant l'objet d'un traitement particulier Eléments dont l'erreur  $E_t > 10\%$ Eléments dont l'erreur  $10\% > E_t > 5\%$ Eléments dont l'erreur  $E_t < 5\%$ 



## **3.** L'ANALYSE STATISTIQUE DES DONNEES

L'étude du bassin versant séquanien telle que nous l'avons envisagée à travers l'évolution spatiale et temporelle de la composition chimique élémentaire des MES conduit à l'obtention d'un ensemble complexe de données tridimensionnelles : variables (éléments chimiques), temps (dates de prélèvement), espace (sites d'échantillonnage). Plusieurs questions peuvent alors se poser : quelles sont les variables liées? Les relations identifiées entre les variables définissent-elles une structure spatiale commune à toutes les dates? Ces relations sont-elles stables dans le temps? Ou bien, ces relations définissent-elles une structure temporelle commune à tous les sites? Dans ce cas, ces relations sont-elles homogènes dans l'espace? Pour décomposer et analyser les aspects spatiaux et temporels d'une base de données de ce type, de nombreuses méthodes d'analyse ont été développées. Parmi celles-ci, les principales stratégies utilisées se basent sur : (1) des représentations graphiques des données, (2) différents tests statistiques, non paramétriques (CHI2), ou paramétriques (coefficient de corrélation, test de Student, ANOVA...), (3) des méthodes d'ordination (ACP, AFC...) ou de classification (cluster). Ces différentes stratégies, loin d'être exclusives, sont au contraire souvent mises en œuvre de façon complémentaire.

Les représentations graphiques permettent d'apprécier rapidement, de façon visuelle, des gradations progressives ou, au contraire, des ruptures dans l'évolution temporelle ou spatiale des variables. Elles permettent également la mise en évidence de relations éventuelles entre deux variables. Ces représentations graphiques sont donc très souvent utilisées. Néanmoins, elles deviennent vite difficilement interprétables lorsque le nombre de sites, de dates ou de variables est important. Pour contourner ce problème, des graphiques peuvent être réalisés à partir de valeurs moyennes (dans le temps ou dans l'espace) ou d'indices. L'inconvénient majeur de l'utilisation de ces valeurs est de résumer *a priori* les informations recueillies par des paramètres univariés ne fournissant qu'une image, soit très globale, soit très réduite, de l'état du système fluvial. Aussi, cette approche est essentiellement utilisée pour réaliser une première description globale du système avant d'effectuer des tests statistiques.

Les principaux tests statistiques utilisés dans les études environnementales ainsi que leurs conditions d'utilisation sont présentés dans le tableau 2.8. La plupart de ces tests statistiques ont l'avantage, non seulement d'identifier l'existence ou non des effets d'un paramètre (espace, temps, variables) sur un autre, mais aussi de quantifier ces différents effets en leur donnant un degré de signification. Cependant, ces tests sont le plus souvent utilisés sur des quantités univariées<sup>7</sup> et, par conséquent, ils ne rendent pas compte de l'importance des différents facteurs les uns par rapport aux autres. Aussi, de nombreux chercheurs mettent en œuvre, en compléments de ces calculs, des méthodes d'analyses de données multivariées.

			1
Problématique	Conditions 1	Conditions 2	Test à utiliser
Comparaison de deux pourcentages		Effectifs > 5	Test du χ <sup>2</sup>
(2 variables qualitatives à k classes)	Lornonnale	Effectifs < 5	Test exact de Fisher
Comparaison de deux moyennes (1 variable qualitative à deux classes et 1 variable quantitative)	Loi normale	Séries indépendantes ou séries appariées	Test t de Student ou ANOVA
Comparaison de deux médianes		Séries indépendantes	Test de Mann-Whitney
et 1 variable quantitative)	Lor non normale	Séries appariées	Test de Wilcoxon
Comparaison de plusieurs moyennes (1 variable qualitative à k classes et 1 variable quantitative)	Loi normale		ANOVA
Comparaison de plusieurs médianes (1 variable qualitative à k classes et 1 variable quantitative)	Loi non normale ou petits échantillons		Test de Kruskal-Wallis
Liaison entre deux variables quantitatives	Loi normale		Coefficient de corrélation <i>r</i> de Pearson
	Loi non normale ou petits échantillons		Coefficient de Spearman

tableau 2.8 : Principaux tests statistiques utilisés pour les études environnementales d'après Wonnacott et Wonnacott (1991)

Les analyses multivariées ont plusieurs finalités, mais elles peuvent se résumer à des méthodes statistiques de réduction de l'information. Elles sont cependant descriptives et il y a peu de moyens de quantifier les résultats par des degrés de signification.

Pour essayer d'isoler les facteurs de covariabilité, mais aussi les anomalies des données dont nous disposons, une étude statistique classique ne suffit pas. La taille même du fichier : 433 observations (échantillons) et 26 variables (éléments), soit 11 258 données, ne permet pas, au premier abord, d'appréhender les variations tant spatiales que temporelles.

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

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Il existe aussi des tests multivariés mais ils sont plus difficiles à mettre en œuvre.

# 3.1. Principe de l'Analyse en Composantes Principales

La réduction des données à l'aide d'une analyse factorielle se base sur la logique de rotation des axes. Dans un espace à deux dimensions, lorsque deux variables x et y sont corrélées, elles définissent un nuage de points ayant une forme, une structure particulière. Pour étudier la structure de ce nuage, on le réduit de plusieurs points de vue. On recherche par exemple la tendance centrale, en prenant la moyenne de toutes les variables x et la moyenne de toutes les variables y. On obtient alors un point G situé au centre de gravité de ce nuage. Nous avons procédé à une réduction des données. On peut alors observer comment les points s'écartent de G, en d'autres termes, on observe les tendances de dispersion autour du centre de gravité, ceci dans le but de détecter une structure du nouveau nuage de points. Lorsque nous avons plus de deux variables, nous pouvons penser que ces variables définissent un "espace", de la même manière que deux variables définissent un plan. Ainsi, lorsque nous avons trois variables, nous pouvons tracer un nuage de points tridimensionnel, et à nouveau, ajuster un plan à travers les données. Avec plus de trois variables, il devient impossible d'illustrer les points dans un nuage, toutefois, la logique de rotation des axes pour maximiser la variance d'un facteur demeure la même. Après avoir trouvé la droite pour laquelle la variance est maximale, il demeure une certaine dispersion autour de cet axe. Dans l'Analyse en Composantes Principales (ACP), dès lors que le premier facteur a été extrait, à savoir, que la première droite a été tracée à travers les données, nous continuons à chercher une droite qui va maximiser la dispersion restante et ainsi de suite. C'est de cette manière que les facteurs consécutifs seront extraits. Puisque chaque facteur consécutif est défini pour maximiser la dispersion qui n'est pas captée par le facteur précédent, les facteurs consécutifs sont indépendants les uns des autres. En d'autres termes, les facteurs consécutifs ne sont pas corrélés, ils sont orthogonaux les uns par rapport aux autres.

# 3.2. Conditions d'utilisation de l'ACP

L'utilisation de l'Analyse en Composantes Principales implique une stratégie déterminée d'analyse de données. En tout premier lieu, il convient de sélectionner les échantillons (observations) et les variables (éléments, débits, taille des bassins versants...) que nous voulons exploiter conformément à l'objectif fixé. Une fois la thématique de l'analyse définie, la matrice de données constituée (tableau des données d'entrées) est contrôlée au regard de divers critères.

(1) La forme de la matrice doit être telle que le nombre d'observations *n* soit supérieur au nombre de variables *p*.

(2) La matrice ne doit pas comporter de valeurs manquantes et l'ordre de grandeur des variables doit être examiné.

(3) Les variables doivent être continues.

(4) Les relations éventuelles entre les variables doivent être de type linéaire.

## 3.3. Interprétation d'une ACP

L'extraction des axes factoriels (encore appelés composantes principales ou plus simplement facteurs) permet d'obtenir une meilleure représentation des distances entre les variables d'une part et entre les échantillons d'autre part.

L'interprétation des composantes principales extraites comprend généralement deux étapes. La première consiste à examiner l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Cette inertie est estimée par les valeurs propres (encore appelées "eigenvalues" ou variances expliquées). La deuxième étape consiste à examiner les éléments (variables et / ou observations) contribuant à construire et définir les composantes principales extraites. Ces éléments sont notamment décrits par les graphiques d'influence, les "loadings" (pour les variables) et les "scores" (pour les observations). L'ensemble de ces termes est défini dans le présent chapitre. Rappelons que le tableau d'analyse est constitué de *n* observations et *p* variables. Les échantillons correspondent aux observations (n = 433). Les variables correspondent aux éléments chimiques (p = 26).

## 3.3.1. Les valeurs propres

Les valeurs propres définissent l'inertie de chaque composante principale dans le nuage de points. Il faut imaginer l'inertie comme une mesure de l'étendue du nuage de points dans la direction définie par l'axe factoriel.

Les pourcentages d'inertie des composantes principales définissent le pouvoir explicatif de chaque facteur extrait. Ils correspondent en effet à la part d'information qui est décrite par chaque composante principale extraite. Ce pourcentage P est calculé pour chaque composante principale i de la manière suivante :

$$P_i = \frac{\lambda_i}{\sum_{k=1}^{k=n} \lambda_k} *100 \text{ où } n \text{ représente le nombre de composantes principales totales et } \lambda \text{ la}$$

valeur propre associée à un axe factoriel. Le nombre total de composantes principales est égal à n, mais l'intérêt de l'analyse est de retenir un plus petit nombre x de composantes principales représentant un maximum de variance. Le paramètre complémentaire à la valeur propre est la variance résiduelle. Celle-ci définit la part d'information qui n'est pas expliquée par le modèle.

Pour *x* composantes principales retenues, si la variance expliquée totale est proche de 100 % (ou si la variance résiduelle totale est proche de 0 %), le modèle explique la plupart des variations exprimées par les données. Si ce n'est pas le cas, il existe un bruit de fond dans les données. Ainsi, les résultats de l'ACP fournissent une information structurée, représentée par les *x* premières composantes principales, et un bruit de fond correspondant à la partie aléatoire de l'information représentée par les *x*' composantes principales suivantes. La sélection des *x* composantes principales intéressantes permet de discriminer l'information structurée de l'information aléatoire. Pour déterminer le nombre de composantes principales à retenir, il existe de nombreuses méthodes, les unes empiriques, les autres basées sur les propriétés statistiques des valeurs propres. Pour cette étude, nous avons choisi de n'utiliser que les méthodes les plus fréquemment employées, à savoir : le "*Kaiser criterion*" et le "*scree test*". Par ailleurs, notons que certains auteurs (Rzempoluck, 1998) préconisent de choisir un nombre pair de facteurs. En effet, si les facteurs sont orthogonaux entre eux, donc non corrélés, il est très probable qu'il existe des corrélations croisées (*lag-cross-correlation*) entre les paires de facteurs.

# 3.3.1.1. Critère de sélection des composantes principales à exploiter : "Kaiser criterion"

Ce critère a été proposé par Kaiser en 1961. Il est l'un des critères des plus utilisés. Si  $\lambda_i$  représente la variance expliquée par le facteur *i*, alors, on ne retient un axe *i* que

si :

$$\lambda_i > \overline{\lambda}$$
, c'est à dire si  $\lambda_i > \frac{\sum_{j=1}^{p} \lambda_j}{p}$ 

Dans le cas d'une analyse normée<sup>8</sup>, la moyenne des variances expliquées ( $\overline{\lambda}$ ) est égale à 1 puisque  $\sum_{j}^{p} \lambda_{j} = p$  où  $\lambda_{j}$  représente la variance expliquée de la composante principale *j* et

*p* le nombre de variables.

Or, les composantes principales étant par définition une combinaison de différentes variables, seules les composantes principales ayant une inertie supérieure à la moyenne  $\overline{\lambda}$  sont considérées comme intéressantes ; les autres facteurs "résumant" moins d'une variable ne sont donc pas retenus. Cette méthode peut être mise en défaut si un effet de "facteur taille"

existe, c'est-à-dire si les variables sont corrélées positivement entre elles, phénomène révélé en général par des coordonnées ayant le même signe sur le premier axe. Jolliffe (1986) propose non pas un  $\overline{\lambda}$  égal à 1 mais  $\overline{\lambda}$ =0,7, jugeant le critère de Kaiser trop strict sous la contrainte T=1.

# 3.3.1.2. Critère de sélection des composantes principales à exploiter : "scree test"

Le terme *«scree»* vient du vocabulaire géologique qui désigne les débris qui s'accumulent au pied des pentes rocailleuses. Ce test, proposé par Cattell (1966), est une méthode graphique, donc empirique, dont le principe de base réside dans la recherche des discontinuités à partir d'un graphique représentant les valeurs propres sur l'axe des ordonnées et les numéros des axes factoriels en abscisse. Comme les valeurs propres vont en décroissant, le graphique a l'allure d'une pente dont la courbure est en général exponentielle. Cette pente présente, en général, deux parties, la première plongeant rapidement, et la seconde demeurant horizontale. On considère que la seconde partie de la courbe, correspondant à des valeurs propres faibles, représente une variation aléatoire autour d'une constante. Ne sont donc finalement retenues, que les composantes principales qui correspondent à la partie située à gauche du décrochement.

L'utilisation combinée de ces deux critères de sélection permet, en général, un bon choix du nombre d'axes. Pris séparément, le *«scree»* ne retient que trop peu d'axes, alors que le critère de Kaiser en retient parfois trop (Hakstian *et al.*, 1982). Notons cependant qu'il est possible de trouver des composantes principales correspondant à une information structurée, même si elles sont définies par des valeurs propres faibles. Ceci est dû, pour partie, au fait qu'en réalité le bruit existe dans toutes les composantes principales, même si son importance relative est d'autant plus faible que la valeur propre est grande. Nous avons donc vérifié que les premières composantes principales s'inscrivant au-delà des deux critères de sélection précédemment définis ne contenaient pas une information structurée.

# 3.3.2. Les graphiques d'influence

Les graphiques d'influence permettent de tester l'impact d'une donnée sur le modèle. Un exemple de graphique d'influence est montré dans la figure 2.20. Ce graphique représente, pour une composante principale donnée, les variances résiduelles de chaque échantillon en ordonnée, et les taux d'inertie (ou poids, "leverage") de chaque échantillon en abscisse. Dans ce graphique, un échantillon avec une variance résiduelle forte est dit "aberrant", car il est mal expliqué par le modèle. Un échantillon avec un fort taux d'inertie est dit "influent", car il

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> La définition d'une analyse normée sera abordée dans le chapitre 3

impacte notablement le modèle. Si cet échantillon n'a pas une variance résiduelle forte, il peut parfaitement être conservé dans la suite de l'analyse. En revanche, l'échantillon doit être exclu de l'analyse si celui-ci possède à la fois une forte variance résiduelle et un fort taux d'inertie. En effet, un échantillon possédant ces caractéristiques est non seulement mal décrit par le modèle (qui décrit l'ensemble des échantillons), mais il déforme également le modèle. Dans ce cas, le modèle va davantage mettre en valeur une information dégagée par un échantillon en particulier plutôt que de décrire une information commune à l'ensemble des échantillons. Ainsi, l'échantillon joue sur la stabilité du modèle fourni par l'ACP.



Taux d'inertie

#### figure 2.20 : Caractéristique d'un graphique d'influence

Une autre manière de tester la stabilité du modèle défini par l'ACP passe par une validation croisée. La validation croisée consiste à répéter n fois les opérations suivantes (où n est le nombre d'observations dans le tableau de données) :

(1) retirer une observation

(2) déterminer la variance expliquée sur les observations restantes.

A l'issue de ces calculs, on obtient une variance expliquée dite "validée" que l'on peut alors comparer à la variance expliquée calibrée (fournie par le modèle de départ).

Si les variances calibrée et validée sont différentes, les composantes principales examinées ne sont pas stables, il est probable que la matrice de départ contient des échantillons aberrants. Ces derniers correspondent aux observations pour lesquelles la variance validée diffère le plus de la variance calibrée.

#### 3.3.3. Les "loadings" ou coordonnées des variables

Les "loadings", ou coordonnées des variables, définissent la contribution de chaque variable à l'inertie d'une composante principale. Autrement dit, ils fournissent une estimation de la participation d'une variable à la formation d'une composante principale. Ces valeurs représentent l'information la plus importante à prendre en considération dans l'interprétations des composantes principales.

Les coordonnées des variables peuvent être interprétées comme des corrélations entre les composantes principales et les variables. Ainsi, dans le plan formé par deux composantes principales, la répartition des variables doit être interprétée en terme de vecteurs.

Dans la figure 2.21 nous avons présenté les différentes situations possibles. Les variables définies par les vecteurs  $V_1$  et  $V_2$  sont fortement corrélées entre elles. Elles sont bien expliquées par la composante principale 1, car l'angle que forment ces vecteurs avec cette dernière est proche de 0°. C'est la variable définie par le vecteur 1 qui est la mieux expliquée par la composante principale 1. Les variables définies par les vecteurs  $V_3$  et  $V_4$  sont anticorrélées, car l'angle qu'ils forment est proche de 180°. Elles sont bien expliquées par la composante principale 2. La variable définie par le vecteur  $V_5$  est expliquée, pour une partie par la composante principale 1, pour une autre partie par la composante principale 2. Enfin, la variable  $V_6$ , qui se situe au centre du graphique n'est expliquée ni par le facteur 1, ni par le facteur 2.



figure 2.21 : Exemple de graphique "loadings"

# 3.3.4. Les "scores" ou coordonnées des observations

Les "scores", ou coordonnées des observations, définissent la contribution de chaque échantillon à l'inertie d'une composante principale. Les graphiques "scores" permettent de décrire la structure des données dans le plan des observations. Ils mettent en évidence les différences ou les similarités entre les échantillons.

En résumé, l'ensemble de la méthodologie retenue a été développé de manière à répondre à un souci d'identification de signatures composites les plus caractéristiques possibles. Cette méthodologie comprend :

- un échantillonnage le plus exhaustif possible sur l'ensemble du bassin, et à un pas de temps de 15j,

- une identification d'un maximum d'éléments,

- un traitement statistique global de la base de données ainsi constituée

Le nombre important de sites de prélèvements a pour finalité de couvrir raisonnablement l'ensemble du bassin de la Seine en prenant en compte les hétérogénéités naturelles et anthropiques. La rythmicité des échantillonnages permet de couvrir aussi bien les situations d'étiages que celles de crues.

Les précautions prises, aussi bien lors de l'échantillonnage que lors des opérations de détection et de quantification des éléments associés aux MES, comme la méthode même d'identification des éléments (activation neutronique) retenue, visent à assurer une fiabilité maximale des données quantitatives prises isolément.

Enfin, l'analyse en composantes principales finalise notre démarche orientée vers une prise en compte d'un maximum d'éléments, en synthétisant l'information collectée en fonction de facteurs susceptibles d'expliquer les distributions spatiales et/ou temporelles des MES caractérisées par leurs signatures multiélémentaires.

# CHAPITRE 3.

# **EXPLOITATION DE LA BASE DE DONNEES**

# Chapitre 3. :

# **Exploitation de la Base de Données**

Le chapitre précédent présentait, dans ses grandes lignes, les choix méthodologiques faits et les contraintes associés à ces choix. Dans le présent chapitre notre propos sera plus strictement centré sur l'analyse de nos données. Toujours dans une optique globalisante, le point de départ en est l'exploitation de la base de donnée à travers l'analyse en composantes principales de l'ensemble des variables sélectionnées et des observations relatives à ces variables. Nous présenterons donc dans un premier temps les traitements appliqués à la base de donnée pour tenir compte de sa forme et de sa composition afin d'optimiser l'analyse en composantes principale appliquée ensuite. Dans la même optique, les différentes variables seront ensuite examinées. L'élimination de certaines d'entre elles sera justifiée en fonction de cette analyse. Enfin, les différentes ACP appliquées à ce nouvel ensemble de données sélectionnées seront présentées. Ces essais successifs permettent encore d'ajuster et d'optimiser le corpus de données utilisées jusqu'à l'ultime ACP soumise à interprétation.

## **1.** STRATEGIE D'ANALYSE DE LA BASE DE DONNEES

Comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, l'utilisation de l'ACP implique une stratégie déterminée d'analyse des données. L'observation de la forme et de la composition de la matrice (variables et observations) constituent une étape préalable.

# 1.1. Observation de la forme et de la composition de la matrice

#### 1.1.1. Forme de la matrice

L'un des points forts de la méthodologie de l'ACP est la libération de la préoccupation de restreindre l'analyse à peu de variables. Bien au contraire, les interprétations des résultats de l'ACP sont généralement d'autant plus riches, globales et cohérentes que le nombre de variables (p) est grand. L'un des corollaires à cet avantage est l'obligation de travailler aussi sur un grand nombre d'observations (n), avec  $n \ge p$ .

Les options prises lors d'une ACP tiennent avant tout compte de l'objectif que l'on s'est fixé. Notre objectif est d'identifier les éléments chimiques caractéristiques des MES récoltées sur les différents sites distribués sur l'ensemble du bassin de la Seine, et d'observer l'évolution de cette composition chimique, à la fois dans le temps et dans l'espace. Nous avons donc choisi de n'appliquer l'ACP qu'aux échantillons prélevés à l'aide des trappes, de manière à ne pas introduire une variable supplémentaire qui serait liée à la typologie des échantillons. Pour ce qui concerne les variables à exploiter, nous avons sélectionné 26 variables (*cf.* chapitre 2).

Dans notre analyse, les **échantillons** représentent les **observations**, les **éléments** représentent les **variables**. Le tableau de données ainsi défini forme une matrice de corrélation à n = 334 observations et p = 26 variables. La première condition d'utilisation de l'ACP :  $n \ge p$  est donc bien remplie.

Toutefois, cette possibilité de pouvoir travailler sur un grand nombre de variables et, par conséquent, d'observations, ne nous dispense pas pour autant d'un examen soigneux de ces données d'entrées.

#### *1.1.2. Composition de la matrice*

#### 1.1.2.1. Gestion des valeurs manquantes

Dans une ACP, lorsqu'une observation présente une valeur manquante celle-ci est automatiquement éliminée de l'analyse. En conséquence, si notre tableau de données présente un grand nombre de valeurs manquantes, l'analyse portera sur un nombre moins important d'observations, contribuant ainsi à une perte d'information pouvant affecter la représentativité des résultats obtenus. Nous avons donc choisi de remplacer les valeurs manquantes par une valeur adaptée (valeur donnée par un autre comptage ou moyenne calculée sur un site donné).

#### 1.1.2.2. Ordre de grandeur

Pour tenir compte de l'ordre de grandeur des variables, différentes transformations peuvent être appliquées ou non au tableau de données : les variables peuvent être centrées (moyenne égale à 0) ou non, réduites (écart type de 1) ou non. Parmi ces variantes, l'ACP normée (variables centrées et réduites) est certainement la plus utilisée et c'est celle-ci que nous avons choisie. L'intérêt d'une telle standardisation est de pouvoir comparer les variables, quel que soit leur ordre de grandeur, et d'obtenir une représentation sur les axes factoriels plus simple d'utilisation. Dans ce cas, le poids porté par chaque variable est identique. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent que la fiabilité de nos mesures variait d'un élément à un autre. Dans la perspective de minimiser l'importance des variables les moins fiables, nous avons décidé d'attribuer à chaque variable un coefficient de pondération permettant de prendre en compte le degré de fiabilité des mesures. Ce coefficient de pondération *c* est basé sur la valeur  $E_t$  précédemment présentée (Chapitre 2 § 2.2.6), il est tel que :

$$c = \frac{1}{E_t}$$

L'utilisation d'une telle pondération pourrait cependant conduire à une classification des variables en fonction de leur degré de fiabilité, nous devons donc vérifier que les coefficients de pondération utilisés ne sont pas trop importants, et éventuellement les corriger si tel était le cas.

Les figures 3.1 et 3.2 montrent que la pondération effectuée n'affecte pas significativement les résultats de l'ACP. On identifie, en effet, dans les deux figures, les mêmes vecteurs propres réunissant les mêmes variables. La répartition des variables le long de ces vecteurs est en revanche modifiée, et donne une image que l'on peut juger davantage en adéquation avec les mesures réalisées.

# 1.2. Examen des variables

Afin d'éviter l'introduction d'artéfacts dans l'interprétation des plans factoriels, il est nécessaire de vérifier au préalable quelques caractéristiques des variables introduites dans l'ACP. Les données ont donc été contrôlées à deux niveaux : la distribution des observations pour chaque variable et la linéarité des relations entre variables.

#### 1.2.1. Symétrie des distributions

Un cas assez fréquent et pouvant poser problème dans l'interprétation des résultats d'une ACP est celui des variables apparemment continues, mais en réalité ayant un statut mixte entre variable continue et variable nominale. C'est le cas, par exemple, des éléments xénobiotiques, ou des éléments dont la teneur est fortement contrôlée par les activités anthropiques. Dans le milieu "naturel", leur concentration est peu variable et proche de zéro voire nulle, ou encore inférieure au seuil de détection ; mais dans les milieux anthropisés, leurs concentrations ont une distribution continue. Dans ce cas, on obtient des variables dont



figure 3.1 : Résultats de l'ACP sans pondération des variables. Composantes principales 1 et 2.



figure 3.2 : Résultats de l'ACP avec pondération des variables. Composantes principales 1 et 2.

la distribution est dissymétrique et qui, en conséquence, pourront influer sur la nature des résultats de l'ACP. Au, Ag et Hg sont, de toute évidence, des variables de ce type, elles ont donc été exclues de l'analyse.

Afin de caractériser la forme des distributions et ainsi mettre en évidence les distributions non-symétriques, les histogrammes de fréquence de chaque élément ont été tracés. Sur ces histogrammes, les valeurs des centiles ainsi que les moyennes, écarts types, minima, maxima sont également indiqués. Ces valeurs sont schématisées de la manière suivante :



figure 3.3 : Représentation des centiles, moyenne, médiane, minimum, maximum et écart type

Trois types de distribution apparaissent :

- distribution normale (symétrique),
- distribution asymétrique.
- distribution bimodale,

#### 1.2.1.1. Les distributions normales (symétriques)

C'est la forme de distribution la plus fréquemment rencontrée. Pour ces distributions, les valeurs des centiles inférieurs et supérieurs sont relativement symétriques, médiane et moyenne sont relativement proches. La figure 3.4 regroupe les 15 éléments concernés par ce type de distribution, il s'agit de : K, Sc, Fe, As, Rb, Ba, les terres rares et Th.

A ces 15 éléments nous pouvons ajouter Cr et Co. Ces deux éléments présentent *a priori* une distribution asymétrique, mais cette asymétrie n'est justifiée que par la présence d'échantillons atypiques : Andrésy 14 et Les 400 34 respectivement très enrichis en Cr (316 ppm) et en Co (76 ppm). Le retrait de ces échantillons de l'analyse conduit à des formes de distributions normales parfaitement symétriques (figure 3.5).



figure 3.4 : Les éléments présentant une distribution symétrique



figure 3.5 : Distribution des éléments Cr et Co avant (graphiques du haut) et après (graphiques du bas) retrait des échantillons Andrésy 14 et les 400 34

#### *1.2.1.2.* Les distributions asymétriques

Les éléments : Hf, Zn, Br, Sb, Cs et Sr présentent une distribution asymétrique où les faibles teneurs sont les valeurs les plus représentées (figure 3.6). Cette asymétrie est particulièrement accentuée pour les éléments Zn, Sb et Sr.

Pour ce qui concerne les éléments Zn et Sb, l'asymétrie observée est accentuée par la présence d'un échantillon atypique : Andrésy 03, qui est très enrichi en ces deux éléments (Zn = 5075 ppm et Sb = 19 ppm). Le retrait de cet échantillon de l'analyse conduit à des formes de distributions plus lissées mais toujours asymétriques (figure 3.7).

Pour ce qui concerne le strontium, l'asymétrie observée correspond à un artéfact de mesure. Dans le tableau d'entrée des données, les teneurs en strontium inférieures au seuil de détection (données manquantes) ont été remplacées par la valeur du seuil de détection fixée à 100 ppm. Ceci conduit à une sur-représentation de la valeur seuil dans la distribution. Ainsi, la distribution de l'élément Sr présente un statut mixte entre variable continue (valeurs différentes de 100 ppm) et variable nominale (valeurs à 100 ppm). Plutôt que d'utiliser cette valeur seuil de 100 ppm dans le tableau de données d'entrées, il nous a paru plus judicieux d'utiliser la valeur donnée par la spectrométrie gamma, même si son erreur pouvait être importante. Cette transformation effectuée, la distribution du strontium devient bimodale. Elle sera donc traitée à ce titre dans le paragraphe suivant.

L'intégration des variables ayant une distribution asymétrique dans l'ACP ne semble pas être problématique, le caractère continu de leur distribution étant relativement bien préservé.


figure 3.6 : Les éléments présentant une distribution asymétrique



figure 3.7 : Distribution des éléments Zn et Sb avant (graphiques du haut) et après (graphiques du bas) retrait de l'échantillon Andrésy 03

### 1.2.1.3. Les distributions bimodales

Les éléments : Na, Ta, Ca et Sr présentent une distribution bimodale (figure 3.8). Notons que cette forme de distribution est particulièrement prononcée dans le cas du calcium. Il nous faudra donc être prudents quant à l'interprétation des résultats obtenus avec ces variables.



figure 3.8 : Les éléments présentant une distribution bimodale

### 1.2.2. Linéarité des relations entre les variables

Effectuer une ACP sur une matrice  $(n \times p)$  consiste à transformer les variables brutes  $X_1, \ldots, X_p$  en facteurs  $f_1, \ldots, f_p$  au moyen de combinaisons linéaires. Ceci présuppose donc que les corrélations soient des mesures adaptées de liaison entre variables. Autrement dit, il faut que ces liaisons soient à peu près linéaires. L'analyse des diagrammes de dispersion de tous les couples de variables permet de s'assurer de la linéarité des relations entre variables.

Aucune relation de type non-linéaire (exponentielle, logarithmique, polynomiale...) n'a clairement été mise en évidence par l'analyse de ces diagrammes (figures A3.1 à A3.6 de l'annexe du chapitre 3). Les variables apparaissent soit liées linéairement, soit non liées. Par ailleurs, un petit nombre d'échantillons ayant des caractéristiques atypiques ont pu être mis en évidence à partir de ces diagrammes. Ces échantillons feront l'objet d'une attention particulière dans notre analyse factorielle. Les caractéristiques des variables et des observations retenues ont été établies en prenant en compte les critères de sélection et de contrôle précédemment énumérés.

Pour ce qui concerne la sélection des variables, seuls les éléments détectés dans tous les échantillons et mesurés de manière fiable (définis dans le chapitre 2.) ont été retenus. Il s'agit des éléments : Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu et Th.

Pour ce qui concerne la sélection des observations, nous avons limité l'analyse aux échantillons prélevés à l'aide des trappes, de manière à ne pas introduire un biais lié à la typologie des échantillons. Les informations non introduites dans cette analyse (autres échantillons, autres éléments débits, pk...) mais qui pourraient apporter un éclairage sur les liaisons entre les observations et / ou entre les variables serviront donc davantage de paramètres d'interprétation ("variables illustratives").

L'analyse rapide, pour chaque variable, de leurs diagrammes de distribution et de dispersion a permis de mettre en évidence un certain nombre d'échantillons atypiques :

- Andrésy 14 riche en Cr,
- Andrésy 03 riche en Zn et Sb,
- Les 400 34 riche en Co et en terres rares,
- Les 400 32 riche en terres rares et en Sc, Fe, Co et Rb,
- Viry 41 et Episy 08 riche en Ce,
- Viry 41 et 39 riches en Sb,
- Avenelles 32 riche en Hf,
- Courlon 01 riche en Cs,
- Martroy 40, Viry 44 et Mélarchez 45 riches en Sc, Fe, Co et Rb.

Ces échantillons seront toutefois conservés pour l'ACP, mais ils feront l'objet d'une attention particulière, l'objectif étant de savoir s'ils peuvent influencer notablement les résultats de l'ACP. Un échantillon peut en effet être atypique et ne pas jouer sur la stabilité du modèle décrit par l'ACP.

### 2. VERIFICATION DE LA STABILITE DES MODELES DECRITS PAR L'ACP

Les premières analyses effectuées consistent à vérifier la stabilité du modèle décrit par l'ACP. L'objectif de ces analyses n'est donc pas d'examiner la pertinence des informations dégagée par chaque composante principale, mais de tester globalement la validité du modèle. Pour cette raison, nous avons donc choisi de n'exploiter que les quatre premières composantes principales, celles-ci résumant plus de 80 % de l'information contenue dans le tableau de données.

Ces premières analyses ont pour but de tester la cohérence de l'ensemble des n observations. Autrement dit, il s'agit d'exclure les observations exceptionnelles du tableau de données d'entrée.

Dans un premier temps, l'identification de ces échantillons atypiques est réalisée à partir de l'observation des graphiques d'influence et des courbes de variances expliquées calibrée et validée. Ensuite, les éléments qui contribuent à isoler ces échantillons dans le modèle sont identifiés à partir de l'analyse de leurs résidus. Les résidus ou "erreurs observées" sont définis comme étant les différences entre les valeurs observées et les valeurs estimées par le modèle. Les résidus permettent donc de se faire une idée de la position des échantillons dans le nuage de points. Ces valeurs ont la particularité de représenter la partie non expliquée par le modèle. Pour chaque composante principale extraite, ces valeurs sont caractéristiques d'un échantillon et d'un élément.

### 2.1. Tests effectués sur l'ACP 1

Dans cette première ACP nous avons pris en compte 334 observations et 26 variables. Les quatre premières composantes principales résument 85 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée.

### 2.1.1. Les courbes de variances expliquées, calibrée et validée

L'analyse des courbes de variances expliquées, calibrée et validée (figure 3.9) montre, qu'au delà de la première composante principale, la différence entre variance calibrée et variance validée devient de plus en plus importante.

Les différences observées peuvent provenir de la présence d'échantillons atypiques. Afin de tester cette hypothèse, il est nécessaire d'observer les graphiques d'influence.



figure 3.9 : Courbe des variances expliquées, calibrée et validée des composantes principales 1 à 4

### 2.1.2. Les graphiques d'influence

Les graphiques d'influence ont été tracés pour les quatre premières composantes principales. Ils sont présentés dans la figure 3.10. Plusieurs échantillons atypiques sont, en effet, identifiés sur ces graphiques. Ces échantillons définissent quatre groupes distincts en fonction des valeurs de leur variance résiduelle et leur taux d'inertie :

- Les 400 34,
- Andrésy 03 et Andrésy 14,
- Les 400 32 et Viry 41
- Episy 08 et Courlon 01.

### 2.1.2.1. Les 400 34

L'échantillon Les 400 34 déstabilise particulièrement le modèle décrit par l'ACP. Quelle que soit la composante principale observée, l'échantillon Les 400 34 présente de fortes variances résiduelles et de forts taux d'inertie. Il s'agit donc d'un échantillon mal expliqué et contribuant fortement à la formation des quatre premiers axes. Cet échantillon sera retiré de l'analyse.

### 2.1.2.2. Andrésy 03 et Andrésy 14

Les échantillons Andrésy 03 et Andrésy 14 génèrent aussi une instabilité du modèle. Sur les composantes principales 1 et 2, ces deux échantillons présentent des taux d'inertie faibles et des variances résiduelles fortes. Au contraire, sur les composantes principales 3 et 4, ces échantillons présentent des taux d'inertie forts et des variances résiduelles faibles. Ces échantillons contribuent donc notablement à la formation des composantes principales 3 et 4 alors qu'ils sont mal expliqués par les deux premières composantes principales. Le modèle



figure 3.10 : Graphiques d'influence des composantes principales 1 à 4

ainsi défini met donc excessivement en valeur des informations décrites par ce petit nombre d'échantillons plutôt que les informations associées à l'ensemble des échantillons. Par conséquent, Andrésy 03 et Andrésy 14 seront également retirés de l'analyse.

### 2.1.2.3. Les 400 32, Viry 41

Les échantillons Les 400 32 et Viry 41 peuvent également poser problème. Même si leurs taux d'inertie sont relativement faibles, Les 400 32 et Viry 41 sont tous deux mal expliqués par les quatre premiers facteurs. Ils seront retirés de l'analyse.

### 2.1.2.4. Episy 08 et Courlon 01.

Par rapport aux autres échantillons atypiques précédemment présentés, les échantillons Courlon 01 et Episy 08 présentent des variances résiduelles plus faibles. Ils contribuent, en revanche, significativement à la formation de la composante principale 4. A ce stade de l'analyse, il est difficile d'estimer la signification de leur effet sur la stabilité du modèle. Ils ont donc été provisoirement conservés pour la suite de l'analyse.

### 2.1.3. Les résidus

Pour les échantillons à exclure de l'ACP, l'analyse de leurs résidus pour chaque variable et pour les quatre premières composantes principales permet d'expliquer l'isolement de tels échantillons par le modèle. Ces valeurs sont représentées pour chaque échantillon dans la figure 3.11 (graphiques A à E). A titre de comparaison, nous avons également observé les valeurs des résidus d'un échantillon bien défini par le modèle (l'exemple est pris sur l'échantillon Poses 06, figure 3.11 F). Dans ces figures, les éléments à l'origine de l'isolement des échantillons sont indiqués par une étoile.

Le profil des valeurs résiduelles de l'échantillon Les 400 34 (figure 3.11 A) montre que, globalement, cet échantillon est mal expliqué par les quatre premières composantes principales du modèle. Les valeurs des résidus sont en effet importantes pour la quasi totalité des éléments et ce, quelle que soit la composante principale considérée. Cette tendance est encore plus accentuée pour les éléments Co, Ce, Eu et Th, l'élément Co étant la variable la moins bien expliquée par le modèle. Au contraire, les profils des valeurs résiduelles des échantillons Andrésy 03 et Andrésy 14 (figure 3.11 C et D) montrent que, globalement, ces échantillons sont bien expliqués par les quatre premières composantes principales du modèle, sauf pour ce qui concerne leur teneur en Zn et Sb (Andrésy 03) et Cr (Andrésy 14). Enfín, les profils de valeurs résiduelles des observations Viry 41 et Les 400 32 sont intermédiaires , une partie des variables est mal ou moyennement expliquée par le modèle, une autre partie des variables est bien expliquée par le modèle. Pour l'échantillon Viry 41 ce sont les teneurs en



figure 3.11 : Résidus des échantillons atypiques : (A) Les 400 34, (B) Les 400 32, (C) Andrésy 03, (D) Andrésy 14 et (E) Viry 41 et d'un échantillon bien défini par le modèle : (F) Poses 06

La, Ce, Eu, Ta et Sb qui sont les plus mal expliquées par le modèle. Pour l'échantillon Les 400 32, il s'agit des teneurs en Eu, Ta, Th et K.

Pour les échantillons Andrésy 03 et Andrésy 14, le nombre d'éléments mal expliqués par le modèle étant faible, il est probable que les anomalies identifiées soient liées à une contamination lors de la préparation des échantillons. Cette hypothèse est confirmée par la comparaison des teneurs en Sb, Cr et Zn enregistrées dans ces échantillons à celles des 332 autres échantillons (tableau 3.1).

	Cr	Zn	Sb	
Andrésy 03	189	5076	19,1	
Andrésy 14	316	646	3,8	
moyenne	80	321	2,3	
ecart type	25	225	1,6	
min	17	30	0,3	
max	189	1050	11,5	

tableau 3.1 : Comparaison des teneurs en Cr, Zn et Sb des échantillons Andrésy 03 et 14 aux teneurs moyennes des 332 autres échantillons

Pour les observations Les 400 32 et 34, et Viry 41, le nombre de variables présentant de fortes valeurs résiduelles étant important, nous en déduisons que les anomalies observées sont davantage liées à un phénomène local ou ponctuel qu'à une contamination des échantillons lors de leur préparation. A ce stade de l'analyse, nous disposons de trop peu d'éléments pour expliquer les anomalies observées. Leur cas sera donc traité lorsque toutes les ACP auront été menées à terme. Notons par ailleurs que, suite au retrait des deux échantillons Les 400 32 et 34, le site "Les 400" n'est plus représenté que par un seul échantillon : Les 400 28. Il a donc été décidé d'exclure totalement ce site de l'analyse.

### 2.2. Tests effectués sur l'ACP 2

Compte tenu des précédentes analyses, dans cette seconde ACP, les échantillons du site "Les 400", Andrésy 03 et 14 et Viry 41 ont été exclus de l'analyse. Le tableau de données d'entrées comporte donc pour cette ACP 328 observations et 26 variables. Les quatre premières composantes principales résument 89 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée.

### 2.2.1. Les courbes de variances expliquées, calibrée et validée

L'analyse des courbes de variances expliquées, calibrée et validée (figure 3.12) montre que, suite au retrait des six échantillons atypiques, la différence entre variance calibrée et variance validée est considérablement diminuée. Les valeurs numériques sont indiquées dans le tableau 3.2. Les graphiques d'influence des quatre premières composantes principales ont toutefois été examinés afin de vérifier qu'aucun échantillon aberrant ne subsistait.



figure 3.12 : Courbe des variances expliquées, calibrée et validée des composantes principales 1 à 4

	ACP 1		ACP 2		<b>Δ(Ve calibrée - VE validée)</b>	
	VE calibrée	VE validée	VE calibrée	VE validée	ACP 1	ACP 2
PC 1	59,3	57,0	62,1	60,3	2,4	1,8
PC 2	15,8	15,1	17,5	17,2	0,7	0,3
PC 3	5,7	4,5	5,6	5,1	1,2	0,4
PC 4	4,1	3,5	4,0	4,0	0,6	0,0

tableau 3.2 : Comparaison des variances expliquées, calibrée et validée des composantes principales 1 à 4 fournies par les ACP 1 et ACP 2

### 2.2.2. Les graphiques d'influence

Les graphiques d'influence ont été tracés pour les quatre premières composantes principales. Ils sont présentés dans la figure 3.13. Quelle que soit la composante principale examinée, les valeurs des variances résiduelles des échantillons demeurent faibles comparativement à celles des échantillons atypiques définis par l'ACP 1. Les échantillons Episy 08 et Courlon 01 restent cependant isolés par rapport aux autres échantillons. Ils présentent tous deux des variances résiduelles plus importantes que les autres échantillons. En outre, l'échantillon Episy 08 présente des taux d'inertie toujours importants. Du fait de leurs variances résiduelles relativement faibles, le retrait de l'analyse de ces échantillons ne semble pas indispensable. Afin de vérifier cela, une troisième ACP a cependant été conduite en retirant ces échantillons.



Episv08

influence



figure 3.13 : Graphiques d'influence des composantes principales 1 à 4

## 2.3. Tests effectués sur l'ACP 3

Dans cette troisième ACP, les échantillons Episy 08 et Courlon 01 ont été exclus de l'analyse. Le tableau de données d'entrées comporte donc 326 observations et 26 variables. Les quatre premières composantes principales résument 89 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée.

### 2.3.1. Les courbes de variances expliquées, calibrée et validée

La comparaison des variances expliquées, calibrée et validée fournies par l'ACP 3 à celles fournies par l'ACP 2 (tableau 3.3) montre que, suite au retrait des échantillons Episy 08 et Courlon 01, aucune amélioration n'a été apportée de ce point de vue au modèle. Ce n'est que pour la composante principale 2 que la différence entre les deux variances expliquées : calibrée et validée, est plus faible. En outre, la différence entre variances expliquées, calibrée et validée, est augmentée pour la composante principale 1. Les deux échantillons Episy 08 et Courlon 01 ont donc été conservés dans l'ultime ACP.

	ACP 2		ACP 3		<b>Δ(Ve calibrée - VE validée)</b>	
	VE calibrée	VE validée	VE calibrée	VE validée	ACP 2	ACP 3
PC 1	62,1	60,3	62,5	60,4	1,8	2,2
PC 2	17,5	17,2	17,6	17,6	0,3	0,0
PC 3	5,6	5,1	5,4	5,1	0,4	0,4
PC 4	4,0	4,0	3,6	3,6	0,0	0,0

tableau 3.3 : Comparaison des variances expliquées, calibrée et validée, des CP 1 à 4 fournies par les ACP2 et les ACP3

A l'issue de ces trois ACP, les échantillons atypiques jouant sur la stabilité du modèle ont pu être identifiés. Leur élimination a permis la définition d'un ensemble de données plus cohérent constitué de 328 observations et 26 variables.

L'identification des variables corrélées et l'ordination des échantillons en fonction de ces variables sera donc déduite de l'exploitation d'une ultime ACP appliquée à cette base de données soigneusement contrôlée au regard d'éventuelles anomalies.

## 3. INTERPRETATION DES RESULTATS DE L'ULTIME ACP

## 3.1. Résultats de l'ACP 4

L'analyse est effectuée sur 327 observations et 26 variables. Suite à une analyse détaillée du tableau de données, nous nous sommes en effet aperçu que l'échantillon Fourcheret 05 était anormalement décalcifié par rapport aux autres échantillons prélevés sur ce même site. Il est donc exclu de l'analyse bien qu'il ne joue pas sur la stabilité du modèle décrit par l'ACP.

### 3.1.1. Les valeurs propres

L'histogramme des valeurs propres montre bien l'existence de deux composantes principales clairement dominantes (figure 3.14) ; 62,2 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale et 17,5 % par la seconde. Les 13 composantes principales suivantes prennent chacune en compte moins de 6 % de l'inertie globale. D'après le critère de Kaiser, les quatre premières composantes principales contiennent les informations les plus pertinentes. Selon le "scree-test", les six premières composantes principales contiennent les informations les plus pertinentes. Ce sont ces six composantes principales que nous avons choisies d'exploiter. On peut être assuré de trouver dans le premier plan factoriel (formé par les CP 1 et 2) la représentation graphique d'une structure stable des liaisons entre variables. L'on ne peut toutefois préjuger de l'intérêt probable des quelques composantes principales suivantes.



figure 3.14 : Histogramme des valeurs propres de l'ACP 4

L'information décrite par chaque composante principale est examinée suivant deux descripteurs :

- les coordonnées des variables ("loadings")
- les coordonnées des observations ("scores")

Les premières permettent d'estimer la contribution de chaque élément à la formation des composantes principales. On peut ainsi visualiser, dans un plan factoriel donné, les liens existant entre les éléments et les composantes principales, ainsi que les liens existant entre les différents éléments. Les secondes permettent de mettre en évidence, dans un plan factoriel donné, les ressemblances et dissemblances entre les échantillons en fonction de leur composition en éléments chimiques. Dans cette seconde analyse, nous essaierons d'estimer quel est le paramètre global contrôlant la répartition des échantillons.

Les analyses des résultats dans le champ des variables et dans le champ des observations ont été conduites séparément. Trois plans factoriels ont été examinés :

- le plan factoriel formé par les composantes principales 1 et 2,
- le plan factoriel formé par les composantes principales 3 et 4,
- le plan factoriel formé par les composantes principales 5 et 6.
- 3.1.2. Analyse des résultats de l'ACP dans le champ des variables (analyse des coordonnées des variables ou "loadings")

## 3.1.2.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les variables

Rappelons que, les composantes principales 1 et 2 prennent en compte presque 80 % de l'inertie globale ; 62,2 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la première composante principale et 17,5 % par la seconde. Dans le plan formé par les composantes principales 1 et 2 (figure 3.15), les variables les plus corrélées à la CP 1 sont : La, Ce, Sm, Tb, K, Nd et Ba, et dans une moindre mesure Th, Eu et Ta. Parmi ces variables, celles qui contribuent le plus à former la CP 1 sont : La, Ce et Th. Ces variables sont toutes corrélées entre elles puisqu'elles définissent des vecteurs propres de même direction. Leur corrélation est d'autant plus forte que les variables sont positionnées aux extrémités de l'axe défini par la CP 1. Par exemple, La et Ce sont plus fortement corrélés entre eux que La et Ba.

Sur l'axe défini par la CP 2, les variables les plus corrélées à cette composante principale sont : Zn, Sb et Br, et dans une moindre mesure, Cs. Ces variables étant proches du centre du plan factoriel, leur corrélation n'est certainement pas très forte. Ces variables sont probablement mieux expliquées par d'autres composantes principales.

Les autres variables sont expliquées pour une partie par la CP 1 et pour une autre partie par la CP 2. Les éléments définissant des vecteurs propres de même direction sont corrélés. Ainsi, trois autres groupes d'éléments peuvent être distingués :

- As, Cr, Fe, Co, Rb et Sc,
- Lu et Yb,
- Hf et Na opposés à Ca et Sr.



figure 3.15 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2



figure 3.16 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 3 et 4

Les éléments As, Cr, Fe, Co, Rb et Sc occupent le quart supérieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liaisons "positives" avec les CP 1 et 2. Les couples de variables Lu et Yb, et Hf et Na occupent le quart inférieur droit du plan factoriel, ces éléments ont donc des liens "positifs" avec la CP 1 et "négatifs" avec la CP 2. Pour le couple Hf et Na, leur lien est plus fort avec la CP 2 qu'avec la CP 1. Ce couple d'éléments est anti-corrélé à l'élément Ca. En effet, les vecteurs propres de ces variables ont les mêmes directions mais leurs sens sont opposés. Enfin, du fait de sa position au centre du plan factoriel, nous pouvons en déduire que le strontium n'est pas très bien expliqué par les composantes principales 1 et 2. Dans ce plan factoriel, l'élément avec lequel il est probablement le plus corrélé est le Ca. Ces deux dernières variables occupent le quart supérieur gauche du plan factoriel, ce qui dénote un lien négatif avec la CP 1 mais positif avec la CP 2. Notons par ailleurs, que le taux de contribution de l'élément Ca est particulièrement élevé, et ce, quelle que soit la composante principale considérée.

### 3.1.2.2. Relation entre les composantes principales 3 et 4, et les variables

Les composantes principales 3 et 4 prennent en compte moins de 10 % de l'inertie globale ; 5,6 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée sont expliqués par la troisième composante principale et 4 % par la quatrième. Dans le plan formé par les CP 3 et 4 (figure 3.16), un grand nombre d'éléments sont situés au centre du plan factoriel. Ces éléments présentent une faible contribution sur les CP 3 et 4 et sont, par conséquent, mal expliqués par ces composantes principales. Il s'agit des 15 éléments suivants : La, Tb, Sm, Nd, Lu, Yb, Ce, Ta, Ba, Na, Co, Fe, Sc, Rb et Eu.

Sur l'axe défini par la CP 3, les éléments les plus liés à cette composante principale sont le brome, qui est anti-corrélé à la CP 3, et les éléments Zn et Sb, qui sont corrélés positivement à cette composante principale.

Les éléments les plus corrélés à la CP 4 sont : Hf et Sr avec des contributions qui demeurent relativement faibles.

Enfin, les autres éléments sont expliqués pour une partie par la CP 3 et pour une autre partie par la CP 4. Quatre groupes sont identifiés, dont deux sont représentés par un seul élément :

– Cr,

- K,
- As et Cs,
- Ca et Th.

Le Cr occupe seul le quart supérieur droit du plan factoriel, ce qui montre que cet élément a des liaisons "positives" avec les CP 3 et 4. Dans le secteur opposé à celui-ci, les éléments globalement anti-corrélés aux CP 3 et 4 sont représentés par Cs et As. La position du potassium, dans le quart inférieur droit du plan factoriel, témoigne d'une liaison négative avec la CP 4 dont il est relativement proche et d'un lien positif avec la CP 3. Enfin les éléments Th et Ca occupent le quart supérieur gauche du plan factoriel, ce qui dénote un lien négatif avec la CP 3 mais positif avec la CP 4. La direction de leur vecteur étant légèrement différente, il est peu probable qu'il existe une liaison forte entre ces deux éléments. Par ailleurs, notons que la contribution de l'élément Ca est, comme dans le plan factoriel CP 1 *vs.* CP 2, particulièrement forte et ce, quelle que soit la composante principale considérée.

### 3.1.2.3. Relation entre les composantes principales 5 et 6, et les variables

Les composantes principales 5 et 6 expliquent 3,6% de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée ; 1,9 % est expliquée par la cinquième composante principale et 1,7 % par la sixième. Compte tenu des faibles valeurs des valeurs propres, la pertinence des informations dégagées dans le plan formé par les CP 5 et 6 (figure 3.17) peut être remise en cause. Aussi, seules les variables présentant des taux de contribution élevés ont été retenues comme porteuses d'informations pertinentes. Les autres variables sont considérées comme étant mal expliquées par les CP 5 et 6. Ainsi, quatre éléments ont été isolés. L'antimoine est l'élément le plus corrélé à la CP 5. Sa contribution à la formation de cette composante est plus importante que celle du Cr qui est anti-corrélé à la CP 5. Sur l'axe défini par la CP 6, l'élément le plus corrélé à cette composante principale est le thorium. Enfin, le brome occupe une situation intermédiaire, il est expliqué pour une partie par la CP 5 et pour une autre partie par la CP 6. Son taux d'inertie sur les CP 5 et 6 est relativement faible par rapport aux autres éléments précédemment présentés.

## 3.1.3. Analyse des résultats de l'ACP dans le champs des observations (analyse des coordonnées des observations ou "scores")

## 3.1.3.1. Relation entre les deux premières composantes principales et les observations

L'analyse de la répartition des échantillons dans les plans factoriels permet de mettre en évidence les ressemblances et dissemblances existantes entre les échantillons en fonction de leur composition élémentaire. Afin d'identifier ces liens existant entre les échantillons et leur composition chimique, les coordonnées des variables ("loadings") et des observations ("scores") dans le plan factoriel CP 1 *vs.* CP 2 ont été représentées sur le même graphique (figure 3.18). La figure 3.18 met avant tout en évidence la présence d'un continuum de



figure 3.17 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 5 et 6



figure 3.18 : Répartition des observations et des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2.

situations dans lequel l'isolement de groupes d'échantillons est difficile. Les particularités de ces échantillons ne peuvent donc être envisagées qu'au travers de leur enrichissement relatif en un ou plusieurs éléments par rapport à un ou plusieurs autres éléments. Ces particularités peuvent éventuellement être définies par les composantes principales suivantes. A ce stade de l'analyse, on peut néanmoins tenter de définir quel est le paramètre global qui contrôle la dispersion des échantillons dans le plan factoriel CP 1 *vs.* CP 2.

Compte tenu de la nature même des échantillons recueillis et analysés, les différences de compositions chimiques observées peuvent témoigner de trois types de variations : spatiale, temporelle, morphologique. La dimension spatiale est prise en compte par les différents sites échantillonnés ; la dimension temporelle par les différentes périodes de prélèvement considérées. Enfin, l'aspect morphologique est pris en considération par les différentes tailles de bassin versant considérées.

Afin d'évaluer l'impact de ces paramètres sur la composition chimique des MES, les échantillons ont donc été groupés tour à tour :

- (1) en fonction de leurs caractéristiques temporelles,
- (2) en fonction de leurs caractéristiques morphologiques,
- (3) en fonction de leurs caractéristiques spatiales.

### 3.1.3.1.1. Influence des caractéristiques temporelles

La dimension temporelle n'a été prise en considération qu'au travers des périodes d'étiage et de crues. Notons que l'ensemble des données recueillies est certainement porteur d'une information temporelle importante et précieuse au regard des variations de débit et de flux de MES, mais une exploitation temporelle détaillée et pertinente nécessiterait une étude complète mettant en œuvre toutes les méthodologies disponibles pour le traitement des séries temporelles : une telle étude nous était pour l'instant inaccessible dans les délais impartis pour ce travail. Les périodes de crues et d'étiage ont été identifiées à partir de l'analyse des débits des cours d'eau. Ainsi, dans notre tableau de données d'entrée 93 échantillons sont caractéristiques des périodes de crues et 234 des périodes d'étiage. Dans notre analyse, ces caractéristiques sont en quelque sorte utilisées comme des variables illustratives. Elles sont représentées par des symboles différents sur le graphique de répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2 (figure 3.21).

Sur ce plan factoriel, les échantillons caractéristiques des périodes de crues ne sont pas répartis différemment des échantillons caractéristiques des périodes d'étiage. Les grosses fluctuations de débits ne semblent donc pas jouer un rôle discriminant majeur sur la répartition des échantillons dans ce plan factoriel.



figure 3.19 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. Mise en évidence de l'influence de l'hydrologie.

### 3.1.3.1.2. Influence des caractéristiques morphologiques

Les caractéristiques morphologiques des cours d'eau ont été considérées au travers de leur surface de drainage. 10 classes de taille de bassins versants ont été prises en compte. Elles sont illustrées par des couleurs différentes sur le graphique de répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2 (figure 3.20). Cette classification des échantillons en fonction des surfaces de bassin versant semble plus pertinente que la classification précédemment présentée. Deux ensembles peuvent en effet être identifiés. L'ensemble A réunit majoritairement des échantillons prélevés dans des cours d'eau dont la surface de bassin est supérieure à 2 500 km<sup>2</sup>. Cet ensemble est assez compact, ce qui témoigne d'une homogénéité de leur composition chimique. Au contraire, les échantillons réunis dans l'ensemble B présentent des caractéristiques chimiques beaucoup plus variables comme peut en témoigner leur dispersion sur le plan factoriel. Ceci est sans doute lié à une plus forte prépondérance d'événements exceptionnels dans les petits cours d'eau. Notons qu'une telle remarque incite à revenir sur un traitement temporel détaillé des données.



figure 3.20 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. Mise en évidence de l'influence de la taille des bassins versants



figure 3.21 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2. Mise en évidence de l'influence de la localisation des échantillons

### 3.1.3.1.3. Influence des caractéristiques spatiales

Dans cette troisième représentation de la répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP1 et 2, les échantillons ont été classés en fonction de leur localisation sur le bassin versant. Le nombre de sites d'échantillonnage exploités étant important, il a été choisi de grouper les échantillons par bassin versant ou sous-bassin versant. Sur la figure 3.21 ces différents secteurs sont représentés par différentes couleurs. La définition de ces secteurs a été réalisée de manière à mettre en évidence au mieux les ressemblances et dissemblances entre les échantillons. Cinq ensembles peuvent être identifiés. Ces ensembles sont matérialisés par des droites dans la figure 3.21. La dissemblance la plus marquée est celle opposant les bassins versants de l'ensemble A à ceux de l'ensemble B. L'ensemble A réunit des échantillons essentiellement issus des bassins versants de l'Orge, du Grand Morin, de l'Yerres et du Loing et, dans une moindre mesure, de l'Oise et de la Marne. Les échantillons de ce dernier bassin versant recouvrent les deux ensembles mais sont moins représentés dans l'ensemble B. Pour ce qui concerne le bassin versant de l'Oise, il est difficile de donner une tendance générale car celui-ci est représenté par un petit nombre d'échantillons (3 échantillons). L'ensemble B peut être divisé en quatre sous ensembles. L'ensemble B<sub>1</sub> rassemble essentiellement des échantillons prélevés sur le bassin versant de l'Essonne. L'ensemble B<sub>2</sub> réunit les échantillons prélevés sur la Seine en amont de sa confluence avec l'Yonne (sites : Jaulnes, Marnay et Saron). L'ensemble B4 isole des échantillons prélevés sur l'Yonne. Enfin, les échantillons prélevés sur les autres secteurs de la Seine et sur l'Oise sont essentiellement rassemblés dans l'ensemble B<sub>3</sub> au centre du nuage de points.

### 3.1.3.2. Relation entre les composantes principales 3 et 4, et les observations

Afin d'identifier les liens existant entre les échantillons et leur composition chimique, les coordonnées des variables ("loadings") et des observations ("scores") dans le plan factoriel CP 3 *vs.* CP 4 ont été représentées sur le même graphique (figure 3.22). Dans ce graphique, nous n'avons fait apparaître que les variables contribuant le plus à la formation des composantes principales 3 et 4. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, le facteur le plus discriminant est la localisation des sites sur le bassin versant. La répartition des échantillons et des éléments dans le plan factoriel CP 3 *vs.* CP 4 a donc été examinée en fonction de ce paramètre (figure 3.22). Une fois encore, la répartition des échantillons sur le plan factoriel fait apparaître un continuum de situations, mais cette fois il est possible d'isoler plus aisément des petits groupes d'échantillons. Cinq ensembles ont été identifiés. L'ensemble A regroupe les échantillons mal expliqués par les composantes principales 3 et 4, ce sont essentiellement des échantillons provenant du bassin versant du



figure 3.22 : Répartition des observations et des variables dans le plan factoriel formé par les CP 3 et 4.



figure 3.23 : Répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 5 et 6. Mise en évidence de l'influence de la localisation des échantillons

Grand Morin et de la Marne. L'ensemble  $B_1$  est essentiellement défini par des échantillons provenant des bassins versants de l'Essonne, du Loing et de la Seine amont (Jaulnes, Marnay, Saron). Leur localisation dans cet ensemble est liée à leur composition en Th et / ou Ca et / ou dans une moindre mesure en Br. L'ensemble  $B_2$  rassemble une majorité d'échantillons provenant de la Seine à l'aval de Paris (sites compris entre Puteaux et Poses). Quelques échantillons provenant du bassin versant de l'Orge sont également présents dans cet ensemble. L'ensemble  $B_2$  est essentiellement caractérisé par des échantillons ayant des compositions particulières en Cr, Zn et / ou Sb. L'ensemble  $B_3$  se compose uniquement d'échantillons du bassin versant de l'Orge ayant des caractéristiques particulières concernant leur teneur en potassium. Enfin, l'ensemble  $B_4$  rassemble essentiellement des échantillons de l'Yonne et de la Seine, en aval de sa confluence avec l'Yonne et en amont de Paris. Le regroupement de ces échantillons dans cet ensemble est lié à leur composition en Cs et / ou, dans une moindre mesure, en As.

#### 3.1.3.3. Relation entre les composantes principales 5 et 6, et les observations

L'analyse de la répartition des échantillons dans le plan factoriel formé par les CP 5 et 6 (figure 3.23) montre des disparités dans la qualité de l'information portée par ces deux composantes principales. En effet, alors qu'aucun échantillon ne peut être isolé d'après la CP 5, la CP 6 met en évidence des échantillons prélevés sur le site aval du bassin versant de l'Essonne. Ce groupe d'échantillon est caractérisé par une composition particulière en thorium.

### 4. ORDINATION DE L'INFORMATION EXTRAITE DE LA BASE DE DONNEES PAR L'ACP

### 4.1. Pertinence de l'information dégagée par l'ultime ACP

En résumé, les six premières composantes principales permettent d'expliquer 93 % de l'information contenue dans le tableau de données d'entrée. Les deux premières composantes principales prennent en compte presque 80 % de l'information totale, tandis que les quatre composantes principales suivantes résument moins de 15 % de cette information. L'ensemble des composantes principales permet de discriminer des groupes de variables ayant des affinités plus ou moins grandes les unes avec les autres. Les associations d'éléments identifiées sur le premier plan factoriel témoignent davantage de la structure globale de l'ensemble des échantillons, tandis que les plans factoriels suivants décrivent davantage une information singulière portant sur quelques éléments et le plus souvent liée à quelques échantillons en particulier. En prenant en compte la totalité des informations apportées par les

six composantes principales, les différents éléments pris en compte dans l'analyse sont groupés comme l'indique le schéma empirique de la figure 3.24.



figure 3.24 : Discrimination des groupes de variables en fonction de leurs contributions sur les six premières composantes principales et de leur proximité sur les plans factoriels

# 4.2.Les groupes d'éléments identifiés à partir de l'analyse dans le champ des variables

L'analyse des coordonnées des variables dans les plans factoriels CP 1 vs. CP 2, CP 3 vs. CP 4, CP 5 vs. CP 6 permet donc de définir 13 groupes d'éléments. Ceux-ci sont susceptibles d'être eux mêmes réunis dans des ensembles plus importants en fonction des affinités des éléments les uns avec les autres. La discrimination des groupes d'éléments a été réalisée en fonction de leur proximité sur les plans factoriels et de leurs contributions respectives sur les différentes composantes principales. Dans la figure 3.24, ces contributions sont représentées par différentes couleurs caractéristiques de la composante principale considérée. Pour la CP 1, nous avons différenciés les très fortes contributions (en rouge) des contributions moyennes (en orange).

Le groupe d'éléments le mieux défini par le modèle est sans aucun doute celui formé par les terres rares légères (La, Ce, Nd, Sm et Tb) qui sont exclusivement expliquées par la CP 1. Ces éléments ne forment pas, en effet, de vecteurs propres bien définis sur les autres plans factoriels.

A ce groupe on peut associer les éléments Eu et Ta qui, bien que plus excentrés par rapport à l'axe 1, occupent, sur les trois plans factoriels exploités, des positions très similaires à celles du groupe formé par les terres rares légères.

L'identification des autres groupes d'éléments est plus complexe. Contrairement au groupe des terres rares légères et des éléments Ta et Eu, les autres groupes d'éléments sont non seulement décrits par la CP 1 mais aussi par la CP 2 ou une autre composante principale de "rang" plus élevé. Tel est le cas du thorium, du couple Yb, Lu et du potassium.

Le thorium est très bien expliqué par la CP 1 et présente donc, pour cette raison, un comportement sans doute très proche de celui des terres rares légères, du tantale et de l'europium, sauf pour quelques échantillons particuliers, puisque cet élément est également bien décrit par la CP 6.

Le couple d'éléments Yb et Lu semble aussi avoir un comportement relativement proche des terres rares légères et des éléments Ta et Eu. Ces éléments sont, en effet, relativement mieux décrits par la CP 1 que la CP 2.

A cet ensemble, on peut adjoindre le potassium, globalement bien décrit par la CP 1 mais également bien décrit par les CP 3 et 4. Son interprétation semble cependant complexe car il est difficile d'associer son isolement sur le plan factoriel CP 3 *vs.* CP 4 à un groupe d'échantillons bien défini.

Ces 11 éléments forment un premier ensemble relativement homogène constitué de 5 sous-groupes.

Le second ensemble associe des groupes d'éléments tous très bien expliqués à la fois par la CP 1 et la CP 2. Tel est le cas du couple Hf, Na et du groupe associant Sc, Fe, Co et Rb. Ces groupes ne forment pas, par ailleurs, de vecteurs propres bien définis sur les autres plans factoriels. Si le groupe Hf, Na ne paraît pas avoir d'affinité avec d'autres groupes, en revanche le groupe Sc, Fe, Co et Rb semble avoir des points communs avec le couple Cs, As et l'association d'éléments : Cr, Zn et Sb. Les éléments de ces deux derniers groupes interviennent soit sur les CP 1 et 2 en combinaison avec deux ou trois autres des composantes principales de rang inférieur (Cs, As et Cr), soit seulement sur des composantes principales de rang inférieurs (Zn, Sb). Le chrome s'associe alternativement avec le couple d'éléments Zn et Sb, ou le groupe Sc, Fe, Co, Rb. Il doit donc présenter un comportement intermédiaire entre ces deux groupes. De même, l'arsenic s'associe alternativement avec le césium ou le groupe Sc, Fe, Co, Rb ce qui dénote une affinité modérée avec le césium.

Les autres éléments sont globalement mal expliqués par le modèle. Ba, Sr et Br sont tous trois situés au centre du plan factoriel CP 1 *vs.* CP 2 et n'apportent qu'une contribution modeste sur les autres plans factoriels. Le peu d'information associée à ces éléments paraît donc difficilement exploitable. Un autre élément mal défini par le modèle mais pour une toute autre raison est le calcium. Cet élément contribue fortement et de manière équivalente aussi bien sur la CP 1 que les CP 2, 3 et 4. L'apparition de cet élément sur de nombreuses composantes principales est peut être liée à la forme de sa distribution (bimodale). Cet élément doit donc être exploité séparément des autres.

# 4.3.Les groupes d'échantillons identifiés à partir de l'analyse dans le champ des observations

L'analyse des coordonnées des observations dans les plans factoriels CP 1 *vs.* CP 2, CP 3 *vs.* CP 4, CP 5 *vs.* CP 6 met avant tout en évidence la présence d'un continuum de situations. Les grands bassins versants (Marne et Seine) présentent une composition chimique élémentaire relativement homogène, tandis que les petits bassins versants présentent de plus larges fluctuations de leur composition chimique élémentaire. La discrimination des échantillons les uns par rapport aux autres dépend majoritairement de caractéristiques spatiales. Ainsi des singularités apparaissent pour les bassins versants suivants :

- Orge et Yerres,
- Grand Morin,
- Essonne aval,
- Seine amont,
- Seine aval.

En conclusion, à l'issue de l'analyse, il semble qu'au niveau des variables (éléments) un maximum d'éléments apparaissent comme porteurs d'information dont on ne peut préjuger si elle est d'ordre spatial et ou temporel. La figure 3.24 récapitule ces éléments.

Au niveau des observations (échantillons), il n'apparaît pas, de prime abord une information très structurée. Il semble à ce niveau que, information spatiale et information temporelle interfèrent. Les données temporelles restent cependant mobilisables dans l'interprétation des singularités spatiales qui pourront être mises en évidence.

## CHAPITRE 4.

## **SIGNATURES**

## Chapitre 4. :

## **Signatures**

Les résultats bruts de l'ACP fournissent une description de l'ensemble des données soumis à l'analyse. A l'issue de l'ultime ACP effectuée, des groupes d'éléments ayant un maximum d'affinités entre eux ont été identifiés. Les affinités ou les oppositions entre ces différents groupes ont également été dégagées en fonction de leur distribution sur les différents plans factoriels. A l'exception de Br, Sr et K, pour lesquels aucune information pertinente n'apparaissait quelle que soit la composante principale considérée, tous les éléments ont une valeur explicative par rapport à une ou plusieurs composantes.

Cette information doit évidemment être replacée dans le contexte spatial et temporel de l'échantillonnage. L'objectif est alors d'établir une correspondance entre les distributions des éléments (regroupements, oppositions) identifiées sur les plans factoriels et les distributions temporelles ou spatiales des échantillons. Chaque élément ou groupe d'éléments tire sa valeur explicative d'un ensemble de 327 échantillons. Outre la nature propre de chaque élément, l'origine spatiale de ces échantillons et les périodes de prélèvement sont les deux paramètres susceptibles d'expliquer les singularités dégagées par l'ACP. Les variabilités de concentrations peuvent donc être interprétées, pour chacun des éléments ou groupes d'éléments identifiés, en fonction des connaissances que l'on peut avoir des caractéristiques des bassins versants (spatial) et des caractéristiques du régime hydrologique (temporel). Sur ces bases, quelques hypothèses, susceptibles d'expliquer le caractère naturel ou anthropique des signatures identifiées, seront ensuite avancées.

#### **1. VARIABILITE DES TENEURS EN CALCIUM**

Le calcium est un alcalino-terreux extrêmement répandu dans la nature. Dans la croûte continentale, le calcium fait partie des cinq éléments les plus abondants (sa teneur moyenne est d'environ 4,15 %). Présent dans de nombreuses roches, il peut aussi représenter l'élément majeur de certaines d'entre elles, notamment les roches sédimentaires calcaires.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent les teneurs en calcium dans les échantillons sont expliquées par les quatre premières composantes principales, et ce de manière équivalente. L'hypothèse avancée pour expliquer cette répartition du calcium sur plusieurs plans factoriels pourrait reposer sur les spécificités de la distribution de cet élément dans les différents échantillons. C'est pourquoi celle-ci a été examinée de manière plus approfondie.

L'observation du diagramme de distribution des teneurs en calcium (figure 4.1) permet de distinguer deux populations d'échantillons bien représentées, et même une troisième population contenant un nombre moins important d'échantillons. La population la plus représentée (200 échantillons) regroupe les échantillons dont les teneurs sont comprises entre 7,5 % et 20 %, la teneur médiane étant égale à 12,3 %. La seconde population la plus représentée (121 échantillons) correspond aux échantillons dont les teneurs sont inférieures à 7,5 %, avec une teneur médiane proche de 3 %. Enfin, la population la moins représentée (13 échantillons) correspond aux échantillons dont les teneurs sont supérieures à 20 %. Dans ce dernier cas, compte tenu du petit nombre d'échantillons, il apparaît difficile de donner une estimation fiable de la médiane.



figure 4.1 : Diagramme de distribution des teneurs en calcium.

Ces variations des teneurs en calcium ne témoignent pas de phénomènes aléatoires. En effet, l'analyse de la distribution spatiale de ces populations sur le bassin versant de la Seine montre que les trois populations ainsi déterminées correspondent chacune à une zone géographique précise présentant des caractéristiques lithologiques particulières (figure 4.2) :

 les échantillons présentant les teneurs les plus fortes sont tous situés dans la Champagne crayeuse,

les échantillons contenant peu de calcium caractérisent les bassins du Grand Morin,
de l'Ourcq et de l'Orge où le calcaire (roche beaucoup plus compacte que la craie) est la principale roche affleurante,

 enfin, les teneurs intermédiaires sont rencontrées sur les bassins versants drainant des roches formant des complexes carbonatés (mélange de calcaires, marnes, sables...).

L'analyse des autres échantillons (carotte de sédiments et de sol, laisses de crue, MES décantées...) confirment cette variabilité spatiale du calcium (figure 4.3).

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



figure 4.2 : Distribution spatiale des teneurs en calcium (teneurs moyennes par site enregistrées dans les MES récoltées à l'aide des trappes).



figure 4.3 : Distribution spatiale des teneurs en calcium (teneurs moyennes par site enregistrées dans les autres échantillons).

### 2. VARIABILITE DES TENEURS EN HAFNIUM ET SODIUM

L'hafnium et le sodium sont deux éléments dont les caractéristiques chimiques sont peu semblables. Leur association déduite des Analyses en Composantes Principales, est pourtant confirmée par la comparaison de leurs concentrations respectives qui montre que ces deux variables sont corrélées linéairement et de manière significative ( $r^2 = 0.78$ , figure 4.4).



figure 4.4 : Relation entre l'hafnium et le sodium

La répartition spatiale de ces deux éléments (figure 4.5) met en évidence trois zones géographiques distinctes. Les bassins versants présentant les teneurs en Hf et Na les plus élevées sont, ceux du Grand Morin, de l'Ourcq, de l'Orge, de l'Yerres et, dans une moindre mesure, celui de l'Oise. En aval de ces bassins, une décroissance progressive des teneurs en Hf et Na est observée sur une centaine de kilomètres. Au-delà de cette distance, et également dans les cours d'eau en amont de la confluence avec ces bassins versants, les concentrations en Hf et Na sont trois fois moins importantes par rapport aux valeurs les plus élevées.

L'origine de ces enrichissements reste, à l'heure actuelle, encore énigmatique. Compte tenu du caractère rural des bassins versants concernés par l'enrichissement maximum, la contribution des activités urbaines et / ou industrielles peut être exclue. Les anomalies observées seraient donc associées, soit à une source naturelle (probablement liée à la lithologie), soit à une source agricole. Dans le cas de l'hafnium seul, la source naturelle la plus probable serait dans la présence de zircons.



figure 4.5 : Répartition spatiale des teneurs en hafnium et en sodium.

### **3.** VARIABILITE DES TENEURS EN TERRES RARES

Les ACP précédemment effectuées ont mis en évidence l'association des éléments suivants dans les MES : La, Ce, Nd, Sm, Tb, Eu, Ta et, dans une moindre mesure, Yb et Lu. A l'exception du tantale, tous ces éléments sont des lanthanides.

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

La prédominance, dans les minéraux, soit des lanthanides légers, soit de l'yttrium et des lanthanides lourds, a conduit à subdiviser la famille en un "groupe cérique" et un "groupe yttrique". Le premier réunit les éléments : La, Ce, Pr, Nd, Pm (qui ne se trouve pas naturellement dans la croûte terrestre), Sm, Eu et Gd. Le second réunit les éléments : Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu. Ces deux groupes sont également désignés sous les termes de "terres rares légères" et "terres rares lourdes" (LREE et HREE : light et heavy rare earth

elements des Anglo-saxons). Néanmoins, la similitude des propriétés chimiques et physiques des lanthanides et de leurs éléments associés (Sc, Y, Th, Ta, Nb) conduit souvent à les étudier ensemble. Cette similitude de leurs propriétés est notamment due à la nature de leur configuration électronique [Xe]  $6 s^2 4 f^n$ , avec n = 1 à 14. Sous des conditions normales de température et de pression, les lanthanides comme le scandium et l'yttrium se trouvent principalement sous le degré d'oxydation +III. Leurs rayons ioniques varient alors continûment, de 1.061 Å pour le lanthane à 0.85 Å pour le lutécium. Un fractionnement continu pourra donc se produire lors de la pétrogenèse comme de l'altération des roches, en fonction de la seule taille ionique. Il existe cependant deux exceptions :

- sous certaines conditions réductrices et à températures élevées, l'europium existe sous le degré d'oxydation +II. Lors de la pétrogénèse, en particulier,  $Eu^{2+}$  peut se substituer à  $Ca^{2+}$ , en particulier dans les feldspaths calciques. On parle alors d'anomalie positive ou négative qui peut laisser une signature naturelle sur les matériaux d'altération de ces roches.

- sous certaines conditions oxydantes, le cérium Ce<sup>3+</sup> est oxydé en CeO2. Ces conditions se présentent surtout en milieu marin, certaines roches sédimentaires peuvent alors être marquées par une anomalie en cérium positive (cas des nodules polymétalliques) ou négative (cas des phosphorites).

Afin de vérifier la pertinence des informations dégagées par l'ACP, les diagrammes de dispersion de tous les couples d'éléments ont été tracés (figure 4.6) et les coefficients de corrélation *r*<sup>2</sup> ont été calculés (tableau 4.1). Les premiers permettent de s'assurer de la linéarité des relations entre les différents éléments, les seconds permettent de se faire une idée de la qualité des régressions linaires identifiées. Ces analyses ne prennent pas en compte les échantillons du site Ormoy situé sur l'aval de l'Essonne car l'ACP indiquait que, sur ce site, les terres rares présentaient des comportements particuliers notamment par rapport au thorium.

### 3.1. Vérification de la pertinence des résultats fournis par l'ACP, individualisation de quatre sous-groupes

Comme le montre la figure 4.6, les relations existant entre ces éléments sont toutes de type linéaire. L'analyse des coefficients de corrélation pour ce groupe d'éléments met en évidence de très fortes liaisons entre les différentes terres rares et avec le tantale : le coefficient de corrélation moyen est de 0,75. En fonction des valeurs des coefficients de corrélation, trois groupes d'éléments peuvent néanmoins être distingués au sein de cet ensemble :
- La, Ce, Nd, Sm, Eu et Tb,
- Yb et Lu,
- Та.

Ces résultats sont conformes à ceux fournis par l'ACP, à l'exception de l'europium, qui était légèrement isolé dans l'ACP. La répartition de ces éléments dans le plan factoriel CP 1 *vs.* CP 2 suggérait un comportement particulier de l'europium par rapport aux autres terres rares.

Les éléments La, Ce, Nd, Sm, Eu et Tb sont très fortement liés, avec des coefficients de corrélation toujours supérieurs à 0,83.

Les terres rares les plus lourdes : Yb et Lu, sont très liées entre elles (le coefficient de corrélation est de 0,87) mais présentent une affinité beaucoup moins grande avec les terres rares les plus légères (figure 4.6 et tableau 4.1). Notons toutefois que les éléments Tb et Yb sont relativement bien liés entre eux, leur coefficient de corrélation est de 0,80.

Enfin, d'après la matrice de corrélation (tableau 4.1), le tantale présente un comportement plus proche des éléments Sm, Tb et Yb que des autres terres rares. C'est en effet avec ces trois terres rares moyennes que le tantale est le mieux corrélé. Notons que l'europium, qui pourrait pourtant faire partie des terres rares moyennes, représente l'élément le moins bien corrélé avec le tantale, ce qui suggère un comportement particulier de celui-ci par rapport aux autres terres rares et au tantale.



figure 4.6 : Diagramme de dispersion des terres rares et du tantale (teneurs en ppm)

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Та
La	1,00		_						
Ce	0,91	1,00		_					
Nd	0,87	0,83	1,00		_				
Sm	0,95	0,85	0,87	1,00		_			
Eu	0,87	0,87	0,86	0,86	1,00				
Tb	0,90	0,87	0,86	0,91	0,86	1,00		_	
Yb	0,69	0,67	0,71	0,77	0,59	0,80	1,00		
Lu	0,60	0,59	0,55	0,67	0,48	0,69	0,87	1,00	
Ta	0,76	0,76	0,73	0,79	0,70	0,85	0,84	0,73	1,00

tableau 4.1 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre les terres rares et avec le tantale

D'un seul point de vue méthodologique, notons que ce type de traitement statistique permet un contrôle fin des données récoltées. En effet, l'analyse des coefficients de corrélation et des diagrammes de dispersion (figure 4.7 et tableau 4.2) nous a permis de détecter une erreur de mesure qui aurait pu passer inaperçue. Cette erreur concernait, pour quelques échantillons d'une même irradiation, l'europium et le tantale.

Pour ce qui concerne l'europium, cet élément apparaissait bien lié aux terres rares légères, mais avec un degré de corrélation moindre, de l'ordre de 0,77. Une analyse détaillée des diagrammes de dispersion pour l'europium montrait en fait que cette différence n'était liée qu'à la présence de trois échantillons particulièrement pauvres en europium : Episy 02, Mélarchez 44 et Viry 40. Le retrait de ces échantillons de l'analyse améliorait significativement la qualité des régressions linéaires entre l'europium et les terres rares les plus légères : La, Ce, Nd, Sm et Tb (figure 4.7 et tableau 4.2). En revanche, le retrait de ces échantillons n'induisait aucun changement sur la répartition des éléments dans le plan factoriel CP 1 *vs.* CP 2. Les erreurs faites sur l'europium ne remettent donc pas en cause les associations d'éléments décrites par les ACP.



figure 4.7 : Diagramme de dispersion de l'europium en fonction des terres rares La, Ce, Nd, Sm et Tb avant (a) et après (b) retrait des échantillons Episy 02, Mélarchez 44 et Viry 40

	La	Ce	Nd	Sm	Tb
Eu (a)	0,77	0,75	0,77	0,77	0,78
Eu (b)	0,86	0,84	0,83	0,84	0,84

tableau 4.2 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre l'europium et les terres rares La, Ce, Nd, Sm et Tb avant (a) et après (b) retrait des échantillons Episy 02, Mélarchez 44 et Viry 40

Pour ce qui concerne le tantale, l'analyse détaillée des diagrammes de dispersion (figure 4.8) pour cet élément montrait que certains échantillons étaient très éloignés de la droite de corrélation. Ces échantillons atypiques présentaient tous un fort appauvrissement en tantale. Il s'agissait encore des échantillons Episy 02, Mélarchez 44, Viry 40 (qui présentaient également un appauvrissement en europium) et de l'échantillon Crosne 02. Le retrait de ces échantillons de l'analyse améliorait significativement la qualité des régressions linéaires entre le tantale et l'ensemble des terres rares (tableau 4.3). Le tantale demeurait cependant plus proche des terres rares moyennes : Sm, Tb et Yb. Aucun changement n'était en revanche perceptible sur les résultats de l'ACP. Ainsi, comme pour l'europium, les erreurs faites sur le tantale ne remettent donc pas en cause les associations d'éléments décrites par les ACP.

∘ • *	Episy 02 Mélarchez 44 Viry 40 Crosne 02	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Тb	Yb	Lu
	<sup>3</sup> Ta (a)		*	*	<b>*</b> *		<b>●</b> *	<b>*</b>	<b>.</b> *
	Ta (b)				<b>X</b>				

figure 4.8 : Diagramme de dispersion du tantale en fonction des terres rares avant (a) et après (b) retrait des échantillons Episy 02, Mélarchez 44, Viry 40 et Crosne 02

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
Ta (a)	0,69	0,68	0,67	0,73	0,71	0,79	0,77	0,66
Ta (b)	0,77	0,76	0,73	0,80	0,71	0,85	0,83	0,73

tableau 4.3 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre le tantale et les terres rares avant (a) et après (b) retrait des échantillons Episy 02, Mélarchez 44, Viry 40 et Crosne 02

### 3.2. Stabilité des relations observées au sein de chaque groupe dans le temps et dans l'espace

La qualité des régressions observées entre les différents éléments au sein de chaque groupe suggère une stabilité de ces relations à la fois dans le temps et dans l'espace. Pour le vérifier, les rapports entre chaque élément au sein de chaque groupe ont été calculés. Tous rendent compte du même type de variations. A titre d'exemple, la figure 4.9 présente les valeurs du rapport La/Ce pour chaque échantillon. Dans cette figure, les échantillons sont classés, en premier lieu par site, puis par date de prélèvement. Les échantillons prélevés en périodes de crues sont représentés par une étoile. Les sites sont classés d'amont en aval (de gauche à droite) et groupés par bassin versant ou sous-bassin versant.

Dans cette figure, on remarquera que le rapport La/Ce est relativement stable et fluctue autour de la valeur moyenne 0,47. Les échantillons s'écartant le plus de cette valeur sont, le plus souvent, des échantillons récoltés en périodes de crues (Morsang 01, Vitry 32B, Andrésy 16, Trilport 01, Neuilly 01, St-Maurice 40, Episy 01, Courlon 01, Egly 01, Longpont 38, Viry 36 et 39, et Athis 00). Néanmoins, on ne peut donner une tendance générale de l'effet des crues sur les rapports La/Ce. En effet, d'une part, tous les échantillons prélevés en période de crues ne présentent pas des rapports La/Ce différents de la moyenne, d'autre part, certains échantillons prélevés en périodes d'étiage présentent des rapports La/Ce significativement différents de la moyenne (Andrésy 22, Courlon 03, Gif 01, Egly 42, Longpont 40, Viry 40 et Viry 48).

Dans cette analyse, la dimension temporelle n'a été exploitée qu'au travers de deux aspects : crue ou étiage. Ces périodes ont été déterminées à partir de l'analyse des débits de la Seine à Paris (pont d'Austerlitz). Seuls les volumes d'eau disponibles sont donc pris en compte et non les différences d'intensité d'écoulement. Or nous avons vu, dans le chapitre 1 que ces dernières peuvent jouer un rôle majeur sur les apports de particules et la remobilisation de sédiments de fond. Les anomalies que nous avons observées sur une vingtaine d'échantillons découlent vraisemblablement de ce type de mécanisme.

# 3.3. Variabilité de l'abondance des terres rares et du tantale sur le bassin versant

Si les liaisons observées au sein de chaque groupe sont relativement stables dans l'espace et dans le temps, l'abondance respective de chaque élément varie notablement d'un bassin versant à un autre. Les concentrations moyennes calculées pour chaque bassin versant ou sous-bassin versant sont représentées sur la figure 4.10. Pour chaque élément, les



figure 4.9 : Rapport La/Ce de chaque échantillon classé par bassins versants ou sous-bassins versants (\* périodes de crues ; • périodes d'étiage)



figure 4.10 : Teneurs moyennes en terre rares et tantale de chaque bassin versant ou sous-bassin versant. Teneurs normalisées par rapport aux PAAS.

moyennes obtenues sur chaque bassin versant ont ensuite été comparées en effectuant un test *t* de Student avec un intervalle de confiance de 95 %.

D'après la figure 4.10, les MES récoltées sur l'Essonne amont et la Seine en amont de sa confluence avec l'Yonne sont plus pauvres en terres rares et tantale que les autres bassins versants. Cet appauvrissement en terres rares et tantale concerne aussi l'Oise, mais à un degré moindre, dans la mesure où il concerne surtout les éléments du premier groupe : La, Ce, Nd, Sm et Tb. Au contraire, les MES des bassins versants de l'Yerres et surtout du Grand Morin présentent des teneurs plus importantes que les autres bassins versants pour les éléments Yb, Lu et Ta.

D'après les résultats du test *t*, seules les teneurs en terres rares et tantale des MES de l'Essonne et de la Seine amont sont significativement différentes (à 95%) de celles de tous les autres bassins versants à l'exception de l'Oise. C'est dans ces zones là que les teneurs en calcium sont les plus importantes. Il se produit donc probablement un effet de dilution par rapport au calcium (les terres rares étant peu liées à la fraction carbonatée des MES). Pour les bassins versants concernés par des enrichissements en terres rares et tantale (Grand Morin et Yerres), d'après les résultats des test *t*, seules les MES récoltées dans le Grand Morin présentent une composition en terres rares et tantale significativement différente des autres bassins versants. Pour les éléments : La, Ce, Nd, Sm, Eu et Tb, les teneurs enregistrées dans les MES récoltées dans les bassins versants de l'Orge, du Loing, de la Marne, de la Seine et de l'Essonne. Pour les éléments Yb, Lu et Ta, les teneurs enregistrées dans les MES du Grand Morin sont significativement différencié des terres rares les mes yb, Lu et Ta, les teneurs enregistrées dans les MES du Grand Morin sont significativement différencié des terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères au sein de ce groupe considéré le plus souvent comme homogène.

En résumé, l'analyse détaillée des diagrammes de dispersion et des coefficients de corrélation a permis de mettre en évidence quatre groupes différents au sein de l'ensemble terres rares et Ta. Ces groupes sont définis comme suit :

- La, Ce, Nd, Sm et Tb,
- Eu,
- Yb et Lu,
- Та.

Les liaisons observées <u>au sein de chaque groupe</u> sont relativement stables dans l'espace et dans le temps. En revanche, l'abondance respective de chaque élément varie notablement d'un bassin versant à un autre. Ces différences entre bassins versants sont d'autant plus marquées pour les éléments : Yb, Lu et Ta mettant ainsi en évidence une nette différence de comportement entre les terres rares les plus lourdes et les terres rares les plus légères dans certains bassins versants.

Afin d'identifier plus précisément les bassins versants concernés par ces différentes anomalies, les profils de terres rares ont donc été tracés.

#### 3.4. Analyse des profils des terres rares

Afin d'interpréter la distribution spatiale des différentes terres rares, leurs concentrations respectives ont été exprimées en fonction des masses atomiques (diagramme de distribution). Cependant, comme l'abondance des lanthanides varie en fonction de la parité de leur nombre atomique (rendant ainsi difficile l'étude et la comparaison des courbes), les diagrammes de distribution ont été "lissés" en normalisant l'abondance des terres rares par rapport aux PAAS (Post Archean Australian Shales), souvent utilisés pour l'étude de la croûte terrestre (McLennan, 1989), et, qui sont les mieux adaptés pour l'étude des distributions des terres rares dans les sédiments des fleuves. En outre, afin de faire ressortir au mieux les différences précédemment observées entre terres rares légères et terres rares lourdes, les valeurs obtenues ont été normalisées au lanthane, et le logarithme de ces valeurs a été calculé. Les profils de terres rares ont ainsi été tracés pour chaque échantillon (figures A4.1 et A4.2 en annexe). Deux formes de profils, correspondant à des zones géographiques spécifiques, sont mises en évidence. L'une témoigne d'un enrichissement net en terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères (figure 4.11); l'autre ne met pas évidence une telle différence (figure 4.12). Les bassins versants concernés par un enrichissement en terres rares lourdes sont l'Orge, le Grand Morin, la Marne, l'Yerres, l'Essonne et l'Oise.

Une hypothèse séduisante pour expliquer l'enrichissement en terres rares lourdes observé dans les petits bassins versants du centre du bassin de la Seine aurait été celle d'une contribution anthropique liée à l'utilisation d'engrais phosphatés enrichis en terres rares lourdes (Martin et McCulloch, 1999). Elle ne peut toutefois être certifiée. En effet, d'une part, les bassins versants concernés par des enrichissements en terres rares lourdes ne sont pas tous situés dans des zones agricoles, d'autre part et surtout, d'autres bassins versants situés entièrement en zone agricole ne présentent pas cette anomalie. Ces résultats confirment ceux obtenus par Martin et McCulloch (1999) qui trouvent des enrichissements très importants en terres rares lourdes dans les engrais phosphatés mais ne trouvent pas d'enrichissements équivalents dans les sédiments de rivières drainant des zones agricoles. Il est possible que les

terres rares lourdes des engrais phosphatés passent facilement en solution et ne se fixent donc pas sur les MES. En revanche, la similarité des lithologies rencontrées dans ces bassins versants semble mieux rendre compte de l'anomalie observée (*cf.* carte de la lithologie : figure 1.5 du chapitre 1).



figure 4.11 : Diagrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés aux PAAS et au La. Bassins versants enregistrant un enrichissement en terres rares lourdes.



figure 4.12 : Diagrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés aux PAAS et au La. Bassins versants n'enregistrant pas un enrichissement en terres rares lourdes.

Les différentes formes de profils du diagramme de distribution des terres rares des MES peuvent dépendre non seulement de la lithologie mais aussi de l'abondance relative des

fractions labiles de ces MES (Leleyter *et al.*, 1999). Les principales fractions des MES impliquées dans le transport des terres rares sont les minéraux argileux, les carbonates, les oxydes de fer et la matière organique. D'après Leleyter *et al.* (1999), les terres rares légères et moyennes (excepté le cérium) ont une plus grande affinité pour la matière organique et les carbonates tandis que les terres rares lourdes et le cérium sont préférentiellement associés aux oxydes de fer. Dans le bassin versant de la Seine, aucun enrichissement en terres rares légères n'a été enregistré bien que certaines zones présentent des teneurs en matières organiques très importantes (parfois plus de 10% à l'aval de Paris) ou des concentrations en calcium importantes (amont de la Seine). Quant à l'influence des oxydes de fer, ce pourrait être une explication pour les enrichissements en terres rares lourdes, mais nous n'avons pu mener cette étude.

Par ailleurs, Leleyter (1999) précise que l'europium présente une forte affinité vis à vis de la fraction carbonatée. Celle-ci peut notamment s'expliquer par une substitution du strontium par l'europium dans les réseaux carbonatés (Brookins, 1989) due à la similitude des rayons ioniques de  $Sr^{2+}$  et de  $Eu^{2+}$  (respectivement 1,26 A° et 1,25 A°, Shannon (1976)). Si aucun échantillon ne montre d'anomalie positive en europium, en revanche nous avons pu remarquer de légères anomalies négatives en europium, et celles-ci sont d'autant plus marquées que les échantillons sont pauvres en Ca.

#### 4. VARIABILITE DES TENEURS EN THORIUM

Du point de vue chimique, le thorium fait partie de la classe des actinides, mais il présente des propriétés voisines de celles des lanthanides. Cette similarité de comportement chimique est bien vérifiée dans nos échantillons. Les résultats fournis par l'ultime ACP mettent, en effet, en évidence une forte affinité des terres rares légères avec le thorium. Afin de vérifier la pertinence de ces informations, les diagrammes de dispersion du thorium en fonction des différentes terres rares légères ont été tracés (figure 4.13) et les coefficients de corrélation  $r^2$  ont été calculés (tableau 4.4). Ces analyses montrent que les terres rares légères et le thorium sont liés linéairement, et ce de manière très forte ; les coefficients de corrélation varient entre 0,84 et 0,94.



figure 4.13 : Diagramme de dispersion des terres rares légères et du thorium (teneurs en ppm)

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb
Th	0,90	0,87	0,84	0,91	0,84	0,94

tableau 4.4 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre les terres rares légères et le thorium

Ces analyses ne prennent pas en compte les échantillons du site Ormoy car l'ACP indiquait que, sur ce site, les terres rares présentaient des comportements particuliers notamment avec le thorium. La réintroduction du site d'Ormoy dans les analyses met en évidence l'existence d'un enrichissement en thorium sur ce site (figure 4.14).



figure 4.14 : Relation entre le lanthane et le thorium.

La seule observation des concentrations en thorium ne permet pas de détecter une quelconque contamination sur le site même d'Ormoy. En effet, la teneur moyenne en thorium enregistrée sur ce site  $(10,2 \pm 0,7 \text{ ppm})$  n'est pas significativement différente de celle enregistrée sur l'ensemble du bassin versant  $(8,5 \pm 2 \text{ ppm})$ . En revanche, au vu des rapports Th/La, les prélèvements réalisés en aval de ce site témoignent d'une contamination significative du milieu : le rapport moyen y est de  $0,6 \pm 0,09$ , tandis que, sur les autres sites ce rapport moyen est deux fois plus faible :  $0,3 \pm 0,01$ . Le rapport Th/La définit donc bien ici une signature des MES.

Le site d'Ormoy est situé sur l'aval de l'Essonne, après sa confluence avec la Juine. L'analyse d'un échantillon de MES prélevé sur la Juine montre qu'aucun enrichissement en thorium n'est enregistré dans cette rivière. Le rapport Th/La dans cet échantillon est de 0,3. L'hypothèse d'un apport par la Juine de MES "naturellement" enrichies en thorium est donc rejetée. En revanche, quelques kilomètres en amont du site d'Ormoy, sur la commune de Vertle-Petit, le CEA a exploité, de 1946 à 1970, une installation de traitement de minerais d'uranium et de thorium destinée à la mise au point de techniques d'extraction et à la production chimique d'uranium et de thorium. Les rejets et déchets de l'usine comprenaient :

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

Nous avons analysé la radioactivité "naturellement" émise par l'échantillon Ormoy 9, comme nous l'avons fait dans une autre étude pour les MES de la Seine aval et du Grand Morin (Bonté *et al.*, 2000; Mouchel *et al.*, 2001) et constaté un léger enrichissement en uranium dans cet échantillon (tableau 4.5). Cependant, nous ne constatons pas de déséquilibre radioactif dans la famille du thorium.

	Ra-226 (Bq/kg)	Ra-228 (Bq/kg)	Th-228 (Bq/kg)	U (ppm)	Th (ppm)
Ormoy9	64 +- 1	42,7 +- 0,8	43,4 +- 0,4	5,1	10,4
maximum des trappes				4,3	12,8
moyenne des trappes				2,3	8,0

tableau 4.5: Radioactivité "naturelle" de l'échantillon Ormoy 9 pour les familles de l'uranium et du thorium et comparaison aux valeurs observées dans les MES des trappes du bassin de la Seine.

Le rapport Th/La définit donc ici une signature industrielle. En dehors du site d'Ormoy, le thorium présente des propriétés similaires à celles des terres rares légères. Ceci est confirmé par les résultats de l'ACP après retrait des échantillons du site d'Ormoy. Sur le plan factoriel CP 1 vs. CP 2 (figure 4.15), le thorium est, en effet, beaucoup mieux corrélé aux terres rares légères et, de plus, il n'apparaît plus sur d'autres composantes principales.



figure 4.15 : Répartition des variables dans le plan factoriel formé par les CP 1 et 2 après retrait des échantillons du site d'Ormoy

#### 5. VARIABILITE DES TENEURS EN FE, SC, CO ET RB

Comme le montre le tableau 4.6 et la figure 4.16, les éléments Fe, Sc, Co et Rb sont fortement corrélés. A l'exception des couples Rb-Co et Rb-Fe qui présentent des coefficients de corrélation respectifs de 0,72 et 0,74, tous les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,8. Ces plus faibles valeurs des coefficients de corrélation, en particulier pour le rubidium, peuvent provenir, pour partie, d'une diminution de la précision des mesures pour des teneurs en rubidium inférieures à 50 ppm. Sur les diagrammes de dispersion, on remarque, en effet, que les échantillons possédant des teneurs en rubidium inférieures à 50 ppm sont ceux les plus éloignés de la droite de corrélation. La teneur de ces échantillons est systématiquement surestimée. Ceci est sans doute lié à une plus grande imprécision de la mesure pour les faibles teneurs en rubidium. Quoi qu'il en soit, l'existence de forts coefficients de corrélation entre ces éléments indique une similarité de comportement de ces éléments. De telles relations entre certains éléments de ce groupe ont déjà été établies dans d'autres bassins versants français : Loire (Négrel et Grosbois, 1999), Rhin, (Idlafkih, 1998), Garonne (Grousset et al., 1999),

Meurthe (Albarède et Semhi, 1995). Ces éléments sont généralement associés aux composés silicatés qui sont particulièrement abondants dans la fraction la plus fine des sédiments. Dans les MES séquaniennes, la proportion de particules fines riches en aluminosilicates est généralement bien décrite par les teneurs en aluminium (Thévenot et al., 2002). Cet élément majeur n'est, en effet, que peu influencé par les processus de diagenèse précoce ou par des effets redox importants dans les sédiments. Afin de vérifier les similarités de comportement de l'aluminium et de l'ensemble formé par les éléments Sc, Fe, Co et Rb, le diagramme de dispersion du couple Al-Fe a été tracé (figure 4.17). Les données ont été extraites d'une étude antérieure portant sur des MES prélevées à l'aide de trappes à sédiments sur le bassin de la Seine au cours l'année hydrologique 1994-1995 (Idlafkih, 1998). La figure 4.17 montre une bonne corrélation ( $r^2 = 0.82$ ) entre les teneurs en fer et en aluminium des MES. Par ailleurs, Thomas et Martin (1982) ont également montré que les éléments Al et Sc présentaient des comportements similaires dans les sédiments marins et estuariens, et qu'ils représentaient tous deux de bons traceurs de la fraction détritique de ces sédiments. L'ensemble de ces observations permet d'en déduire que les éléments Fe, Sc, Co et Rb sont de bons descripteurs de la fraction fine des MES et qu'ils peuvent donc, à ce titre, être utilisés à la place de l'aluminium.



figure 4.16 : Diagramme de dispersion des éléments Sc, Co, Rb (teneurs en ppm) et Fe (teneurs en %).

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

tableau 4.6 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les régressions linéaires entre les éléments Sc, Fe, Co et Rb.



figure 4.17 : Relation entre l'aluminium et le fer (teneurs en %) d'après Idlafkhi (1998).

Certains éléments, et en particulier les métaux traces (Zn, Cr, Sb...), sont préférentiellement associés à la fraction fine des MES car celle-ci présente de plus grandes surfaces d'adsorption. Ces mêmes éléments sont, au contraire, peu liés à la fraction grossière des MES, qui est, dans le bassin de la Seine, essentiellement représentée par des débris de carbonates et de quartz (Roy, 1996). Les proportions de particules fines et grossières dans les MES peuvent varier énormément en fonction, notamment, de la lithologie du bassin versant et des variations du débit. Par conséquent, un effet de "dilution" correspondant à des variations du rapport fraction fine / fraction grossière conduit à la sous-estimation des teneurs de certains éléments. Afin de s'affranchir de cet effet de dilution, nous avons donc choisi de normaliser les éléments Cs, Zn, Cr et Sb au scandium qui est l'élément le mieux mesuré parmi les quatre éléments (Sc, Fe, Co et Rb).

#### 6. VARIABILITE DES TENEURS EN CS

Le césium est un métal alcalin dont les propriétés chimiques et physiques sont très proches de celles du potassium. Dans la croûte terrestre, il se rencontre essentiellement dans les micas et les feldspaths potassiques. En revanche, ses teneurs ne sont pas significatives dans les quartz et les carbonates (Wedepohl, 1978). Cet élément est donc particulièrement

sensible aux effets de "dilution" évoqués dans le précédent paragraphe. Il apparaît donc nécessaire d'observer l'évolution spatiale et temporelle de ses teneurs par rapport à celle du scandium.

L'observation des teneurs en césium en fonction des teneurs en scandium met en évidence deux groupes distincts d'échantillons. Le premier groupe réunit les bassins versants de l'Oise, de la Marne, du Grand Morin, de l'Orge, de l'Yerres et de l'Aube, ainsi que le secteur amont de la Seine avant sa confluence avec l'Yonne. Ce groupe se caractérise par des rapports Cs/Sc faibles (proches de 0,6), stables dans l'espace (figure 4.18) et dans le temps (figure 4.19). Le second groupe se caractérise par des rapports Cs/Sc fluctuant à la fois dans l'espace et dans le temps. Dans l'espace (figure 4.18), sur la Seine après sa confluence avec l'Yonne, le rapport Cs/Sc diminue progressivement d'amont en aval. Le rapport Cs/Sc le plus élevé (1,9) est enregistré sur l'Yonne tandis que la valeur minimale (0,9) est enregistrée à Poses, la station la plus aval du bassin de la Seine. Dans le temps (figure 4.20) et sur la Seine depuis sa confluence avec l'Yonne jusqu'à l'estuaire, le rapport Cs/Sc varie globalement avec les changements de débits. Cette variation est de moins en moins marquée d'amont en aval.

L'observation de la répartition des échantillons de MES sur le bassin versant en fonction de leur rapport Cs/Sc montre que :

 les échantillons caractérisés par des rapports Cs/Sc faibles et stables dans le temps et dans l'espace sont localisés dans des bassins ou sous-bassins versants ne recevant aucun apport de l'Yonne,

 les échantillons caractérisés par des rapports Cs/Sc élevés et variant à la fois dans le temps et dans l'espace sont localisés dans des sous-bassins versants recevant de manière plus ou moins importante des apports de l'Yonne,

 les échantillons présentent des rapports Cs/Sc d'autant plus élevés qu'ils sont proches du bassin versant de l'Yonne.

Seuls les échantillons récoltés sur deux bassins versants bien particuliers ne répondent pas à ces critères. Il s'agit des bassins versants de l'Essonne et du Loing. Du fait de leur singularité, les résultats obtenus sur ces trois bassins versant seront donc traités séparément.



figure 4.18 : Relation entre le césium et le scandium.



figure 4.19 : Evolution du rapport Cs/Sc au cours du temps dans les bassins versants non influencés par l'Yonne. Exemple de la Marne, du Grand Morin et de l'Orge.



figure 4.20 : Evolution du rapport Cs/Sc au cours du temps dans les bassins versants influencés par l'Yonne. Exemple de la Seine à Vitry, Andrésy et Chatou.

#### 6.1. Origine des variations du rapport Cs/Sc

A l'exception des bassins versants du Loing et de l'Essonne, le rapport Cs/Sc enregistré dans les MES semble définir une signature claire des MES provenant de l'Yonne. Cette tendance est d'ailleurs également observée dans les autres échantillons analysés (tableau 4.7). Compte tenu du caractère rural du bassin versant de l'Yonne et de la nature même des propriétés du césium, la signature dégagée par les rapports Cs/Sc est plus vraisemblablement associée à une source naturelle, probablement liée à la lithologie. Cette hypothèse est également soutenue par la singularité du bassin versant de l'Yonne concernant sa lithologie. En effet, l'une des particularités du bassin versant de l'Yonne est que l'Yonne draine dans sa partie la plus amont des roches cristallines. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons recherché des données bibliographiques concernant les teneurs en césium et en scandium enregistrées dans les roches granitiques du Morvan. Les résultats obtenus mettent en évidence des rapports Cs/Sc élevés dans les roches granitiques du Morvan (Ménager, 1983) ce qui confirme un apport marqué en césium associé à l'érosion de ces roches. Les mécanismes de formation des roches sont en outre en accord avec cette hypothèse. En effet, dans la mesure où le césium est un élément "fortement incompatible" et le Sc un élément "compatible", les magmas présentent une tendance naturelle à s'enrichir en Cs et s'appauvrir en Sc lors de leur

différenciation au cours de la pétrogenèse. En général, les roches magmatiques acides telles que les granites présentent donc des rapports Cs/Sc relativement élevés. C'est particulièrement vrai pour les granites du Morvan dont de nombreux minéraux présentent une affinité dite "sub-alcaline", c'est à dire très potassique, or K et Cs ont des lois de distribution assez voisines dans les processus magmatiques (Thieblemont communication personnelle).

Sample Name	Sample type	Cs/Sc
Basin without Yonn	e influence	
Upstream Seine		
EB08 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,5
Orient	Sediment core	0,9
Troyes <sup>(7)</sup>	Sediment core	0,7
Nogent <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0,7
Grand Morin		
EB03 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0.5
V1 <sup>(6)</sup>	Soil core	0.6
V2 <sup>(6)</sup>	Soil core	0.5
V3 <sup>(6)</sup>	Soil core	0.6
V4 <sup>(6)</sup>	Soil core	0,5
Coulommier	Suspended matter	0,5
St-Germain	Suspended matter	0.7
St-Germain	Bed sediment	0.6
		•,•
Marne		
Blaise	Bed sediment	0,6
Marne	Bed sediment	0,5
EB21 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,8
EB25 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,5
EB42 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,6
Trilport	Flood deposit	0,6
Trilbardou	Flood deposit	0,5
Oise		
Auvers/Oise	Suspended matter	0,6
Conflans	Suspended matter	0,6
Orge		
EB01 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,7
EB02 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,7
Orge <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0,6
Yerres		
Yerres <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0,6
	*	
Risles		
Risles <sup>(5)</sup>	Sediment core	0,5

Sample Name	Sample type	Cs/Sc
Basin under Yonne i	nfluence	
V D '		
Yonne Basin	<b>D</b> 1 ( :0)	2.0
Morvan a <sup>(1)</sup>	Rock (granit)	3,9
Morvan b <sup>(1)</sup>	Rock (granit)	2,9
Morvan c <sup>(1)</sup>	Rock (granit)	12,0
EB12 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	3,6
EB13 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	8,0
Cure (fine fraction < 2	00µm Bed sediment	4,3
Cure (total)	Bed sediment	4,4
Mixing zone (upstrea	m to downstream)	
Corbeil <sup>(2)</sup>	Flood deposit	1,3
Suresnes	Suspended matter	1.2
Chatou	Suspended matter	1,1
Chatou <sup>(4)</sup>	Sediment core	0,9
Achère a <sup>(8)</sup>	Sediment core	0,8
Achère d <sup>(8)</sup>	Sediment core	0,8
Achère f <sup>(8)</sup>	Sediment core	1,1
Andrésy	Suspended matter	1,1
Andrésy	Bed sediment	1,1
Andrésy	Flood deposit	1,0
Mantes <sup>(2)</sup>	Flood deposit	1,0
Méricourt <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0,8
Poses a <sup>(2)</sup>	Flood deposit	1,1
Poses b	Flood deposit	0,9
Poses c <sup>(3)</sup>	Flood deposit	0,9
Poses	Bed sediment	0,9
Oissel	Sediment core	0,9

tableau 4.7 : Rapport Cs/Sc enregistrés dans d'autres types d'échantillons. Valeurs tirées de la littérature : (1) Ménager (1983). Réalisation des échantillonnages : (2) Meybeck (1998), (3) Boust (1999), (4) Estèbe (1998), (5) Fustec (1999)and Khebibeche (1997), (6) Sogon (1999), (7) Bernollin (2002), (8) Martin (2000),

# 6.2. Origine des variations du rapport Cs/Sc dans les bassins versants du Loing et de l'Essonne

Les résultats obtenus dans les bassins versant du Loing et de l'Essonne posent cependant un problème par rapport à cette hypothèse. En effet, des rapports Cs/Sc relativement élevés sont enregistrés sur le bassin versant du Loing (1,2), de l'Essonne amont (1,5) et de la Seine amont bien que ceux-ci ne drainent pas des roches cristallines.

En réalité l'existence de rapports Cs/Sc élevés dans ces deux bassins versants est plus probablement associée à l'existence de dépôts alluviaux anciens riches en matériaux cristallins déposés il y 100 millions d'années par la pré-Loire-pré-Seine. Cette "paléo-Loire" drainait alors à l'époque le Massif Central et se jetait dans la Manche (Debelmas, 1974). Les dépôts alluviaux les plus importants laissés par cette paléo-Loire sont localisés dans la vallée actuelle du Loing et en amont du bassin de l'Essonne. Ces dépôts sont bien identifiés par la présence d'augite (Etienne et Larue, 1996; Larue et Etienne, 2002). Ce minerai lourd caractéristique du volcanisme du Massif Central est en effet relativement abondant d'une part dans la nappe du fleuve à augite (paléo-alluvions) et d'autre part, dans les basses terrasses et sur les plateaux de Beauce et du Gâtinais qui ont subi des apports éoliens du Massif Central. Il est en revanche absent des Sables de Sologne et des Sables de Lozère (sauf à Villejust) qui caractérisent plus particulièrement les bassins de la Juine et de l'Orge. Le Loing et l'Essonne atteignent actuellement, par érosion régressive, les nappes anciennes et épaisses constituées d'apports riches en éléments granitiques du Massif Central. La raison pour laquelle les bassins versants de la Juine et de l'Orge ne présentent pas des rapports Cs/Sc élevés est liée à l'encaissement de ces cours d'eau dans des plateaux sédimentaires qui ne comportent en surface que quelques placages résiduels de Sables de Lozère où l'augite est peu abondante. L'hypothèse associant les valeurs élevées des rapports Cs/Sc aux matériaux cristallins est en fait confirmée. Les rapports Cs/Sc élevés enregistrés dans les sédiments de la Loire actuelle (Jouanneau et al., 1998) vont d'ailleurs également dans ce sens.

# 6.3.Le rapport Cs/Sc indicateur des proportions de particules fines dans les *MES*.

En termes de débits le Loing et l'Essonne ont une contribution bien inférieure à celle de l'Yonne. Les autres affluents ne contenant pas d'enrichissements en Cs, les concentrations en Cs apportées par l'Yonne sont progressivement diluées par les apports des autres affluents. On peut donc dire que l'Yonne représente la principale source de Cs. Par ailleurs, les fortes associations remarquées entre Cs et Sc (figure 4.18), montrent que le Césium est principalement véhiculé par les particules fines. Le rapport Cs/Sc peut donc être mis à profit pour évaluer la proportion de particules fines provenant de chaque affluent de la Seine. Les résultats obtenus ont notamment montré que :

la contribution des petits bassins versants était peu importante: Orge (18 %), Yerres (18 %) et Essonne (11 %),

les apports de la Seine et de la Marne à Paris sont équivalents, soit : 57 % et 43 % respectivement,

la contribution de l'Yonne (62 %) est beaucoup plus importante que celle de la
 Seine (38 %) à Bois-le-Roi (les 10 % restants étant attribuables au Loing),

- la proportion de particules fines, à Poses, provenant de l'Yonne est d'environ 16 %.

Les considérations détaillées sur la mise en œuvre du rapport Cs/Sc ont fait l'objet de deux publications. L'une a été publiée dans Science and WAter Policy. Elle est présentée dans le paragraphe 6.4. L'autre est en préparation. Elle figure dans l'annexes 5.

6.4. Article publié dans Science for WAter Policy (Tessier et Bonté, 2002).

#### SUSPENDED SEDIMENT TRANSFER IN SEINE RIVER WATERSHED, FRANCE : A STRATEGY USING FINGERPRINTING FROM TRACE ELEMENTS.

# L. Tessier<sup>1</sup>, P. Bonté<sup>1</sup>

1Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CNRS-CEA 12, Avenue de la Terrasse Campus du CNRS 91198 Gif-sur-Yvette cedex, France. laure.tessier@lsce.cnrs-gif.fr philippe.bonte@lsce.cnrs-gif.fr

# Abstract

In recent years there has been increasing recognition of the need to include sediment control strategies within basin management plans. In some situations, information on the source of the sediments transported by rivers is difficult to obtain using traditional tracers (majors elements, metals, Sr ratio...). The global purpose of this study is to use complex elemental pattern approach to determine the nature and landscape origin of suspended sediments in surface waters of the Seine basin, France. In the present paper, we focused our attention on the natural signature of suspended sediments revealed by the behaviour of the lithophile elements. Therefore, Sc, Co, Rb, Fe, Cs, Th, Ta, and Rare Earth Element (REE) have been determined in suspended sediment samples using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). In order to take into account spatial and temporal variability, (i) study area covers the whole Seine basin from the headwaters to estuarial ones and (ii) sampling was performed over a three year period beginning in 1999. The survey revealed three specific points. First, Sc, Fe, Co and Rb have similar behaviour on the whole basin and their abundance is a function of clay proportion in suspended sediments. Second, the Cs/Sc ratio provides a clear proxy to control the evolution of suspended sediment derived from the crystalline rocks.

# 1. Introduction

In recent years there has been increasing recognition of the need to include sediment control strategies within basin management plans. Information on the source of the sediments transported by rivers is an important requirement for designing effective control strategies. Watershed approaches to surface water restoration and management have begun to receive a large amount of attention both from government agencies as well as citizens groups and non-profit institutions. As a consequence, a considerable number of research and grant programs dealing with sediment control have been created or re-tooled with watershed approaches in mind. Our approach is included in such a program (PIREN Seine (Meybeck et al., 1998)).

Chemical weathering of rocks is a major geological process which dominates the suspended sediment loads of most of the world's major rivers. Principally due to their small size, particles travel along the river course. Generally the grain size of the suspended sediments carried by most rivers is  $< 63 \mu m$  (Walling et al., 2000), i.e. silt and clay. Consequently, suspended sediments tend to have high specific surface area. This property makes suspended sediments central to the availability in river water for pollutants sorption (in particular heavy metals sorption) (Garnier et al., 1991; Peart et Walling, 1982; Vdovic et al., 1991). It results that, what is transported, both in terms of the particles themselves and in terms of the substances that may be sorbed to them, is related to both natural processes and human activities. Therefore, the chemical composition of suspended sediment may revealed the different origins of this material provided by the river's catchment area. Potential sources include materials eroded from soils, rocks and river banks; re-suspension of river bed sediment; sewage and industrial effluents; urban run off; and atmospheric deposition; all or some of which may be combined in almost any proportion.

A number of traditional approaches to the evaluation of suspended sediment sources have been described. Most studies of this kind have used geochemical (Douglas et al., 1995; Grosbois et al., 2000; Picouet et al., 2002; Pirrie et al., 2002; Viers et al., 2000), physical (Benoit and Rozan, 1999; Duck et al., 2001; Steegen et al., 2000; Walling et al., 2000), magnetic (Caitcheon, 1998; Yu and Oldfield, 1989) and mineralogical (Hillier, 2001; Sharma et Rajamani, 2000) properties, or some combinations of these properties (Loughran and Campbell, 1995; Pepelnick et al., 1997). But, more recent studies have recognised the inability of single properties to evaluate the range of anthropic sources relatively to the natural ones. Therefore, as a range of sediment properties could better reflect different environmental controls, the use of multi-parameter or composite fingerprints have been advocated (Collins et Walling, 2002; Peart et Walling, 1988; Russell *et al.*, 2001; Walling *et al.*, 1993).

Putting down in the previous approaches, the goal of this research applied on the Seine river basin was to determine the relevant scale at which chemical signatures can be discriminated. Within the scope of an extensive study to determine sediment sources (natural and anthropic), the purpose of this paper is to focus on the determination of the nature and landscape origin of suspended sediment in surface waters of the river Seine watershed, France. This work constitutes a necessary first step towards understanding the role of these materials in the transport of pollutants.

# 2. Materials and Methods

# 2.1. Study area

The river Seine is one of the largest river systems in western Europe, with a surface area of 67500 km<sup>2</sup>, from the headwaters to the tidal limit at Poses, near Rouen. Similar to many of European rivers, the river Seine watershed is well known as a contaminated system. Indeed, the Seine river basin, with the exception of mining and smelting activities, encompasses all the major sources of contamination normally associated with a modern industrialised society including : high population density, intensive agriculture, heavy industry, river channelling, and reservoir construction (Horowitz *et al.*, 1999). Parts of the watershed characterised by industrial or agricultural activities may contribute in varying degrees to the suspended load.

As regard geology, the Seine basin is very homogeneous, being underlain by more than 97% of sedimentary rocks. The only crystalline rocks are located in the Morvan region in the headwaters of the Yonne river (figure 1). Basin relief is gentle; maximum elevation do not exceed 990 m (Horowitz *et al.*, 1999). Such a small declivity is favourable to sedimentation processes and a longer residence time of suspended matters. These characteristics of the Seine river appear to be well adapted to test the viability of sediment fingerprint and, more importantly, its ability to provide detailed information on the relative importance of the different sources, which could be employed in order to choose more effective catchment management strategies (Collins *et al.*, 2001; Grosbois *et al.*, 2000).

# 2.2. Sampling strategy

In order to take into account the different sediment sources and also to follow the evolution of the suspended sediment composition, both spatial and temporal dimensions have been investigated. The study was performed on the entire basin, from the non-tidal limit to the headwaters, and sampling was performed over a three years period beginning in 1999.

# 1.1.1 Sampling sites

Spatial scale is an important parameter as the impact of land use on sediment delivery is scale-dependent (Gellis et al., 2001; Walling, 1983). Then, the Seine basin exploration has been undertaken from downstream sections to upstream sections according to hierarchical spatial scales defined by Strahler order. Sampling sites (figure 2) were selected for characterising element patterns along the Seine river (11 sites), along the main tributaries: Yonne, Marne, Aube and Oise (6 sites), and also on smaller catchments: Loing, Essonne, Orge, Yerres, Grand Morin (12 sites). These 29 sites were chosen to distinguish spatial and temporal changes in multi-elemental signatures of the Seine river suspended sediment related to land use and bedrock geology.

# 1.1.1 Sampling period

Samples were collected during the different seasons from July 1999 to October 2001. The figure 3 shows the hydrograph of daily averaged water discharge of the Seine river in Paris from September 1998 to April 2002. During the observation period of 26 months, the water delivery from the Seine river basin showed important variations. The lowest discharge occurs during the summer month from mid-June until the end of September. Low flow conditions are followed by a slight increase in discharge during the late fall from earlier October to December. The highest discharge occurs during winter and spring runoff from mid-December to the end of May. We can observe that a typical summer low water stage is recorded in 1999 (mean =  $150 \text{ m}^3 \text{.s}^{-1}$ ), whereas the water discharge is still high during the summer season in 2000 and 2001 (mean =  $300-350 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). In addition, these three hydrological years (1998-1999, 1999-2000 and 2000-2001) are marked by frequent and important high flows mainly occurring in the winter period. Theses three years have been characterised by important rainfalls. Annual water discharge median and quartiles (10% and 90%) of each hydrological year of the study period have been compared to interannual data of the period 1950-2001. The different indicators (median and quartiles) underline the same trend. The three years are exceptional, water discharges belong to maximums recorded during the last 50 years.

In an effort to capture theses different specific flow events, suspended sediments were collected approximately twice a month (figure 3).

# 2.3. Sampling procedures

To ensure a continuous sampling, the suspended sediments were collected using sediment traps, moored 2 to 3 meters away from unused wharves in order to ease the trap recovery process and avoid unrepresentative resuspension from banks. Trap locations have been selected according to two criteria: a low velocity flow area to improve particles settling in traps, and the best lateral homogeneity in the river.

For large and deep streams, samplers were designed as followed. The traps were built with PVC cylinders (20 cm diameter) closed at the lower extremity by a PVC cap (figure 4a). Inside the trap, a honeycomb structure allows particles retention and prevents losses by resuspension. A small hole communicates with the lower part of the cylinder in order to flush out the upper water column of trap content during retrieval. The traps were suspended at about 70 cm below the surface, between a ballast and a float which is maintained at about 1 m off the river bank. A recent study undertaken to test the application of environmental radioactive tracers for estimating sediment mass and residence time of suspended sediments validated this sampling technique (Bonte et al., 2000). In the smaller basins we used alternative prototypes. In small and shallow depth streams (maximum 50 cm depth), a box form of trap was used (figure 4b). Samplers were installed horizontally in the middle of the channel and directly fixed into the channel bed. For intermediate conditions (50 cm < depth < 2 m), the sampler was simplify as a PVC bottle system (figure 4c). The traps were suspended to bridges or river banks and maintained in stream by a ballast. Tested on the same sampling sites, the different sediment samplers have shown to be capable of collecting a time-integrated sample of suspended sediments with equivalent multi-elemental composition.

# 2.4. Analytical methodology

In the laboratory, the trap contents were first sieved (200  $\mu$ m nylon mesh) to remove coarse debris, and the remaining suspended sediments were recovered by centrifugation, freeze-dried and homogenised. This technique allows us to obtain from each trap suspended sediment quantities of the order of 100-300 g dry weight. Note that the suspended sediment quantities collected in PVC bottle system are ten time lower.

For the present study, Neutron Activation Analysis (NAA) was used without any chemical treatment (Instrumental Neutron Activation Analysis or INAA), and with only one irradiation run. Absence of chemical treatment avoid any pollution linked to sample manipulation. Dried sub-samples (40-70 mg) packed into tightly plastic bags were irradiated for 30 min in the experimental nuclear reactor ORPHEE (*Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay, France*), at a neutron flux of 2.3\*10<sup>13</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> or for 6 min in the second experimental nuclear reactor OSIRIS at Saclay using neutron flux of 0.9\*10<sup>14</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. One irradiation usually includes 18 samples and 2 standards : SL1 (lake sediment, International Atomic Energy Agency) and SGR1 (river sediment, United States geological Survey).

After a decay time of 3 and 6 days, the subsequent gamma radioactivity due to isotopes with half life of several days was measured for 15 minutes and 1 hour respectively. The decay time was about 10 and 20 days for the measurement of the radioactivity due to long-lived isotopes with about 3 and 8 hours respectively for gamma counting. A 100 cm<sup>3</sup> coaxial ultrapure germanium crystal coupled to a 8000 pulse height analyser was used for gamma spectrometry.

Up to 30 elements including trace, minor and major elements (Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Ag, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Au, Hg, Th, U, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu), have been analysed by this procedure.

# 2.5. Statistical analysis methods

In a first step, to characterised the natural signature of suspended sediments, we focused our attention on the behaviour of lithophile elements (Sc, Co, Rb, Fe, Cs, Th, Ta, and REE). The elemental concentrations were further investigated using a Principal Components Analysis (PCA). PCA is a statistical technique

that summarises the information contained in a matrix of data with n number of variables and n' observations. Therefore a reduced number of f factor is identified in such a way that f is smaller than n. This reduced number of factors represents the original variables with a minimal loss of information (Grande *et al.*, 1999). In our study, PCA has been applied to a matrix of 15 variables (lithophile elements) and up to 330 observations (suspended sediment samples).

# 3. Results

# **3.1. Element classification from PCA**

Three factors have been extracted from the PCA. They account respectively for 51%, 33% and 7% of the total variance. In order to obtain a clear pattern of loadings, the data have been improved by rotating the axes using the Varimax Rotation Method. The rotated values are plotted on the figure 5. The variables are distributed according to the following three groups:

*Group 1*: This group is well defined in the sector on the right side of the graph that contains REE, Ta and Th, all of which have high positive values with respect to the factor 1, low positive values for factor 2 and negligible value for factor 3.

*Group 2:* The Sc, Rb, Fe and Co variables form a group in the upper part of the graph and thus obtain high positive values with respect to the factor 2 and low positive values for factor 1 and 3.

*Group 3:* Made up exclusively of the Cs variable, this single element is characterised by high values for factor 3, it occupies the sector opposite of the previous ones, taking negative values for factor 1 and low values for factor 2.

In the following, we focus on the last two groups identified. First, we will explore the relation between the elements included in the group 2. Second, in an attempt to understand the presence of the single element: the cesium, the relationship between the group 2 and group 3 will be examined. The information provided by the group 1, will be investigated in a future paper.

# 3.2. Sc, Fe, Rb and Co as indicators of clay fraction

The correlation matrix (table 1) shows high levels of positive correlation among the different elements: Sc, Fe, Rb and Co. With the exception of the Co-Rb pair, which displays a correlation coefficient (r) of 0.87, correlation coefficients are always higher than 0.9. Similar relationships have been established in other main French rivers (Loire (Négrel and Grosbois, 1999), Rhin, (Idlafkih, 1998), Garonne (Grousset et al., 1999), Meurthe (Albarède and Semhi, 1995)). The existence of high Pearson's r values in pair of variables suggests a similar behaviour of these elements. On the basis of a previous study carried out on similar media (suspended sediment trapped) on the Seine basin (Idlafkih, 1998), Al and Fe variables have been plotted. The graph of plotted values (figure 6) shows a clear correlation between Al and Fe. The correlation coefficient is about 0.9. As the aluminium is an element associated with the fine fraction, we can deduce that the group composed by Sc, Fe, Rb and Co corresponds to the suspended clay fraction.

# **3.3.** Cs and Cs/Sc ratio as indicators of suspended sediment sources

An important chemical contrast is observed between samples from the Yonne river and the others. In the Yonne river, Cs concentrations range from 20 to 26 ppm and are relatively stable. On the opposite, the others rivers exhibit large concentration variations. Cs concentrations range from 1 to 16 ppm, generally decreasing downstream.

The level of discrimination afforded by the monitoring of absolute Cs concentrations is not sufficient to obtained reliable information on sediment sources. Cs variations may be ascribed to a dilution effect by calcite and quartz. Indeed, it is well known that Seine sediments have relatively high concentrations of inorganic carbon and Ca (both associated with calcite). This causes a dilution of elements not associated with calcite and explains why most elemental abundances are lower than those generally accepted for river particulates (Albarède and Semhi, 1995; Martin and Meybeck, 1979; Roy et al., 1999). Therefore it is necessary to take into account this dilution effect when comparing sediment fingerprints and source materials. Thus, in an attempt to overcome the problems of dilution effect and according to Cs geochemical properties, we decided to observe the Cs/Sc ratio rather than absolute concentration data. In this case, Sc is representative of the clay fraction.

Cs and Sc concentrations are plotted in figure 7. Linear regressions have been calculated for each basin or sub-basin and Cs/Sc ratios have been estimated by slope values (*R* in table 2). It can be seen that Cs/Sc ratio varies widely between the different rivers. Two groups are identified. The first one has a Cs/Sc ratio about 0.6 whereas the second group displays a Cs/Sc ratio fluctuating from 0.95 to 1.95. The river basins or river sections, which correspond to the first group do not collect any Yonne river particles. On the other hand, in the second group, more the Cs/Sc ratio is strong, more the contribution of Yonne particulate discharge is important. As expected, the highest ratio is recorded in the Yonne river. The decrease of the Cs/Sc ratio down the Seine mainstream correlates with contributions from the different tributaries.

A more detailed information on the relative contribution of sediment sources can be derived by supplying a variety of sample media. Thus, Cs and Sc have been determined in the following samples: soil and sediment cores, flood deposits and bed sediments. Theses samples are issued from different sampling campaigns undertaken by several working groups within the PIREN-Seine program (Bernollin, 2002; Bonte et al., 2000; Estèbe et al., 1998; Fustec et al., 1999; Horowitz et al., 1999; Khebibeche, 1997; Martin and Sogon, 2000; Meybeck, 1998; Sogon et al., 1999). Data on granitic rocks from the Morvan region were also taken from the literature (Ménager, 1983). The fingerprint recorded in samples from small monolithogenous catchments receives a particular attention. Indeed, by virtue of their small size, relative homogeneity and low level of landuse, it proved possible to focus on detailed source ascription. All these different data are presented on the figure 8. The results show that, whatever the sample media analysed, higher Cs/Sc are always recorded in the upper Yonne basin whereas lower Cs/Sc ratio are recorded in the others part of the Seine basin. Note that, in these regions, the Cs/Sc ratio is very stable. It account for 0.7. The mean Cs/Sc ratio in the upper Yonne basin is 5.6, which is more than 5 times higher than the average Cs/Sc ratio of 0.7 recorded in others parts of the Seine basin

# 3.4. Temporal evolution of Cs/Sc ratio

The previous data rather exhibit a mean spatial geochemical signature of the Seine basin rivers because only the average Cs/Sc ratio for the whole period 1999-2001 have been considered. The complementary information has been obtained in the course of regular sampling performed on Seine basin rivers. The seasonal fluctuations of the Cs/Sc ratio of the suspended sediments compared with those of water discharge are illustrated in figure 9. In basins without Yonne particulate inputs, the Cs/Sc ratio is still low whatever the hydrological conditions. In contrast, in basins under the Yonne river influence, the fluctuations of the Cs/Sc ratio correlate well with the water discharge. The ratio is generally lowest at low flow and increases with increasing discharge. When the discharge decreases, the Cs/Sc ratio also decreases. It could be notice that the significance of this relationship decrease when the distance from the major point source increase.

# 4. Discussion

# 4.1. Cs/Sc ratio as a tracer of crystalline rock weathering

The results on Cs/Sc ratio presented have shown that suspended sediments from the Yonne basin are characterised by an enrichment of Cs, most probably reflecting the influence of the local lithology, since the anthropic activities are less important in this region. As mentioned before (figure 1), rivers of the upper Yonne basin are draining a delineate area mainly composed by Hercynian gneissic, granitic and rhyolitic rocks (2000 km<sup>2</sup>). Comparison of the fingerprint of the Yonne suspended sediments with those of the upper catchment can provide a basis for determining the contribution of one of the major sources of the sediment eroded from the basin. Indeed, this comparison exhibit a control of the Cs/Sc signature of suspended sediments by the weathering of crystalline rocks.

In order to evaluate the extent of the weathering of these crystalline rocks, the seasonal Cs/Sc fluctuations has been studied. The behaviour of Cs/Sc ratio *vs.* water discharge (figure 8), in rivers under Yonne river influence, exhibits a mixing model with two signatures. The first, rather present during high flow agreed with the geochemical signature of the weathered crystalline rocks of the Morvan region. The second, rather present during the low flow agreed with the geochemical signature of weathered sedimentary rocks. On the other hand, in rivers draining exclusively sedimentary rocks, both low level and low variability of the Cs/Sc are consistent with the lack of crystalline rocks in this part of the watershed. Moreover, in these conditions, the conservative behaviour of these two alkali elements is underlined.

Taken into account these geochemical properties, some evidences of the mixing of particles derived from the weathering of the two main lithologies within the Seine basin, are revealed by the course of the downstream evolution of the Cs/Sc signature. Since suspended sediments derived from crystalline rocks have a Cs/Sc ratio close to 2, whereas those derived from sedimentary rocks have a Cs/Sc ratio close to 0.7, Cs/Sc ratios of suspended sediments in mixing zones are scattered between the two extreme values. Intermediate values of Cs/Sc ratio recorded in these mixing zones, are mainly controlled by the water discharge of upstream stations. This effect is particularly evident immediately after the confluence between the Yonne and Seine rivers (figure 10). Beyond this location, the relationship between upstream water discharge ratio and Cs/Sc ratio of the mixing zone is less evident, most probably because of the presence of small lateral inputs unfortunately uncontrolled for this study.

Nevertheless, it is noticeable that part of suspended sediments transported by rivers represent the residual phases of the weathering of crystalline rocks. Cs/Sc ratio provide a valuable fingerprint from these residual phases and therefore, allows us a tracing of particles weathered from the Yonne basin. Removed from soils by active physical processes, particularly during periods of high flow, Yonne particles are tracing from headwaters (Cs/Sc > 2) to the non tidal limit of the Seine basin, since the Cs/Sc ratio is significantly higher than the background level of 0.7 recorded for sedimentary rocks. The purpose of the following discussion is to use Cs/Sc ratio records to estimate the relative contributions of the main tributaries and deducting the proportion of Yonne particulates transported to the estuary.

# 4.2. Mixing equation

If it is assumed that Cs/Sc ratio of suspended sediments in the different rivers studied is mainly controlled by two sources a simple mixing model can be defined. This mixing model is constrained by several conditions enumerated below. First, we assumed that, in the fine fraction of suspended sediments, Sc concentrations are equivalent from one river to another. Second, the mass-balance equation applied to the fine particle proportion (Q) delivered by each river (A and B) to the downstream mixing zone (C) is formulated as follow:

$$Q_A + Q_B = Q_C = 1 \tag{1}$$

As Cs/Sc ratio recorded at downstream station (C) is controlled by the relative inputs of suspended sediments from upstream stations (A and B), the fine particle proportion (Q) derived from each upstream stations (A and B) can be estimated in the mixing zone (C) by integrating average Cs/Sc ratios (R) in the mass balance equation (1):

$$Q_A R_A + Q_B R_B = R_C$$

$$Q_A R_A + (1 - Q_A) R_B = R_C$$

 $Q_A = \frac{R_C - R_B}{R_A - R_B} \qquad and \qquad Q_B = 1 - Q_A$ 

The mixing zone (C) is defined by a delineate area (reduced to one or two sampling stations) where Cs/Sc ratio values are relatively homogeneous.

The results obtained from this simplified mixing model are illustrated in table 2. The calculations, based on average values integrating the 3-year survey, outline the low contributions of the following tributaries to the Seine river: Essonne (11%) at Draveil, Yerres (18%) and Orge (18%) at Vitry, whereas contributions are noticeably higher for the Seine (57%) and the Marne (43%) at Chatou. These results underline similarities between the different small tributaries (Yerres, Orge and Essonne rivers) as well as between larger rivers (Seine and Marne rivers). These results are consistent with the values of water discharges directly recorded in these rivers.

More surprising is the difference between fine particulate discharge rates estimated for the Yonne and the upstream Seine at Bois-le-Roi. The calculations show that, in the mixing zone of Seine and Yonne rivers (at Bois-le-Roi station), 70% of particles comes from the Yonne whereas 30% comes from the upstream Seine.

A slight overestimation of the Yonne particulate discharge rate is possible due to the influence of the Loing river, which displays a Cs/Sc ratio of 1.20. This river, parallel to the Yonne, is draining crystalline rocks but only in it upper catchment part. The confluence of the Loing river with the Seine occurs between Montereau and the downstream site: "Bois-le-Roi". Thus, the Loing river may contribute to raised up the Cs/Sc ratio of suspended sediments collected in Bois-le-Roi, since it constitutes a lateral input of suspended sediments partially derived from crystalline rocks. As we found a good correlation between upstream water discharge ratio and Cs/Sc ratio recorded at Bois-le-Roi (figure 10), we nevertheless assume that the influence of the Loing river is negligible.

Differences in hydrological characteristics are not sufficient to understand the low particulate contribution of the upstream Seine. Thus, the geomorphological characteristics of the two basins have also been examined. It appears that the upper part of the Seine account more heavily modified bodies of water and wetlands than the Yonne. Otherwise, the declivity is slightly more pronounced in the Yonne than in the upper part of the Seine. According to these features, in the upper part of the Seine, the sediment delivery ratio can be modified by dam trapping and/or storage in wetlands, whereas in the Yonne river, it may be ascribed to an accelerated soil erosion. These considerations exhibit a contrast in transport velocities of particles between the two river systems. Sediment delivery ratio derived from Cs/Sc ratio are both affected by geomorphological characteristics and anthropic pressure significance.

Finally, the proportion of fine particles derived from the Yonne basin at the downstream section of the Seine basin 300 km after, at Poses  $(Q_f)$  can be estimated by using the equation (2), which combine the results obtained previously.

$$Q_f = \frac{Q_{A1} * Q_{A2} * Q_{A3} * Q_{A4} * Q_{A5}}{100^4}$$
(2)

Labels : *A1*, *A2*... refer to sampling stations (see table 2).

The proportion calculated by this way account for 16%. This final result underline the capability of suspended sediments to be transported over long distances.

### 5. Conclusion

At present time, there is a need to determine sediment sources. For this study three approaches have been combined: (i) sampling at basin scale, (ii) multielemental analysis, and (iii) PCA. This approach proved to be able to determine sediment fingerprints such as the Cs/Sc ratio.

Our results demonstrate that Cs/Sc ratio provide a valuable fingerprint for identifying suspended sediment derived from crystalline rocks weathering. This ratio can be used to control the evolution of particulate discharge of the Yonne river and mixing equations can be inferred by the Cs/Sc ratio.

Finally, the study showed that the Cs/Sc ratio appears as an appropriate tool to determine sediment contributions from the different tributaries to the mainstream Seine river and to improve the interpretation of these sediment contribution data in relation to anthropic pressure.

#### References

- Albarède, F., and Semhi, K., 1995. Patterns of elemental transport in the bedload of the Meurthe river (NE France). *Chemical Geology*, 122: 129-145.
- Benoit, G., and Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 113-127.
- Bernollin, 2002. Evolution de la teneur en plomb et autres contaminants metalliques dans les sédiments de la Seine au cours des dernières décennies. *Rapport de stage de DEA Chimie Radioactivité Radiochimie*, pp. 28. Université Paris Sud Paris XI: Paris.
- Bonte, P., Mouchel, J.M., Thomas, A.J., Le Cloarec, M.F., Dumoulin, J.P., Sogon, S., and Tessier, L., 2000. Buffering of suspended sediment transport in lowland river during low water stages : quantification in river Seine using environmental radionuclides. *Acta Geologica Hispanica*, 35(3-4): 339-355.
- Caitcheon, G.G., 1998. The significance of various sediment magnetic mineral fractions for tracing sediment sources in Killimicat Creek. *Catena*, 32: 131-142.
- Collins, A.L., and Walling, D.E., 2002. Selecting fingerprinting properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins. *Journal of Hydrology*, 261: 218-244.
- Collins, A.L., Walling, D.E., Sichingabul, H.M., and Leeks, G.J.L., 2001. Suspended sediment source fingerprinting in a small tropical catchment and some management implications. *Applied Geography*, 21: 387-412.
- Douglas, G.D., Gray, C.M., Hart, B.T., and Beckett, R., 1995. A strontium isotopic investigation of the origin of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-Darling River system, Ausrtalia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(18): 3799-3815.

- Duck, R.W., Rowan, J.S., Jenkins, P.A., and Youngs, I., 2001. A Multi-Method Study of Bedload Provenance and Transport Pathways in an Estuarine Channel. *Physical Chemistry and Earth*, 26(9): 747-752.
- Estèbe, A., Mouchel, J.M., and Thévenot, D., 1998. Urban pollution impacts on particulate metal concentrations in river Seine. *Water, Air an Soil Pollution*, 108: 83-105.
- Fustec, E., Boët, P., Amezal, A., and Fauchon, N., 1999. Methodology for multifunctional assessment of riverine wetlands in the Seine River basin. *Hydrobiologia*, 410: 213-221.
- Garnier, J.M., Martin, J.M., Mouchel, J.M., and Thomas, A.J., 1991. Surface reactivity of the Rhône suspended matter and relation with trace element sorption. *Marine Chemistry*, 36: 267-289.
- Gellis, A.C., Pavich, M.J., Bierman, P., Ellwein, A., Aby, S., and Clapp, E., 2001. Modern sediment yield compared to geologic rates of sediment generation in a semi-arid basin, New Mexico - Quantifying the human impact. <u>http://geology.uvm.edu/morphwww/classes/critwrite/2002/UVM\_Gellis.pdf</u>.
- Grande, J.A., Borrego, J., and Morales, J.A., 1999. A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology*, 39(10): 1095-1101.
- Grosbois, C., Négrel, P., Fouillac, C., and Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River : chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, 170: 179-201.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G., and Latouche, C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial Activity Along the Garonne river and its tributaries (SW France). *Estuarine, Costal and Shelf Science*, 48: 401-414.
- Hillier, S., 2001. Particulate composition and origin of suspended sediment in the R. Don, Aberdeenshire, UK. *The Science of the Total Environment*, 265: 281-293.
- Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., and Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine river basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrological processes*, 13(9): 1329-1340.
- Idlafkih, Z., 1998. Transport des ions majeurs, éléments nutritifs, carbone organique et des métaux en traces particulaires 'Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans un fleuve anthropisé : la Seine. Importance des crues. Comparaison avec le Rhin moyen. *Thesis*: Université Pierre et Marie Curie VI, Paris.
- Khebibeche, 1997. Sédimentation et rétention des micropolluants métalliques en zones inondables. *Rapport de stage de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, pp. 43. Université Paris Val de Marne Paris XII: Paris.
- Loughran, R.J., and Campbell, B.L., 1995. The identification of catchment sediment sources. Sediment and Water Quality in River Catchment, 11: 189-205.

- Martin, J.M., and Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world river. *Marine Chemistry*, 7: 173-206.
- Martin, L., and Sogon, S., 2000. Une application du modèle SUBIEF 2D aux hauteurs de dépôt testée par les mesures d'isotopes radioactifs in situ. *Rapport d'activité PIREN-Seine*.
- Ménager, M.-T., 1983. Expressions plutoniques et volcaniques du magmatisme acide du Bazois (ouest Morvan) : Pétrographie, Géochimie, Etude des altérations et des fluides
  Comparaison entre les formations à l'affleurement et sous couverture. *Thesis*: Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Paris.
- Meybeck, M., 1998. Man and river interface : multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin. *Hydrobiologia*, 373-374: 1-20.
- Meybeck, M., De Marsily, G., and Fustec, E., 1998, *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*. Paris, Amsterdam, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, Elsevier, 749 p.
- Négrel, P., and Grosbois, C., 1999. Changes in chemical and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology*, 156: 231-249.
- Peart, M.R., and Walling, D.E., 1982, Particle size characteristics of fluvial suspended sediment, recent Developments in the Explanation and Prediction of Erosion and Sediment Yield, Volume 137: Exeter, *IAHS Publication*, p. 397-407.
- Peart, M.R., and Walling, D.E., 1988, Techniques for establishing suspended sediment sources in two drainage basins in Devon, UK : a comparative assessment, *in* Bordas, M.P., and Walling, D.E., eds., Sediment budgets, Volume 174: Porto Alegre, *IAHS Publication*, p. 269-279.
- Pepelnick, R., Prange, A., Jantzen, E., Krause, P., and Tümpling, W.V., 1997. Development and application of ICP-MS in Elbe river research. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359: 346-351.
- Picouet, C., Dupré, B., Orange, D., and Valladon, M., 2002. Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO2 consumption. *Chemical Geology*, 185: 93-124.
- Pirrie, D., Power, M.R., Wheeler, P.D., Cundy, A., Bridges, C., and Davey, G., 2002. Geochemical signature of historical mining: Fowey Estuary, Cornwall, UK. *Journal of Geochemical Exploration*, 3956: in press.
- Roy, S., Gaillardet, J., and Allègre, J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended load of the Seine river, France : Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 63(9): 1277-1292.
- Russell, M.A., Walling, D.E., and Hodgkinson, R.A., 2001. Suspended sediment sources in two small lowland agricultural catchment in the UK. *Journal of hydrology*, 252: 1-24.

- Sharma, A., and Rajamani, V., 2000. Weathering of gneissic rocks in the upper reaches of Cauvery river, south India: implications to neotectonics of the region. *Chemical Geology*, 166: 203-223.
- Sogon, S., M.J., P., P., B., and T., M., 1999. Estimation of sediment yield and soil loss using suspended sediment load and 137Cs measurements on agricultural land, Brie Plateau, France. *Hydrobiologia*, 410: 251-261.
- Steegen, A., Govers, G., Nachtergaele, J., Takken, I., Beuselinck, L., and J., P., 2000. Sediment export by water from an agricultural catchment in the Loam Belt of central Belgium. *Geomorphology*, 33: 25-36.
- Vdovic, N., Biscan, J., and Juracic, M., 1991. Relationship between specific surface area and some chemical and physical properties of particulates : study in the northern Adriatic. *Marine Chemistry*, 36: 317-328.
- Viers, J., Dupre, B., Braun, J.J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ndam Ngoupayou, J., and Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers Cameroon : constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology*, 169: 211-241.
- Walling, D.E., 1983. The sediment delivery problem. Journal of Hydrology, 65: 209-237.
- Walling, D.E., Owens, P.N., Waterfall, B.D., Leeks, G.J.L., and Wass, P.D., 2000. The particles size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchment, UK. *The Science of the Total Environment*, 251/252: 205-222.
- Walling, E.D., Woodward, J.C., and Nicholas, A.P., 1993, A multi-parameter approach to fingerprinting suspended sediment sources, *in* Peters, N.E., Hoehn, E., Leibungut, C., Tase, N., and Walling, D.E., eds., Tracers in Hydrology, Volume 215: Yokohama, IAHS Publication, p. 329-338.
- Yu, L., and Oldfield, F., 1989. A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements. *Quaternary Research*, 32: 168-181.


Figure 1 : Geological map of the Seine drainage basin after Roy et al., 1999.

Figure 2 : Sampling sites location





Figure 3 : Water discharge evolution and sampling frequency

Figure 4 : Suspended matter collectors







Table 1 : Correlation matrix for Sc, Fe, Rb and Co					
	Sc	Fe	Co	Rb	
Sc	1,00				
Fe	0,95	1,00			
Co	0,93	0,93	1,00		
Rb	0,95	0,90	0,87	1,00	
Bolded correlations are significant at $p < 0.05$					

n=333 (Casewise deletion of missing data)

Figure 6 : Relationship between Al and Fe in suspended sediments of the Seine basin



Figure 7: Relationship between Cs and Sc in suspended sediments of the Seine basin



Figure 8 : Cs/Sc ratio recorded in small catchments.





Figure 9 : Fluctuations of the Cs/Sc ratio and water discharge in Seine basin rivers.

Figure 10 : Cs/Sc ratio vs. water discharges of the upstream stations.



Note : w.d. = water discharge Table 2: Sediment contributions from the different tributaries to the mainstream Seine river

		R	Q(%)		
	Upstream Seine				
A1	Yonne	1,94	70		
B1	Upstream Seine	0,71	30		
C1	Seine at Bois-le-Roi 1,57				
	Middle Seine 1				
A2	Seine at Bois-le-Ro	oi 1,57	89		
B2	Essonne	1,01	11		
C2	Seine at Draveil	1,51			
A3	Seine at Draveil	1,51	65		
B3	Yerre	0,63	18		
B3'	Orge	0,60	18		
C3	Seine at Vitry	1,19			
	5				

R = average Cs/Sc ratio; Q = proportion of fine particles; A, B, B' = upstream stations; C = downstream mixing zone; N = 1,2,3... = number for a system composed by 2 (or 3) upstream stations and 1 mixing zone.

		R	Q(%)
	Middle Seine 2		
A4	Seine at Vitry	1,19	57
B4	Marne	0,59	43
C4	Seine at Chatou	0,93	

Downstream Seine				
A5	Seine at Chatou	0,93	98	
B5	Oise	0,56	2	
C5	Seine at Poses	0,92		



#### 7. VARIABILITE DES TENEURS EN CR, ZN ET SB

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

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

Le calcul réalisé pour chaque élément et chaque station correspond donc à l'équation suivante :

$$C = \frac{\overline{[Me]_i} * \overline{[Sc]_s}}{\overline{[Sc]_i} * \overline{[Me]_s}}$$

où

 $\overline{[Me]_i}$  = concentration moyenne du métal considéré (Zn, Cr ou Sb) dans les MES récoltées à une station *i* quelconque,

 $\overline{[Sc]_i}$  = concentration moyenne en scandium dans les MES récoltées à une station *i* quelconque,

 $\overline{[Me]_s}$  = concentration moyenne du métal considéré (Zn, Cr ou Sb) dans les MES récoltées à la station *s* de Saron-Sur -Aube,

 $\overline{[Sc]_s}$  = concentration moyenne en scandium dans les MES récoltées à la station *s* de Saron-sur-Aube,

L'observation des valeurs ainsi obtenues, par bassin versant et en fonction de l'éloignement par rapport à Poses, met en évidence des zones de contamination plus ou moins



étendues suivant l'élément observé (figure 4.21). Tous les bassins versants ou sous-bassins versants concernés par ces contaminations sont situés dans des secteurs fortement anthropisés.

figure 4.21 : Distribution spatiale des contaminations en chrome, zinc et antimoine sur le bassin de la Seine de l'amont (gauche) à l'aval. Le niveau de Saron est indiqué en grisé.

Pour le chrome, seul le secteur en aval de la station d'épuration d'Achères (entre Andrésy et Poses) apparaît nettement contaminé. Les concentrations en chrome enregistrées dans les MES fines dans ce secteur sont 2,5 fois plus importantes que dans la station de référence Saron-sur-Aube.

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

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

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

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

 - l'Essonne, où la contamination en Zn et Sb équivaut à quatre fois le bruit de fond enregistré à Saron-sur-Aube;

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

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

- sur l'Yerres et l'Orge.

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

Ces résultats montrent que les sources de contamination pour ces trois éléments sont toutes d'origine anthropique. Par ailleurs, compte tenu des contaminations enregistrées, il apparaît que le zinc et l'antimoine sont des éléments plus sensibles aux impacts anthropiques que le chrome. Enfin, les disparités précédemment soulignées montrent que ces éléments ne sont certainement pas disséminés dans l'environnement par les mêmes types d'activités anthropiques. L'analyse des diagrammes dispersion et des coefficients de corrélation confirme d'ailleurs cette dernière observation (figure 4.22 et tableau 4.8).



figure 4.22 : Diagramme de dispersion des éléments Cr, Zn et Sb (teneurs en ppm)

	Cr	Zn	Sb
Cr	1,00		
Zn	0,52	1,00	
Sb	0,25	0,65	1,00

tableau 4.8 : Valeur des coefficients de corrélation (r<sup>2</sup>) caractérisant les relations entre les éléments Cr, Zn et Sb

Même si les trois éléments Cr, Zn et Sb ne sont pas disséminés dans l'environnement par les mêmes activités anthropiques, ils représentent malgré tout, tous trois, des contaminants générés par des activités urbaines. Parmi les échantillons que nous avons analysés, les MES récoltées dans le décanteur secondaire de la station d'épuration d'Achères constituent l'échantillon le plus représentatif de la pollution urbaine. Les teneurs absolues et normalisées au scandium en Cr, Zn et Sb enregistrées dans cet échantillon sont représentées dans le tableau 4.9 ; elles sont ici comparées à celles des trois sites les plus contaminés par ces trois éléments (Andrésy, Denouval et Poses) et à celle du site le moins contaminé (Saron-sur-Aube).

		<b>Concentrations absolues</b>			Concentrations normalisées		
		Cr	Zn	Sb	Cr/Sc	Zn/Sc	Sb/Sc
Décanteur II	-	99	1418	9,8	78	1113	7,7
	minimum	53	291	1,3	10	45	0,3
Andrésy	médiane	101	718	4,2	12	85	0,5
	maximum	143	1050	6,4	21	155	1,0
	minimum	88	270	1,9	15	55	0,40
Denouval	médiane	134	684	3,6	18	92	0,46
	maximum	161	968	4,4	21	111	0,55
	minimum	79	359	1,7	9	39	0,2
Poses	médiane	102	475	2,3	12	67	0,3
	maximum	189	699	4,1	32	87	0,5
	minimum	41	64	0,35	6,8	12	0,06
Saron/Aube	médiane	43	77	0,48	7,4	13	0,07
	maximum	53	87	0,48	8,3	15	0,09

tableau 4.9 : Teneurs absolues (ppm) et normalisées au scandium en Cr, Zn et Sb enregistrées dans les échantillons : décanteur II, Andrésy, Denouval, Poses et Saron-sur-Aube.

Pour ce qui concerne le chrome, les concentrations absolues enregistrées dans le décanteur secondaire sont équivalentes à celles enregistrées dans les MES des sites les plus contaminés du bassin de la Seine. En revanche, les teneurs normalisées indiquent une contamination 6 fois plus élevée.

Pour ce qui concerne le zinc et l'antimoine, les concentrations absolues enregistrées dans le décanteur secondaire sont deux à trois fois plus élevées que celles enregistrées dans les MES des sites les plus contaminés du bassin de la Seine. Les teneurs normalisées indiquent une contamination environ 15 fois plus élevée.

Ces résultats montrent que :

- seule une partie des contaminants est transférée sur les particules du système fluvial,

 il se produit un phénomène de dilution des rejets de la station d'épuration par des particules moins contaminées.

Dans ce même secteur, nous avons analysé trois carottes prélevées aux alentours de la station d'épuration d'Achères (le 29 septembre 1998). Dans l'ensemble, ces sédiments ont une granulométrie grossière. Deux niveaux ont été analysés par carotte, l'un à proximité de la surface, l'autre à la base de la carotte. Les carottes A et D se situent à l'aval des rejets de la station d'épuration Seine aval, la carotte F se situe à l'amont de ces rejets (figure 4.23). L'âge des strates analysées a été déterminé à partir du dosage des radio-isotopes environnementaux <sup>137</sup>Cs, <sup>7</sup>Be, <sup>210</sup>Pb. Ces résultats sont également indiqués dans la figure 4.23.



figure 4.23 : Localisation des carottages réalisés autour de la station Seine Aval et âge des strates analysées

La figure 4.24 montre, pour chaque carotte, l'évolution des teneurs normalisées de chaque micropolluant dans l'espace et dans le temps.



figure 4.24 : Distribution spatiale (de l'amont vers l'aval, en suivant l'axe des abscisses de droite à gauche) et variation temporelle (niveaux supérieurs en gris et niveaux les plus profonds en noir) des concentrations en Cr, Zn et Sb sur les sites d'Achères (résultats normalisés au scandium)

Pour ce qui concerne le chrome, on observe un niveau de contamination décroissant d'une part, de l'amont vers l'aval et, d'autre part des niveaux les plus anciens aux niveaux les plus récents. Ceci suggère d'une part, que le chrome n'est pas spécifiquement apporté par les rejets de la station d'épuration d'Achères et d'autre part, que les activités générant une contamination en chrome ont cessé et / ou sont aujourd'hui mieux contrôlées. Les résultats obtenus dans la carotte de Chatou (figure 4.25) située à l'amont des rejets confirment cette tendance.



figure 4.25 : Evolution du rapport Cr/Sc dans la carotte de Chatou

D'autres travaux effectués dans le cadre du programme PIREN-Seine, expriment les même évolutions. Par exemple, le suivi de la composition chimique des boues déshydratées de la station Seine Aval à Achères depuis 1979 a permis de mettre en évidence une décroissance remarquable des teneurs en chrome de 550 ppm pour les années 1980 à 1983 à 100 ppm depuis 1993 (Thévenot *et al.*, 2002). Laurence Lestel (communication personnelle) indique une disparition des activités des usines de tannerie qui généraient autrefois de fortes pollutions en chrome.

Pour ce qui concerne le zinc, l'évolution d'amont en aval est différente suivant les niveaux observés. Dans les niveaux les plus anciens, on observe une diminution de la contamination d'amont en aval. Dans les niveaux les plus récents, la contamination la plus forte est, au contraire, observée à l'aval immédiat des rejets de la station d'épuration d'Achères. Ces résultats tendent à démonter qu'actuellement, les rejets d'Achères ont un impact significatif sur la contamination en zinc des MES. Notons cependant que l'échantillon le plus contaminé correspond à un niveau ancien (carotte F), ce qui suggère une contamination plus forte dans les années passées. Ce dernier résultat rejoint ceux obtenus pour la carotte de Chatou (figure 4.26), dans laquelle on peut observer une diminution de la contamination en zinc des niveaux les plus anciens vers les niveaux les plus récents. De même les analyses des boues déshydratées de la station d'épuration d'Achères pour la période 1979-2000 mettent en évidence une tendance similaire. Jusqu'en 1992, les teneurs en zinc restent supérieures à 3 000 ppm. Le minimum est observé en 1994 et 1995 (qui sont des années très humides), les teneurs en zinc remontent après 1995 pour atteindre actuellement 2 000 ppm (Thévenot et al., 2002). Cette dernière remarque souligne l'influence des variations de débits sur l'importance de la contamination en zinc (ruissellement et / ou phénomène de dilution). Ce phénomène n'apparaissait pas dans l'évolution des teneurs en chrome, peut être parce que les apports en chrome sont plus fortement influencés par les apports naturels et que la contamination est beaucoup moins forte. Les résultats de l'ACP montraient d'ailleurs que cet élément présentait un comportement relativement similaire à celui du scandium dont la présence est typiquement associée au milieu naturel.

Quoi qu'il en soit, pour ces deux éléments (Cr et Zn), les contaminations enregistrées dans les carottes sont nettement inférieures à celles observées dans le décanteur secondaire.



figure 4.26 : Evolution du rapport Zn/Sc dans la carotte de Chatou

Pour ce qui concerne l'antimoine, seuls les niveaux les plus récents montrent une diminution de la contamination d'amont en aval. Dans les niveaux profonds, une très forte contamination apparaît pour la carotte D. Cette contamination est supérieure à celle observée dans le décanteur secondaire. La différence observée pour l'antimoine dans la carotte D d'une strate à l'autre semble témoigner d'une pollution ponctuelle importante ancienne qui ne s'est pas renouvelée. En effet, alors que dans les autres carottes les teneurs en Sb sont à peu près équivalentes d'une strate à l'autre, dans la carotte D, le dépôt le plus ancien est presque 2 fois plus enrichi en Sb que son équivalent plus jeune. Ceci suggérerait aussi que la quasi totalité de l'antimoine émis n'a pas été transportée mais a sédimenté sur place rapidement après son rejet dans le milieu. Dans la carotte de Chatou (figure 4.27), la contamination maximum est enregistrée dans le niveau le plus ancien. Cette contamination est supérieure à celle enregistrée dans les niveaux récents des carottes prélevées aux alentours de la station d'Achères mais reste très inférieure à celle observée dans le niveau ancien de la carotte D.



figure 4.27 : Evolution du rapport Sb/Sc dans la carotte de Chatou

L'analyse de ces quatre carottes a montré une contamination variant à la fois dans l'espace et dans le temps, et ceci de manière parfois très différente d'un élément à un autre. L'analyse de toutes les strates constituant les carottes permettrait de vérifier les gradients observés. De même, l'analyse d'autres carottes dans ce secteur permettrait de cerner les processus de sédimentation et de remise en suspension des particules.

L'ensemble de ces observations montre que les contaminations observées dans les MES à l'aval de Paris ne proviennent que pour partie de la station d'épuration d'Achères. Il serait nécessaire d'examiner d'autres sources potentielles en amont, en particulier pour Zn et Sb puisque la contamination par le Cr apparaît beaucoup plus réduite.

#### 7.1. Impact du ruissellement sur les teneurs en zinc des MES

Les précédentes études menées par les équipes du PIREN-Seine ont pu montrer que, en milieu urbain, parmi les éléments métalliques véhiculés par les eaux de ruissellement, le zinc occupe une place majeure (Garnaud *et al.*, 1999). Par ailleurs, de par ses propriétés, le <sup>7</sup>Be représente un traceur potentiel des apports par ruissellement. En effet, l'on sait que le <sup>7</sup>Be est un élément radioactif naturel produit dans l'atmosphère et entraîné par les pluies vers la surface terrestre, l'importance des apports en <sup>7</sup>Be à la surface du sol est alors fonction de l'intensité et de la fréquence des pluies (Caillet *et al.*, 2001). Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution temporelle des teneurs en Zn en fonction des teneurs en <sup>7</sup>Be dans la fraction fine des MES. Cette comparaison a été faite sur les sites d'Andrésy et Poses sur la Seine pour lesquels la chronique était suffisamment longue pour couvrir des conditions climatiques variées.

L'analyse des relations entre les rapports Zn/Sc et <sup>7</sup>Be/Sc met en évidence des phénomènes très différents, d'ordre à la fois spatial et temporel.

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

Sur le site d'Andrésy (figure 4.28), on observe d'abord de fortes corrélations entre les rapports Zn/Sc et <sup>7</sup>Be/Sc durant les périodes d'étiages. On remarquera par ailleurs que les pentes des droites de corrélation sont plus ou moins fortes suivant l'année hydrologique considérée. En revanche, aucune corrélation n'est visible lors des périodes de crues. Si l'on s'intéresse plus précisément à ces périodes de crues on observe cependant, pour l'année hydrologique 1999-2000 uniquement, d'abord une augmentation du rapport Zn/Sc, en début de crue, puis une diminution assez rapide au cours du temps. En début de crue (date 1) les

valeurs Zn/Sc sont très élevées puis intervient une diminution assez rapide (dates 2 3 4) suivie d'une stabilisation à un niveau inférieur.

Ces observations peuvent être attribuées à deux phénomènes distincts. Le premier (les corrélations) caractérise les périodes d'étiage et indique que la contamination en Zn enregistrée dans les MES provient essentiellement du ruissellement urbain. Le second, (l'évolution du rapport Zn/Sc) pour les périodes de crues, indique qu'en début de crue la contamination serait aussi liée à la remise en suspension de MES contaminées stockées durant l'étiage. La diminution de cette contamination qui fait suite correspondrait à une dilution progressive des teneurs en zinc par l'apport de MES non contaminées.

Par ailleurs, les écarts observés d'une année hydrologique à l'autre montrent que l'importance de ces deux phénomènes dépend des conditions climatiques examinées. Pour notre suivi, nous avons été en présence de deux années hydrologiques présentant des caractéristiques très différentes. En effet, l'été 1999 se caractérise par des précipitations peu abondantes, tandis que l'été 2000 est marqué par des précipitations fréquentes et exceptionnelles (*cf.* chapitre 1). Corrélativement, il en résulte que :

l'importance de la contamination enregistrée au cours de l'étiage 2000 est moindre (la pente de la droite de corrélation est plus faible),

 aucune contamination n'est détectée lors de la montée de la crue 2000, le stockage de particules contaminées au cours de cet étiage n'ayant pu s'opérer.

Les deux phénomènes, particulièrement bien mis en évidence lors de l'année 1999, seraient donc principalement liés aux caractéristiques climatiques de la période d'étiage. Plus la période d'étiage est longue et marquée par de faibles précipitations, plus la contamination des MES lors de l'étiage est importante. Parallèlement, plus l'hydraulicité des cours d'eau est faible, plus le stockage de ces particules contaminées au fond des cours d'eau sera favorisé. Au contraire, lorsque les précipitations sont importantes et régulières en période d'étiage, les quantités de particules non contaminées, véhiculées par les cours d'eau, sont plus importantes, il se produit alors un phénomène de "dilution" de la contamination. En outre, l'existence de débits élevés sur toute l'année ne permet pas la sédimentation des particules sur les fonds des cours d'eau, aucun stock n'est formé. A posteriori, lors de la période de crue, un pic de contamination pourra ou non être observé et ce en fonction notamment de l'ampleur du stock formé pendant l'étiage précédent. La mobilisation de ce stock dépend quant à elle, de l'importance des débits au cours de la période de crue.



figure 4.28 : Relation entre les rapports Zn/Sc et 7Be/Sc sur la Seine à Andrésy.



figure 4.29 : Relation entre les rapports Zn/Sc et 7Be/Sc sur la Seine à Poses. Comparaison avec le site d'Andrésy.

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

Les phénomènes enregistrés sur la Seine à Andrésy ne sont pas identifiés à Poses (figure 4.29). Sur ce site, les rapports Zn/Sc sont relativement stables dans le temps et ne dépendent donc pas de l'importance du ruissellement. En effet, aucune corrélation n'apparaît entre les rapports Zn/Sc et <sup>7</sup>Be/Sc. D'autre part, l'on remarquera que les valeurs des rapports Zn/Sc sont comparables à celles enregistrées en milieu de crue à Andrésy. Ceci indique donc que la contamination des MES à Poses est essentiellement liée à la remise en suspension de MES contaminées à Andrésy.

Notons, par ailleurs, qu'aucun impact similaire des ruissellements sur les teneurs en antimoine n'a pu être détecté sur les sites d'Andrésy et Poses. La contamination en Sb est très forte dans le bassin versant de l'Orge mais nous ne disposons pas de mesure du <sup>7</sup>Be pour nous permettre de voir si cette pollution peut être rattachée aux phénomènes de ruissellement dans le bassin versant correspondant. Par ailleurs, les teneurs en Cu n'étant pas mesurées, il n'est pas possible d'effectuer une étude combinée des doubles ratios Cu/Sb et Zn/Cu considérée comme une bonne méthode de détermination des sources des particules atmosphériques (Azimi *et al.*, 2003). Une étude de ces ratios au niveau des MES pourrait sans doute confirmer les conclusions de Azimi *et al.* sur le rôle du trafic automobile comme source majoritaire des métaux lourds, non seulement au niveau des retombées atmosphériques mais aussi au niveau de leur transfert dans les rivières par l'intermédiaire du ruissellement.

#### 8. VARIABILITE DES TENEURS EN OR ET ARGENT

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 2, les éléments Au et Ag ont été traités séparément des autres éléments. D'une part, la discontinuité de la distribution de ces éléments n'était pas adaptée à l'analyse en composantes principales, et d'autre part, la calibration réalisée à partir des standards n'était pas possible du fait des faibles teneurs enregistrées dans ces derniers. Afin de remédier à ce dernier obstacle, nous avons travaillé sur les activités spécifiques (nombre d'impulsions enregistrées par seconde et par unité de masse de l'élément analysé) obtenues pour chacun de ces éléments, leurs pics les plus caractéristiques ayant été dépouillés en entrant une teneur arbitraire assignée à l'un des échantillons les plus riches. Il restait donc à essayer de corriger cette activité spécifique arbitraire. Une nouvelle irradiation k sur le réacteur Orphée nous a permis de réaliser cette correction. En effet, en complément des roches standard traditionnelles, une roche standard très particulière : GXR-1 a été analysée. Ce standard est particulièrement riche en Ag (31 ppm) et Au (4,2 ppm) ce qui permet

d'obtenir une calibration fiable pour ces éléments. Par ailleurs, cet échantillon contient également des teneurs significatives d'autres éléments comme Sc, Cr, Th, As, La notamment. Ces éléments sont particulièrement bien identifiés (<sup>46</sup>Sc à 889 keV, <sup>51</sup>Cr à 320 keV, <sup>76</sup>As à 559 keV, <sup>140</sup>La à 328 et 1560 keV, <sup>233</sup>Pa (Th) à 311 keV) dans nos échantillons. En premier lieu, il a été vérifié que les rapports entre les activités spécifiques *A* des isotopes bien mesurés n'étaient pas différents d'une irradiation *i* à une autre irradiation *j*.

$$\left(\frac{A_{Cr}}{A_{Sc}}\right)_i = \left(\frac{A_{Cr}}{A_{Sc}}\right)_j$$

Cette vérification permet de poser l'hypothèse que cette similarité des rapports des activités spécifiques est également valable pour l'argent et l'or. On a donc :

$$\left(\frac{A_{Au}}{A_{Sc}}\right)_{i} = \left(\frac{A_{Au}}{A_{Sc}}\right)_{j} \text{ et } \left(\frac{A_{Ag}}{A_{Sc}}\right)_{i} = \left(\frac{A_{Ag}}{A_{Sc}}\right)_{j}$$

Cette relation permet de corriger les teneurs en Ag et Au calculées à partir des activités spécifiques arbitraires.

$$\left(A_{Au}\right)_{i} = \left(\frac{A_{Au}}{A_{Sc}}\right)_{k} * \left(A_{sc}\right)_{i}$$

L'observation de la variabilité des teneurs en argent sur le bassin de la Seine met en évidence de forts gradients de contamination de l'amont vers l'aval et ce quel que soit le type d'échantillon considéré (figure 4.30 et figure 4.31). Les teneurs maximum sont enregistrées à l'aval de l'agglomération parisienne et également dans les bassins versants de l'Orge et de l'Essonne. Son comportement semble donc relativement proche de celui de l'antimoine.

De même, l'observation de la variabilité des teneurs en or sur le bassin de la Seine met en évidence de forts gradients de contamination de l'amont vers l'aval et ce quel que soit le type d'échantillon considéré (figure 4.32 et figure 4.33). Les teneurs maximum sont enregistrées à l'aval de l'agglomération parisienne et également dans les bassins versants de l'Essonne. En revanche, l'on ne remarque pas une contamination très marquée sur l'Orge. Son comportement semble donc légèrement différents.

Ces éléments semblent donc de bons marqueurs des activités anthropiques. Les difficultés que nous avons eu pour quantifier de manière fiable ces éléments ne nous ont pas permis d'exploiter de manière plus approfondie les signatures dégagées par ces deux éléments. Ce problème étant résolu, l'étude future de ces éléments apparaît très prometteuse.



figure 4.30 : Variabilité des teneurs en argent enregistrées dans les MES du bassin versant de la Seine



figure 4.31 : Variabilité des teneurs en argent enregistrées dans les autres échantillons



figure 4.32 : Variabilité des teneurs en or enregistrées dans les MES du bassin versant de la Seine



figure 4.33 : Variabilité des teneurs en or enregistrées dans les autres échantillons

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

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

## CONCLUSION

### Conclusion

#### **1. RAPPEL DE LA PROBLEMATIQUE DE DEPART**

Au départ de ce projet de recherche, focalisé sur le bassin de la Seine, nous avons formulé l'hypothèse de base qu'il était possible d'identifier, dans les Matières En Suspension (MES), des combinaisons d'éléments chimiques qui seraient caractéristiques des différentes sources de particules existant dans le bassin versant. Ces combinaisons prendraient alors le statut de "signatures" authentifiant la provenance, anthropique ou naturelle, des MES récoltées sur un site ou un ensemble de sites. Par source naturelle on entend essentiellement ce qui se rattache à la lithologie et aux phénomènes majeurs agissant sur les substrats : érosion mécanique conduisant à la formation des MES. Par source anthropique on entend : les effluents agricoles, industriels et urbains.

Au-delà de l'identification des signatures et des sources correspondantes, il s'agissait d'améliorer notre compréhension des processus de transfert et de dépôt des MES depuis le continent jusqu'aux océans, en faisant la part de l'influence de chaque facteur sur la nature et la distribution des MES. Au final se profilait la perspective d'une application au suivi, et éventuellement, au contrôle des effluents sur le bassin fluvial.

#### 2. LES METHODOLOGIES

Une telle problématique impliquait la mise en œuvre d'un certain nombre d'options méthodologiques s'articulant plus ou moins entre elles.

(1) Une approche aussi bien spatiale que temporelle permettant de remonter aux largages de ces éléments, ce qui impliquait un échantillonnage aussi exhaustif que possible, aussi bien au regard de la dimension spatiale que de la dimension temporelle (Chapitre 2).

- *D'un point de vue spatial*, il était nécessaire de couvrir la diversité des types de bassins versants, la continuité des flux de la source à l'embouchure, et de prendre en compte les discontinuités naturelles ou anthropiques qui jalonnent le profil de la rivière : changements de lithologie, changements de morphologie (taille du bassin versant, ordre de Strahler, barrages...), changements dans les modes d'occupation humaine (milieu urbain, milieu rural).

- *D'un point de vue temporel*, les prélèvements devaient raisonnablement couvrir les fluctuations intra et inter annuelles du débit du fleuve majeur et de ses affluents.

(2) Une méthodologie d'échantillonnage permettant une mesure des MES intégrée dans le temps (Chapitre 2).

(3) Une approche forcément multiélémentaire, sans a priori sur les caractéristiques des éléments pris en compte, aussi bien au regard de l'environnement naturel qu'au regard des activités anthropiques (Chapitre 2).

(4) Une méthode de détection (activation neutronique) susceptible d'identifier un maximum d'éléments, y compris des éléments qui peuvent être présents dans les MES en quantités infimes (Chapitre 2).

(5) Conséquence directe des options précédentes, il était obligatoire de faire appel à des méthodes d'analyse des données (Chapitre 2 et 3) susceptibles de traiter globalement la large base de données constituée, dans laquelle les éléments chimiques sont les variables et les échantillons prélevés, les observations. Seules de telles méthodologies étaient susceptibles de dégager objectivement la cohérence d'un tel ensemble de données. Cette cohérence constituait donc la base de l'interprétation qui pouvait ensuite en être faite (Chapitre 3).

(6) Ultime implication de la démarche, l'interprétation des résultats des analyses précédentes (Chapitre 4) devait s'appuyer sur une bonne connaissance des paramètres naturels et anthropiques et de leur influence sur les mécanismes de formation et de transfert des MES échantillonnées sur l'ensemble des bassins versants de la Seine (Chapitre 1).

#### 3. LES ACQUIS

#### 3.1. Au regard des méthodologies

#### 3.1.1. Echantillonnage

Les trappes à sédiments que nous avons développées pour cette étude nous ont permis de recueillir une masse de sédiments nettement supérieure à celle obtenue par la méthode par filtration. Cette technique de prélèvement s'est avérée être un outil peu onéreux, capable d'intégrer, pendant le laps de temps choisi de quinze jours, suffisamment de MES pour satisfaire aux besoins des différentes analyses.

Par ailleurs, la couverture spatiale de l'échantillonnage adoptée s'est avérée suffisante pour dégager des variabilités interprétables au niveau des différentes signatures mises en évidence (sur les différents ordres de Sthraler 1, 3, 4, 5, 6 et 7 avec, respectivement : 2, 4, 6, 5, 11 et 5 sites d'échantillonnage).

#### 3.1.2. Détection et quantification des éléments

Le choix de la méthode d'Analyse par Activation Neutronique (AAN) s'est révélé judicieux. Le principal avantage de cette méthode réside dans la possibilité de se passer de tout traitement chimique préalable. Les essais effectués avec l'ICP-MS nous ont notamment permis de réaliser toute la difficulté qu'il y avait à maîtriser la mise en solution totale et les contaminations chimiques éventuelles lors de ces traitements. Par ailleurs, la sensibilité de détection de cette méthode au regard d'éléments présents en quantités infimes s'est révélée être un avantage majeur. Des éléments comme l'hafnium, l'ytterbium, le lutécium, le césium, l'argent et l'or ont ainsi pu être pris en compte alors qu'ils ne sont parfois présents qu'à des teneurs inférieures au ppm. Enfin, la possibilité de détecter un grand nombre d'éléments à partir d'une seule manipulation représentait également un avantage certain pour l'identification de signatures multiélémentaires. Il nous a ainsi été possible de travailler initialement sur une base de données comprenant 33 éléments représentés par 427 échantillons.

#### 3.1.3. Analyse des données

L'analyse en composantes principales a permis, dans un premier temps, d'établir un ensemble cohérent de données. Les analyses statistiques effectuées ont permis un contrôle très strict de la cohérence des données, validant en quelque sorte la base de données avant de rechercher les affinités entre éléments.

L'ACP effectuée sur la base de données validée a montré que la plupart des éléments considérés avaient une valeur explicative au regard de l'une ou l'autre, voire de plusieurs, des six premières composantes principales. Huit groupes d'éléments, dont certains ne sont représentés que par un seul élément, ont été identifiés :

- Са,
- Hf et Na,
- Terres rares légères (La, Ce, Nd, Sm, Eu et Tb) et Ta,
- Terres rares lourdes (Yb et Lu),

- Th,
- Sc, Fe, Co et Rb
- Cs,
- Zn, Sb et Cr

Le traitement de la variabilité dans l'espace des observations permet de discriminer un certain nombre de bassins versants. En revanche, il s'est avéré le plus souvent difficile de lier ces discriminations à des compositions élémentaires particulières.

#### 3.2. Au regard des résultats

Les signatures identifiées témoignent essentiellement de variations spatiales, attribuables tantôt au facteur naturel, tantôt au facteur anthropique. Les analyses les plus détaillées comme celle menée sur les métaux (Zn, Sb) et sur le Cs ont montré cependant que le facteur temporel pouvait jouer un rôle important dans le stockage et/ou la mobilisation des MES.

*Le calcium* est identifié comme une signature des caractéristiques lithologiques des bassins versants. Sur un bassin sédimentaire caractérisé par l'omniprésence de l'élément calcium, les teneurs en calcium enregistrées dans les MES sont liées au degré d'érodabilité des roches drainées par les cours d'eau.

Les deux éléments hafnium et sodium apparaissent comme étroitement associés. Les anomalies observées dans leur distribution spatiale feraient de ce binôme une signature rurale ou naturelle.

*Les terres rares* constituent un groupe complexe. Un comportement différencié des terres rares légères très fortement liées entre elles (La, Ce, Nd, Sm, Tb et Eu) et des terres rares lourdes (Yb, Lu) est mis en évidence sur certains bassins versants. On ne peut toutefois confirmer que les enrichissements en terres rares lourdes observés soient liées à une pollution agricole. En revanche la lithologie pourrait jouer un rôle certain sur cet enrichissement.

*Le thorium*, qui est généralement très corrélé au lanthane, lui-même intégré aux terres rares légères, ressort sur un site comme une excellente signature industrielle. Les valeurs aberrantes du rapport Th/La sont associées aux rejets passés de l'usine de traitement localisée en amont du site Ormoy alors que la seule observation des concentrations en thorium ne permet pas d'identifier cette pollution.

Les éléments scandium, fer, cobalt et rubidium constituent une signature claire de la fraction fine des MES.

*Le rapport césium/scandium* définit quant à lui une signature claire des MES provenant du bassin versant de l'Yonne. Il marque les apports associés à l'érosion des roches cristallines qui sont enrichies en Cs.

*Le zinc, le chrome et l'antimoine* (auxquels il faut ajouter *l'or et l'argent*) constituent sans ambiguïté une signature anthropique, qui est cependant moins forte pour le chrome. Les études menées à l'aide du marqueur temporel <sup>7</sup>Be ont permis de construire un scénario de mobilisation des matières en suspension montrant l'impact du ruissellement urbain sur les teneurs en Zn des MES, et le rôle des mécanismes de remobilisation de ces MES contaminées en fonction des phases d'étiage et de crues.

Les études menées ici ont donc bien révélé l'intérêt des signatures multiélémentaires. L'avantage majeur d'une telle approche est de fournir des clés de compréhension des processus de transfert des MES. En revanche, l'origine de certains éléments n'a toujours pas pu être éclaircie (Hf, Na, terres rares lourdes/terres rares légères). Le principal obstacle à cette discrimination réside dans la présence, pour ces éléments, d'un bruit de fond pédogéochimique important, et qui plus est, variable dans l'espace, masquant les éventuelles contributions anthropiques. Par ailleurs, le fait d'avoir étudié des années particulièrement humides est peut-être pour beaucoup dans l'identification prépondérante de signatures naturelles plutôt qu'anthropiques.

#### 3.3. Au regard des concepts

L'approche développée pour cette étude est typiquement inductive, la question étant : est-ce que les observations réunies et interprétées sont assez représentatives pour aboutir à une généralisation ? L'approche statistique fournit une réponse partielle au niveau des données ; mais l'interprétation doit faire appel à un corpus très important de connaissances qui se situe bien au-delà de la compétence d'une seule personne. Le chercheur, en principe, pallie ses propres carences en faisant appel aux connaissances réunies par les spécialistes ayant abordé, certes les problématiques du même type que la sienne, mais aussi les problématiques liées aux disciplines connexes forcément mobilisées au niveau de l'interprétation. Dans la durée limitée d'un contrat de thèse, nous avons constitué cette base de données, extrait avec une raisonnable certitude les cohérences que présentaient ces données et nous les avons interprétées au mieux, au regard de nos propres compétences. Mais nous avons bien conscience que seule une approche de type pluridisciplinaire est susceptible de répondre de façon totalement satisfaisante à ces exigences (c'est bien d'ailleurs pour cette raison que ce travail s'inscrit dans les problématiques PIREN-Seine). Le caractère très perfectible de l'étude est donc bien mis en exergue. Nous sommes, entre autre, persuadé que le facteur temporel n'a pas pu être traité comme il le devrait. Une exploitation plus pertinente de la base de données constituée pourrait donc être envisagée en continuité de ce travail, et nous souhaitons que des prolongements à cette approche puissent être trouvés.

#### 4. PERSPECTIVES FUTURES

Les perspectives futures peuvent être envisagées à deux niveaux ; d'une part à partir de la seule exploitation de la base de données constituée, d'autre part, en pérennisant, complétant et prolongeant dans le temps la base de données que nous avons construite.

Les possibilités d'exploitation de la base de données constituée sont loin d'avoir été épuisées. Il est certain que certaines conclusions demanderaient à être confirmées en affinant l'argumentation, mais une extension plus large de l'approche peut être envisagée.

Au regard de l'analyse de la variabilité des éléments, les classifications effectuées ne peuvent guère être remises en cause. En revanche l'exploitation des observations (échantillons) mériterait des traitements singuliers. Comme il l'a été évoqué dans le mémoire, la variabilité temporelle interfère fortement avec la variabilité spatiale. Les interprétations faites sur la variabilité spatiale de certains éléments ont bien montré quel rôle pouvaient jouer les fluctuations temporelles des débits et donc des flux de MES. Or le traitement des séries temporelles relève d'un ensemble de méthodes très spécifiques dont nous n'avons eu ni l'opportunité, ni surtout le temps d'exploiter les possibles apports. Cette approche pourrait être facilement initiée en exploitant les acquis de ce travail sur certains éléments.

Une exploitation en continuité de la base de données pourrait se résumer en deux propositions coordonnées. La première viserait à préciser les bruits de fond pédogéochimiques sur les différentes composantes du bassin. La seconde utiliserait les traceurs précédemment validés pour mieux comprendre : d'une part, les processus de transfert des MES, et d'autre part, discriminer alors avec plus d'efficacité les apports anthropiques à la fois dans l'espace et dans le temps. L'analyse de dépôts stratifiés apporterait une dimension historique à ce type d'étude.

La pérennisation et la prolongation de la base de données pourraient également être envisagées dans le contexte du PIREN Seine à plusieurs niveaux.

Pour la seule période couverte actuellement, il serait souhaitable d'incorporer à cette base de données des éléments potentiellement explicatifs (facteurs climatiques tels que précipitations, température, rejets d'effluents atmosphériques et surtout caractérisation du bruit de fond géochimique par des analyses de sols...). De tels éléments pourraient permettre d'accéder à des modélisations statistiques du type régressions multiples.

D'autre part, la poursuite d'acquisitions de données paraît déjà indispensable dans la mesure où les années couvertes 1999- 2000- 2001 ne sont vraiment pas représentatives de la diversité des régimes hydrologiques de la Seine.

Par ailleurs, les résultats acquis sur des éléments comme le zinc, l'antimoine par exemple, ont montré que les remises en circulation des MES étaient très sensibles à des événements ponctuels (ruissellements) ou à la succession des phases d'étiage et de crues. Suivre ces événements requiert une modulation des rythmes des prélèvements à envisager.

Ces trois pistes nous semblent, au vu des interprétations avancées, les plus prometteuses.

### **BIBLIOGRAPHIE**

### **Bibliographie**

- A..E.S.N., 1973. Atlas des bassins de la Seine et des cours d'eau normands Agence Financière de Bassin Seine-Normandie et Mission déléguée de bassin Seine-Normandie, p.
- Ahnert, F., 1970. Functional relationship between denudation, relief, and uplift in large midlatitude drainage basins. *American Journal of Science*, **268**: 243-263.
- Albarède, F. et Semhi, K., 1995. Patterns of elemental transport in the bedload of the Meurthe river (NE France). *Chemical Geology*, 122: 129-145.
- Albinet, 1999. Carte géologique et lithologique. BRGM.
- Alloway, B.J., 1995. Soil processes and the behaviour of metals in soils. In: B.J. Alloways (Editor), Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, London, 11-37.
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R. et Thévenot, D., 2003. Variations spatiale et temporelle des retombées atmosphériques de métaux et d'hydrocarbures en région parisienne. Rapport d'activité 2002, PIREN-Seine, Paris, 1-15 p.
- Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA, Paris, 409 p.
- Baize, D. et Chrétien, J., 1994. Les couvertures pédologiques de la plate-forme sinémurienne en Bourgogne. *Etude et Gestion des Sols*, **2**: 7-27.
- Bendjoudi, H., Weng, P., Guérin, R. et Pastre, J.F., 2002. Riparian wetlands of the middle reach of the Seine river (France): historical development, investigation and present hydrologic functionning. A case study. *Journal of Hydrology*, 263: 131-155.
- Benoit, G. et Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 113-127.
- Bernollin, 2002. Evolution de la teneur en plomb et autres contaminants metalliques dans les sédiments de la Seine au cours des dernières décennies. Rapport de stage de DEA Chimie Radioactivité Radiochimie, Université Paris Sud Paris XI, Paris, 43 p.
- Biger, E., 1996. Mesure du bruit de fond géochimique naturel et mise en évidence de l'influence anthropique en zone rurale : application au bassin de la Seine. Rapport de DEA Hydrologie, Hydrogéologie, Géostatistique et Géochimie, Université Pierre et Marie curie Paris VI, Paris, 38 p.
- Bloesch, J., 1994. A review of methods used to measure sediment resuspension. *Hydrobiologia*, 284(1): 13-18.
- Bluth, G.J.S. et Kump, L.R., 1994. Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**: 2341-2359.
- Boardman, J. et Favis-Mortlock, D.T., 1993. Simple methods of characterising erosive rainfall with reference to the South Downs, southern England. In: S. Wicherek (Editor), Farm land erosion : in temperate plains environment and hills. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 17-28.
- Boiffin, J., 1984. La dégradation structurale des couches superficielles du sol sous l'action des pluies. Thèse, INA Paris-Grigon, Paris, 320 p.
- Bollinne, A. et Laurant, A., 1983. La prévision de l'érosion en Europe atlantique : le cas de la zone limoneuse de Belgique. *Pédologie*, 23: 117-136.
- Bonté, P., Mouchel, J.M., Thomas, A.J., Le Cloarec, M.F., Dumoulin, J.P., Sogon, S. et Tessier, L., 2000. Buffering of suspended sediment transport in lowland river during low water stages : quantification in river Seine using environmental radionuclides. *Acta Geologica Hispanica*, 35(3-4): 339-355.
- Bonté, P., Thomas, A.J., Mouchel, J.M., Le Cloarec, M.F., Sogon, S. et Tessier, L., 2000. Temp de transit des particules dans le réseau hydrographique : l'apport de traceurs isotopiques "naturels". Rapport d'activité 1999, PIREN-Seine, Paris, 6.56-6.76 p.
- Boust, D., 1999. Distribution and inventories of some artificial and naturally occuring radionuclides in meduim to coarse-grained sediments of the channel. *Continental Shelf Research*, **19**: 1959-1975.
- Brookins, D.G., 1989. Aqueous geochemistry of rare earth element. *Geochemistry and mineralogy of rare earth*, **21**: 201-223.
- Caillère, S. et Hénin, S., 1963. Minéralogie des argiles. Masson, Paris, 355 p.
- Caillet, S., Arpagaus, P., Monna, F. et Dominik, J., 2001. Factors controlling <sup>7</sup>Be and <sup>210</sup>Pb atmospheric deposition as revealed by sampling individual rain events in the region of Geneva, Switzerland. *Journal of Environmental Radioactivity*, **53**: 241-256.
- Caitcheon, G.G., 1998. The significance of various sediment magnetic mineral fractions for tracing sediment sources in Killimicat Creek. *Catena*, **32**: 131-142.
- Catell, R.B., 1966. The scree test for the number of factors. *Multivariate Behavioural Research*, 1: 245-276.

- Chiffoleau, J.F., Cossa, D., Auger, D. et Truquet, I., 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry*, 47(2): 145-158.
- Chorley, R.J., Schumm, S.A. et Sugden, D.E., 1984. Geomorphology, 605 p.
- Collins, A.L. et Walling, D.E., 2002. Selecting fingerprinting properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins. *Journal of Hydrology*, **261**: 218-244.
- Collins, A.L., Walling, D.E., Sichingabul, H.M. et Leeks, G.J.L., 2001. Suspended sediment source fingerprinting in a small tropical catchment and some management implications. *Applied Geography*, **21**: 387-412.
- Cossa, D., Meybeck, M., Idlafkih, Z. et Bombled, B., 1994. Etude pilote des apports en contaminants par la SeineAgence de l'Eau Seine Normandie / Ministère de l'Environnement / Ifremer, Nantes, 151 p.
- Dacharry, M., 1988. averse et crue du 1<sup>er</sup> septembre 1987 en Brie (Bassin du Petit Morin). *Hydrologie continentale*, **3**: 3-19.
- Debelmas, J., 1974. Géologie de la France. Vieux massifs et grands bassins sédimentaires, 1. Doin, Paris, 293 p.
- D.I.R.E.N., 2003. <u>http://aesn.brgm.fr/bulletin6/partenaires.html</u>. Direction Régionale de l'Environnement.
- Douglas, G.D., Gray, C.M., Hart, B.T. et Beckett, R., 1995. A strontium isotopic investigation of the origin of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-Darling River system, Ausrtalia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(18): 3799-3815.
- Duck, R.W., Rowan, J.S., Jenkins, P.A. et Youngs, I., 2001. A Multi-Method Study of Bedload Provenance and Transport Pathways in an Estuarine Channel. *Physical Chemistry and Earth*, 26(9): 747-752.
- Droppo, I.G. et Jaskot, C., 1995. Impact of river transport characteristics on contaminant sampling error and design. *Environmental Science and Technology*, **29**(1): 161-170.
- ECA&D, 2003. <u>http://www.knmi.nl/samenw/eca/htmls/index5.html</u>. European Climate Assessment and Dataset.
- Edmond, J.M., Palmer, M.R., Measures, C.I., Grant, B. et Stallard, R.F., 1995. The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guyana shield in Venezuela. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(16): 3301-3325.
- Estèbe, A., Mouchel, J.M. et Thévenot, D., 1998. Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in River Seine. *Water, Air and Soil Pollution*, **108**(1-2): 83-105.
- Etienne, R. et Larue, J.P., 1996. Mise en évidence d'une troisième source de clinopyroxènes dans les alluvions de la Seine et de ses affluents méridionaux. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, **323**(IIa): 849-854.

- Flores-Rodriguez, J., Bussy, A.L. et Thévenot, D., 1994. Toxic metals in urban runoff : physico-chemical mobility assessment using speciation schemes. *Water Science and Technology*, **29**(1-2): 83-93.
- Fournier, F., 1960. Climat et érosion. Presse Universitaire de France, Paris, 201 p.
- Fustec, E., Boët, P., Amezal, A. et Fauchon, N., 1999. Methodology for multifunctional assessment of riverine wetlands in the Seine River basin. *Hydrobiologia*, 410: 213-221.
- Gao, S., Luo, T.-C., Zhang, B.-R., Zhang, H.-F., Han, Y.-W., Zhao, Z.-D. et Hu, Y.-K., 1998. Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(1): 951-1975.
- Garmouma, M., Blanchard, M., Chesterikoff, A., Ansart, P. et Chevreuil, M., 1997. Seasonal transport of the herbicides (triazine and phenylurea) in a small stream draining an agricultural basin : Mélarchez (Brie, France). *Water Research*, **31**: 1489-1503.
- Garnaud, S., Mouchel, J.M., Chebbo, G. et Thévenot, D., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *The Science of the Total Environment*, **235**: 235-245.
- Garnier, J.M., Martin, J.M., Mouchel, J.M. et Thomas, A.J., 1991. Surface reactivity of the Rhône suspended matter and relation with trace element sorption. *Marine Chemistry*, 36: 267-289.
- Garnier, J., Billen, G. et Levassor, A., 1998. Chap 6, Réservoirs : fonctionnement et impacts écologiques. In: M. Meybeck (Editor), La Seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, 263-300.
- Garrels, R.M. et Mackenzie, F.T., 1971. Evolution of sedimentary rocks. W. W. Norton and Company Inc., New York, 397 p.
- Gellis, A.C., Pavich, M.J., Bierman, P., Ellwein, A., Aby, S. et Clapp, E., 2001. Modern sediment yield compared to geologic rates of sediment generation in a semi-arid basin, New Mexico Quantifying the human impact. http://geology.uvm.edu/morphwww/classes/critwrite/2002/UVM Gellis.pdf.
- G.E.M.S., 2003. <u>http://www.gemswater.org</u>. Global Environnement Monitoring System / Water.
- Gilley, B., Elliot, W.J., Laflen, J.M. et Simanton, J.R., 1993. Critical shear stress and critical flow rates for initiation of rilling. *Journal of Hydrology*, 142: 251-271.
- Graf, W.H., 1993. Ecoulement permanent uniforme et non uniforme. Hydraulique fluviale, 1. Presse Polytechniques et Universitaire Romandes, 259 p.
- Graf, W.H., 1996. Ecoulement non permanent et phénomènes de transport. Hydraulique fluviale, 2. Presse Polytechniques et Universitaire Romandes, 378 p.

- Grande, J.A., Borrego, J. et Morales, J.A., 1999. A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology*, **39**(10): 1095-1101.
- Granier, L., Chevreuil, M., Carru, A.M. et Létolle, R., 1990. Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinates biphenyls and lindane) and heavy metals (lead zinc and chromim. *Chemosphere*, **21**(9): 1101-1107.
- Gromaire, M.C., Garnaud, S., Saad, M. et Chebbo, G., 2001. Contribution of different sources to the pollution wet weather flows in combined sewers. *Water Research*, **35**(2): 521-533.
- Grosbois, C., Négrel, P., Fouillac, C. et Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River : chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, **170**: 179-201.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G. et Latouche, C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial Activity Along the Garonne river and its tributaries (SW France). *Estuarine, Costal and Shelf Science*, **48**: 401-414.
- Guerrini, M.C., Mouchel, J.M., Meybeck, M., Penven, M.J., Hubert, G. et Muxart, T., 1998. Chap 1, Le bassin de la Seine : la confrontation du rural et de l'urbain. In: M. Meybeck (Editor), La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Paris, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 23-75.
- Hakstian, A.R., Rogers, W.D. et Catell, R.B., 1982. The behavior of numbers of factors rules with simulated data. *Multivariate Behavioral Research*, **17**: 193-219.
- Heim, A., 1900. Der Schlammabsaltz am grunt des vierwaldstättersees. *Vjschr. naturf. Ges Zürich*, **45**: 164-182.
- Hillier, S., 2001. Particulate composition and origin of suspended sediment in the R. Don, Aberdeenshire, UK. *The Science of the Total Environment*, **265**: 281-293.
- Holland, H.D., 1978. The chemistry of oceans and atmosphere. Wiley and Sons, New York.
- Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z. et Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine river basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrological processes*, 13(9): 1329-1340.
- Idlafkih, Z., Cossa, D. et Meybeck, M., 1995. Comportement des contaminants en trace dissous et particulaires (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. *Hydroécologie Aplliquée*, 7(1-2): 127-150.
- Idlafkih, Z., 1998. Transport des ions majeurs, éléments nutritifs, carbone organique et des métaux en traces particulaires 'Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans un fleuve anthropisé : la Seine. Importance des crues. Comparaison avec le Rhin moyen. Thèse, Université Pierre et Marie Curie VI, Paris, 302 p.
- I.F.E.N., 1993. Institut Français de l'ENvironnement (cartes et données).
- Jolliffe, I.T., 1986. Principal Component Analysis, New York.

- Jouanneau, J.M., Weber, O., Grousset, F.E. et Thomas, B., 1998. Pb, Zn, Cs, Sc and rare earth elements as tracers of the Loire and Gironde particles on the Biscay shelf (SW France). *Oceanologica acta*, 21(2): 233-241.
- Kabata-Pendias, A. et Pendias, H., 2000. Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press, 456p.
- Kaiser, H.F., 1961. A note on Guttman's lower bound for the number of common factors. *Brit. J. Statist. Psychol.*, 14: 41-72.
- Khebibeche, 1997. Sédimentation et rétention des micropolluants métalliques en zones inondables. Rapport de stage de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris Val de Marne Paris XII, Paris, 43 p.
- Larue, J.P. et Etienne, R., 2002. Les Sables de Lozère et les Sables de Sologne : nouvelles interprétations de deux décharges détritiques du Miocène inférieur, issues de la paléo-Loire (Bassin parisien, France). *Bulletin de la Société Géologique de France*, 173(2): 185-192.
- Lavabre, J. et Andreassian, V., 2000. La forêt : un outil de gestion des eaux? *Forêt méditerranéenne*, **21**(2): 146-154.
- Le Bissonais, Y., 1988. Comportements d'agrégats terreux soumis à l'action de l'eau. *Agronomie*, **8**: 87-96.
- Le Bissonais, Y., Singer, M.J. et Bradford, J.M., 1993. Assessment of soil erodibility : the relationship between soil properties, erosion processes and susceptibility to erosion. In: S. Wicherek (Editor), Farm and land erosion : in temperate plains environment and hills. Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 87-96.
- Leleyter, L., Probst, J.L., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R. et Samuel, J., 1999. Distribution des terres rares dans les sédiments fluviaux : fractionnement entre les phases labiles et résiduelles. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences*, 329(IIa): 45-52.
- Le Souder, C., Le Bissonais, Y. et Robert, M., 1991. Influence of a mineral conditionner on the mechanism of disaggregation and sealing of a soil surface. *Soil Science*, **152**: 395-402.
- Loughran, R.J. et Campbell, B.L., 1995. The identification of catchment sediment sources. In: I.D.L. Foster, A.M. Gurnell and B.W. Webb (Editors), Sediment and Water Quality in River Catchment. Wiley, Chichester, 189-205.
- Ludwig, W. et Probst , J.L., 1998. River sediment discharge to the oceans: present-day controls and global budgets. *American Journal of Science*, **298**: 265-295.
- Martin, C.E. et McCulloch, M., 1999. Nd-Sr isotopic and trace element geochemistry of river sediments and soils in a fertilized catchment, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(2): 287-305.
- Martin, J.M. et Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world river. *Marine Chemistry*, 7: 173-206.

- Martin, L. et Sogon, S., 2000. Une application du modèle SUBIEF 2D aux hauteurs de dépôt testée par les mesures d'isotopes radioactifs in situ. Rapport d'activité, PIREN-Seine, Paris, 29-36 p.
- Maucorps, J., 1987. Estimation spatiale des risques de dégradation physique des sols dans le Nord-Pas de Calais. *Hommes et Terres du Nord*, 4: 147-150.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth element in sedimentary rocks : influence of the provenance and sedimentary process. In: B.R. Lipin and G.A. McKay (Editors), Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Element. Mineralogical society of America, Washington D.C., 169-200.
- Ménager, M.T., 1983. Expressions plutoniques et volcaniques du magmatisme acide du Bazois (ouest Morvan) : Pétrographie, Géochimie, Etude des altérations et des fluides
  Comparaison entre les formations à l'affleurement et sous couverture. Thèse, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, Paris, 262 p.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués français. *Sciences Géologiques*: 73.
- Meybeck, M., 1987. Global chemical weathering of surfical rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287: 401-428.
- Meybeck, M., De Marsily, G. et Fustec, E., 1998. La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Paris, Amsterdam, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 749 p.
- Meybeck, M., 1998. Man and river interface : multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin. *Hydrobiologia*, **373-374**: 1-20.
- Milliman, J.D. et Syvitski, J.P.M., 1992. Geomorphic/tectonic control of sediment discharge to the ocean : the importance of small mountainous rivers. *Journal of Geology*, 100: 525-544.
- Monnier, G., Boiffin, J. et Papy, F., 1986. Réflexions sur l'érosion hydrique en conditions climatiques et topographiques modérées : cas des systèmes de grande culture de l'Europe de l'Ouest. *Cahiers ORSTOM, série Pédologie*, 12(123-131).
- Motte, C. et Brunstein, D., 2003. Carte de densité de population. LMDH.
- Mouchel, J.M., Boët, P., Hubert, G. et Guerrini, M.C., 1998. Chap 2, Un bassin et des hommes : une histoire tourmentée. In: M. Meybeck (Editor), La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Paris, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 77-125.
- Mouchel, J.M., Bonté, P., Sogon, S., Tessier, L., Lefèvre, I. et Thomas, A.J., 2001. Transfert des MES dans le bassin du Grand Morin. Premiers éléments tirés de l'étude des radioisotopes environnementaux et application de ProSe selon les ordres de Strahler. Rapport d'activité 2000, PIREN-Seine, Paris, 6.51-6.58 p.
- Musy, A., 2001. Cous d'hydrologie générale. http://hydram.epfl.ch/e-drologie/.

- Négrel, P. et Grosbois, C., 1999. Changes in chemical and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology*, **156**: 231-249.
- Peart, M.R. et Walling, D.E., 1982. Particle size characteristics of fluvial suspended sediment, recent Developments in the Explanation and Prediction of Erosion and Sediment Yield. IAHS Publication, Exeter, pp. 397-407.
- Peart, M.R. et Walling, D.E., 1988. Techniques for establishing suspended sediment sources in two drainage basins in Devon, UK : a comparative assessment. In: M.P. Bordas and D.E. Walling (Editors), Sediment budgets. IAHS Publication, Porto Alegre, pp. 269-279.
- Penven, M. et Muxart, T., 1995. Le drainage agricole : un rôle fondamental dans les transferts d'eau et de matières. L'exemple du plateau briard. *Annales de Géographie*, 581/582: 88-104.
- Penven, M.J. et Muxart, T., 1993. Assessment of soil losses in Brie (France) : measuring suspended loads in rivers with a graduated monitoring network. In: S. Wicherek (Editor), Farm and Land erosion in temperate plains environment and hills. Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 207-221.
- Pepelnick, R., Prange, A., Jantzen, E., Krause, P. et Tümpling, W.V., 1997. Development and application of ICP-MS in Elbe river research. Fresenius *Journal of Analytical Chemistry*, **359**: 346-351.
- Perdijon, J., 1967. L'Analyse par activation, traitement des indormations en spectrométrie gamma après irradiation aux neutrons. MASSON, Paris, 156 p.
- Picouet, C., Dupré, B., Orange, D. et Valladon, M., 2002. Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO2 consumption. *Chemical Geology*, 185: 93-124.
- Pihan, J., 1979. Risques climatiques d'érosion hydrique des sols en France. In: H. Vogt (Editor), Colloque sur l'érosion agricole des sols en milieu tempéré non méditerrannéen, Strasbourg, pp. 13-18.
- Pinet, P. et Souriau, M., 1988. Continental erosion and large-scale relief. *Tectonics*, 7: 563-582.
- Pirrie, D., Power, M.R., Wheeler, P.D., Cundy, A., Bridges, C. et Davey, G., 2002. Geochemical signature of historical mining: Fowey Estuary, Cornwall, UK. *Journal of Geochemical Exploration*, 3956: in press.
- Prandlt, L., 1904. Über flüssigkeitsbewegung bei sehr leiner reibung, Verhandl. III Intern. Math. Kongr, Heidelberg, 484-491.
- Probst, J.L., 1990. Géochimie et hydrologie de l'érosion mécanique continentale, bilan global actuel, fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. Thèse d'Etat, Université de Strasbourg, 323 p.

- Ramez, P., 1995. Gestion des milieux aquatiques. Erosion et transport solide en rivières, 1. Cemagref, 130 p.
- Robert, M., 1996. Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson, Paris, Milan, Barcelonne, 244 p.
- Roose, E., 1993. Erosion... a current environmental problem? The GCES, a new strategy for fighting erosion to resolve this dilemnia of a growing society. In: S. Wicherek (Editor), Farm and land erosion : in temperate plains environment and hills. Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 571-585.
- Roy, S., 1996. Utilisation des isotopes du Pb et du Sr comme traceurs des apports anthropiques et naturels dans les precipitations et les rivières du bassin de Paris. Thèse, Université Pierre et Marie Curie VII, Paris, 320 p.
- Roy, S., Gaillardet, J. et Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended load of the Seine river, France : Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1277-1292.
- Russell, M.A., Walling, D.E. et Hodgkinson, R.A., 2001. Suspended sediment sources in two small lowland agricultural catchment in the UK. *Journal of hydrology*, **252**: 1-24.
- Rudnick, R.L. et Fountain, D.M., 1995. Nature and composition of the continental crust -- a lower crustal perspective. *Reviews in Geophysics*, **33**: 267-309.
- Rzempoluck, E.J., 1998. Neural Network Data Analysis Using Simulnet<sup>™</sup>, New York, 226 p.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallografia*, **32**: 299-308.
- Sharma, A. et Rajamani, V., 2000. Weathering of gneissic rocks in the upper reaches of Cauvery river, south India: implications to neotectonics of the region. *Chemical Geology*, 166: 203-223.
- Sogon, S., Penven, M.J., Bonté, P. et Muxart, T., 1999. Estimation of sediment yield and soil loss using suspended sediment load and 137Cs measurements on agricultural land, Brie Plateau, France. *Hydrobiologia*, **410**: 251-261.
- Steegen, A., Govers, G., Nachtergaele, J., Takken, I., Beuselinck, L. et Poesen, J., 2000. Sediment export by water from an agricultural catchment in the Loam Belt of central Belgium. *Geomorphology*, 33: 25-36.
- Steiger, J. et Gurnell, A.M., 2002. Spatial hydrogeomorphological influences on sediment and nutrient deposition in riparian zones: observations from the Garonne River, France. *Geomorphology*, in press.
- Summerfield, D.M.A. et Hulton, N.J., 1994. Natural controls of fluvial denudation rates in major world drainage basins. *Journal of Geophysical Research*, 99(B7): 13871-13883.
- Taylor, S.R. et Mclennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews in Geophysics*, **33**: 241-265.

- Teil, M.J., Blanchard, M., Carru, A.M., Chesterikoff, A. et Chevreuil, M., 1996. Partition of metallic and organochlorinated pollutants and mono-orthosubstituted PCB pattern in the trophic web from different areas of the River Seine. *The Science of the Total Environment*, 181(2): 111-123.
- Tessier, L., 1999. Traçabilité des particules en suspension dans les rivières du Bassin de la Seine par les éléments traces. Rapport de stage de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris Val de Marne Paris XII, Paris, 43 p.
- Tessier, L. et Bonté, P., 2002. Suspended sediment transfer in Seine river watershed, France : a strategy using fingerprinting from trace elements. In: L. Ledoux and D. Burgess (Editors), Science for Water Policy (SWAP), Norwich, pp. 79-99.
- Théry, S. et Brunstein, D., 2003. Carte du réseau hydrographique. PIREN.
- Thévenot, D., Meybeck, M. et Lestel, L., 2002. Métaux lourds : des bilans en mutation. Rapport d'activité, PIREN-Seine, Paris, 78 p.
- Thomas, A.J. et Martin, J.M., 1982. Chemical composition of river suspended sediment : Yangtse, Mackenzie, Indus, Orinoco, Parana and french rivers (Seine, Loire, Garonne, Dordogne, Rhône). *SCOPE*, **52**: 555-564.
- Vdovic, N., Biscan, J. et Juracic, M., 1991. Relationship between specific surface area and some chemical and physical properties of particulates : study in the northern Adriatic. *Marine Chemistry*, 36: 317-328.
- Vervier, P., Pinheiro, A., Fabre, A., Pinay, G. et Fustec, E., 1999. Phosphorus Point-Source And Nitrate Nonpoint Source Pollution Along An Agricultural River. Water Research, 33(1): 95-104.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ndam Ngoupayou, J. et Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers Cameroon : constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology*, 169: 211-241.
- Walling, D.E., 1983. The sediment delivery problem. Journal of Hydrology, 65: 209-237.
- Walling, D.E., Owens, P.N., Waterfall, B.D., Leeks, G.J.L. et Wass, P.D., 2000. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchment, UK. *The Science of the Total Environment*, 251: 205-222.
- Walling, D.E., Woodward, J.C. et Nicholas, A.P., 1993. A multi-parameter approach to fingerprinting suspended sediment sources. In: N.E. Peters, E. Hoehn, C. Leibungut, N. Tase and D.E. Walling (Editors), Tracers in Hydrology. IAHS Publication, Yokohama, pp. 329-338.
- Wedepohl, K.H., 1978. Handbook of geochemistry, II/4. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York.
- Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1217-1239.

- Wen, S.H. et Julien, P.Y., 1992. Erosion and sediment transport. In: M. D.R. (Editor), Handbook of hydrology. CA McGraw-Hill, Inc., San Francisco, 12.4-12.45.
- Wischmeier, W.H., 1959. A rainfall erosion index for a Universal Soil-Loss equation. *Soil Science Society of America Proceeding*, 23: 246-249.
- Wischmeier, W.H. et Smith, D.D., 1978. Predicting rainfall erosion losses : a guide to conservation planning. Agricultural Handbook, 537. U.S.D.A.-S.E.A, Washington DC, 60 p.
- Wonnacott, T.H. et Wonnacott, R.J., 1991. Statistiques : Economie, Gestion, Sceinces, Médecine, Paris, 919 p.
- Yu, L. et Oldfield, F., 1989. A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements. *Quaternary Research*, **32**: 168-181.

#### **ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES**

#### <u>THESE</u>

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES Discipline : Sciences et Techniques de l'Environnement

présentée et soutenue publiquement par

Mlle Laure TESSIER le 23 juin 2003

# TRANSPORT ET CARACTERISATION DES MATIERES EN SUSPENSION DANS LE BASSIN VERSANT DE LA SEINE :

#### **IDENTIFICATION DE SIGNATURES NATURELLES ET ANTHROPIQUES**

Directeur de thèse : Philippe Bonté

#### Jury :

Monsieur	Jean-Marie Mouchel	.Président
Monsieur	Michel Meybeck	.Rapporteur
Monsieur	Jean-Luc Probst	.Rapporteur
Madame	Sophie Ayrault	.Examinateur
Monsieur	Desmond Walling	.Examinateur

## ANNEXES

### ANNEXE 1.

figure	Δ11	· Caractérist	iques des	sites	d'échantillonnage	267	7
inguie .	A1.1	. Caracterist	iques ues	21162	u echantinonnage	20	/

### ANNEXE 2.

tableau A2.1 : Composition des échantillons de référence SGR1 (USGS) et SL1 (AIEA) 2	271
tableau A2.2 : Erreurs sur les mesures 2	272
tableau A2.3 : Comparaison des valeurs mesurées et certifiées de l'étalon SGR1 2	273
tableau A2.4 : Estimation de la reproductibilité des mesures à partir de l'analyse d'échantillons dupliquées	273
figure A2.1 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Vitry32 2	274
figure A2.2 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Chatou32 2	274
figure A2.3 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Chatou38	275
figure A2.4 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Poses08 2	275
figure A2.5 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Poses30 2	276
figure A2.6 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon St-Maurice32 2	276
figure A2.7 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Longpont402	277

### ANNEXE 3.

figure A3.1 : Diagramme de dispersions des éléments : K, Fe, Sc, As, Cs, Co et Rb	281
figure A3.2 : Diagramme de dispersions des éléments : terres rares, Ta et Th	282
figure A3.3 : Diagramme de dispersions des éléments : Na, Ca, Cr, Zn, Br, Sr, Sb, Ba et Hf	283

figure A3.4 : Diagramme de dispersions des éléments : (K, Fe, Sc, As, Cs, Co et Rb) vs. (terres rares, Ta et Th)	284
figure A3.5 : Diagramme de dispersions des éléments : (K, Fe, Sc, As, Cs, Co et Rb) vs. (Na, Ca, Cr, Zn, Br, Sr, Sb, Ba et Hf)	285
figure A3.6 : Diagramme de dispersions des éléments : (terres rares, Ta et Th) vs. (Na, Ca, Cr, Zn, Br, Sr, Sb, Ba et Hf)	286

### ANNEXE 4.

figure A4.1 : Di	agrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés	
au	x PAAS et au La. Bassins versants enregistrant un	
en	richissement en terres rares lourdes2	289
figure A4.2 : Di au	agrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés x PAAS et au La. Bassins versants n'enregistrant pas un	200
en	richissement en terres rares lourdes	290

### ANNEXE 5.

Article en	préparation.	293
i in the te te the	propulation.	 

### ANNEXE 6.

figures A5.1 : Résultats des analyses par activation neutroniq	ue.
Trappes à sédiments	
figures A5.2 : Résultats des analyses par activation neutroniq	ue.
Autres échantillons	

# ANNEXE 1.

N°	Nom du Site <i>(Cours d'eau)</i>	Ordre de Sthraler	Surface de drainage (km <sup>2</sup> )	Distance depuis Poses (km)	Débit médian (mm.an <sup>-1</sup> )	Période	Station de mesure des débits	[MES] médiane (mg.l <sup>-1</sup> )	Nombre de mesures
	Bassin versant de l'Aube		()	()	(mm.an )			(ing.i )	
1	Saron (Aube)	5	4 592	371	194	juil oct. 2001	Arcis-sur-Aube	23,9	6
	Bassin versant de la Seine Amont 1					oct nov. 2000			
2	Marnav (Seine)	5	8 900	350	313	+	Bazoche-les-Brav	21.4	10
3	Jaulnes (Seine)	5	9 596	305		juil oct. 2001	,	,	
	Bassin versant de la Seine Amont 2					<b>J</b>			
4	Bois-le-Roi (Seine)	6	25 686	242		oct nov. 2000			
5	Coudray (Seine)	6	26 589	219	264	+	St-Fargeau	8,4	20
6	Draveil (Seine)	6	28 664	202		juil oct. 2001	ũ		
7	Vigneux (Seine)	6	29 635	194		5			
	Bassin versant de la Seine Amont 3				2(0	24 <b>2</b> 000 4 <b>2</b> 001	ALC ( 11	11.2	12
8	Vitry (Seine)	6	30 718	190	268	aout 2000 - oct. 2001	Alfortville	11,2	13
	Bassin versant de la Seine Aval 1								
9	Puteaux (Seine)	7	44 057	174	268	juil. 2000 - oct 2001	Paris	13,3	18
10	Chatou (Seine)	7	44 558	144		5		-	
	Bassin versant de la Seine Aval 2								
11	Andrésy (Seine rive gauche)	7	61 755	102	210		P	15.0	- 1
12	Denouval (Seine rive droite)	7	61 755	102	218	juil. 1999 - janv. 2001	Poses	17,3	71
13	Poses (Seine)	7	64 940	-					
	Bassin versant du Grand Morin								
14	Les 400 (Les 400)	1	10	295					
15	Mélarchez (Mélarchez)	1	16	298	144			11.0	115
16	Avenelles (Orgeval)	3	45	291	144	juil. 2000 - oct. 2001	Crecy-la-Chapelle	11,8	115
17	Martroy (Grand Morin)	4	617	292					
18	Saint-Germain (Grand Morin)	5	1 202	249					
	Bassin versant de l'Yonne				011	oct-nov 2000		0.0	-
19	Courlon (Yonne)	6	10 839	307	211	+ juil-oct 2001	Courlon/Yonne	9,3	5
	Bassin versant de la Marne					5			
20	Lizy (Ourcq)	4	1 085	281					
21	Trilport (Marne)	6	10 916	264	207		0	21.6	100
22	Trilbardou (Marne)	6	12 242	246	387	aout 2000 - oct 2001	Gournay	21,6	188
23	Neuilly (Marne)	6	12 722	205					
24	Saint-Maurice (Marne)	6	12 832	188					
	Bassin versant de l'Orge								
25	Rémarde (Rémarde)	3	287	220					
26	Egly (Orge)	3	228	217				20,4	49
27	Longpont (Orge)	4	615	209					
28	Viry (Orge)	4	937	201					
	Bassin versant de l'Yerres							11.5	0
29	Crosne (Yerres)	4	1 021	196				11,5	δ
	Bassin versant du Loing				160	oct-nov 2000	Eniou	12.7	0
30	Episy (Loing)	5	3 946	270	100	+ juil-oct 2001	Episy	13,/	ð
	Bassin versant de l'Essonne					aat ma 2000			
31	Fourcheret (Essonne)	3	820	250	192	oct-nov 2000	Guigneville	15,3	13
32	Ormoy (Essonne)	4	1 920	221		+ juii-oct 2001	-		
	Bassin versant de l'Oise				217	iil 2000	Dant Sta Mana	16.9	2
33	Eragny (Oise)	6	16 973	116	217	juii. 2000 - oct. 2000	Pont Ste-Maxence	16,8	5
-									

figure A1.1 : Caractéristiques des sites d'échantillonnage

# ANNEXE 2.

1			601				SI 1 (AIFA)					
	<b>TI</b> ( <b>TI</b> ( <b>C</b> )				SGR	(USGS)	0 14/1	SL SL			I (AIEA)	0 11/1
	Element	Unite	Con	centra	tion	Incertitude	Qualite de	Con	centra	tion	Incertitude	Quante de
2	T .		1.47	. /	26	(en %)	la donnee	20			(en %)	la donnée
3	Li	ppm	14/	+/-	26	1/,/	K	29				NC
4	Ве	ppm	1,1	+/-	0,2	15,1	K	20				NG
5	B	ppm	22	+/-	3	5,6	K	39				NC
0 1 1	U N-	% 0/	3,2	+/-	0,3	9,5	K	0.172	. /	0.012	7.0	C
11	Na	%	2,2	+/-	0,1	4,5	K	0,172	+/-	0,012	/,0	
12	Mg	%	2,7	+/-	0,1	4,5	K	2,9				NC
13	Al	% 0/	3,5	+/-	0,1	3,2	K	8,9				NC
14	S1	%	13,2	+/-	0,1	0,8	C D	021				NC
15	P	ppm	1430	+/-	290	20,3	P	831				NC
10	5 Cl	%	1,5	+/-	0,1	7,2	K	1,2				NC
1/	U V	ppm	32	+/-	12	57,5	P	10,0				NC
19	K Cr	%0 0/	1,4	+/-	0,1	5,8	K	1,45				NC
20	Ca	70	0,0	+/-	0,1	2,0		0,23	1/	1.1	6.4	C
21	50 T:	ррш	4,0	+/-	150	13,2	R D	5170	+/-	1,1	0,4	<u> </u>
22	11 V	ppm	1320	⊤/- +/	130	9,9 4 7	K C	170	+/-	5/0	1,2	C
23 24	V C=	ppm	30	+/-	2	4,/ 10.0	P	104	+/-	0	0,0	C
24 25	UT Mn	ppm	267	+/	3/	10,0	A P	3400	+/	7	0,/ 47	<u> </u>
25 26	E a	 0∕	207	+/-	0.1	12,/	A P	67	+/-	0.2	4,/ 25	C
20 27	ге	-70 nnm	∠,1 11.9	+/	1.5	4,/ 12.7	A P	10.9	+/	1.5	2,3 7.6	<u> </u>
28	Ni	ppm	20	+/	5	12,7	P	44.0	+/	8.0	17.9	<u> </u>
20 20	Cu	ppm	27 66	+/	0	12.6	л р	30	+/	5	167	<u>с</u>
27 30	Cu 7n	ppm	74	+/-	7	13,0	A D	222	+/-	10	10,7	C
30	Ga	րրո	/4	+/	2	12,2	л Р	223	-7/-	10	4,3	NC
31	Ga	ppm	16	+/-	2	10,2	D N	24				NC
32	1e	ppm	67	+/	5	7.5	r P	23	+/	2.0	10.5	C
31	A5 Se	որա	3.5	+/	0.3	7,5	P	27,5	1/-	2,9	10,5	NC
35	Br	որա	5,5	1/-	0,5	0,0	K	3.8	+/-	13	33.2	C NC
37	Rh	որա	83	+/-	6	7.2	R	113	+/-	1,5	97	<u> </u>
38	Sr	nnm	420	+/-	30	7,2	R	80	17-	11	),/	NC
39	V	nnm	13.0	+/-	17	13.1	R	85				NC
40	Zr	nnm	53	+/-	12	22.6	P	241				NC
42	Mo	nnm	35.1	+/-	0.9	2.6	Ċ	13				NC
46	Pd	pph	5.2	+/-	2.4	46.2	P	1,5				110
47	Ag	nnb	0,2	.,	-, .	10,2		82.0				NC
48	Cd	DDm	0.9	+/-	0.1	15.1	R	0.26	+/-	0.05	19.2	C
50	Sn	ppm	1.9	+/-	0.6	31.6	Р	4.0		.,	- 1	NC
51	Sb	ppm	3.4	+/-	0.5	14.7	R	1.3	+/-	0.1	9.2	С
55	Cs	ppm	5,2	+/-	0,3	5,8	С	7,0	+/-	0,9	12,6	С
56	Ba	ppm	290	+/-	40	13,8	R	639,0	+/-	53,0	8,3	С
57	La	ppm	20,3	+/-	1,8	8,9	R	52,6	+/-	3,1	5,9	С
58	Ce	ppm	36,0	+/-	4,0	11,1	R	117	+/-	17	14,5	С
59	Pr	ррт	3,9	+/-	0,3	7,7	R					
60	Nd	ррт	15,5	+/-	1,7	11,0	R	43,8	+/-	2,8	6,4	С
62	Sm	ppm	2,7	+/-	0,3	11,1	R	9,3	+/-	0,5	5,5	С
63	Eu	ppm	0,6	+/-	0,1	16,1	R	1,6				NC
64	Gd	ppm	2,0	+/-	0,4	20,0	R	12,0				NC
65	Tb	ppm	0,4	+/-	0,0	11,1	R	1,4				NC
66	Dy	ppm	1,9	+/-	0,3	15,8	R	7,4	+/-	2,1	28,6	С
67	Но	ppm	0,4	+/-	0,1	13,2	R	1,3				NC
68	Er	ppm	1,1	+/-	0,1	12,6	R					
69	Tm	ppm	0,2	+/-	0,0	17,6	R	0,7				NC
70	Yb	ppm	0,9	+/-	0,2	17,0	R	3,4	+/-	0,6	18,7	С
71	Lu	ppm	0,1	+/-	0,0	21,4	R	0,5				NC
72	Hf	ppm	1,4	+/-	0,1	10,1	R	4,2	+/-	0,6	13,9	С
73	Та	ppm	0,4	+/-	0,1	28,6	R	1,6				NC
74	W	ppm	2,6	+/-	0,1	2,3	С	6				NC
79	Au	ppb	8,9	+/-	2,1	23,6	R	10				NC
80	Hg	ppb	310			16-	P	130				NC
82	Pb	ppm	38	+/-	4	10,5	R	37,7	+/-	7,4	19,6	C
83	Bi	ppm	0,9	+/-	0,1	8,5	R	1,0				NC
90	Th	ppm	4,8	+/-	0,2	4,4	C	14	+/-	1	7,1	C
92	U	ppm	5,4	+/-	0,4	7,4	С	4,0	+/-	0,3	8,0	С

R recommandé C certifié

P provisoire NC non certifié

tableau A2.1 : Composition des échantillons de référence SGR1 (USGS) et SL1 (AIEA)

Elément	Unité	erreur d sur les éc (M	e mesure hantillons ES)	erreur de reproductibilité sur les étalons	erreur de reproductibilité sur les échantillons	erreur totale
	de mesure	е	Ε	<i>e'</i>	е"	Et
		(en %)	(en %)	(en %)	(en %)	(en %)
Na	%	0,4	2,7	7,9	5,3	5,6
K	%	2,5		7,2	5,1	5,4
Ca	%	1,5	3,6	4,3	5,0	3,7
Sc	ррт	0,2	5,1	4,1	8,5	6,0
Cr	ppm	0,7	2,2	6,4	4,6	4,5
Fe	%	0,4	1,8	3,9	7,9	5,6
Со	ррт	0,8	2,0	4,6	6,9	4,9
Zn	ppm	1,3	3,6	10,0	11,3	8,1
As	ppm	3,6	5,2	8,7	7,2	6,6
Br	ррт	2,7	7,4	10,8	10,5	7,6
Rb	ppm	3,5	5,3	6,3	7,4	5,8
Sr	ррт	11,8	12,0	6,0	10,4	11,1
Sb	ppm	3,5	9,0	8,1	8,7	6,6
Cs	ppm	1,6	3,4	4,7	8,5	6,1
Ba	ppm	6,6	9,0	12,9	7,4	10,2
La	ppm	0,6	2,4	4,3	3,9	3,1
Ce	ррт	0,5	3,1	4,3	6,0	4,3
Nd	ppm	2,3	6,7	9,3	7,2	6,8
Sm	ррт	0,4	2,7	7,0	3,5	4,9
Eu	ppm	0,9	5,9	5,1	5,7	4,1
Tb	ррт	2,2	5,7	6,2	5,1	4,6
Yb	ррт	2,1	5,0	6,9	3,5	5,1
Lu	ррт	1,9		9,0	7,1	6,5
Hf	ррт	0,7	2,3	6,6	8,8	6,2
Та	ppm	1,4	4,4	5,3	6,8	4,9
Th	ppm	0,8	2,6	4,4	4,5	3,3

tableau A2.2 : Erreurs sur les mesures

		Echantillon certifié (SGR1 sauf Br : SL1) erreur de reproductibilité								
Flámont	Unité	Valeur	s mesurées (	(nombre d'éch	antillons = 40)	Valeur certifiée				
Element	de mesure	mo	oyenne	e' ecart type (en %)	minimum	maximum	conc	centration	incertitude (en %)	
Na	%	2,3	+/- 0,2	7,9	1,9	2,6	2,2	+/- 0,1	4,5	
K	%	1,3	+/- 0,1	7,2	1,1	1,5	1,4	+/- 0,1	5,8	
Ca	%	5,8	+/- 0,2	4,3	5,4	6,2	6,0	+/- 0,1	2,0	
Sc	ppm	5,1	+/- 0,2	4,1	4,6	5,5	4,6	+/- 0,7	15,2	
Cr	ppm	30,8	+/- 2,0	6,4	28,0	35,5	30,0	+/- 3,0	10,0	
Fe	%	2,1	+/- 0,1	3,9	1,9	2,2	2,1	+/- 0,1	4,7	
Co	ppm	12,2	+/- 0,6	4,6	11,5	13,5	11,8	+/- 1,5	12,7	
Zn	ppm	82,0	+/- 8,2	10,0	67,0	100,0	74,0	+/- 9,0	12,2	
As	ppm	57,1	+/- 5,0	8,7	46,2	66,5	67,0	+/- 5,0	7,5	
Br	ppm	7,0	+/- 0,8	10,8	4,8	9,5	6,8	+/- 1,3	18,6	
Rb	ppm	80,3	+/- 5,0	6,3	70,9	89,1	83,0	+/- 6,0	7,2	
Sr	ppm	391	+/- 23	6,0	363	446	420	+/- 30	7,1	
Sb	ppm	3,4	+/- 0,3	8,1	3,0	4,1	3,4	+/- 0,5	14,7	
Cs	ppm	5,5	+/- 0,3	4,7	5,0	6,0	5,2	+/- 0,3	5,8	
Ba	ppm	301	+/- 39	12,9	221	375	290	+/- 40	13,8	
La	ppm	20,3	+/- 0,9	4,3	18,4	22,3	20,3	+/- 1,8	8,9	
Ce	ppm	41,4	+/- 1,8	4,3	37,2	44,3	36,0	+/- 4,0	11,1	
Nd	ppm	15,4	+/- 1,4	9,3	12,3	17,8	15,5	+/- 1,7	11,0	
Sm	ppm	2,7	+/- 0,2	7,0	2,4	3,2	2,7	+/- 0,3	11,1	
Eu	ppm	0,4	+/- 0,0	5,1	0,4	0,5	0,6	+/- 0,1	16,1	
Tb	ppm	0,4	+/- 0,0	6,2	0,4	0,5	0,4	+/- 0,0	11,1	
Yb	ppm	1,0	+/- 0,1	6,9	0,9	1,3	0,9	+/- 0,2	17,0	
Lu	ppm	0,2	+/- 0,0	9,0	0,1	0,2	0,1	+/- 0,0	21,4	
Hf	ppm	1,3	+/- 0,1	6,6	1,1	1,5	1,4	+/- 0,1	10,1	
Та	ppm	0,6	+/- 0,0	5,3	0,5	0,7	0,4	+/- 0,1	28,6	
Th	ppm	4,7	+/- 0,2	4,4	4,4	5,0	4,8	+/- 0,2	4,4	

tableau A2.3 : Comparaison des valeurs mesurées et certifiées de l'étalon SGR1

Elément	Unité de mesure	Vitry32			Chatou32			Chatou38			Poses08			Poses30			St-Maurice32			Longpont40		
		m1	m2	е"	m1	m2	e"	m1	m2	e"	m1	m2	e"	m1	m2	e"	m1	m2	e"	m1	m2	e"
Na	%	0,2	0,2	2,5	0,2	0,2	10,2	0,2	0,2	1,2	0,2	0,2	7,0	0,2	0,2	1,3	0,3	0,3	2,1	0,3	0,4	<del>26,4</del>
K	%	1,1	1,1	1,9	1,3	1,4	3,9	0,9	0,9	0,2	0,9	1,1	9,2	1,1	1,3	7,2	1,2	1,1	3,0	1,4	1,5	4,6
Ca	%	11,2	10,9	1,9	10,7	10,8	0,8	15,8	17,1	5,8	14,0	12,3	9,2	12,2	11,5	4,3	12,1	11,4	4,0	4,3	4,1	4,0
Sc	ppm	6,8	7,4	5,3	9,7	12,1	16,1	4,8	5,0	3,0	7,1	7,4	3,4	8,2	8,7	4,1	8,7	7,7	8,0	11,4	9,8	10,8
Cr	ppm	71	68	3,1	- 99	108	6,2	53	54	1,1	137	136	0,7	99	102	2,3	81	73	7,5	96	88	5,9
Fe	%	2,2	2,3	3,9	3,2	4,0	15,2	1,5	1,6	4,4	2,4	2,5	2,1	3,0	3,1	2,7	2,8	2,5	7,7	3,6	3,2	10,2
Co	ppm	8,8	8,8	0,5	11,9	13,8	10,5	6,0	6,2	2,5	9,3	9,6	2,2	11,5	12,0	2,9	9,9	8,6	9,9	15,6	13,5	10,4
Zn	ppm	323	379	11,3	478	622	18,5	173	159	6,1	571	516	7,1	432	491	9,1	210	217	2,3	558	446	15,8
As	ppm	10,2	11,9	11,1	10,5	12,5	11,9	6,3	6,4	1,6	6,6	6,2	4,8	9,2	9,6	2,6	7,9	7,2	5,8	10,9	11,9	6,0
Br	ppm	38	36	3,5	26	30	9,5	11	10	10,4	20	25	16,4	27	- 29	3,0	18	14	16,7	30	30	1,1
Rb	ppm	65	71	6,2	- 89	107	13,6	48	49	1,3	66	71	5,9	74	76	1,0	83	73	9,3	92	84	6,1
Sr	ppm	141	111	17,0	266	324	13,7	299	297	0,4	205	202	1,0	329	265	15,3	331	301	6,8	181	187	2,3
Sb	ppm	2,7	3,1	9,6	3,3	3,6	5,2	1,1	1,1	4,8	2,3	2,3	1,3	2,4	3,0	16,1	1,2	1,5	11,1	4,0	3,9	0,1
Cs	ppm	8,1	8,9	6,6	8,0	10,1	15,9	4,9	4,9	0,1	7,5	7,7	1,7	7,6	7,6	0,4	5,1	4,5	8,2	7,1	6,0	12,0
Ba	ppm	275	285	2,6	320	321	0,2	222	251	8,7	319	279	9,6	296	351	12,1	271	248	6,3	399	372	5,0
La	ppm	30,6	30,5	0,2	32,8	34,4	3,4	22,8	21,7	3,6	28,1	25,9	5,7	28,2	30,2	4,8	30,1	29,4	1,8	38,0	40,7	4,9
Ce	ppm	60,6	56,2	5,4	70,0	80,1	9,6	46,2	50,9	6,8	57,1	55,1	2,5	61,0	66,5	6,2	73,1	68,1	4,9	92,9	87,6	4,1
Nd	ppm	22,9	24,8	5,7	24,1	28,7	12,2	18,3	16,5	7,0	20,6	20,0	2,3	23,5	22,8	2,0	26,6	24,3	6,5	35,9	31,8	8,6
Sm	ppm	4,9	4,8	2,1	5,2	5,5	3,1	4,2	4,1	0,7	4,6	4,7	1,7	4,8	5,0	3,7	4,9	4,9	0,3	6,6	7,0	3,5
Eu	ppm	0,8	0,8	1,7	0,9	1,0	8,3	0,6	0,7	10,9	0,7	0,7	1,4	0,8	0,8	3,3	0,9	0,8	3,6	1,2	1,1	3,9
Tb	ppm	0,7	0,7	0,2	0,9	0,9	4,4	0,6	0,6	3,4	0,7	0,6	4,4	0,8	0,9	9,6	0,8	0,8	5,3	1,1	1,1	3,7
Yb	ppm	2,2	2,2	2,1	2,4	2,4	0,1	1,8	2,0	7,1	1,8	1,7	3,3	2,2	2,1	0,3	2,6	2,5	3,8	3,1	3,2	2,3
Lu	ppm	0,4	0,3	5,4	0,3	0,4	13,4	0,3	0,3	4,5	0,3	0,3	2,3	0,4	0,4	7,3	0,4	0,4	0,7	0,5	0,5	7,7
Hf	ppm	7,2	4,2	<del>37,6</del>	4,8	4,7	2,1	7,1	8,6	13,8	5,0	4,6	6,4	4,4	4,8	6,0	8,1	6,9	11,1	6,5	7,6	11,8
Та	ppm	1,1	1,1	5,5	1,3	1,4	6,9	0,9	1,0	9,5	1,0	1,1	3,5	1,1	1,2	6,0	1,4	1,2	10,1	1,6	1,6	1,7
Th	ppm	7,6	7,3	3,7	8,9	9,8	7,0	5,8	6,1	3,5	7,0	6,8	2,0	7,7	8,1	3,8	8,9	8,2	5,9	10,8	10,2	4,0

tableau A2.4 : Estimation de la reproductibilité des mesures à partir de l'analyse d'échantillons dupliquées

#### Vitry32



figure A2.1 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Vitry32



Chatou32

figure A2.2 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Chatou32

#### Chatou38



figure A2.3 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Chatou38



Poses08

figure A2.4 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Poses08



figure A2.5 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Poses30



St-Maurice32

figure A2.6 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon St-Maurice32

#### Longpont40



figure A2.7 : Comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon Longpont40

# ANNEXE 3.



figure A3.1 : Diagramme de dispersions des éléments : K, Fe, Sc, As, Cs, Co et Rb



figure A3.2 : Diagramme de dispersions des éléments : terres rares, Ta et Th



figure A3.3 : Diagramme de dispersions des éléments : Na, Ca, Cr, Zn, Br, Sr, Sb, Ba et Hf
к	1	1	*	1	1	1	1	*	J.	1
Sc	j.	j i	¥	1	F			۶	ø	J.
Fe	1	¢	¢		F				×	Á
Co		• ح <b>سر</b>						•د <b>دامر</b>	: مکتبی	
As	j.	<b>*</b> -	<b>*</b> -	1	j.		Jac			
Rb	1	×.	Ĵ,	/	۶		۶	j.	ø	Å
Cs	Å.	j.	j.	4.	<b>j</b>	4	4	<b>k</b> .	<b>.</b>	
	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Та	Т

figure A3.4 : Diagramme de dispersions des éléments : (K, Fe, Sc, As, Cs, Co et Rb) vs. (terres rares, Ta et Th)

К	<b>j</b> e i								, A
Sc	<b>j</b> .				<b>.</b>		ř.	<b>.</b>	*
Fe					Ś.	<b>X</b>		<b>.</b>	
Co	· *	<b>.</b>	<b>je</b> vi · · · ·	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i i			<b>*</b>		
Rb	J.			Ø.					
As	i <b>ju</b> r i		<b>.</b>	je star		<b>\$</b> \$\$\$			
Cs					<u>.</u>		a a church a		
	Cr	Zn	Sb	Br	Na	Hf	Ca	Sr	Ba

figure A3.5 : Diagramme de dispersions des éléments : (K, Fe, Sc, As, Cs, Co et Rb) vs. (Na, Ca, Cr, Zn, Br, Sr, Sb, Ba et Hf)

La		<b>A</b> ri 1			<b>é</b> .	<b>.</b>		·		
Ce		s. Anna s		<b>*</b>	<b>*</b>		*	<b>*</b> **	<b>***</b>	*
Nd		<b>)</b> <b>j</b>		jin .	<b>*</b>	<b>y</b>	<b></b>	*****		<b></b>
Sm	1	june a			۴.	<b>9</b>		<b>*</b> *		*
Eu		a Jane 1	: •		<b>é</b>	<b>*</b> **		<b>*</b>		
Tb		j.				<b>y</b> *	<b>*</b>	<b>*</b> ***		*
Yb		k.				<i>*</i>	<b>*</b>		<b>.</b>	
Lu		<b>k</b> .			<b>X</b>	ê	<i>e</i>			<b>*</b>
Ta		<b>j</b> .			<b>\$</b>	<u>i</u>	<b>*</b>	<b>*</b> **		
Th		<b>Å</b> .				<b>.</b>			<b>.</b>	<b>*</b>
		Cr	Zn	Sb	Br	Na	Hf	Са	Sr	Ва
	L		· · · · · · · ·	•••••	•••••	•••••	L	L	• • • • • • • • • • • • •	

figure A3.6 : Diagramme de dispersions des éléments : (terres rares, Ta et Th) vs. (Na, Ca, Cr, Zn, Br, Sr, Sb, Ba et Hf)

# ANNEXE 4.



figure A4.1 : Diagrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés aux PAAS et au La. Bassins versants enregistrant un enrichissement en terres rares lourdes.



figure A4.2 : Diagrammes de distribution des Terres Rares (TR) normalisés aux PAAS et au La. Bassins versants n'enregistrant pas un enrichissement en terres rares lourdes.

# ANNEXE 5.

# Suspended Sediment Transfer in Seine River Watershed, France : A Strategy Using Fingerprinting From Trace Elements.

# L. Tessier<sup>1</sup>, P. Bonté<sup>1</sup>

1Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, CNRS-CEA 12, Avenue de la Terrasse Campus du CNRS 91198 Gif-sur-Yvette cedex, France. laure.tessier@lsce.cnrs-gif.fr philippe.bonte@lsce.cnrs-gif.fr

# Abstract

À faire.

# 1. Introduction

In recent years there has been increasing recognition of the need to include sediment control strategies within basin management plans. Information on the source of the sediments transported by rivers is an important requirement for designing effective control strategies. Watershed approaches to surface water restoration and management have begun to receive a large amount of attention both from government agencies as well as citizens groups and non-profit institutions. As a consequence, a considerable number of research and grant programs concerning sediment control aspects have been created or re-tooled with watershed approaches in mind. Our approach is included in such a program (PIREN Seine) (Meybeck et al., 1998).

Chemical weathering of rocks is a major geological process which dominates the suspended sediment loads of most of the world's major rivers. On the other hand, many studies have shown that suspended sediment plays an important role in the transport of nutrients, heavy metals and other hydrophobic contaminants trough river systems (Russell *et al.*, 1998). For the majority of trace elements, > 90 % of the flux trough a river system occurs in association with suspended sediment (Meybeck et Helmer,

1989). The transfer, dispersal and fate of sediment-associated nutrients and contaminants in river system is, therefore, strongly controlled by the transport, deposition and remobilisation of suspended sediment, and thus by the sediment delivery or conveyance system. It results that, what is transported, both in terms of the particles themselves and in terms of the substances that may be sorbed to them, is related to both natural processes and human activities. Therefore, the chemical composition of suspended sediment may reveal the different origins of this material provided by the river's catchment area. Potential sources include materials eroded from soils, rocks and river banks; re-suspension of river bed sediment; sewage and industrial effluents; urban runoff; and atmospheric deposition; all or some of which may be combined in almost any proportion.

A number of traditional approaches to the evaluation of suspended sediment sources have been described. Most studies of this kind have used geochemical (Douglas et al., 1995; Grosbois et al., 2000; Picouet et al., 2002; Pirrie et al., 2002; Viers et al., 2000), physical (Benoit et Rozan, 1999; Duck *et al.*, 2001; Pepelnick *et al.*, 1997; Steegen *et al.*, 2000; Walling *et al.*, 2000), magnetic (Caitcheon, 1998; Robertson *et al.*, 2003; Yu et Oldfield, 1989) and mineralogical (Hillier, 2001; Sharma et Rajamani, 2000) properties, or some combinations of these properties (Loughran et Campbell, 1995; Pepelnick *et al.*, 1997). But, more recent studies have recognised the inability of single properties to evaluate the range of anthropic sources relatively to the natural ones. Therefore, as a range of sediment properties could better reflect different environmental controls, the use of multiparameter or composite fingerprints have been advocated (Collins et Walling, 2002; Peart et Walling, 1988; Russell *et al.*, 2001; Walling *et al.*, 1993).

The goal of this research applied on the Seine river basin was to determine the relevant scale at which chemical signatures can be discriminated. Within the scope of an extensive study to determine sediment sources (natural and anthropic), the purpose of this paper is to focus on the determination of the nature and landscape origin of suspended sediment in surface waters of the river Seine watershed, France. This work constitutes a necessary first step towards understanding the role of these materials in the transport of pollutants.

#### Annexe 5.

## 2. Materials and Methods

#### 2.1. Study area

The river Seine is one of the large river systems in western Europe, with a catchment surface area of 67500 km<sup>2</sup>, from the headwaters to the tidal limit at Poses, near Rouen. The river Seine watershed is one of the most contaminated system. Indeed, the Seine river basin, with the exception of mining and smelting activities, encompasses all the major sources of contamination normally associated with a modern industrialised society including : high population density, intensive agriculture, heavy industry (Horowitz et al., 1999). Parts of the watershed characterised by industrial or agricultural activities may contribute in varying degrees to the suspended load.

On the other hand, the geological structure of the Seine basin is very simple with more than 97 % of sedimentary rocks. The only crystalline rocks are located in the Morvan region in the headwaters of the Yonne river (figure 1). Basin relief is gentle; maximum elevation do not exceed 990 m (Horowitz et al., 1999). Such a small declivity is favourable to sedimentation processes and a longer residence time of suspended matters.

The climate of the Paris basin is temperate and oceanic, with mostly cool and rainy winters (mean temperature 5°C), and summers with average temperatures close to 20°C accompanied by storms. The average annual precipitation is 500-600 mm at Paris and increases up to 1200-1400 mm at the eastern and southern borders of the basin. The mean annual discharge and mean annual flood for the Seine river at Paris (1950-2002) are estimated to be 286 and 716 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, respectively. The lowest discharge occurs during the summer month from mid-June until the end of September. Low flow conditions are followed by a slight increase in discharge during the late fall from earlier October to December. The highest discharge occurs during winter and spring runoff from mid-December to the end of May.

During the periods 9 July to 8 September 2000 and 4 July to 31 August 2001, the Seine basin experienced severe flooding due to heavy rainfall over the whole catchment following periods of high antecedent precipitation (figure 2a). During July 2000, number of day with 1 mm of precipitation or more was particularly high : Châtillon-sur-Seine (20), Langres (19), Auxerre (17), Melun (17), Beauvais (15). July 6, 2001, Paris Montsouris gauging station recorded its highest precipitation

(104.2 mm) for the season since 1873. The timing and magnitude of flooding varied throughout the basin due to variations in the distribution of precipitation and the characteristics of individual drainage basins. The peak stage recorded (355 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) during August 2000 period was the third highest since 1950. In July 2001, a record instantaneous discharge, estimated at 524 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, was recorded for the Seine river at Paris. The mean monthly discharge for July and August for the period 1950-2001 was 144.7 and 114.4 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>, respectively. figure 2a presents Seine river discharge at Paris over the duration of our studied period (July 99 to October 2001).

#### 2.2. Sampling strategy

In order to take into account the different sediment sources and also to follow the evolution of the suspended sediment composition, both spatial and temporal dimensions have been investigated. The study was performed on the entire basin, from the tidal limit to the headwaters, and sampling was performed over a two year period beginning in 1999.

#### 2.2.1 Sampling stations

Spatial scale is an important parameter as the impact of land use on sediment delivery is scaledependent (Gellis et al., 2001; Walling, 1983). Then, the Seine basin exploration has been undertaken from downstream sections to upstream sections according to hierarchical spatial scales defined by Strahler order. Sampling sites (figure 3) were selected for characterising element patterns along the Seine river (11 sites), along the main tributaries: Yonne, Marne, Aube and Oise (6 sites), and also on smaller catchments: Loing, Essonne, Orge, Yerres, Grand Morin (12 sites). These 30 sites were chosen to point out spatial and temporal changes in multi-elemental signatures of the Seine river suspended sediment related to land use and geology.

## 2.2.2 Sampling period

As particles sources are predominantly active in flood situations (Meybeck... Udelhoven 97...), investigations of the suspended particle transport are mostly restricted to flood events. In contrast, the particulate transport rate of low flow situations is very small compared to the total annual load and seems negligible from this point of view. Nevertheless, low flow situations are important to the particulate transport, because of the high proportion of clay and silt fraction which enhance the

sorption of many contaminants (Udelhoven et al., 1997). From this point of view low flow situations must be considered in regard to the unique export of particulate bound contaminants from the catchment during a considerable period of time in the year. Then, in an effort to capture the different specific flow events, suspended sediment was collected approximately twice a month during the sampling period (July 1999 to October 2001), although flow conditions and associated operational problems and safety constraints meant that the coverage of the sampling sites was incomplete on some occasions. figure 2b presents the sampling frequency for each station.

#### 2.2.3 Sampling procedures

To ensure a continuous sampling, the suspended sediment was collected using sediment traps. Trap locations have been selected according to two criteria: a low velocity flow area to improve particles settling in traps, and the best lateral homogeneity in the river.

For large and deep streams (> 2 m depth), samplers were designed as followed. The traps were built with PVC cylinders (20 cm diameter) closed at the lower extremity by a PVC cap (figure 4a). Inside the trap, a honeycomb structure allows particles retention and prevents losses by resuspension. A small hole communicates with the lower part of the cylinder in order to flush out the upper water column of trap content during retrieval. The traps were suspended at about 70 cm below the surface, between a ballast and a float which is maintained at about 1 m off the river bank. The traps were also moored 2 to 3 meters away from unused wharves in order to ease the trap recovery process and avoid unrepresentative resuspension from banks. A recent study undertaken to test the application of environmental radioactive tracers for estimating sediment mass and residence time of suspended sediment validated this sampling technique (Bonté et al., 2000).

In small and shallow depth streams (maximum 50 cm depth), a box form of trap was used (figure 4b). Samplers were installed horizontally in the middle of the channel and directly fixed into the channel bed.

For intermediate conditions (50 cm < depth < 2 m), the sampler was simplify as a PVC bottle system (figure 4c). The traps were suspended to bridges or river banks and maintained in stream by a ballast.

Tested on the same sampling sites, the different sediment samplers have shown to be capable of collecting a time-integrated sample of suspended sediment with equivalent multi-elemental composition (figure 5).

## 2.3. Analytical methodology

In the laboratory, the trap contents were first sieved (200  $\mu$ m nylon mesh) to remove coarse debris, and the remaining suspended sediment was recovered by centrifugation, freeze-dried and homogenised. This technique allows us to obtain from each trap suspended sediment quantities of the order of 100-300 g dry weight. Note that the suspended sediment quantities collected in PVC bottle system are ten time lower.

For the present study, Neutron Activation Analysis (NAA) was used without any chemical treatment (Instrumental Neutron Activation Analysis or INAA), and with one single irradiation. Absence of chemical treatment avoid any pollution linked to sample manipulation. Dried sub-samples (40-70 mg) packed into tightly closed plastic bags were irradiated for 30 min in the experimental nuclear reactor ORPHEE (*Commissariat à l'Energie Atomique, Saclay, France*), at a neutron flux of 2.3\*10<sup>13</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> or for 6 min in the second experimental nuclear reactor OSIRIS at Saclay using neutron flux of 0.9\*10<sup>14</sup> n.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>. One irradiation usually includes 18 samples and 2 standards : SL1 (lake sediment, International Atomic Energy Agency) and SGR1 (river sediment, United States geological Survey).

Four succession measurement of gamma activities where done for each sample. A first counting period is done about 2-3 days after the end of the irradiation, to determine K and W. A second counting period follows about 2-5 days after the end of the first counting cycle and involves the determination of Na, As, Br, Sb, Au, La, Sm and U. A third counting cycle is done about 2-8 days after the end of the second one, to determine Ca, Ba, Nd and Lu. Finally, a forth cycle is added 2-3 weeks thereafter. The last measurement involves the determination of Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Sr, Zr, Ag, Cs, Ce, Eu, Tb, Yb, Hf, Ta, Hg and Th. A 100 cm<sup>3</sup> coaxial ultrapure germanium crystal coupled to

a 8000 pulse height analyser was used for gamma spectrometry. Up to 30 elements including trace, minor and major elements can be measured following this procedure.

### 2.4. Statistical analysis methods

In a first step, to characterise the natural signature of suspended sediment, we focused our attention on the behaviour of lithophilic elements (Sc, Co, Rb, Fe, Cs, Th, Ta, and REE). The elemental concentrations were further investigated using a Principal Components Analysis (PCA). PCA is a well known statistical technique that summarises the information contained in a matrix of data with n number of variables and n' observations. Therefore a reduced number of f factor is identified in such a way that f is smaller than n. This reduced number of factors represents the original variables with a minimal loss of information (Grande et al., 1999). In our study, PCA has been applied to a matrix of 15 variables (lithophilic elements) and up to 330 observations (suspended sediment samples).

## 3. Results and Discussion

#### **3.1.** Element classification from PCA

Three factors have been extracted from the PCA. They account respectively for 51%, 33% and 7% of the total variance *i.e.* 91% in total. These three factors are thus highly significant and carry most information of the original data set. In order to obtain a clear pattern of loadings, the PCA was performed on a matrix of type correlation (sums of squares and cross products from standardised data). Moreover, a weighting factor characterising the reliability of measurement was also assigned to each variable. Results are plotted on the figure 6. The variables are distributed according to the following three groups:

*Group 1:* This group is well defined in the sector on the right side of the graph that contains REE, Ta and Th, all of which have high positive values with respect to the factor 1, low positive values for factor 2 and negligible value for factor 3.

*Group 2:* The Sc, Rb, Fe and Co variables form a group in the upper part of the graph and thus obtain high positive values with respect to the factor 2 and low positive values for factor 1 and 3.

*Group 3:* Made up exclusively of the Cs variable, this single element is characterised by high values for factor 3, it occupies the sector opposite of the previous ones, taking negative values for factor 1 and low values for factor 2.

In the following, we focus on the last two groups identified. First, we will explore the relation between the elements included in the group 2. Second, in an attempt to understand the presence of the single element: the cesium, the relationship between the group 2 and group 3 will be examined. The information provided by the group 1, will be investigated in a future paper.

#### 3.2. Sc, Fe, Rb and Co as indicators of clay fraction

The correlation matrix (figure 7) shows high levels of positive correlation among the different elements: Sc, Fe, Rb and Co. With the exception of the Co-Rb pair, which displays a correlation coefficient (r) of 0.87, correlation coefficients are always higher than 0.9. Similar relationships have been established in other main French rivers (Loire (Négrel et Grosbois, 1999), Rhin, (Idlafkih, 1998), Garonne (Grousset et al., 1999), Meurthe (Albarède et Semhi, 1995)). The existence of high Pearson's r values in pair of variables suggests a similar behaviour of these elements. Sc, Fe, Rb and Co concentrations in suspended sediment are well known to be mainly controlled by the fine fraction. These element are frequently associated with silicate and oxi-hydroxide compounds which are particularly abundant in the fine fraction of the suspended sediment (ref). Naturally, aluminium is most commonly used to characterise the fine fraction as Al is a conservative major element, that is not affected significantly by, for instance, early diagenetic processes and strong redox effect observed in sediments. Then, in order to check the behaviour similarities between Al and the group composed by Sc, Fe, Co and Rb, Al and Fe variables have been plotted. Al and Fe data have been extracted from a previous study carried out on similar media (suspended sediment trapped) on the Seine basin (Idlafkih, 1998). The graph of plotted values (figure 8) shows a clear correlation between Al and Fe. The correlation coefficient is about 0.9. This result suggests that Sc, Fe, Co and Rb could be taken instead of Al to represent the variation in abundance of fine fraction in suspended sediment.

#### **3.3.** Cs enrichment characterised the Yonne basin

An important chemical contrast is observed between samples from the Yonne river and the others. In the Yonne river, Cs concentrations range from 20 to 26 ppm and are relatively stable. On the opposite, the others rivers exhibit large concentration variations. Cs concentrations range from 1 to 16 ppm, generally decreasing downstream.

The level of discrimination afforded by the monitoring of absolute Cs concentrations is not sufficient to obtained reliable information on sediment sources. Most of the Cs in the crust is contained in the mica and K-feldspars whereas quartz and calcite do not contain significant quantities of Cs (Wedepohl, 1978). Thus, Cs variations may be ascribed to a dilution effect by calcite and quartz. Indeed, it is well known that Seine sediments have relatively high concentrations of inorganic carbon and Ca (both associated with calcite). This causes a dilution of elements not associated with calcite and explains why most elemental abundances are lower than those generally accepted for river particulates (Albarède et Semhi, 1995; Martin et Meybeck, 1979; Roy *et al.*, 1999). Therefore it is necessary to take into account this dilution effect when comparing sediment fingerprints and source materials. Thus, in an attempt to overcome the problems of dilution effect and according to Cs distribution onto the different component of particles, we decided to normalised Cs concentration to the fine fraction.

Among the group 1 Sc appears to be the most adapted. Indeed, Fe and Co hydroxides are both insoluble in oxic conditions but soluble in anoxic media (Viollier et al., 1997). Moreover, the solubility of Co(II) and Fe(II) hydroxides are relatively high (log  $K_{s10} = -15.6$  and -14.8, respectively) when compared to that of Sc hydroxides (log  $K_{s10} = -30$ ). Nevertheless, this transfer from the solid fraction to the dissolved one should not provide a significant loss of Fe and Co as hydroxides compounds may represent small quantities when compared to clay mineral abundance. The lack of important variations of Fe/Sc and Co/Sc ratios within the Seine basin is consistent with the conservative behaviour of these two elements. Concerning Rb variations, it could be notice that a small deviation occurs at lower concentrations. This suggest that Rb is a less pertinent indicator of the

fine fraction. On the other hand, Sc, which is well measured by INAA and frequently used for that purposed (Thomas), will be used in the sequel to normalised grain size effect.

Note that, tThe Yonne river basin which displays high concentrations in Sc, Fe Rb and Co (grey circles in figure 7) records similar correlation as the others parts of the basin.

### 3.4. Spatial evolution of Cs/Sc ratio

#### 3.4.1 Identification of catchment signatures

Cs and Sc concentrations are plotted in figure 9. Linear regressions are calculated for each basin or sub-basin and Cs/Sc ratios are estimated by slope values (*R* in table 2). In order to better capture the spatial variability of Cs/Sc ratio, extremes values corresponding to high water discharge periods have been excluded from calculation.

It can be seen that Cs/Sc ratio varies widely between the different rivers. Two principal groups are identified. The first one has a Cs/Sc ratio about 0.59 whereas the second group displays a Cs/Sc ratio fluctuating from 0.95 to 1.95. The river basins or river sections, which correspond to the first group do not collect any Yonne river particles. On the other hand, in the second group (Loing and Essonne basins excepted), more the Cs/Sc ratio is strong, more the contribution of Yonne particulate discharge is important. As expected, the highest ratio is recorded in the Yonne river. The decrease of the Cs/Sc ratio down the Seine mainstream correlates with contributions from the different tributaries.

Further evidences of the specificity of the Yonne basin are afforded by analysis on other types of samples : soil and sediment cores, flood deposits and bed sediments. Theses samples are issued from different sampling campaigns undertaken by several working groups within the PIREN-Seine program (Bernollin, 2002; Bonté *et al.*, 2000; Estèbe *et al.*, 1998; Fustec *et al.*, 1999; Horowitz *et al.*, 1999; Khebibeche, 1997; Martin et Sogon, 2000; Meybeck, 1998; Sogon *et al.*, 1999). Data on granitic rocks from the Morvan region were also taken from the literature (Ménager, 1983). The fingerprint recorded in samples from small monolithogenous catchments receives a particular attention. Indeed, by virtue of their small size, relative homogeneity and low level of land-use, it proved possible to focus on

detailed source ascription. All these different data are presented in the table 1. The results show that, whatever the sample media analysed, higher Cs/Sc are always recorded in the upper Yonne basin whereas lower Cs/Sc ratio are recorded in the others part of the Seine basin. Note that, in these regions, the Cs/Sc ratio is very stable. It account for 0.59. In contrast, in the upper Yonne basin the Cs/Sc ratio fluctuates from 2.9 to 12 which is more than 5 to 20 times higher than the average Cs/Sc ratio of 0.59 recorded in others parts of the Seine basin. Highest Cs/Sc ratios are recorded in granitic rocks of Morvan region. This last result corroborates with observations reported by Ménager (1983) who indicate a preferential location of Cs and Sc in biotite mineral (mineral abundant in granitic rocks from the Morvan region).

#### Yonne basin

The results on Cs/Sc ratio presented above show that suspended sediment from the Yonne basin is characterised by an enrichment of Cs, most probably reflecting the influence of the local lithology, since the anthropic activities are less important in this region. As mentioned before (figure 1), rivers of the upper Yonne basin are draining a delineate area (2000 km<sup>2</sup>) mainly composed by Hercynian gneissic, granitic and rhyolitic rocks. Comparison of the fingerprint of the Yonne suspended sediment with those of its upper catchment provide a basis for determining the contribution of one of the major sources of the sediment eroded from the basin. This comparison supported that Cs/Sc ratio constitutes a natural signature related to spatial lithological variability. High Cs/Sc ratio recorded in the Yonne river is related to the weathering of crystalline rocks of the Morvan region while low Cs/Sc ratio (estimated at 0.59) characterises suspended sediment derived from rivers draining exclusively sedimentary rocks.

Results obtained for the Loing, the Essonne and the upstream Seine basins are not consistent with the signature describe above as these basins display high Cs/Sc ratios (> 0.59) and do not collected any Yonne river particles. This suggest the existence of another source of fine particles with high Cs concentrations.

#### Loing and Essonne basins

On the basis of observations obtained from the Yonne basin, we suspect that high Cs/Sc ratio occurrence in the Loing and Essonne suspended sediment rather reflects geological control than anthropogenic influence. Moreover, we suspect that the enrichment in Cs in suspended sediment may be evidence of the weathering of materials having a crystalline origin. Many studies (ref) indicate that such a material (well marked by the presence of augite mineral) is effectively present on the Loing and Essonne basins and derived from two principal sources :

- alluvium brought by a paleo-Loire-et-Seine originating from the volcanic Massif Central (ref larue CRAS 323)
- aeolian deposits issued from the Massif du Sancy (ref)

Note that, these sources quite differ from that of Yonne basin as augite mineral has a volcanic origin whereas biotite has a plutonic one. Nevertheless, biotite and Augite are both ferromagnesian mineral and may have therefore similar chemical composition.

#### The upper part of the Seine basin

Source ascription for the upstream Seine basin is less evident. Contribution from crystalline rocks can't be advocated because this basin is draining exclusively sedimentary rocks. However, Cs/Sc ratio recorded in the upstream Seine basin is significantly higher when compared to the other sedimentary basins as it reaches 0.71. Part of the discrepancy between results from different sedimentary basins (Loing and Essonne basins exclude) may relate to presence in sedimentary rocks of fine detrital fractions having different Cs concentrations from a basin to another. This is supported by the difference of lithologies observed among sedimentary basins. Indeed, the upper part of the Seine basin is mainly composed of upper Cretaceous chalk whereas the other sedimentary basins are mainly composed by Tertiary limestones, marls and clays.

Taken into account these lithological signatures, some evidences of the mixing of particles derived from the weathering of the two main lithologies within the Seine basin, can be revealed by the course of the downstream evolution of the Cs/Sc signature.

#### Annexe 5.

#### **3.5.** Temporal evolution of Cs/Sc ratio

In order to evaluate the extent of the weathering of the crystalline rocks, the seasonal fluctuations of the Cs/Sc ratio of the suspended sediments compared with those of water discharge are illustrated in figure 10 and figure 11. In basins without Yonne particulate inputs (figure 10), the Cs/Sc ratio remains low whatever the hydrological conditions. In these rivers draining exclusively sedimentary rocks, both low level and low variability of the Cs/Sc are consistent with the lack of crystalline rocks in this part of the watershed. Moreover, in these conditions, the conservative behaviour of these two elements is underlined. In contrast, in basins under the Yonne river influence (figure 11), the fluctuations of the Cs/Sc ratio are linked to those of water discharge. The ratio is generally lowest at low flow and increases with increasing discharge. When the discharge decreases, the Cs/Sc ratio also decreases again. The behaviour of Cs/Sc ratio vs. water discharge, in rivers under Yonne river influence, exhibits a mixing model with two signatures. The first, rather present during high flow agreed with the geochemical signature of the weathered crystalline rocks of the Morvan region. The second, rather present during the low flow agreed with the geochemical signature of weathered sedimentary rocks. It could be notice that the significance of the relationship between Cs/Sc ratio and water discharge decrease when the distance from the major point source increase.

Nevertheless, it is noticeable that part of suspended sediments transported by rivers represent the residual phases of the weathering of crystalline rocks. Cs/Sc ratio provide a valuable fingerprint from these residual phases and therefore, allows us a tracing of particles weathered from the Yonne basin. Removed from soils by active physical processes, particularly during periods of high flow, Yonne particles are traceable from headwaters (Cs/Sc > 2) to the non tidal limit of the Seine basin, since the Cs/Sc ratio is significantly higher than the background level of 0.59 recorded for sedimentary rocks. The purpose of the following discussion is to use Cs/Sc ratio records to estimate the relative contributions of the main tributaries and deducting the proportion of Yonne particulates transported to the estuary.

#### Annexe 5.

#### **3.6.** Mixing equation (spatial variation)

If it is assumed that Cs/Sc ratio of suspended sediments in the different rivers studied is mainly controlled by two sources a simple mixing model can be defined. This mixing model is constrained by several conditions enumerated below. First, we assumed that, in the fine fraction of suspended sediments, Sc concentrations are equivalent from one river to another. Then, Sc measures the fine fraction and Cs/Sc ratio measures Cs concentration in the fine fraction. Second, the mass-balance equation applied to the fine particle proportion (Q) delivered by each river (A and B) to the downstream mixing zone (C) is formulated as follow:

$$Q_A + Q_B = Q_C \tag{1}$$

As Cs/Sc ratio recorded at downstream station (*C*) is controlled by the relative inputs of suspended sediments from upstream stations (*A* and *B*), the fine particle proportion (*Q*) derived from each upstream stations (*A* and *B*) can be estimated in the mixing zone (*C*) by integrating average Cs/Sc ratios (*R*) in the mass balance equation (1) :

$$Q_A R_A + Q_B R_B = Q_C R_C$$

$$Q_A R_A + (1 - Q_A) R_B = Q_C R_C$$

$$\frac{Q_A}{Q_C} = \frac{R_C - R_B}{R_A - R_B}$$

$$\frac{Q_A}{Q_A + Q_B} = \frac{R_C - R_B}{R_A - R_B} \qquad and \qquad Q_B = 1 - Q_A$$

The mixing zone (C) is defined by a delineate area (reduced to one or two sampling stations) where Cs/Sc ratio values are relatively homogeneous.

Same computation can be made in several stations along the Seine river, whenever the contribution of fine particulates from the Yonne river is significantly different between both tributaries. This may

provide information not only concerning the Yonne river itself but also all downstream tributaries to the Seine river.

The results of applying this simplified mixing model are illustrated in table 2. For basin under Yonne influence, data corresponding to high flow events are excluded from calculations. On the other hand, for basin without Yonne influence, as Cs/Sc ratio is independent from water discharge, all data are included. Then, linear regression for each basin or sub-basin are calculated and average Cs/Sc ratios (R in table 2) are estimated from slope values.

The calculations outline the low contributions of the following tributaries to the Seine river: Essonne (10.7 %) at Draveil, and Yerres (17.7 %) and Orge (17.7 %) at Vitry, whereas contributions are noticeably higher for the Seine (56.8 %) and the Marne (43.2 %) at Chatou. These results underline a similarity of the contributions among small tributaries (Yerres, Orge and Essonne rivers exhibit similar contributions) and also in larger rivers (the contribution of the Seine is equivalent to the Marne's one). More surprising is the difference between fine particulate discharge rates estimated for the Yonne and the upstream Seine at Bois-le-Roi. The calculations show that, in the mixing zone of Seine and Yonne rivers (at Bois-le-Roi station), 69.8 % of particles comes from the Yonne whereas 30.2 % comes from the upstream Seine.

A slight overestimation of the Yonne particulate discharge rate is possible due to the influence of the Loing river, which displays a Cs/Sc ratio of 1.20. The confluence of the Loing river with the Seine occurs between Montereau and the downstream station : "Bois-le-Roi". Thus, the Loing river may contribute to raise up the Cs/Sc ratio of suspended sediments collected in Bois-le-Roi, since it constitutes a significant lateral input of suspended sediments having a slight Cs enrichment. In the same way, the Essonne river may contribute to raise up the Cs/Sc ratio of the Cs/Sc ratio recorded at Corbeil, as Cs/Sc ratio of the Essonne river reaches 1.01.

Corrected from a Loing contribution of 10 % (estimated from water discharge proportion), Cs/Sc ratio at Bois-le-Roi account for 1.47. Computing these new values, 62 % of particles comes from the Yonne whereas 38 % comes from the upstream Seine. Consequently, with or without correction, the Yonne river constitutes the major source of fine particles.

Finally, the proportion of fine particles derived from the Yonne basin at the downstream section of the Seine basin 300 km after, at Poses ( $Q_f$ ) can be estimated by using the equation (2), which combine the results obtained previously.

$$Q_f = \frac{Q_{A1} * Q_{A2} * Q_{A3} * Q_{A4} * Q_{A5}}{100^4}$$
(2)

The proportion calculated by this way account for 16%.

As we found a good correlation between upstream water discharge ratio and Cs/Sc ratio recorded at Bois-le-Roi (figure 10), we nevertheless feel that the influence of the Loing river is negligible.

## 4. Conclusion

At present time, there is a need to determined sediment sources. For this study three approaches have been combined: (i) sampling at basin scale, (ii) multi-elemental analysis, and (iii) PCA. This tridimentional approach proved to be able to determined sediment fingerprints such as the Cs/Sc ratio. Our results demonstrate that Cs/Sc ratio provide a valuable fingerprint for identifying suspended sediment derived from crystalline rocks weathering. This ratio can be used to control the evolution of particulate discharge of the Yonne river and mixing equations can be inferred by the Cs/Sc ratio. Finally, the study showed that the Cs/Sc ratio seems to be an appropriate tool to determine sediment contributions and to improve the interpretation of sediment contribution data in relation to anthropic pressure.

## 5. References

- Albarède, F. et Semhi, K., 1995. Patterns of elemental transport in the bedload of the Meurthe river (NE France). *Chemical Geology*, **122**: 129-145.
- Benoit, G. et Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 113-127.

- Bernollin, 2002. Evolution de la teneur en plomb et autres contaminants metalliques dans les sédiments de la Seine au cours des dernières décennies. Rapport de stage de DEA Chimie Radioactivité Radiochimie, Université Paris Sud Paris XI, Paris, 43 p.
- Bonté, P., Mouchel, J.M., Thomas, A.J., Le Cloarec, M.F., Dumoulin, J.P., Sogon, S. et Tessier, L., 2000. Buffering of suspended sediment transport in lowland river during low water stages : quantification in river Seine using environmental radionuclides. *Acta Geologica Hispanica*, 35(3-4): 339-355.
- Caitcheon, G.G., 1998. The significance of various sediment magnetic mineral fractions for tracing sediment sources in Killimicat Creek. *Catena*, **32**: 131-142.
- Collins, A.L. et Walling, D.E., 2002. Selecting fingerprinting properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins. *Journal of Hydrology*, **261**: 218-244.
- Douglas, G.D., Gray, C.M., Hart, B.T. et Beckett, R., 1995. A strontium isotopic investigation of the origin of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-Darling River system, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(18): 3799-3815.
- Duck, R.W., Rowan, J.S., Jenkins, P.A. et Youngs, I., 2001. A Multi-Method Study of Bedload Provenance and Transport Pathways in an Estuarine Channel. *Physical Chemistry and Earth*, 26(9): 747-752.
- Estèbe, A., Mouchel, J.M. et Thévenot, D., 1998. Urban pollution impacts on particulate metal concentrations in river Seine. *Water, Air an Soil Pollution*, 108: 83-105.
- Fustec, E., Boët, P., Amezal, A. et Fauchon, N., 1999. Methodology for multifunctional assessment of riverine wetlands in the Seine River basin. *Hydrobiologia*, 410: 213-221.
- Gellis, A.C., Pavich, M.J., Bierman, P., Ellwein, A., Aby, S. et Clapp, E., 2001. Modern sediment yield compared to geologic rates of sediment generation in a semi-arid basin, New Mexico Quantifying the human impact.

http://geology.uvm.edu/morphwww/classes/critwrite/2002/UVM\_Gellis.pdf.

- Grande, J.A., Borrego, J. et Morales, J.A., 1999. A study of heavy metal pollution in the Tinto-Odiel estuary in southwestern Spain using factor analysis. *Environmental Geology*, **39**(10): 1095-1101.
- Grosbois, C., Négrel, P., Fouillac, C. et Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River : chemical and isotopic characterization. *Chemical Geology*, **170**: 179-201.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G. et Latouche, C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial Activity Along the Garonne river and its tributaries (SW France). *Estuarine, Costal and Shelf Science*, 48: 401-414.
- Hillier, S., 2001. Particulate composition and origin of suspended sediment in the R. Don, Aberdeenshire, UK. *The Science of the Total Environment*, **265**: 281-293.
- Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z. et Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine river basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrological processes*, 13(9): 1329-1340.
- Idlafkih, Z., 1998. Transport des ions majeurs, éléments nutritifs, carbone organique et des métaux en traces particulaires 'Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans un fleuve anthropisé : la Seine. Importance des crues. Comparaison avec le Rhin moyen. Thèse, Université Pierre et Marie Curie VI, Paris, 302 p.
- Khebibeche, 1997. Sédimentation et rétention des micropolluants métalliques en zones inondables.
  Rapport de stage de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris Val de Marne - Paris XII, Paris, 43 p.
- Loughran, R.J. et Campbell, B.L., 1995. The identification of catchment sediment sources. In: I.D.L. Foster, A.M. Gurnell and B.W. Webb (Editors), Sediment and Water Quality in River Catchment. Wiley, Chichester, 189-205.
- Martin, J.M. et Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world river. *Marine Chemistry*, 7: 173-206.
- Martin, L. et Sogon, S., 2000. Une application du modèle SUBIEF 2D aux hauteurs de dépôt testée par les mesures d'isotopes radioactifs in situ. Rapport d'activité, PIREN-Seine, Paris, 29-36 p.
- Ménager, M.T., 1983. Expressions plutoniques et volcaniques du magmatisme acide du Bazois (ouest Morvan) : Pétrographie, Géochimie, Etude des altérations et des fluides Comparaison entre

les formations à l'affleurement et sous couverture. Thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, Paris, 262 p.

- Meybeck, M., 1998. Man and river interface : multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin. *Hydrobiologia*, **373-374**: 1-20.
- Meybeck, M., De Marsily, G. et Fustec, E., 1998. La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Paris, Amsterdam, New York, Oxford, Shannon, Tokyo, 749 p.
- Meybeck, M. et Helmer, R., 1989. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, **75**: 283-309.
- Négrel, P. et Grosbois, C., 1999. Changes in chemical and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology*, **156**: 231-249.
- Peart, M.R. et Walling, D.E., 1988. Techniques for establishing suspended sediment sources in two drainage basins in Devon, UK : a comparative assessment. In: M.P. Bordas and D.E. Walling (Editors), Sediment budgets. IAHS Publication, Porto Alegre, pp. 269-279.
- Pepelnick, R., Prange, A., Jantzen, E., Krause, P. et Tümpling, W.V., 1997. Development and application of ICP-MS in Elbe river research. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359: 346-351.
- Picouet, C., Dupré, B., Orange, D. et Valladon, M., 2002. Major and trace element geochemistry in the upper Niger river (Mali): physical and chemical weathering rates and CO2 consumption. *Chemical Geology*, 185: 93-124.
- Pirrie, D., Power, M.R., Wheeler, P.D., Cundy, A., Bridges, C. et Davey, G., 2002. Geochemical signature of historical mining: Fowey Estuary, Cornwall, UK. *Journal of Geochemical Exploration*, 3956: in press.
- Robertson, D.J., Taylor, K.G. et Hoon, S.R., 2003. Geochemical and mineral magnetic charcterisation of urban sediment particulates, Manchester, UK. *Applied Geochemistry*, **18**: 269-282.
- Roy, S., Gaillardet, J. et Allègre, C.J., 1999. Geochemistry of dissolved and suspended load of the Seine river, France : Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9): 1277-1292.
- Russell, M.A., Walling, D.E. et Hodgkinson, R.A., 2001. Suspended sediment sources in two small lowland agricultural catchment in the UK. *Journal of hydrology*, **252**: 1-24.
- Russell, M.A., Walling, D.E. et Webb, B.W., 1998. The composition of nutrient fluxes from contrasting UK river basins. *Hydrological Processes*, 12(9): 1461-1482.
- Sharma, A. et Rajamani, V., 2000. Weathering of gneissic rocks in the upper reaches of Cauvery river, south India: implications to neotectonics of the region. *Chemical Geology*, 166: 203-223.
- Sogon, S., Penven, M.J., Bonté, P. et Muxart, T., 1999. Estimation of sediment yield and soil loss using suspended sediment load and 137Cs measurements on agricultural land, Brie Plateau, France. *Hydrobiologia*, 410: 251-261.
- Steegen, A., Govers, G., Nachtergaele, J., Takken, I., Beuselinck, L. et Poesen, J., 2000. Sediment export by water from an agricultural catchment in the Loam Belt of central Belgium. *Geomorphology*, 33: 25-36.
- Udelhoven, T., Nagel, A. et Gasparini, F., 1997. Sediment and suspended particle interactions during low water flow in a small heterogeneous catchment. *Catena*, **30**(2-3): 135-147.
- Viers, J., Dupré, B., Braun, J.J., Deberdt, S., Angeletti, B., Ndam Ngoupayou, J. et Michard, A., 2000. Major and trace element abundances, and strontium isotopes in the Nyong basin rivers Cameroon : constraints on chemical weathering processes and elements transport mechanisms in humid tropical environments. *Chemical Geology*, 169: 211-241.
- Viollier, E., Michard, G., Jézéquel, D., Pèpe, M. et Sarazin, G., 1997. Geochemical study of a crater lake: Lake Pavin, Puy de Dôme, France. Constraints afforded by the particulate matter distribution in the element cycling within the lake. *Chemical Geology*, 142: 225-241.
- Walling, D.E., 1983. The sediment delivery problem. Journal of Hydrology, 65: 209-237.
- Walling, D.E., Owens, P.N., Waterfall, B.D., Leeks, G.J.L. et Wass, P.D., 2000. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchment, UK. *The Science of the Total Environment*, 251: 205-222.

- Walling, D.E., Woodward, J.C. et Nicholas, A.P., 1993. A multi-parameter approach to fingerprinting suspended sediment sources. In: N.E. Peters, E. Hoehn, C. Leibungut, N. Tase and D.E. Walling (Editors), Tracers in Hydrology. IAHS Publication, Yokohama, pp. 329-338.
- Wedepohl, K.H., 1978. Handbook of geochemistry, II/4. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York.
- Yu, L. et Oldfield, F., 1989. A multivariate mixing model for identifying sediment source from magnetic measurements. *Quaternary Research*, 32: 168-181.

# 6. Figure and table list



figure 1 : Geological map of the Seine drainage basin after Roy et al. (1999).



figure 2 : (a) Seine Water discharge at Paris and (b) sampling frequency for each station.



figure 3: Sampling stations location.



figure 4 : Suspended matter samplers.



figure 5 : Comparison of methods for sampling suspended sediments in Seine basin rivers.

Diagram shows the composition of the suspended sediment at Vitry, Chatou (Seine) and St-Maurice (Marne) normalised to that of the world average composition of suspended matter (Martin et Meybeck, 1979).



figure 6 : Plot of correlation between factor 1, 2 and 3.



figure 7 : Relationship between Sc, Fe, Rb and Co in suspended sediments of the Seine basin.



figure 8 : Relationship between Al and Fe in suspended sediments of the Seine basin after Idlafkhi (1998).



figure 9 : Relationship between Cs and Sc in suspended sediments of the Seine basin



figure 10 : Fluctuations of the Cs/Sc ratio and water discharge in basins without Yonne influence (Orge, Marne and Grand Morin)



figure 11 : Fluctuations of the Cs/Sc ratio and water discharge in basins under Yonne influence (Seine at Vitry, Chatou and Andrésy)

Sample Name	Sample type	Cs/Sc	Sample Name	Sample type	Cs/S
Basin without Yonr	ne influence		Basin under Yonne i	influence	
Upstream Seine			Yonne Basin		
EB08 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0.5	Morvan a <sup>(1)</sup>	Rock (granit)	3.9
Orient	Sediment core	0.9	Morvan b <sup>(1)</sup>	Rock (granit)	2.0
Troves <sup>(7)</sup>	Sediment core	0.7	Morvan c <sup>(1)</sup>	Rock (granit)	12
Nogent <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0.7	FB12 <sup>(2)</sup>	Red sediment	3 (
litogent	1 loou deposit	0,7	EB12 EB13 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	8 (
Grand Morin			Cure (fine fraction < 2	200um Bed sediment	4.3
EB03 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0.5	Cure (total)	Bed sediment	4.4
V1 <sup>(6)</sup>	Soil core	0.6	e e (te)		.,
V2 <sup>(6)</sup>	Soil core	0.5	Mixing zone (unstre	am to downstream)	
V3 <sup>(6)</sup>	Soil core	0,5	Corbeil <sup>(2)</sup>	Flood deposit	1 3
V4 <sup>(6)</sup>	Soil core	0,5	Sureenes	Suspended matter	1,0
Coulommier	Suspended matter	0,5	Chatou	Suspended matter	1,2
St-Germain	Suspended matter	0.7	Chatou <sup>(4)</sup>	Sediment core	0.9
St-Germain	Bed sediment	0,6	Achère a <sup>(8)</sup>	Sediment core	0,
St German	Dea seament	0,0	Achère d <sup>(8)</sup>	Sediment core	0,0
Marma			A abàra f <sup>(8)</sup>	Sediment core	1 1
Blaise	Bed sediment	0.6	Andrésy	Suspended matter	1,1
Marne	Bed sediment	0,5	Andrésy	Bed sediment	1,1
EB21 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,8	Andrésy	Flood deposit	1,0
EB25 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0.5	Mantes <sup>(2)</sup>	Flood deposit	1.0
EB42 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0.6	Méricourt <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0.8
Trilport	Elood deposit	0.6	Poses a <sup>(2)</sup>	Flood deposit	1
Trilbardou	Flood deposit	0,5	Poses b	Flood deposit	0,9
	•		Poses c <sup>(3)</sup>	Flood deposit	0.9
Oise			Poses	Bed sediment	0,9
Auvers/Oise	Suspended matter	0,6	Oissel	Sediment core	0,9
Conflans	Suspended matter	0,6			
Orge					
EB01 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,7			
EB02 <sup>(2)</sup>	Bed sediment	0,7			
Orge <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0,6			
Yerres					
Yerres <sup>(2)</sup>	Flood deposit	0,6			
Dislos	-				
Risles <sup>(5)</sup>	Sediment core	0.5			
IXISICS	Seament core	0,5			

table 1 : Cs/Sc ratio recorded in others type of samples

values taken from the litterature : (1) (Ménager, 1983) Sampling carried out by : (2) (Meybeck, 1998), (3) Boust (ref a trouver), (4) (Estèbe et al., 1998), (5) (Fustec et al., 1999; Khebibeche, 1997), (6) (Sogon et al., 1999), (7) (Bernollin, 2002; Bonté et al., 2000), (8) (Martin et Sogon, 2000),


table 2 : Sediment contribution from the different tributaries to the mainstream Seine river

## ANNEXE 6.

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na	K	Fe	Ca	Cr	Sc	Co
			uebut		uc jour	u cenantinon	u in radiation	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm
Saron03	Aube	Saron	05/07/01	10/07/01	6	Trappe	19	0,09	0,8	1,9	17,0	53	6,4	7,6
Saron04	Aube	Saron	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	18	0,11	0,8	1,6	22,0	41	5,5	6,2
Saron06	Aube	Saron	17/07/01	31/07/01	15	Trappe	21	0,09	0,8	1,9	22,2	44	6,4	7,4
Saron08	Aube	Saron	31/07/01	16/08/01	17	Trappe	21	0,11	0,7	1,7	23,2	41	5,6	6,4
Saron12	Aube	Saron	16/08/01	02/10/01	47	Trappe	24	0,09	0,8	1,8	23,4	43	5,9	7,2
Marnay01	Seine	Marnay	23/11/00	27/11/00	5	Trappe	10	0,10	0,8	1,7	20,1	49	5,7	6,5
Marnay04	Seine	Marnay	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	18	0,10	0,9	2,0	20,7	58	6,5	7,2
Jaulnes01	Seine	Jaulnes	23/11/00	27/11/00	5	Trappe	10	0,11	0,8	1,7	18,8	52	5,5	6,4
Jaulnes04	Seine	Jaulnes	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	19	0,11	0,9	2,0	17,6	56	6,5	7,2
Jaulnes06	Seine	Jaulnes	17/07/01	31/07/01	15	Trappe	21	0,09	0,8	1,8	21,2	49	5,9	6,7
Jaulnes08	Seine	Jaulnes	31/07/01	16/08/01	17	Trappe	21	0,11	0,8	1,8	23,4	47	5,9	6,5
Jaulnes12	Seine	Jaulnes	16/08/01	02/10/01	47	Trappe	24	0,09	1,0	2,3	21,0	60	7,4	8,4
BoisleRoi01	Seine	Bois-le-Roi	22/11/00	27/11/00	6	Trappe	10	0,17	1,3	2,5	12,7	67	8,5	10,1
BoisLeRoi03	Seine	Bois-le-Roi	05/07/01	10/07/01	6	Trappe	18	0,12	1,1	2,6	14,1	68	8,4	11,1
BoisLeRoi04	Seine	Bois-le-Roi	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	18	0,13	1,1	3,0	15,4	75	9,5	13,2
BoisleRoi05	Seine	Bois-le-Roi	17/07/01	25/07/01	9	Trappe	20	0,14	1,1	2,5	16,7	62	8,2	10,3
Boisleroi06	Seine	Bois-le-Roi	25/07/01	31/07/01	7	Trappe	20	0,13	1,2	2,8	15,0	70	9,2	11,6
Boisleroi09	Seine	Bois-le-Roi	31/07/01	21/08/01	22	Trappe	20	0,14	1,0	2,5	15,7	64	7,9	10,3
Morsang01	Seine	Coudray	22/11/00	28/11/00	7	Trappe	10	0,15	1,3	2,5	11,0	64	8,5	10,3
Coudray04	Seine	Coudray	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	19	0,14	1,2	2,8	12,4	75	9,0	12,0
Coudray05	Seine	Coudray	17/07/01	25/07/01	9	Trappe	20	0,14	1,1	2,6	14,5	67	8,5	10,8
Coudray07	Seine	Coudray	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	20	0,15	1,1	2,7	14,7	70	8,8	11,5
Coudray09	Seine	Coudray	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	20	0,15	1,1	2,5	14,6	66	8,3	10,8
Coudray12	Seine	Coudray	21/08/01	05/10/01	45	Trappe	24	0,13	1,2	2,8	14,6	77	9,1	11,6
Draveil0	Seine	Draveil	02/11/00	09/11/00	8	Trappe	16	0,16	1,1	2,4	16,0	70	7,7	9,8
Draveil01	Seine	Draveil	22/11/00	28/11/00	7	Trappe	10	0,19	1,2	2,0	14,0	55	6,6	8,2
Draveil04	Seine	Draveil	11/07/01	18/07/01	8	Trappe	19	0,21	1,1	2,2	10,7	74	7,2	9,3
Draveil05	Seine	Draveil	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	23	0,19	1,4	3,1	2,5	82	10,3	10,4
Draveil07	Seine	Draveil	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	23	0,18	1,1	2,6	14,7	72	8,3	10,6
Draveil09	Seine	Draveil	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	23	0,16	1,1	2,5	14,0	68	7,9	10,2
Vigneux05	Seine	Vigneux	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	22	0,20	1,0	2,0	13,7	57	6,8	8,7
Vigneux07	Seine	Vigneux	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	22	0,19	1,1	2,5	14,9	67	8,1	10,9
Vigneux09	Seine	Vigneux	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	22	0,19	1,1	2,4	13,6	66	7,6	10,0
Vigneux12	Seine	Vigneux	21/08/01	05/10/01	45	Trappe	22	0,20	0,9	1,9	16,3	53	6,1	7,5
Ablon01	Seine	Ablon	22/11/00	28/11/00	7	Trappe	10	0,20	1,4	3,1	10,5	82	10,4	12,1
Vitry28	Seine	Vitry	24/07/00	08/08/00	15	Trappe	8	0,26	1,0	1,9	13,5	65	6,1	7,7
Vitry29	Seine	Vitry	08/08/00	18/08/00	11	Trappe	9	0,25	1,1	2,3	12,2	69	7,2	8,7
Vitry30	Seine	Vitry	18/08/00	31/08/00	14	Trappe	9	0,33	1,1	2,1	12,6	73	6,7	8,3

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na	K	Fe	Ca	Cr	Sc	Co
Vitry21	Soino	Vitra	21/08/00	27/00/00	28	Tranna	11	%0 0.28	70 1 1	70 24	70 12.8	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	o o
Vitry32	Seine	Vitry	27/09/00	02/11/00	26	Trappe	10	0,28	1,1	2,4	11.2	79	6.8	9,9
Vitry32B	Seine	Vitry	27/09/00	02/11/00	36	Trappe	10	0.22	1,1	2,2	10.9	68	7.4	8.8
Vitry33B	Seine	Vitry	02/11/00	28/11/00	27	Trappe	14	0.15	1.4	3.6	93	94	11.6	13.6
Vitrv44	Seine	Vitry	21/06/01	11/07/01	21	Trappe	18	0.35	1.2	2.4	10.2	78	74	97
Vitry45	Seine	Vitry	11/07/01	18/07/01	8	Trappe	18	0.30	1.2	2.2	10.9	71	7.0	9.2
Vitry46	Seine	Vitry	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	24	0,29	1,0	1,7	11.5	53	5,5	7,4
Vitry48	Seine	Vitry	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	24	0,27	1,3	2,8	12,1	88	8,8	11,8
Vitry50	Seine	Vitry	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	24	0,24	1,2	2,7	11,5	83	8,5	11,5
Vitry53	Seine	Vitry	21/08/01	24/09/01	34	Trappe	24	0,21	1,1	2,7	11,4	84	8,1	11,8
Vitry54	Seine	Vitry	24/09/01	05/10/01	12	Trappe	24	0,34	1,1	2,0	12,5	58	6,1	7,6
Puteaux04	Seine	Puteaux	11/07/01	18/07/01	8	Trappe	19	0,33	1,1	2,0	9,8	83	6,8	8,0
Puteaux05	Seine	Puteaux	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	23	0,23	1,3	3,0	6,4	84	9,2	10,2
Puteaux07	Seine	Puteaux	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	23	0,22	1,2	2,6	12,5	77	7,9	10,5
Puteaux09	Seine	Puteaux	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	23	0,23	1,2	2,6	12,0	78	7,9	10,2
Chatou27	Seine	Chatou	11/07/00	20/07/00	10	Trappe	11	0,20	1,2	3,1	11,5	94	9,6	11,9
Chatou28	Seine	Chatou	20/07/00	08/08/00	19	Trappe	8	0,20	1,2	2,9	12,2	102	8,8	11,4
Chatou29	Seine	Chatou	08/08/00	18/08/00	11	Trappe	9	0,19	1,3	3,3	10,8	91	9,7	12,5
Chatou30	Seine	Chatou	18/08/00	31/08/00	14	Trappe	14	0,17	1,3	3,8	9,7	104	10,9	14,0
Chatou31	Seine	Chatou	31/08/00	27/09/00	28	Trappe	11	0,22	1,2	3,2	12,1	97	9,7	11,9
Chatou32	Seine	Chatou	27/09/00	09/11/00	43	Trappe	23	0,19	1,3	3,2	10,7	99	9,7	11,9
Chatou32B	Seine	Chatou	27/09/00	09/11/00	43	Trappe	11	0,17	1,4	4,0	10,8	108	12,1	13,8
Chatou35B	Seine	Chatou	09/11/00	21/02/01	103	Trappe	14	0,23	1,2	2,8	12,3	88	8,5	9,9
Chatou36B	Seine	Chatou	21/02/01	07/03/01	17	Trappe	14	0,20	1,2	3,2	10,7	89	9,5	11,0
Chatou37B	Seine	Chatou	07/03/01	15/03/01	9	Trappe	12	0,20	1,5	3,6	10,1	90	11,5	13,4
Chatou38B	Seine	Chatou	15/03/01	03/04/01	19	Trappe	13	0,22	0,9	1,5	15,8	53	4,8	6,0
Chatou38B	Seine	Chatou	15/03/01	03/04/01	19	Trappe	14	0,22	0,9	1,6	17,1	54	5,0	6,2
Chatou39B	Seine	Chatou	03/04/01	17/04/01	15	Trappe	15	0,23	0,9	1,6	15,1	60	5,2	6,1
Chatou44	Seine	Chatou	17/04/01	11/07/01	85	Trappe	23	0,20	1,0	2,3	15,2	72	7,1	9,3
Chatou45	Seine	Chatou	11/07/01	18/07/01	8	Trappe	19	0,23	1,1	2,6	9,3	82	7,8	10,4
Chatou46	Seine	Chatou	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	23	0,26	1,1	2,5	12,8	79	7,7	9,5
Chatou48	Seine	Chatou	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	23	0,23	1,2	2,7	12,7	87 <b>5</b> 7	8,2	11,2
Chatou50	Seine	Chatou	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	23	0,24	1,1	2,3	12,9	76	7,1	9,5
Chatou54	Seine	Chatou	21/08/01	04/10/01	44	Trappe	23	0,28	1,1	2,3	13,8	72	7,0	8,9
Chatou55	Seine	Chatou	04/10/01	12/10/01	9	Trappe	24	0,18	1,5	3,7	11,3	89	11,0	13,3
Andrésy01	Seine	Andrésy	13/07/99	19/07/99	7	Тарре	5	0,24	1,1	2,7	12,3	117	7,9	10,8
Andresy02	Seine	Andresy	19/07/99	26/07/99	8	Trappe	4	0,20	1,0	2,6	12,2	119	7,6	9,7
Andrésy03	Seine	Andrésy	26/07/99	04/08/99	9	Trappe	3	0,20	1,1	2,7	13,0	189	8,3	14,4

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na	K	Fe	Ca	Cr	Sc	Co
A 1 / 04	G :	A 1 /	04/02/00	11/00/00	<b>,</b>	т	4	%	<b>%</b>	%	<u>%</u>	ppm	ppm	ppm
Andresy04	Seine	Andresy	04/08/99	11/08/99	8	Trappe	4	0,20	1,1	2,5	12,2	125	/,5	10,2
Andresy05	Seine	Andresy	11/08/99	19/08/99	9	Trappe	5	0,24	1,1	2,8	12,9	120	8,1	11,5
Andresy06	Seine	Andresy	19/08/99	27/08/99	9	Trappe	5	0,25	1,1	2,9	13,4	143	8,5	11,5
Andresy0/	Seine	Andresy	27/08/99	02/09/99	6	Trappe	3	0,19	1,0	2,5	12,9	136	/,5	9,7
Andresy08	Seine	Andrésy	02/09/99	10/09/99	9	Тгарре	4	0,21	1,1	2,7	12,0	137	8,0	10,7
Andresy09	Seine	Andresy	10/09/99	21/09/99	12	Тгарре	3	0,15	1,1	2,3	11,0	124	6,8	9,2
Andrésy10	Seine	Andrésy	21/09/99	08/10/99	18	Trappe	3	0,18	1,0	2,3	12,7	143	6,9	9,6
Andrésyll	Seine	Andrésy	08/10/99	27/10/99	20	Trappe	5	0,17	1,1	2,6	12,5	127	7,8	10,8
Andrésy12	Seine	Andrésy	27/10/99	10/11/99	14	Trappe	5	0,20	0,9	2,3	11,5	139	6,9	9,3
Andrésy13	Seine	Andrésy	10/11/99	29/11/99	20	Trappe	5	0,20	0,9	2,1	11,3	116	6,4	8,6
Andrésy14	Seine	Andrésy	29/11/99	14/12/99	16	Trappe	4	0,19	0,8	2,0	14,6	316	5,3	9,7
Andrésy15	Seine	Andrésy	14/12/99	12/01/00	29	Trappe	3	0,17	0,9	1,7	16,6	53	4,9	6,3
Andrésy16	Seine	Andrésy	12/01/00	02/02/00	21	Trappe	6	0,16	1,0	2,1	13,1	62	6,4	7,2
Andrésy17	Seine	Andrésy	02/02/00	22/02/00	21	Trappe	6	0,20	1,2	2,8	13,4	90	8,7	9,6
Andrésy18	Seine	Andrésy	22/02/00	28/03/00	37	Trappe	6	0,18	1,2	2,8	16,4	86	8,8	9,6
Andrésy19	Seine	Andrésy	28/03/00	07/04/00	10	Trappe	6	0,18	1,0	2,6	12,3	85	7,4	8,7
Andrésy20	Seine	Andrésy	07/04/00	21/04/00	15	Trappe	6	0,16	1,0	2,6	12,5	88	7,4	8,8
Andrésy21	Seine	Andrésy	21/04/00	05/05/00	15	Trappe	6	0,19	1,1	3,0	12,9	101	9,1	10,5
Andrésy22	Seine	Andrésy	05/05/00	18/05/00	14	Trappe	6	0,23	1,1	2,7	11,4	86	7,6	9,9
Andrésy23	Seine	Andrésy	18/05/00	31/05/00	14	Trappe	7	0,24	1,2	3,2	11,6	101	8,9	10,8
Andrésy24	Seine	Andrésy	31/05/00	15/06/00	16	Trappe	11	0,19	1,1	3,1	12,4	97	8,7	10,9
Andrésy25	Seine	Andrésy	15/06/00	05/07/00	21	Trappe	11	0,20	1,1	3,1	11,6	100	8,9	11,1
Andrésy26	Seine	Andrésy	05/07/00	11/07/00	7	Trappe	9	0,20	1,0	2,4	9,3	83	6,7	9,6
Andrésy27	Seine	Andrésy	11/07/00	20/07/00	10	Trappe	9	0,22	1,2	2,9	11,3	92	8,3	11,2
Andrésy28	Seine	Andrésy	20/07/00	08/08/00	19	Trappe	8	0,20	1,1	2,7	13,4	85	7,8	10,5
Andresy31	Seine	Andrésy	31/08/00	27/09/00	28	Trappe	14	0,24	1,1	2,7	12,5	94	7,5	10,5
Andrésy32	Seine	Andrésy	27/09/00	09/11/00	43	Trappe	11	0,18	1,2	3,3	12,1	103	9,8	11,0
Andrésy34B	Seine	Andrésy	09/11/00	23/01/01	75	Trappe	16	0,19	1,0	2,2	12,4	61	6,4	7,9
Denouval02	Seine	Denouval	13/07/99	26/07/99	14	Trappe	4	0,21	0,9	2,0	8,2	88	5,5	7,5
Denouval03	Seine	Denouval	26/07/99	04/08/99	9	Trappe	4	0,23	1,1	2,6	11,4	132	7,2	9.7
Denouval04	Seine	Denouval	04/08/99	11/08/99	8	Тгарре	4	0.23	1.1	2.7	11.1	132	7.6	10.6
Denouval05	Seine	Denouval	11/08/99	19/08/99	9	Trappe	5	0,27	1,1	3,0	12,1	135	8,5	12,2
Denouval06	Seine	Denouval	19/08/99	27/08/99	9	Trappe	5	0.20	1.1	3.2	, 11,7	160	9.0	12.6
Denouval07	Seine	Denouval	27/08/99	02/09/99	6	Trappe	3	0.24	1.0	2.3	12.6	133	6.7	9.0
Denouval08	Seine	Denouval	02/09/99	10/09/99	9	Trappe	4	0.22	1.1	2.6	11.9	148	7.2	10.0
Denouval09	Seine	Denouval	10/09/99	21/09/99	12	Tranne	3	0.21	1.0	2.8	12.3	161	77	11.9
Denouval10	Seine	Denouval	21/09/99	08/10/99	18	Trappe	3	0.20	1.0	2.7	11.9	150	7.5	11.3
Denouval11	Seine	Denouval	08/10/99	27/10/99	20	Trappe	5	0,21	1.2	3.4	12.0	149	9.4	13.8

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na	K	Fe	Ca	Cr	Sc	Co
5							-	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm
Denouval12	Seine	Denouval	21/10/99	10/11/99	14	Trappe	5	0,26	1,0	2,5	11,3	96	6,6	10,6
Denouval14	Seine	Denouval	29/11/99	14/12/99	16	Trappe	4	0,34	1,0	1,8	10,7	96	4,9	6,8
Poses01	Seine	Poses	13/07/99	19/0//99	7	Trappe	5	0,28	1,1	2,5	14,1	124	7,4	9,8
Poses02	Seine	Poses	19/07/99	26/07/99	8	Trappe	4	0,21	1,1	2,4	12,5	106	7,0	10,1
Poses05	Seine	Poses	11/08/99	19/08/99	9	Trappe	5	0,24	1,1	2,7	12,9	120	8,0	11,8
Poses06	Seine	Poses	19/08/99	27/08/99	9	Trappe	5	0,18	1,1	3,0	10,7	106	8,8	11,4
Poses07	Seine	Poses	27/08/99	02/09/99	6	Trappe	3	0,19	1,0	2,5	13,0	117	7,4	9,5
Poses08	Seine	Poses	02/09/99	10/09/99	9	Trappe	3	0,22	0,9	2,4	14,0	137	7,1	9,3
Poses08	Seine	Poses	10/09/99	10/09/99	1	Trappe	4	0,20	1,1	2,5	12,3	136	7,4	9,6
Poses09	Seine	Poses	10/09/99	21/09/99	12	Trappe	3	0,21	1,0	2,2	13,9	107	6,5	9,1
Poses10	Seine	Poses	21/09/99	08/10/99	18	Trappe	11	0,20	1,1	2,7	13,7	104	7,9	10,4
Poses11	Seine	Poses	08/10/99	27/10/99	20	Trappe	5	0,26	1,0	2,6	14,9	126	7,3	10,3
Poses12	Seine	Poses	27/10/99	10/11/99	14	Trappe	5	0,21	0,8	2,1	14,3	105	5,5	8,6
Poses13	Seine	Poses	10/11/99	29/11/99	20	Trappe	5	0,25	0,9	2,2	16,6	104	5,6	8,7
Poses14	Seine	Poses	29/11/99	14/12/99	16	Trappe	4	0,23	1,0	2,2	14,4	189	5,8	8,9
Poses15	Seine	Poses	14/12/99	12/01/00	29	Trappe	6	0,21	1,0	2,3	13,4	79	6,4	8,5
Poses16	Seine	Poses	12/01/00	02/02/00	21	Trappe	6	0,17	1,1	2,8	11,8	86	8,4	9,6
Poses17	Seine	Poses	02/02/00	22/02/00	21	Trappe	6	0,24	1,3	3,1	11,8	87	9,2	10,2
Poses18	Seine	Poses	22/02/00	28/03/00	37	Trappe	6	0,17	1,3	3,6	12,5	105	10,7	12,1
Poses19	Seine	Poses	28/03/00	07/04/00	10	Trappe	6	0,23	1,1	2,7	12,9	95	7,7	9,4
Poses20	Seine	Poses	07/04/00	21/04/00	15	Trappe	6	0,23	1,1	2,7	12,6	93	7,5	9,2
Poses21	Seine	Poses	21/04/00	05/05/00	15	Trappe	6	0,21	1,1	2,7	11,0	89	7,8	10,1
Poses22	Seine	Poses	05/05/00	18/05/00	14	Trappe	6	0,27	1,2	2,7	12,5	89	7,7	10,1
Poses23	Seine	Poses	18/05/00	31/05/00	14	Trappe	7	0,24	1,0	2,4	14,3	79	6,6	9,7
Poses24	Seine	Poses	31/05/00	15/06/00	16	Trappe	21	0,25	1,0	2,2	12,8	80	6,2	8,5
Poses26	Seine	Poses	15/06/00	11/07/00	27	Trappe	11	0,24	1,0	2,5	13,5	88	7,1	9,2
Poses27	Seine	Poses	11/07/00	20/07/00	10	Trappe	11	0,23	1,1	2,7	12,6	98	7,8	10,6
Poses30a	Seine	Poses	20/07/00	31/08/00	42	Trappe	9	0,22	1,1	3,0	12,2	99	8,2	11,5
Poses30b	Seine	Poses	20/07/00	31/08/00	42	Trappe	9	0,22	1,3	3,1	11,5	102	8,7	12,0
Poses31	Seine	Poses	31/08/00	27/09/00	28	Trappe	11	0,20	1,1	3,2	12,0	100	8,9	10,5
Poses34	Seine	Poses	27/09/00	23/01/01	117	Trappe	14	0,23	1,1	2,8	12,6	90	8,0	10,2
Les40028	Grand Morin	Les 400	22/06/00	24/07/00	33	Trappe	8	0,42	1,4	2,6	2,5	74	11,8	18,0
Les40032	Grand Morin	Les 400	24/07/00	02/11/00	99	Trappe	11	0,25	1,1	4,4	2,4	83	13,8	14,1
Les40034	Grand Morin	Les 400	02/11/00	09/02/01	98	Trappe	14	0,40	1,6	4,0	0,8	93	14,7	76,1
Mélarchez28	Grand Morin	Mélarchez	22/06/00	24/07/00	33	Trappe	8	0,42	1,5	2,8	2,8	76	9,7	10,7
Mélarchez29	Grand Morin	Mélarchez	24/07/00	17/08/00	24	Trappe	9	0,51	1,4	2,4	0,8	81	8,6	11,1
Mélarchez30	Grand Morin	Mélarchez	17/08/00	08/09/00	22	Trappe	9	0,58	1,6	2,6	1,0	85	9,2	10,3
Mélarchez32	Grand Morin	Mélarchez	08/09/00	02/11/00	55	Trappe	10	0,45	1,0	1,7	1,4	62	6,0	7,3

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na %	K %	Fe %	Ca	Cr	Sc	Co
Melarchez35B	Grand Morin	Mélarchez	09/02/01	22/02/01	14	Tranne	13	/0 0.57	70 14	7 <b>0</b>	70 1 4	<b>ppm</b> 109	6 5	8 <u>4</u>
Melarchez36	Grand Morin	Mélarchez	22/02/01	06/03/01	15	Trappe	12	0.44	1,4	3.0	1,4	83	10.3	12.1
Melarchez37	Grand Morin	Mélarchez	06/03/01	15/03/01	10	Trappe	12	0.57	1.4	21	1.5	85	7.8	9.5
Melarchez38	Grand Morin	Mélarchez	15/03/01	03/04/01	19	Trappe	13	0.46	1.7	3.1	1.5	91	10.8	11.8
Melarchez39	Grand Morin	Mélarchez	03/04/01	17/04/01	15	Trappe	15	0.51	1.3	2.1	0.6	80	7.5	9.1
Melarchez40	Grand Morin	Mélarchez	17/04/01	02/05/01	16	Trappe	15	0,50	1,7	3,4	1,0	95	11,4	12,8
Melarchez41	Grand Morin	Mélarchez	02/05/01	23/05/01	22	Trappe	15	0,60	1,3	1,7	0,7	75	6,6	6,8
Melarchez42	Grand Morin	Mélarchez	23/05/01	07/06/01	15	Trappe	14	0,42	1,1	3,1	1,0	90	10,6	13,7
Mélarchez43	Grand Morin	Mélarchez	07/06/01	21/06/01	15	Trappe	16	0,47	1,6	2,8	0,9	83	9,8	13,1
Melarchez44	Grand Morin	Mélarchez	21/06/01	04/07/01	14	Trappe	17	0,45	1,7	3,1	1,3	88	11,0	12,9
Melarchez45	Grand Morin	Mélarchez	04/07/01	16/07/01	13	Trappe	18	0,18	1,9	5,2	4,3	104	16,7	22,9
Melarchez47	Grand Morin	Mélarchez	16/07/01	31/07/01	16	Trappe	25	0,49	1,3	2,2	0,5	81	7,6	9,8
Melarchez49	Grand Morin	Mélarchez	31/07/01	16/08/01	17	Trappe	25	0,47	1,4	2,6	0,9	82	9,2	10,5
Melarchez50	Grand Morin	Mélarchez	16/08/01	30/08/01	15	Trappe	25	0,52	1,4	2,3	0,8	91	8,5	9,3
Melarchez52	Grand Morin	Mélarchez	30/08/01	17/09/01	18	Trappe	25	0,49	1,5	2,7	1,5	81	9,7	10,6
Melarchez54	Grand Morin	Mélarchez	17/09/01	02/10/01	16	Trappe	25	0,70	1,4	1,4	0,5	66	5,5	5,6
Avenelles28	Grand Morin	Avenelles	22/06/00	24/07/00	33	Trappe	8	0,36	1,3	2,2	3,0	91	7,9	9,5
Avenelles29	Grand Morin	Avenelles	24/07/00	17/08/00	24	Trappe	9	0,50	1,4	2,2	1,7	98	8,0	9,1
Avenelles30	Grand Morin	Avenelles	17/08/00	08/09/00	22	Trappe	9	0,47	1,5	2,5	2,4	85	8,9	10,9
Avenelles32	Grand Morin	Avenelles	08/09/00	02/11/00	55	Trappe	11	0,55	1,4	1,7	2,7	95	7,6	7,0
Avenelles35	Grand Morin	Avenelles	09/02/01	22/02/01	14	Trappe	13	0,49	1,4	1,7	1,9	93	6,7	6,9
Avenelles36	Grand Morin	Avenelles	22/02/01	06/03/01	15	Trappe	12	0,46	1,4	2,3	2,1	82	8,6	10,1
Avenelles38	Grand Morin	Avenelles	15/03/01	03/04/01	19	Trappe	13	0,55	1,4	2,0	1,6	84	8,0	8,1
Avenelles43	Grand Morin	Avenelles	07/06/01	21/06/01	15	Trappe	16	0,56	1,3	2,0	1,8	82	7,7	8,8
Avenelles44	Grand Morin	Avenelles	21/06/01	04/07/01	14	Trappe	17	0,28	1,5	3,5	2,5	86	11,8	16,0
Martroy36	Grand Morin	Martroy	22/02/01	06/03/01	15	Trappe	12	0,41	1,3	2,4	3,1	76	8,3	9,3
Martroy37	Grand Morin	Martroy	06/03/01	15/03/01	10	Trappe	12	0,42	1,3	2,2	2,9	80	8,0	8,3
Martroy38	Grand Morin	Martroy	15/03/01	03/04/01	19	Trappe	13	0,43	1,2	1,8	2,9	76	6,9	7,4
Martroy39	Grand Morin	Martroy	03/04/01	17/04/01	15	Trappe	15	0,41	1,4	2,3	2,0	77	8,5	8,9
Martroy40	Grand Morin	Martroy	17/04/01	02/05/01	16	Trappe	15	0,29	1,8	4,5	1,6	100	14,5	15,2
Martroy41	Grand Morin	Martroy	02/05/01	23/05/01	22	Trappe	15	0,46	1,6	3,0	2,0	86	10,7	11,5
Martroy42	Grand Morin	Martroy	23/05/01	07/06/01	15	Trappe	14	0,37	1,4	2,8	3,1	80	9,4	10,6
Martroy43	Grand Morin	Martroy	07/06/01	21/06/01	15	Trappe	16	0,38	1,4	2,5	3,9	78	8,4	9,5
Martroy44	Grand Morin	Martroy	21/06/01	04/07/01	14	Trappe	16	0,35	1,3	2,6	5,9	69	8,7	9,7
Martroy45	Grand Morin	Martroy	04/07/01	16/07/01	13	Trappe	19	0,34	1,5	3,0	3,4	82	10,3	12,1
Martroy50	Grand Morin	Martroy	16/08/01	30/08/01	15	Trappe	24	0,47	1,4	2,5	2,7	82	8,7	9,5
Martroy52	Grand Morin	Martroy	30/08/01	17/09/01	18	Trappe	24	0,42	1,4	2,7	3,0	78	9,1	10,5
Martroy54	Grand Morin	Martroy	17/09/01	02/10/01	16	Trappe	24	0,47	1,5	2,3	2,5	79	8,1	9,1

figure A5.1 : Résultats des analyses par activation neutronique. Trappes à sédiments

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na %	K %	Fe %	Ca	Cr	Sc	Co
StGermain29	Grand Morin	St-Germain	08/08/00	17/08/00	10	Tranne	8	0.40	1 2	17	70 49	72	6 2	69
StGermain35	Grand Morin	St-Germain	09/02/01	22/02/01	10	Trappe	13	0,40	1,2	$\frac{1,7}{26}$	ч,) 37	80	9.2	10.2
StGermain36	Grand Morin	St-Germain	22/02/01	06/03/01	15	Trappe	12	0.47	13	2,0	3.6	82	81	8.8
StGermain37	Grand Morin	St-Germain	06/03/01	15/03/01	10	Trappe	12	0.46	13	19	3.6	78	73	74
StGermain38	Grand Morin	St-Germain	15/03/01	03/04/01	19	Trappe	13	0.48	1.2	1.7	1.9	78	6.5	6.6
StGermain39	Grand Morin	St-Germain	03/04/01	17/04/01	15	Trappe	15	0,46	1,3	1,9	2,8	75	7,1	7,4
StGermain40	Grand Morin	St-Germain	17/04/01	02/05/01	16	Trappe	15	0,42	1,5	2,9	3.0	93	9,9	10,0
StGermain41	Grand Morin	St-Germain	02/05/01	23/05/01	22	Trappe	15	0,52	1,3	2,2	2,7	81	8,1	8,4
StGermain42	Grand Morin	St-Germain	23/05/01	07/06/01	15	Trappe	14	0,29	1,0	1,9	2,4	68	6,5	7,0
StGermain43	Grand Morin	St-Germain	07/06/01	21/06/01	15	Trappe	16	0,35	1,1	1,9	3,0	66	6,6	7,1
StGermain44	Grand Morin	St-Germain	21/06/01	04/07/01	14	Trappe	16	0,44	1,3	2,3	4,2	83	8,1	9,0
StGermain45	Grand Morin	St-Germain	04/07/01	16/07/01	13	Trappe	19	0,50	1,2	1,5	4,2	74	6,0	6,0
StGermain47	Grand Morin	St-Germain	16/07/01	31/07/01	16	Trappe	25	0,35	1,5	3,2	4,0	92	10,8	11,5
StGermain49	Grand Morin	St-Germain	31/07/01	16/08/01	17	Trappe	25	0,47	1,3	2,1	3,8	80	7,9	8,1
StGermain50	Grand Morin	St-Germain	16/08/01	30/08/01	15	Trappe	25	0,36	1,2	2,1	4,7	79	7,3	7,9
StGermain52	Grand Morin	St-Germain	30/08/01	17/09/01	18	Trappe	25	0,39	1,4	2,7	4,3	83	9,1	10,1
StGermain54	Grand Morin	St-Germain	17/09/01	02/10/01	16	Trappe	25	0,46	1,4	2,3	3,6	73	8,2	8,8
Lisy01	Marne	Lisy	24/11/00	28/11/00	5	Trappe	16	0,61	1,2	1,5	3,0	68	5,4	5,9
Trilport01	Marne	Trilport	24/11/00	28/11/00	5	Trappe	10	0,27	1,2	2,3	9,9	62	7,4	8,4
Trilbardou04	Marne	Trilbardou	04/07/01	16/07/01	13	Trappe	19	0,19	1,5	4,1	7,7	93	12,1	15,5
Trilbardou06	Marne	Trilbardou	16/07/01	31/07/01	16	Trappe	21	0,24	1,4	3,2	10,0	84	10,1	11,6
Trilbardou08	Marne	Trilbardou	31/07/01	31/07/01	1	Trappe	21	0,23	1,3	3,2	8,8	79	9,9	11,4
Trilbardou10	Marne	Trilbardou	16/08/01	30/08/01	15	Trappe	21	0,31	1,2	2,5	11,5	70	7,8	9,2
Trilbardou11	Marne	Trilbardou	30/08/01	17/09/01	18	Trappe	24	0,27	1,2	2,8	12,7	71	8,3	10,1
Neuilly01	Marne	Neuilly	24/11/00	28/11/00	5	Trappe	16	0,06	0,4	0,8	12,7	17	2,2	3,1
Neuilly04	Marne	Neuilly	04/07/01	18/07/01	15	Trappe	19	0,29	1,1	2,4	9,6	83	7,2	8,9
Neuilly05	Marne	Neuilly	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	21	0,30	1,1	2,4	11,7	73	7,2	9,0
Neuilly06	Marne	Neuilly	25/07/01	31/07/01	7	Trappe	21	0,28	1,1	2,5	12,2	75	7,5	9,1
Neuilly07	Marne	Neuilly	31/07/01	09/08/01	10	Trappe	21	0,32	1,1	2,0	12,6	69	6,4	7,6
Neuilly08	Marne	Neuilly	09/08/01	16/08/01	8	Trappe	21	0,30	1,2	2,7	11,5	78	8,1	9,4
Neuilly09	Marne	Neuilly	16/08/01	21/08/01	6	Trappe	21	0,25	1,2	3,1	12,1	80	9,2	11,4
Neuilly11	Marne	Neuilly	30/08/01	17/09/01	18	Trappe	21	0,35	1,0	1,6	13,8	56	5,4	6,0
Neuilly12	Marne	Neuilly	17/09/01	02/10/01	16	Trappe	24	0,27	1,2	2,4	12,6	73	7,4	8,9
StMaurice28	Marne	St-Maurice	24/07/00	08/08/00	15	Trappe	8	0,22	1,3	3,5	10,4	90	10,1	12,6
StMaurice29	Marne	St-Maurice	08/08/00	18/08/00	11	Trappe	9	0,29	1,2	2,7	11,0	71	8,1	9,8
StMaurice30	Marne	St-Maurice	18/08/00	31/08/00	14	Trappe	11	0,29	1,3	3,0	12,0	87	9,1	10,6
StMaurice31	Marne	St-Maurice	31/08/00	27/09/00	28	Trappe	14	0,29	1,2	2,7	10,9	80	8,1	10,8
StMaurice32	Marne	St-Maurice	27/09/00	02/11/00	36	Trappe	11	0,26	1,2	2,8	12,1	81	8,7	9,9

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na	K	Fe	Ca	Cr	Sc	Co
St Maurice 22D	Mamaa	St Maurica	27/00/00	02/11/00	26	Tranna	11	<b>%</b>	<b>%</b> 0	% 2.5	<b>%</b>	<b>ppm</b>	ppm	ppm
Stiviaurice32B	Marna	St-Maurice	27/09/00	28/11/00	27	Trappe	11	0,27	1,1	2,3	11,4	65	5.2	0,0 5.6
StMaurice36	Marne	St-Maurice	28/02/01	06/03/01	27	Trappe	14	0,24	1.2	1,3	14,0	74	77	9.0
StMaurice37	Marne	St-Maurice	06/03/01	15/03/01	10	Trappe	12	0.30	0.9	1.6	11.0	63	5.4	5.8
StMaurice38	Marne	St-Maurice	15/03/01	03/04/01	10	Trappe	12	0.32	1.0	1,0	13.5	73	6.2	6.0
StMaurice39	Marne	St-Maurice	03/04/01	04/04/01	2	Trappe	15	0.28	11	2.1	12,7	62	6.8	7.5
StMaurice40	Marne	St-Maurice	17/04/01	02/05/01	16	Trappe	15	0.23	0.9	1.7	13.9	49	5.4	6.2
StMaurice41	Marne	St-Maurice	02/05/01	23/05/01	22	Trappe	15	0.26	1.2	2.6	12.2	73	8.0	9.1
StMaurice42	Marne	St-Maurice	23/05/01	07/06/01	15	Trappe	14	0,24	1,1	2,5	11.1	73	7.6	9,2
StMaurice44	Marne	St-Maurice	21/06/01	11/07/01	21	Trappe	18	0,29	1,0	1,9	13,0	68	6,0	7,6
StMaurice45	Marne	St-Maurice	11/07/01	18/07/01	8	Trappe	19	0,14	1,3	3,9	7,6	104	11,0	14,1
StMaurice46	Marne	St-Maurice	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	25	0,25	1,2	3,0	11,0	88	8,9	10,9
StMaurice47	Marne	St-Maurice	25/07/01	31/07/01	7	Trappe	25	0,21	1,2	3,2	10,8	86	9,1	11,1
StMaurice48	Marne	St-Maurice	31/07/01	09/08/01	10	Trappe	25	0,29	1,1	2,3	11,9	75	7,0	8,6
StMaurice49	Marne	St-Maurice	09/08/01	16/08/01	8	Trappe	25	0,19	1,3	3,5	10,3	92	10,0	12,5
StMaurice50	Marne	St-Maurice	16/08/01	21/08/01	6	Trappe	25	0,25	1,2	3,1	11,8	84	8,9	10,9
StMaurice50b	Marne	St-Maurice	21/08/01	30/08/01	10	Trappe	25	0,21	1,3	3,4	11,7	88	9,8	12,2
StMaurice51	Marne	St-Maurice	30/08/01	11/09/01	12	Trappe	25	0,27	1,1	2,6	11,8	78	7,9	9,4
StMaurice53	Marne	St-Maurice	11/09/01	24/09/01	14	Trappe	25	0,26	1,1	2,7	12,2	72	8,0	9,5
Courlon01	Yonne	Courlon	23/11/00	27/11/00	5	Trappe	10	0,18	1,8	2,8	5,4	66	11,8	14,1
Courlon03	Yonne	Courlon	05/07/01	10/07/01	6	Trappe	18	0,18	1,5	3,0	11,1	77	9,8	12,6
Courlon04	Yonne	Courlon	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	18	0,18	1,4	3,0	10,9	74	10,0	12,7
Courlon06	Yonne	Courlon	17/07/01	31/07/01	15	Trappe	20	0,17	1,5	3,4	10,3	83	11,1	14,1
Courlon08	Yonne	Courlon	31/07/01	16/08/01	17	Trappe	20	0,15	1,5	3,4	10,2	84	11,2	14,0
Courlon12	Yonne	Courlon	16/08/01	02/10/01	47	Trappe	24	0,16	1,3	2,6	14,0	66	8,6	11,0
Episy01	Loing	Episy	23/11/00	27/11/00	5	Trappe	16	0,13	1,2	3,7	7,0	86	12,9	15,7
Episy02	Loing	Episy	03/07/01	05/07/01	3	Trappe	17	0,18	0,7	1,8	20,5	53	6,4	8,8
Episy03	Loing	Episy	05/07/01	10/07/01	6	Trappe	18	0,17	0,8	2,0	13,9	57	7,0	10,0
Episy04	Loing	Episy	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	18	0,24	0,9	1,6	14,2	57	6,3	8,3
Episy05	Loing	Episy	17/07/01	25/07/01	9	Trappe	20	0,13	0,6	1,6	9,9	43	5,6	8,0
Episy06	Loing	Episy	25/07/01	31/07/01	7	Trappe	20	0,14	0,6	1,0	11,1	32	3,9	5,1
Episy08	Loing	Episy	31/07/01	16/08/01	17	Trappe	20	0,34	1,5	3,5	25,5	101	12,9	17,8
Episy12	Loing	Episy	16/08/01	05/10/01	50	Trappe	24	0,20	0,8	1,4	16,6	51	5,3	7,0
Fourcheret01	Essonne	Fourcheret	22/11/00	27/11/00	6	Trappe	10	0,20	0,7	0,8	11,8	21	2,4	3,8
Fourcheret02	Essonne	Fourcheret	03/07/01	06/07/01	4	Trappe	17	0,22	0,7	1,2	21,1	34	3,5	5,2
Fourcheret04	Essonne	Fourcheret	06/07/01	17/07/01	12	Trappe	18	0,22	0,7	1,0	17,1	31	2,9	4,4
Fourcheret05	Essonne	Fourcheret	17/07/01	25/07/01	9	Trappe	20	0,44	1,1	2,0	0,7	58	6,4	6,1
Fourcheret09	Essonne	Fourcheret	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	20	0,20	0,7	1,2	16,4	36	3,5	5,4

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na %	K %	Fe %	Ca	Cr	Sc	Co
Fourcheret 13	Essonne	Fourcheret	22/04/02	25/04/02	4	Trappe	ab2	0.19	0.7	14	16.4	33	39	67
Juine 13	Juine	Vert-le-Petit amont	22/04/02	25/04/02	4	Trappe	ab2	0.32	1.0	1.6	13.3	51	4.6	6.7
Vert le petit 13	Essonne	Vert-le-Petit	22/04/02	25/04/02	4	Trappe	ab2	0.21	0.7	1.5	16.7	42	4.2	5.9
Ormoy02	Essonne	Ormoy	05/07/01	06/07/01	2	Trappe	17	0,26	0,7	0,9	23,7	35	2,9	3.6
Ormoy03	Essonne	Ormoy	06/07/01	10/07/01	5	Trappe	18	0,22	0,7	0,9	16,8	35	2,8	3,8
Ormoy04	Essonne	Ormoy	10/07/01	17/07/01	8	Trappe	20	0,26	0,8	1,0	17,3	39	3,2	4,2
Ormoy05	Essonne	Ormoy	17/07/01	25/07/01	9	Trappe	20	0,25	0,9	1,0	11,6	41	3,3	4,5
Ormoy07	Essonne	Ormoy	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	20	0,17	0,8	1,9	13,6	49	5,3	7,5
Ormoy09	Essonne	Ormoy	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	20	0,19	0,7	1,4	16,1	38	3,9	5,6
Ormoy12	Essonne	Ormoy	21/08/01	05/10/01	45	Trappe	23	0,20	0,7	0,8	17,7	34	2,5	3,6
Ormoy 13	Essonne	Ormoy	22/04/02	25/04/02	4	Trappe	ab2	0,17	0,8	1,5	17,6	37	4,2	5,8
BourgNeuf01	Orge	Bourg-Neuf	30/11/00	04/12/00	5	Trappe	10	0,26	1,0	0,7	0,7	29	2,6	3,7
Gif01	Orge	Gif-sur-Yvette		sept 2000		Trappe	10	0,40	1,3	2,7	3,3	82	8,2	10,6
Remarde39	Orge	Rémarde	24/04/01	17/05/01	24	Trappe	15	0,49	1,3	2,2	2,0	75	7,4	11,7
Remarde40	Orge	Rémarde	17/05/01	20/06/01	34	Trappe	17	0,51	1,6	3,1	3,2	90	9,9	15,2
Remarde41	Orge	Rémarde	20/06/01	03/07/01	14	Trappe	17	0,42	1,3	3,0	3,2	85	9,4	14,8
Remarde42	Orge	Rémarde	03/07/01	06/07/01	4	Trappe	16	0,55	1,3	1,8	3,3	64	6,4	9,1
Remarde43	Orge	Rémarde	06/07/01	11/07/01	6	Trappe	19	0,25	1,2	1,0	1,5	40	3,4	4,2
Remarde44	Orge	Rémarde	11/07/01	17/07/01	7	Trappe	18	0,17	1,1	0,5	1,0	24	1,7	2,1
Remarde45	Orge	Rémarde	17/07/01	25/07/01	9	Trappe	22	0,37	1,3	0,9	1,3	44	3,4	4,4
Remarde46	Orge	Rémarde	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	22	0,37	1,4	2,8	2,9	82	9,6	13,9
Remarde47	Orge	Rémarde	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	22	0,50	1,4	2,1	2,4	74	7,4	9,6
Egly01	Orge	Egly	22/11/00	27/11/00	6	Trappe	10	0,54	1,5	2,0	3,3	57	6,9	8,6
Egly36	Orge	Egly	21/02/01	12/03/01	22	Trappe	12	0,53	1,4	2,4	3,7	74	8,0	10,4
Egly39	Orge	Egly	24/04/01	17/05/01	24	Trappe	15	0,55	1,3	2,3	3,7	75	7,8	10,1
Egly42	Orge	Egly	03/07/01	06/07/01	4	Trappe	17	0,50	1,2	1,4	3,7	61	5,3	6,3
Egly43	Orge	Egly	06/07/01	11/07/01	6	Trappe	19	0,44	1,5	3,1	3,3	85	10,1	14,2
Egly44	Orge	Egly	11/07/01	17/07/01	7	Trappe	18	0,64	1,4	1,3	3,4	65	5,2	5,3
Egly45	Orge	Egly	17/07/01	25/07/01	9	Trappe	22	0,54	1,2	2,0	3,4	76	7,4	8,9
Egly46	Orge	Egly	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	22	0,54	1,3	2,0	3,4	64	7,0	8,9
Egly47	Orge	Egly	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	22	0,61	1,3	1,6	3,5	62	5,8	7,1
Egly48	Orge	Egly	21/08/01	05/10/01	45	Trappe	24	0,71	1,3	1,3	2,8	66	5,3	5,8
Longpont35	Orge	Longpont	06/02/01	21/02/01	16	Trappe	13	0,12	0,7	0,3	0,9	17	1,2	1,6
Longpont36	Orge	Longpont	21/02/01	12/03/01	22	Trappe	12	0,32	1,2	1,4	2,1	52	4,6	5,8
Longpont37	Orge	Longpont	12/03/01	10/04/01	29	Trappe	14	0,22	1,0	0,9	1,2	30	2,8	3,6
Longpont38	Orge	Longpont	10/04/01	24/04/01	15	Trappe	17	0,39	1,3	3,0	3,0	86	9,9	13,5
Longpont39	Orge	Longpont	24/04/01	17/05/01	24	Trappe	15	0,43	1,4	2,9	3,8	85	9,2	12,6
Longpont40	Orge	Longpont	17/05/01	20/06/01	34	Trappe	17	0,29	1,4	3,6	4,3	96	11,4	15,6

Label	Rivière	Site	Date début	Date fin	Nombre de jour	Type d'échantillon	Numéro d'irradiation	Na %	K %	Fe %	Ca %	Cr ppm	Sc ppm	Co ppm
Longpont40	Orge	Longpont	20/06/01	20/06/01	1	Trappe	23	0,42	1,5	3,2	4,1	88	9,8	13,5
Longpont41	Orge	Longpont	20/06/01	03/07/01	14	Trappe	17	0,43	1,4	3,0	4,4	89	9,6	12,5
Longpont42	Orge	Longpont	03/07/01	06/07/01	4	Trappe	16	0,56	1,4	2,4	3,7	87	8,0	10,2
Longpont43	Orge	Longpont	06/07/01	11/07/01	6	Trappe	19	0,26	1,2	1,1	1,8	42	3,7	4,8
Longpont44	Orge	Longpont	11/07/01	18/07/01	8	Trappe	18	0,15	0,9	0,5	1,1	27	1,8	2,3
Longpont45	Orge	Longpont	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	22	0,19	1,0	0,6	1,0	26	2,0	2,8
Longpont46	Orge	Longpont	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	22	0,33	1,4	3,4	4,2	93	10,8	14,6
Longpont47	Orge	Longpont	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	22	0,44	1,4	2,8	3,7	87	9,1	11,9
Longpont48	Orge	Longpont	21/08/01	05/10/01	45	Trappe	24	0,43	1,5	2,7	3,5	82	8,6	11,7
Viry35	Orge	Viry	06/02/01	21/02/01	16	Trappe	13	0,16	0,9	0,6	1,2	30	2,0	2,7
Viry36	Orge	Viry	21/02/01	12/03/01	22	Trappe	12	0,28	1,1	1,4	2,1	51	4,7	5,8
Viry37	Orge	Viry	12/03/01	10/04/01	29	Trappe	14	0,31	1,4	2,1	1,9	68	6,7	8,4
Viry38	Orge	Viry	10/04/01	24/04/01	15	Trappe	17	0,39	1,3	2,8	3,1	82	8,9	11,7
Viry39	Orge	Viry	24/04/01	17/05/01	24	Trappe	15	0,28	1,4	3,5	3,9	93	10,4	14,6
Viry40	Orge	Viry	17/05/01	20/06/01	34	Trappe	17	0,41	1,4	2,9	4,4	95	8,9	12,2
Viry41	Orge	Viry	20/06/01	03/07/01	14	Trappe	17	0,42	1,3	3,3	5,8	105	9,9	14,3
Viry42	Orge	Viry	03/07/01	06/07/01	4	Trappe	16	0,40	1,4	2,5	4,1	90	7,9	11,1
Viry43	Orge	Viry	06/07/01	11/07/01	6	Trappe	22	0,46	1,3	1,6	2,3	64	5,8	7,6
Viry44	Orge	Viry	11/07/01	18/07/01	8	Trappe	19	0,17	1,6	4,8	3,7	116	14,5	19,8
Viry45	Orge	Viry	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	22	0,46	1,3	2,4	2,9	79	7,6	10,2
Viry46	Orge	Viry	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	22	0,32	1,2	1,8	3,0	64	6,0	7,6
Viry47	Orge	Viry	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	22	0,41	1,4	3,0	4,3	92	9,6	12,6
Viry48	Orge	Viry	21/08/01	05/10/01	45	Trappe	24	0,25	1,2	1,7	2,2	58	5,4	7,1
AthisMons00	Orge	Athis-Mons	02/11/00	09/11/00	8	Trappe	11	0,37	1,5	3,9	6,0	115	12,0	13,5
AthisMons01	Orge	Athis-Mons	22/11/00	28/11/00	7	Trappe	10	0,31	1,6	4,0	4,2	97	12,0	13,9
Crones01	Yerres	Crosne	22/11/00	28/11/00	7	Trappe	10	0,40	1,4	2,2	5,5	72	8,0	8,7
Crosne02	Yerres	Crosne	03/07/01	06/07/01	4	Trappe	17	0,34	1,4	3,1	8,0	88	10,0	13,6
Crosne05	Yerres	Crosne	18/07/01	25/07/01	8	Trappe	23	0,36	1,4	2,7	5,6	81	9,1	11,7
Crosne07	Yerres	Crosne	25/07/01	09/08/01	15	Trappe	23	0,37	1,5	2,8	7,8	84	9,3	12,5
Crosne09	Yerres	Crosne	09/08/01	21/08/01	13	Trappe	23	0,34	1,5	3,0	6,4	87	10,0	12,9
Crosne12	Yerres	Crosne	21/08/01	05/10/01	45	Trappe	24	0,25	1,6	3,6	5,6	95	11,6	14,9
Eragny28	Oise	Eragny	20/07/00	08/08/00	19	Trappe	8	0,28	1,1	2,5	9,5	73	6,8	9,2
Eragny29	Oise	Eragny	08/08/00	18/08/00	11	Trappe	9	0,37	1,3	2,6	9,1	80	7,0	9,3
Eragny30	Oise	Eragny	18/08/00	31/08/00	14	Trappe	14	0,29	1,2	2,6	8,9	80	7,0	9,7

figure A5.1 : Résultats des analyses par activation neutronique. Trappes à sédiments

Label	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	Au	Ag
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
Saron03	76	6,7	33	315	57	0,5	163	4,2	22,3	42,8	16,3	3,7	0,59	0,6	1,5	0,2	3,0	0,8	5,6	0	0
Saron04	64	5,5	26	430	50	0,4	156	3,4	21,0	41,8	16,5	3,5	0,58	0,6	1,7	0,3	3,9	0,8	5,5	9	0
Saron06	80	6,9	30	350	51	0,5	181	4,3	20,9	40,8	15,7	3,4	0,58	0,5	1,5	0,2	2,2	0,7	5,3	9	0
Saron08	77	5,7	33	346	43	0,5	178	3,7	21,7	41,3	16,9	3,6	0,59	0,6	1,7	0,3	3,5	0,8	5,3	0	0
Saron12	87	6,3	34	350	51	0,4	173	3,8	20,4	41,4	14,2	3,3	0,54	0,5	1,5	0,3	3,3	0,8	5,3	8	0
Marnay01	103	6,9	32	295	49	0,5	158	4,2	20,8	38,5	17,1	3,4	0,58	0,6	1,6	0,2	3,2	0,8	5,2	17	0
Marnay04	126	6,4	29	287	61	0,5	161	4,9	22,2	44,3	18,6	3,7	0,63	0,6	1,6	0,3	3,6	0,9	5,8	22	0
Jaulnes01	110	6,1	33	321	47	0,6	154	3,9	21,1	39,5	14,8	3,5	0,57	0,6	1,4	0,2	3,6	0,8	5,3	17	0
Jaulnes04	117	6,5	38	327	58	0,6	145	4,7	22,7	42,5	16,0	3,6	0,60	0,6	1,7	0,3	3,0	0,8	5,5	0	0
Jaulnes06	108	5,7	33	311	52	0,5	163	4,3	19,4	39,0	15,9	3,1	0,52	0,5	1,3	0,2	2,8	0,7	5,1	56	0
Jaulnes08	128	6,1	35	342	47	0,5	151	4,3	21,3	42,0	16,5	3,4	0,56	0,5	1,5	0,3	3,1	0,8	5,2	13	0
Jaulnes12	170	7,5	42	324	64	0,6	196	5,6	22,8	44,8	16,1	3,6	0,58	0,6	1,6	0,3	2,5	0,8	5,9	15	0
BoisleRoi01	201	15,5	31	157	82	1,1	271	15,2	34,0	64,4	28,1	5,6	0,88	0,9	2,2	0,3	4,5	1,2	8,5	29	0
BoisLeRoi03	263	12,1	45	205	84	1,7	229	14,3	31,5	63,8	23,9	5,0	0,81	0,7	2,1	0,3	3,4	1,1	8,0	61	10
BoisLeRoi04	262	13,1	48	106	87	1,8	252	15,0	35,2	77,0	26,1	5,5	0,83	0,8	2,2	0,4	3,4	1,1	8,9	46	0
BoisleRoi05	191	10,7	28	220	80	1,4	196	12,7	29,8	61,0	22,2	4,8	0,79	0,8	1,9	0,3	2,8	1,1	7,6	28	0
Boisleroi06	217	13,2	41	206	88	1,5	276	14,2	33,0	66,7	24,1	5,2	0,86	0,8	1,9	0,3	3,2	1,2	8,2	46	0
Boisleroi09	206	10,5	36	200	75	1,4	215	11,9	30,3	64,1	24,0	4,9	0,79	0,8	1,8	0,3	3,7	1,1	8,0	34	0
Morsang01	200	16,1	36	164	83	1,2	283	15,9	32,8	55,1	27,6	5,3	0,77	0,9	2,1	0,3	3,0	1,0	7,9	46	0
Coudray04	261	12,5	43	201	84	2,0	245	14,2	33,0	66,0	23,6	5,3	0,87	0,8	2,3	0,4	3,8	1,2	8,5	0	6
Coudray05	268	12,4	43	221	71	1,7	255	14,0	32,9	63,8	22,9	5,2	0,81	0,8	2,1	0,3	3,2	1,1	8,0	0	0
Coudray07	233	12,0	39	209	84	1,7	234	13,8	32,6	67,1	23,8	5,2	0,82	0,9	2,1	0,3	3,8	1,1	8,4	40	0
Coudray09	219	11,5	45	187	77	1,7	229	12,8	32,1	62,5	22,9	5,2	0,81	0,8	1,9	0,3	3,9	1,1	8,0	44	0
Coudray12	301	10,6	48	212	85	1,5	247	12,5	29,4	64,2	21,2	4,6	0,76	0,8	2,1	0,3	3,1	1,2	8,1	0	0
Dravei10	266	9,8	47	280	75	2,1	243	11,1	28,1	59,1	20,4	5,0	0,79	0,8	2,1	0,4	3,8	1,0	7,8	0	0
Draveil01	175	11,5	26	147	67	1,2	267	10,7	28,0	52,9	23,9	4,7	0,75	0,7	2,1	0,3	5,1	1,1	6,9	34	0
Draveil04	277	10,2	33	172	66	6,4	246	9,8	29,9	61,5	21,5	4,9	0,77	0,8	2,1	0,4	5,4	1,0	8,2	0	6
Draveil05	246	13,0	53	81	95	4,0	265	16,1	34,2	73,3	27,3	5,4	1,01	0,9	2,5	0,4	4,8	1,3	10,0	60	14
Draveil07	328	10,6	38	231	79	6,4	268	12,4	30,8	64,6	24,2	4,9	0,81	0,8	2,1	0,3	4,3	1,1	8,3	64	13
Draveil09	313	10,5	49	256	75	4,7	289	12,0	27,8	60,4	23,4	4,5	0,80	0,8	2,0	0,3	3,9	1,1	8,0	95	11
Vigneux05	239	10,2	32	190	66	1,7	250	10,3	29,2	55,0	22,1	4,6	0,76	0,7	2,1	0,3	4,6	1,0	7,1	42	6
Vigneux07	310	10,7	40	236	81	2,2	267	11,9	32,8	68,0	24,9	5,2	0,83	0,8	2,2	0,4	5,6	1,2	9,0	700	6
Vigneux09	312	9,9	41	195	74	2,8	271	11,1	29,0	62,4	23,6	4,8	0,79	0,8	2,4	0,3	4,4	1,1	8,2	61	7
Vigneux12	206	7,6	30	198	62	1,5	273	7,4	28,2	58,2	22,4	4,7	0,71	0,7	2,0	0,3	7,0	1,0	7,6	50	5
Ablon01	282	17,1	34	117	98	1,8	329	17,4	39,2	78,6	32,3	6,1	1,05	1,0	2,6	0,4	4,6	1,4	9,9	72	0
Vitry28	296	8,6	19	229	61	7,1	302	6,8	25,4	55,1	20,9	4,3	0,66	0,7	1,8	0,3	5,1	1,0	7,2	84	0
Vitry29	348	10,4	33	194	60	2,4	271	9,4	29,7	61,2	22,8	4,9	0,74	0,8	2,3	0,4	5,2	1,1	7,9	86	8
Vitry30	402	9,9	26	262	60	3,1	321	7,6	27,2	62,9	22,8	4,8	0,73	0,8	2,4	0,4	6,7	1,1	7,9	75	10

Label	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	Au	Ag
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
Vitry31	477	9,9	29	216	71	2,8	318	9,6	30,1	70,2	26,1	5,0	0,88	0,8	2,4	0,3	6,1	1,3	8,8	187	14
Vitry32	323	10,2	38	141	65	2,7	275	8,1	30,6	60,6	22,9	4,9	0,78	0,7	2,2	0,4	7,2	1,1	7,6	424	12
Vitry32B	379	11,9	36	111	71	3,1	285	8,9	30,5	56,2	24,8	4,8	0,76	0,7	2,2	0,3	4,2	1,1	7,3	159	16
Vitry33B	428	18,0	45	210	115	2,5	325	19,1	37,1	80,3	22,6	6,1	1,02	1,0	2,1	0,4	4,5	1,4	10,3	0	9
Vitry44	358	10,1	26	221	75	3,8	300	7,5	31,3	62,2	25,0	5,3	0,80	0,9	2,7	0,5	7,4	1,2	8,6	72	16
Vitry45	327	11,8	30	217	70	3,1	309	7,8	29,1	59,6	23,2	4,9	0,74	0,8	2,6	0,4	7,9	1,1	8,0	135	18
Vitry46	291	8,1	19	172	56	1,6	255	6,8	22,8	49,1	17,6	3,7	0,65	0,6	2,0	0,3	5,5	1,0	6,1	43	0
Vitry48	627	12,3	35	201	76	5,2	352	10,8	33,2	73,3	26,6	5,5	0,89	1,0	2,6	0,3	5,3	1,4	9,0	99	21
Vitry50	586	11,8	38	181	78	4,1	338	10,7	30,9	67,6	23,0	5,1	0,84	0,9	2,3	0,4	5,2	1,3	8,6	104	21
Vitry53	562	12,0	43	172	73	3,7	337	10,3	30,5	64,5	23,5	5,0	0,81	0,9	2,4	0,3	5,7	1,2	8,2	127	26
Vitry54	332	8,4	26	187	61	2,8	318	6,5	25,1	51,4	18,2	4,0	0,66	0,7	1,9	0,3	5,0	1,0	6,7	95	0
Puteaux04	289	7,0	15	238	57	3,0	293	5,3	34,1	74,9	26,7	5,7	0,82	0,9	3,0	0,5	12,4	1,5	9,5	0	9
Puteaux05	405	12,1	37	193	84	4,1	318	9,8	34,4	72,1	27,9	5,6	0,94	0,9	2,6	0,3	5,0	1,3	9,0	125	26
Puteaux07	455	9,6	28	235	71	3,9	279	8,3	29,3	64,5	23,3	4,7	0,80	0,8	2,3	0,3	4,8	1,2	7,9	116	23
Puteaux09	417	9,0	29	264	68	3,2	292	7,8	29,9	63,6	22,7	4,9	0,80	0,8	2,2	0,3	5,1	1,2	8,0	103	23
Chatou27	615	11,3	27	338	87	4,8	323	9,5	31,9	66,5	26,6	5,2	0,84	0,8	2,4	0,3	4,4	1,2	8,4	302	20
Chatou28	467	11,5	26	273	80	4,4	309	8,2	30,8	65,5	21,6	5,1	0,80	0,8	1,9	0,4	3,8	1,2	8,0	195	59
Chatou29	462	11,1	28	256	85	2,7	306	8,8	32,5	68,5	23,9	5,0	0,84	0,8	2,3	0,4	4,1	1,2	8,4	157	15
Chatou30	786	12,6	27	336	100	5,4	360	9,8	33,3	76,8	24,2	5,1	0,99	0,9	2,1	0,4	4,0	1,3	9,3	0	21
Chatou31	605	10,1	22	283	84	3,5	314	8,7	32,8	74,3	27,9	5,2	0,90	0,8	2,3	0,3	4,5	1,3	9,0	0	19
Chatou32	478	10,5	26	266	89	3,3	320	8,0	32,8	70,0	24,1	5,2	0,87	0,9	2,4	0,3	4,8	1,3	8,9	153	35
Chatou32B	622	12,5	30	324	107	3,6	321	10,1	34,4	80,1	28,7	5,5	0,98	0,9	2,4	0,4	4,7	1,4	9,8	317	22
Chatou35B	295	10,3	21	278	81	1,8	297	8,2	34,1	76,8	25,5	5,6	0,92	0,9	2,2	0,4	5,8	1,3	9,7	0	7
Chatou36B	438	12,0	31	303	92	2,5	306	10,2	33,4	73,1	21,8	5,4	0,94	0,9	2,2	0,4	5,1	1,4	8,8	0	16
Chatou37B	390	16,2	31	217	111	2,6	303	16,6	36,7	76,7	26,8	5,9	1,07	1,0	2,7	0,4	6,0	1,4	10,1	98	6
Chatou38B	173	6,3	11	299	48	1,1	222	4,9	22,8	46,2	18,3	4,2	0,59	0,6	1,8	0,3	7,1	0,9	5,8	0	3
Chatou38B	159	6,4	10	297	49	1,1	251	4,9	21,7	50,9	16,5	4,1	0,69	0,6	2,0	0,3	8,6	1,0	6,1	0	3
Chatou39B	207	6,6	13	316	48	1,1	279	5,0	24,9	56,9	18,6	4,3	0,65	0,7	1,9	0,3	6,2	0,9	6,7	35	0
Chatou44	401	10,6	20	294	65	3,1	269	7,9	28,5	59,6	21,0	4,5	0,75	0,8	2,3	0,3	5,9	1,1	7,7	162	19
Chatou45	540	9,5	25	188	67	5,0	314	7,3	30,3	63,3	22,6	4,9	0,79	0,8	2,2	0,4	5,5	1,1	7,9	0	17
Chatou46	414	8,7	24	239	69	3,6	337	7,4	32,0	69,0	25,2	5,1	0,84	0,9	2,5	0,3	6,7	1,3	8,6	150	21
Chatou48	583	10,8	26	237	74	5,0	312	8,1	30,8	65,5	23,3	4,9	0,82	0,8	2,4	0,4	5,2	1,2	8,0	0	35
Chatou50	475	9,9	24	267	61	3,7	306	6,7	30,1	59,1	22,6	4,6	0,73	0,7	2,1	0,3	5,2	1,1	7,6	107	28
Chatou54	333	7,4	18	216	62	3,0	323	5,4	29,5	65,6	24,0	4,7	0,78	0,8	2,4	0,3	6,1	1,2	8,0	140	19
Chatou55	364	11,7	32	250	94	2,1	296	8,5	35,5	75,2	25,5	5,6	0,92	0,9	2,4	0,4	4,6	1,4	10,0	64	16
Andrésy01	817	7,6	24	243	71	4,0	336	8,0	29,9	62,9	23,0	4,8	0,78	0,7	2,0	0,3	4,5	1,2	7,4	0	47
Andrésy02	718	7,9	22	261	68	3,3	342	7,7	26,3	62,0	20,7	4,2	0,74	0,8	2,1	0,3	4,5	1,2	7,5	385	62
Andrésy03	5076	8,4	26	95	73	19,1	390	8,4	30,4	63,3	19,9	4,9	0,79	0,8	2,1	0,4	4,3	1,1	7,8	386	84

Labal	Zn	Ås	Dre	5	Dh	Sh	Da	C	La	Co	Nd	Sm	E n	ть	Vh	T.n	Пţ	Та	ть	<b>A</b> 11	۸a
Laber		AS	Dr	Sr nnm	ND nnm	SU nnm	Da		La	Ce nnm	nnm	5III nnm	Eu nnm	10	10	Lu nnm	пп	1a nnm	111 nnm	Au nnh	Ag
Andrógy 04	018	8.6 8.6	22 22	261	69 69	4 5	242	7 2	28 2	61 7	21 1	5 0	0 72	0.7	1 0	0.2	<u>ppm</u>	1 1	77	207	<b>ppm</b> 70
Andrésy04	910	8,0 7.7	22	201	73	4,5	342	7,5 8 1	28,2	66.7	21,1 23.3	3,0	0,72	0,7	1,9	0,3	4,0	1,1	7,7	613	10
Andrósy05	912	82	25	249	70	3,9	400	0,1 8.6	20,9	66.2	23,5	4,0	0,78	0,8	2.0	0,3	4,0	1,5	7,9	015	47 52
Andrésy00	040 752	0,2	25	293	65	4,4	240	8,0 7 7	28.0	50.0	23,5	3,0	0,01	0,8	2,0	0,5	4,9	1,5	8,0 7.2	545	32 82
Andrésy07	732	7,5	25	201	71	3,4	212	7,1	20,9	59,9	19,0	4,7	0,73	0,7	2,0	0,5	4,5	1,0	7,2	243	64
Andrésy08	/14	7,4	23	294	/1	5,5	222	7,0	28,1	52.2	19,7	4,8	0,//	0,7	2,0	0,3	4,3	1,1	7,5	242 497	00
Andresy09	1030	8,0	24	232	00	3,3	220	7,1	23,9	52,5	10,/	4,1	0,04	0,0	1,/	0,3	3,4	1,0	0,4	40/	140
Andresy10	909	7,2	22	223	03	4,3	320	7,0	20,2	33,0	10,1	4,1	0,05	0,6	1,8	0,3	4,2	1,0	0,5	41/	104
Andresy11	880	9,1	28	247	/8	4,8	214	1,1	28,7	61,5	21,4	4,5	0,73	0,7	1,8	0,3	4,0	1,1	1,3	0	61
Andresy12	919	7,4	29	230	61	5,1	314	6,/	25,7	55,4	19,0	4,1	0,67	0,6	1,/	0,3	3,9	1,1	6,5	0	69
Andresy13	982	/,4	25	254	60	4,8	325	6,0	23,4	51,6	18,1	3,6	0,63	0,5	1,6	0,2	4,0	1,0	6,0	503	100
Andresy14	646	6,0	19	287	52	3,8	316	4,9	22,9	49,4	16,8	4,0	0,59	0,5	1,6	0,3	5,5	1,1	5,9	6/4	40
Andrésy15	340	6,8	15	259	49	1,3	238	5,4	20,5	41,6	15,7	3,7	0,56	0,5	1,9	0,3	4,7	0,7	5,2	57	15
Andrésy16	339	8,7	22	229	64	1,8	244	6,5	26,3	46,8	19,3	4,3	0,60	0,6	1,9	0,3	3,8	0,8	6,0	120	18
Andrésy17	424	9,8	23	249	76	2,2	284	8,7	29,6	69,4	23,5	4,8	0,87	0,8	2,3	0,4	4,9	1,2	8,6	139	20
Andrésy18	420	11,1	24	272	87	2,3	309	10,1	31,6	68,5	30,0	5,0	0,86	0,8	2,1	0,3	4,1	1,2	8,3	178	18
Andrésy19	583	9,5	26	268	68	4,1	287	8,0	27,5	58,3	22,3	4,4	0,72	0,7	1,9	0,3	4,3	1,0	6,9	373	38
Andrésy20	600	10,1	30	229	69	4,5	318	8,2	26,5	53,9	23,6	4,3	0,70	0,7	1,9	0,3	3,8	1,0	6,8	311	40
Andrésy21	718	10,4	28	233	83	4,3	369	9,7	31,2	69,4	26,2	5,1	0,87	0,8	2,0	0,4	4,7	1,3	8,3	0	40
Andrésy22	651	10,0	26	214	73	6,0	390	7,6	30,0	55,1	25,4	4,9	0,72	0,7	2,2	0,3	4,6	1,2	7,1	230	35
Andrésy23	608	9,9	28	286	82	4,1	351	8,0	29,8	65,8	27,3	4,9	0,85	0,8	2,4	0,3	5,6	1,3	8,6	253	20
Andrésy24	757	9,4	26	322	72	4,9	375	8,6	29,1	65,2	24,3	4,7	0,83	0,8	2,0	0,3	4,3	1,1	8,0	315	40
Andrésy25	673	9,0	24	328	76	4,2	306	8,0	30,8	69,6	25,3	4,9	0,85	0,8	2,1	0,3	4,6	1,2	8,2	333	37
Andrésy26	718	8,1	22	288	55	6,4	280	6,2	23,3	53,0	17,9	3,8	0,63	0,7	1,9	0,3	3,8	1,0	6,2	423	31
Andrésy27	642	10,6	30	299	66	5,2	360	8,0	30,0	62,8	23,7	4,9	0,78	0,8	2,0	0,4	4,3	1,1	7,6	192	30
Andrésy28	472	9,3	19	333	73	3,5	352	7,4	27,9	59,8	21,8	4,6	0,74	0,8	1,9	0,3	4,6	1,1	7,5	177	60
Andresy31	428	7,6	20	339	73	2,4	332	6,6	28,8	63,8	20,5	4,8	0,84	0,8	2,0	0,3	6,3	1,3	7,6	0	30
Andrésy32	815	11,7	26	325	85	4,4	387	8,6	32,2	69,1	26,2	5,2	0,86	0,8	2,3	0,4	4,0	1,2	8,5	412	50
Andrésy34B	291	8,0	16	327	64	1,9	266	6,0	26,8	55,0	20,8	4,7	0,63	0,7	1,8	0,3	5,3	0,9	7,6	0	20
Denouval02	426	6,4	16	188	50	2,4	220	4,4	20,9	44,3	15,0	3,8	0,56	0,6	1,8	0,3	4,8	1,0	5,5	126	25
Denouval03	590	7,9	22	235	64	3,2	300	6,3	29,0	62,8	22,6	5,2	0,74	0,8	2,3	0,4	5,8	1,1	7,8	229	41
Denouval04	698	8,5	21	245	71	4,0	326	6,4	26,9	61,5	21,5	4,6	0,74	0,7	2,0	0,3	5,9	1,6	7,7	193	48
Denouval05	845	8,8	23	237	78	3,7	375	7,3	28,7	68,5	25,6	4,6	0,85	0,8	1,9	0,3	5,8	1,3	8,0	289	37
Denouval06	968	10,6	29	296	80	4,3	346	8,6	29,2	65,3	22,9	4,7	0,79	0,8	1,9	0,3	3,5	1,2	7,9	256	51
Denouval07	671	8,6	19	199	63	3,0	345	5,9	28,9	58,3	20,4	4,7	0,71	0,7	2,1	0,4	5,8	1,1	6,9	186	54
Denouval08	654	9,0	23	239	68	3,7	327	6,4	27,4	57,8	21,1	4,7	0,73	0,7	1,9	0,3	5,0	1,0	6,9	317	53
Denouval09	838	9,5	26	379	67	4,3	329	7,0	28,3	57,7	19,9	4,6	0,72	0,7	2,0	0,3	4,9	1,1	6,9	348	87
Denouval10	833	7,8	25	354	66	3,5	352	6,6	27,3	57,9	20,0	4,5	0,72	0,7	1,9	0,3	4,6	1,1	6,9	306	67
Denouval11	850	9,6	33	232	83	4,4	332	7,7	31,6	68,3	24,1	5,0	0,85	0,7	2,0	0,3	4,0	1,3	8,1	0	36

Label	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Та	Th	Au	Ag
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
Denouval12	603	7,4	23	253	60	3,0	276	4,7	25,4	55,9	20,4	4,3	0,70	0,6	1,8	0,3	5,7	1,2	6,6	0	24
Denouval14	270	5,0	14	187	52	1,9	245	2,7	21,0	45,9	17,1	3,6	0,62	0,5	2,0	0,4	10,0	1,0	5,6	45	8
Poses01	498	6,7	23	252	68	2,2	319	7,4	28,3	61,8	22,9	4,8	0,77	0,8	2,3	0,4	6,5	1,2	7,6	0	24
Poses02	439	5,8	24	255	70	2,0	246	7,2	25,4	54,4	19,0	4,6	0,69	0,7	1,8	0,3	4,8	1,0	6,8	121	31
Poses05	579	7,6	28	287	78	2,6	309	8,3	27,7	58,6	22,0	4,6	0,75	0,7	2,1	0,3	4,7	1,2	7,4	0	27
Poses06	680	7,7	33	316	87	2,7	297	10,1	27,8	59,4	20,8	4,4	0,76	0,7	1,7	0,3	2,9	1,1	7,5	0	30
Poses07	557	5,8	26	298	62	2,1	274	8,1	28,5	59,0	19,7	4,7	0,70	0,7	1,9	0,3	4,6	1,0	7,4	147	44
Poses08	571	6,6	20	205	66	2,3	319	7,5	28,1	57,1	20,6	4,6	0,71	0,7	1,8	0,3	5,0	1,0	7,0	142	48
Poses08	516	6,2	25	202	71	2,3	279	7,7	25,9	55,1	20,0	4,7	0,70	0,6	1,7	0,3	4,6	1,1	6,8	193	32
Poses09	512	6,0	20	253	58	2,1	287	7,1	25,8	53,2	19,9	4,3	0,65	0,7	1,8	0,3	4,7	1,0	6,7	150	38
Poses10	607	7,2	21	316	72	2,7	295	8,0	26,8	60,0	22,7	4,4	0,76	0,7	2,0	0,3	4,5	1,1	7,2	226	33
Poses11	590	6,5	21	267	71	2,4	343	7,4	26,9	59,5	21,3	4,4	0,74	0,7	2,0	0,3	5,8	1,1	7,5	0	30
Poses12	478	5,4	18	261	52	2,9	256	5,2	23,4	47,9	18,1	3,8	0,60	0,6	1,6	0,3	4,9	0,9	5,9	110	23
Poses13	409	4,9	17	361	53	2,2	291	5,2	25,0	53,8	20,1	4,3	0,66	0,6	1,9	0,3	6,8	1,1	6,2	0	23
Poses14	440	5,5	20	263	58	2,7	274	5,3	23,9	50,1	18,2	4,2	0,64	0,6	1,8	0,3	6,0	0,9	6,2	141	36
Poses15	454	7,1	23	263	64	2,2	319	5,5	26,5	52,1	22,2	4,5	0,67	0,7	1,9	0,3	4,8	0,9	6,4	129	22
Poses16	442	9,3	25	223	79	2,3	261	7,8	27,6	57,9	24,6	4,6	0,75	0,7	1,9	0,3	4,1	1,1	7,2	174	21
Poses17	359	10,9	23	189	89	1,7	303	8,6	31,4	67,1	25,9	5,2	0,87	0,8	2,2	0,4	4,9	1,2	9,6	80	13
Poses18	475	13,6	29	210	105	2,6	311	11,7	33,5	71,7	28,8	5,5	0,94	0,8	2,2	0,4	3,9	1,2	8,9	132	16
Poses19	444	8,0	22	272	77	2,2	318	7,0	29,5	64,1	26,1	4,9	0,77	0,8	2,2	0,3	5,6	1,1	7,8	131	21
Poses20	459	8,9	24	246	75	2,6	309	6,6	27,8	55,1	26,3	4,6	0,72	0,7	2,0	0,3	5,3	1,0	6,9	142	23
Poses21	496	8,9	27	222	76	3,1	280	7,1	28,4	57,4	24,4	4,7	0,76	0,8	2,2	0,3	5,2	1,0	7,1	509	23
Poses22	412	8,2	22	221	76	2,4	303	6,4	29,0	64,6	27,0	4,8	0,83	0,7	2,3	0,3	6,6	1,2	7,7	117	14
Poses23	376	7,1	18	280	68	1,8	329	5,7	26,7	55,3	25,9	4,5	0,73	0,7	2,1	0,3	5,9	1,0	7,5	155	8
Poses24	397	6,9	18	245	52	2,2	285	5,4	25,9	54,9	19,9	4,4	0,69	0,7	2,4	0,4	6,3	1,0	6,6	83	50
Poses26	456	6,8	18	367	62	2,3	302	6,4	27,0	60,7	22,9	4,5	0,76	0,7	2,0	0,3	5,9	1,1	7,3	155	19
Poses27	552	7,8	21	329	69	2,7	301	7,0	28,8	63,7	25,5	4,7	0,79	0,8	2,2	0,3	5,8	1,2	7,9	203	24
Poses30a	432	9,2	27	329	74	2,4	296	7,6	28,2	61,0	23,5	4,8	0,77	0,8	2,2	0,4	4,4	1,1	7,7	110	21
Poses30b	491	9,6	29	265	76	3,0	351	7,6	30,2	66,5	22,8	5,0	0,81	0,9	2,1	0,4	4,8	1,2	8,1	141	25
Poses31	699	9,4	21	334	74	4,1	320	7,9	30,6	65,5	23,9	4,8	0,83	0,7	2,2	0,3	4,2	1,1	8,1	373	43
Poses34	407	8,3	19	319	76	2,0	309	6,8	29,1	64,2	21,7	4,8	0,82	0,8	2,2	0,4	5,8	1,1	8,1	0	16
Les40028	114	6,7	19	61	78	1,0	373	5,1	46,2	101,9	42,7	10,4	1,66	1,5	4,2	0,7	5,9	1,3	10,7	38	0
Les40032	154	11,0	25	100,8	82	0,8	480	6,9	53,6	138,5	58,4	13,0	2,54	2,0	5,4	0,8	4,9	1,2	11,3	22	0
Les40034	157	9,9	25	141	106	0,9	457	7,5	57,6	206,4	56,6	13,3	2,38	1,8	4,7	0,7	5,6	1,6	12,0	0	0
Mélarchez28	156	9,4	12	119	87	1,1	369	5,4	39,0	82,6	30,6	6,5	0,96	1,1	2,9	0,5	7,9	1,6	10,9	68	0
Mélarchez29	106	8,8	18	89	64	0,9	340	4,6	46,5	98,6	34,5	7,7	1,05	1,3	4,2	0,9	14,5	1,9	12,9	42	0
Mélarchez30	133	7,7	14	32	85	0,9	358	5,0	41,3	90,2	33,3	6,8	1,05	1,2	3,7	0,7	12,1	1,8	11,4	42	0
Mélarchez32	65	6,5	9	79,5	58	0,7	321	3,1	33,8	67,6	30,3	5,7	0,83	0,9	3,0	0,5	13,9	1,6	9,4	29	0

figure A5.1 : Résultats des analyses par activation neutronique. Trappes à sédiments

Label	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Та	Th	Au	Ag
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ррт	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ррт	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
Melarchez35B	71	6,9	8	72	66	0,7	322	3,5	30,7	63,3	24,6	5,4	0,79	0,9	2,8	0,5	12,1	1,4	8,4	0	0
Melarchez36	135	10,0	13	73	88	1,0	364	5,6	43,1	86,4	32,8	7,0	1,10	1,1	3,6	0,6	10,3	1,7	11,7	73	0
Melarchez37	76	7,7	7	87	70	0,9	312	3,9	37,4	85,7	29,6	6,3	0,99	1,1	3,8	0,7	16,5	1,9	11,4	27	0
Melarchez38	99	10,8	11	90	99	0,9	371	6,3	45,0	91,5	31,2	7,6	1,00	1,2	3,5	0,6	12,5	1,7	12,9	0	0
Melarchez39	68	7,8	7	64	67	0,8	342	4,0	39,1	81,1	29,8	6,7	0,90	1,1	3,8	0,6	15,0	1,9	10,5	18	0
Melarchez40	137	11,1	20	39	98	1,1	402	6,6	45,5	89,0	33,0	7,7	1,12	1,2	3,6	0,6	10,3	1,9	12,1	27	0
Melarchez41	71	6,1	6	78	58	0,7	321	3,1	41,0	79,1	28,6	6,7	0,85	1,0	3,6	0,5	15,9	1,8	10,7	35	0
Melarchez42	197	8,8	18	127	95	1,1	376	6,0	42,6	96,8	35,6	7,1	1,24	1,2	3,4	0,5	10,8	1,8	11,8	0	0
Mélarchez43	150	6,8	14	119	88	0,9	393	5,3	36,0	86,1	36,0	6,7	1,11	1,1	3,7	0,6	9,0	1,7	10,8	0	0
Melarchez44	218	8,8	19	107	96	1,3	401	5,9	49,6	97,6	38,0	8,6	1,23	1,3	4,4	0,8	10,1	1,8	12,3	65	0
Melarchez45	355	16,7	38	261	142	1,7	461	10,2	53,7	103,8	42,5	8,9	1,49	1,4	3,3	0,5	3,8	1,7	13,4	169	0
Melarchez47	80	6,9	19	72	70	1,0	262	4,1	38,3	83,9	30,2	6,4	0,88	1,1	3,2	0,5	14,4	1,7	10,9	53	0
Melarchez49	147	7,8	15	95	85	0,9	350	5,1	40,9	86,3	30,3	6,7	1,00	1,2	3,4	0,6	11,3	1,8	11,2	41	0
Melarchez50	131	6,9	13	104	77	0,8	328	4,6	41,6	88,7	29,7	6,6	0,98	1,2	3,4	0,6	13,9	1,8	11,1	36	0
Melarchez52	144	8,2	14	108	90	1,0	394	5,4	40,2	82,5	31,8	6,7	1,04	1,1	3,3	0,5	10,5	1,9	11,1	55	0
Melarchez54	45	5,9	5	93	57	0,6	317	2,6	33,3	69,7	23,9	5,4	0,78	0,9	3,3	0,6	13,8	1,7	8,8	0	0
Avenelles28	113	8,2	43	72	73	1,0	296	4,4	34,6	72,3	28,4	6,1	0,87	1,0	2,7	0,5	9,4	1,4	9,7	46	0
Avenelles29	93	6,8	37	73	65	0,8	342	4,3	39,7	88,2	32,4	6,8	0,99	1,2	3,8	0,8	14,5	1,8	11,1	30	0
Avenelles30	123	9,0	88	65	70	1,0	404	4,9	39,6	84,7	32,6	6,8	1,03	1,1	3,7	0,6	10,8	1,7	10,6	38	0
Avenelles32	81	5,7	15	121	66	0,8	355	3,5	45,2	102,9	39,9	7,5	1,06	1,3	4,9	0,7	23,7	2,2	13,5	33	0
Avenelles35	67	6,2	9	95	63	0,7	292	3,4	37,0	77,6	29,4	6,5	0,83	1,0	3,3	0,6	18,1	1,6	10,3	0	0
Avenelles36	124	7,4	22	93	78	0,9	332	4,6	37,6	84,9	30,3	6,5	1,03	1,1	3,7	0,6	13,6	1,7	11,0	63	0
Avenelles38	81	7,3	10	76	75	0,8	304	4,0	42,4	89,6	25,0	8,0	1,02	1,2	4,0	0,6	16,9	1,8	12,0	0	0
Avenelles43	96	7,6	35	111	69	0,9	333	3,7	42,6	84,6	29,9	8,0	1,00	1,1	3,9	0,8	16,0	1,8	11,1	0	0
Avenelles44	185	12,4	95	105	100	1,0	388	6,7	42,4	86,9	35,0	7,6	1,14	1,1	3,3	0,5	6,4	1,5	11,0	35	0
Martroy36	159	6,4	31	72	81	0,8	299	4,9	35,3	82,5	28,6	5,7	0,97	1,0	3,4	0,5	12,7	1,8	10,6	55	0
Martroy37	81	6,9	12	66	72	0,8	317	4,3	38,3	82,0	28,4	6,0	0,93	1,0	3,2	0,6	14,5	1,8	10,6	90	0
Martroy38	66	6,5	9	84	66	0,7	268	3,7	34,4	75,1	26,4	6,1	0,80	0,9	3,2	0,5	13,8	1,6	10,0	0	0
Martroy39	83	7,6	10	150	77	0,8	306	4,8	37,6	80,1	27,3	6,3	0,90	1,0	3,4	0,6	13,4	1,8	10,7	13	0
Martroy40	126	15,3	21	111	130	1,2	369	9,6	48,0	97,2	34,0	8,2	1,21	1,2	3,2	0,5	6,8	1,9	13,2	27	0
Martroy41	99	10,8	17	51	101	1,4	352	6,4	46,9	94,3	34,0	7,9	1,11	1,1	3,8	0,6	12,0	1,9	12,4	30	0
Martroy42	160	7,7	65	101	90	0,9	291	5,7	35,6	85,9	28,9	5,8	1,03	1,0	3,2	0,5	10,1	1,8	10,9	0	0
Martroy43	137	6,4	48	119	78	0,9	294	5,1	35,1	82,9	31,5	6,4	0,92	1,0	3,1	0,5	9,2	1,5	10,5	0	0
Martroy44	228	7,6	55	205	81	1,0	271	5,3	36,5	75,6	26,8	6,5	0,89	0,9	2,9	0,6	8,2	1,5	10,0	0	0
Martroy45	187	9,8	35	145	91	1,5	314	6,0	47,4	100,0	30,2	6,9	1,05	1,1	3,2	0,6	7,5	1,6	10,3	0	0
Martroy50	152	7,8	27	107	84	1,1	363	4,9	39,6	89,4	30,9	6,7	0,96	1,1	3,6	0,6	12,3	1,9	11,4	36	0
Martroy52	180	8,0	47	85	82	1,1	350	5,4	40,3	87,2	30,8	6,5	0,95	1,2	3,6	0,5	10,1	1,8	10,8	46	0
Martroy54	108	6,7	20	60	75	0,8	324	4,6	37,3	84,6	29,6	6,2	0,91	1,2	3,7	0,5	12,9	1,9	10,5	37	0

Label	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Та	Th	Au	Ag
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ррт	ppm	ppm	ppm	ppm	ррт	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
StGermain29	145	5,2	15	174	61	1,0	267	3,4	29,4	63,6	22,8	5,1	0,71	0,9	2,6	0,5	9,6	1,4	8,7	37	0
StGermain35	131	8,5	21	131	91	1,0	357	5,4	40,7	80,7	31,3	6,9	0,96	1,0	3,2	0,5	10,5	1,7	10,5	0	0
StGermain36	160	6,7	25	143	73	1,2	324	4,6	35,5	79,4	27,3	6,1	0,96	1,0	3,7	0,6	13,2	1,8	10,5	64	0
StGermain37	91	5,8	13	86	68	1,8	305	3,9	35,1	79,8	27,0	5,5	0,90	0,9	3,2	0,6	14,9	1,9	10,2	41	0
StGermain38	76	5,9	8	101	64	0,9	328	3,5	33,4	71,0	29,8	6,2	0,79	1,0	3,5	0,3	14,2	1,6	9,5	0	0
StGermain39	85	6,2	9	192	64	0,8	382	3,9	35,2	75,8	26,4	5,7	0,88	0,9	3,4	0,6	13,7	1,8	9,6	17	0
StGermain40	133	9,5	17	124	93	1,1	378	5,9	40,9	83,4	28,0	6,9	1,02	1,0	3,3	0,6	12,0	1,8	11,2	28	0
StGermain41	95	7,6	12	125	71	1,1	387	4,6	39,9	80,6	29,6	6,8	0,97	1,0	3,5	0,6	12,8	1,8	10,5	26	0
StGermain42	111	4,9	23	140	64	0,6	250	3,8	25,6	62,2	16,7	3,9	0,75	0,8	2,2	0,4	9,5	1,3	8,2	0	0
StGermain43	106	6,0	32	142	60	1,1	244	3,8	33,6	64,5	23,0	6,2	0,71	0,8	2,7	0,5	8,4	1,3	8,7	0	0
StGermain44	143	6,7	37	183	75	1,4	328	4,6	39,1	81,0	28,4	6,9	0,93	1,0	3,3	0,6	12,0	1,6	10,5	0	0
StGermain45	93	4,8	12	159	54	0,9	302	2,8	35,5	78,4	28,0	6,0	0,82	1,0	3,6	0,6	17,5	1,6	10,3	0	0
StGermain47	163	10,4	22	183	106	1,6	380	6,7	38,5	84,0	30,0	6,5	1,02	1,1	2,9	0,5	9,4	1,6	11,3	37	0
StGermain49	110	6,5	15	128	80	1,0	314	4,3	38,0	82,3	26,8	6,2	0,90	1,1	3,5	0,6	15,2	1,8	11,1	22	0
StGermain50	121	5,8	20	162	71	0,9	320	4,2	34,4	75,2	27,5	5,8	0,84	1,0	3,0	0,5	12,2	1,5	9,8	33	0
StGermain52	173	7,5	32	165	91	1,6	373	5,5	35,5	78,7	28,1	5,9	0,94	1,0	3,1	0,5	10,4	1,6	10,4	52	0
StGermain54	121	6,6	20	120	81	1,1	344	4,8	35,9	78,0	28,2	6,0	0,88	1,0	3,0	0,5	10,5	1,6	10,2	39	0
Lisy01	46	4,8	7	185	56	0,6	286	2,3	30,2	69,0	25,0	5,5	0,75	0,9	3,2	0,6	13,0	1,5	8,7	0	0
Trilport01	99	9,1	15	203	68	0,8	260	4,4	32,3	59,8	25,6	5,3	0,76	0,8	2,6	0,4	6,3	1,2	7,9	0	0
Trilbardou04	219	13,1	32	287	97	1,6	285	7,2	39,9	85,3	28,6	6,3	1,08	1,0	2,7	0,4	3,9	1,4	10,1	0	0
Trilbardou06	187	11,1	23	276	77	1,1	283	6,0	36,5	74,8	27,6	5,9	0,92	1,0	3,2	0,4	9,2	1,4	9,6	35	0
Trilbardou08	193	10,1	24	204	81	1,2	322	6,1	35,5	72,4	25,3	5,6	0,87	0,9	2,6	0,4	5,8	1,3	9,3	27	0
Trilbardou10	167	8,3	19	257	62	0,9	295	4,6	33,8	71,3	25,8	5,5	0,86	0,9	2,9	0,5	8,8	1,3	8,9	66	0
Trilbardou11	192	8,8	21	287	74	1,1	289	4,8	33,5	73,3	25,7	5,4	0,83	0,9	2,5	0,4	7,7	1,4	8,8	31	0
Neuilly01	39	3,2	5	244	21	0,3	112	1,3	11,4	19,8	9,2	2,2	0,29	0,2	0,7	0,1	0,9	0,2	2,2	0	0
Neuilly04	181	7,7	17	330	61	1,5	262	4,1	31,6	67,1	24,1	5,4	0,81	0,8	2,7	0,4	7,9	1,2	8,3	0	0
Neuilly05	194	7,9	18	233	61	1,2	269	4,2	30,7	64,9	23,2	5,2	0,79	0,8	2,4	0,4	6,9	1,2	8,0	0	0
Neuilly06	181	8,3	17	266	62	1,2	271	4,3	30,7	65,5	25,1	5,1	0,81	0,8	2,7	0,4	7,1	1,2	8,3	44	0
Neuilly07	181	6,8	13	262	53	1,3	267	3,6	28,8	61,1	23,7	4,8	0,73	0,8	2,6	0,4	7,7	1,2	7,6	42	0
Neuilly08	212	8,4	20	276	69	1,6	250	4,6	33,7	68,9	24,8	5,4	0,82	0,9	2,8	0,4	7,3	1,3	8,9	32	0
Neuilly09	290	9,9	24	265	74	1,9	288	5,7	32,7	69,6	26,5	5,4	0,87	0,9	2,4	0,4	5,6	1,3	8,8	50	0
Neuilly11	134	5,5	12	326	43	0,9	269	2,8	30,3	62,8	23,6	5,2	0,74	0,8	2,8	0,4	9,7	1,2	8,2	29	22
Neuilly12	172	7,0	18	266	64	0,9	298	4,3	30,9	65,7	22,7	5,0	0,79	0,8	2,5	0,4	7,9	1,3	8,2	25	0
StMaurice28	267	11,6	18	288	89	2,2	284	6,0	32,1	74,4	23,1	5,3	0,87	0,9	2,1	0,3	4,8	1,2	9,0	89	0
StMaurice29	212	8,8	18	238	63	1,5	269	4,8	31,6	67,9	24,7	5,2	0,80	0,9	2,6	0,4	6,0	1,2	8,1	35	0
StMaurice30	278	9,5	15	317	81	1,8	307	5,3	34,3	77,6	30,3	5,6	0,92	0,9	2,7	0,4	7,7	1,4	9,3	71	0
StMaurice31	238	8,6	15	312	77	2,0	263	4,7	34,3	72,7	22,2	5,6	0,88	0,9	2,4	0,4	7,5	1,3	8,6	0	5
StMaurice32	210	7,9	18	331	83	1,2	271	5,1	30,1	73,1	26,6	4,9	0,85	0,8	2,6	0,4	8,1	1,4	8,9	88	0

							_									_					
Label	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	Au	Ag
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
StMaurice32B	217	7,2	14	301	73	1,5	248	4,5	29,4	68,1	24,3	4,9	0,81	0,8	2,5	0,4	6,9	1,2	8,2	66	0
StMaurice33	104	4,7	8	331	45	1,0	217	2,5	30,3	70,9	23,0	4,8	0,79	0,8	2,7	0,5	14,3	1,4	9,1	0	0
StMaurice36	233	8,4	21	289	70	2,5	280	4,5	31,9	66,9	24,5	5,2	0,76	0,8	2,3	0,3	7,3	1,2	8,2	0	5
StMaurice37	107	5,3	11	231	48	0,8	225	2,8	27,4	61,6	22,2	5,2	0,71	0,8	2,9	0,5	11,1	1,2	8,1	34	0
StMaurice38	98	5,7	9	293	52	0,7	259	3,1	42,9	89,9	33,9	7,4	0,89	1,1	3,5	0,6	18,8	1,5	12,3	0	0
StMaurice39	124	7,5	13	331	59	0,9	236	3,7	29,8	61,5	21,2	5,1	0,74	0,7	2,6	0,4	8,1	1,2	7,8	20	0
StMaurice40	126	6,4	15	326	45	0,8	225	3,1	26,7	50,7	19,7	4,6	0,61	0,6	2,1	0,3	6,8	1,0	6,5	35	0
StMaurice41	175	8,9	17	304	66	1,6	292	4,7	33,5	69,1	25,8	5,6	0,82	0,8	2,4	0,3	7,7	1,3	8,6	53	0
StMaurice42	184	8,1	22	320	67	1,1	230	4,4	32,0	68,0	18,5	5,3	0,85	0,8	2,1	0,3	7,3	1,2	8,4	0	4
StMaurice44	218	6,1	18	270	56	2,1	259	3,3	30,7	65,9	23,4	4,8	0,70	0,8	2,7	0,4	8,2	1,2	7,9	78	12
StMaurice45	398	12,2	35	263	96	3,5	303	6,9	33,8	73,2	25,6	5,3	0,90	0,9	2,3	0,4	3,3	1,1	8,9	0	11
StMaurice46	271	9,6	23	285	84	2,2	273	5,3	32,4	74,0	23,4	5,3	0,85	0,9	2,3	0,4	6,9	1,3	8,8	62	0
StMaurice47	326	9,7	23	286	84	3,2	293	5,7	33,4	73,4	23,0	5,1	0,82	0,8	2,1	0,4	5,3	1,2	8,4	106	10
StMaurice48	240	7,5	18	300	63	2,4	265	4,0	30,1	64,6	20,9	4,8	0,74	0,8	2,3	0,4	7,1	1,2	7,4	51	8
StMaurice49	329	11,0	29	270	92	2,6	298	6,2	34,4	72,9	24,1	5,3	0,86	0,9	2,2	0,3	4,3	1,2	8,7	100	0
StMaurice50	289	9,3	23	316	82	2,3	280	5,5	32,5	69,1	23,0	5,2	0,81	0,8	2,3	0,4	5,9	1,2	8,5	79	10
StMaurice50b	310	10,5	27	306	89	2,4	327	6,1	33,9	71,2	26,0	5,3	0,86	0,9	2,4	0,4	4,4	1,3	8,6	80	9
StMaurice51	246	7,7	20	301	73	2,2	260	4,6	32,1	69,9	23,9	5,1	0,78	0,8	2,3	0,4	7,7	1,3	8,5	74	6
StMaurice53	202	8,2	19	311	78	1,5	313	4,8	31,3	68,1	23,2	5,0	0,79	0,8	2,4	0,4	7,4	1,2	8,5	55	9
Courlon01	257	24,2	34	99,4	97	1,2	266	26,4	39,4	53,4	19,2	6,5	1,11	1,0	2,1	0,3	3,5	1,5	6,0	29	0
Courlon03	269	17,7	38	193	103	1,6	297	19,4	37,9	70,4	31,2	6,2	0,99	0,9	2,6	0,4	4,4	1,3	9,7	46	9
Courlon04	279	18,2	38	141	105	1,5	241	20,2	37,0	74,5	31,7	6,2	1,00	1,0	2,6	0,4	4,3	1,4	10,3	73	0
Courlon06	244	19,5	37	123	109	1,6	319	21,2	40,7	84,4	32,1	6,5	1,06	1,1	2,6	0,4	4,4	1,4	10,6	50	0
Courlon08	251	19,2	53	123	110	1,5	287	21,3	39,0	79,5	28,8	6,4	1,02	1,0	2,3	0,4	3,8	1,4	10,5	33	0
Courlon12	259	14,4	49	137	82	1,3	299	16,0	31,6	64,2	25,4	5,2	0,87	0,9	2,2	0,3	3,9	1,2	8,1	46	0
Episy01	210	12,2	52	128	125	2,1	321	20,0	46,5	87,1	32,8	8,0	1,20	1,1	2,7	0,5	3,3	1,7	11,8	0	0
Episy02	193	6,1	47	155	53	2,7	361	7,7	34,5	75,0	25,1	5,4	0,85	0,8	2,2	0,4	5,1	1,1	7,4	28	0
Episy03	166	7,1	58	118	60	2,2	297	8,9	35,0	77,4	28,4	5,4	0,89	0,9	2,4	0,4	4,6	1,2	8,0	45	0
Episy04	141	6,3	36	57	59	1,6	302	8,0	36,5	72,0	26,2	5,7	0,85	0,9	2,5	0,4	7,5	1,2	8,7	31	0
Episy05	112	5,4	36	69	49	1,5	231	7,6	26,7	56,7	20,4	4,2	0,69	0,6	1,6	0,2	3,5	0,9	6,2	23	0
Episy06	66	3,6	22	65	36	1,0	197	4,3	20,3	44,8	15,6	3,3	0,55	0,5	1,5	0,2	5,3	0,8	5,2	15	0
Episy08	245	12,0	93	150	114	3,2	558	15,0	62,0	135,5	48,1	9,8	1,58	1,6	3,9	0,6	11,4	2,4	15,2	65	0
Episy12	122	4,7	37	89	50	1,3	304	5,7	30,3	64,0	23,1	4,8	0,74	0,8	2,3	0,3	7,0	1,1	7,0	25	0
Fourcheret01	156	4,1	79	116	35	0,7	252	3,6	11,1	22,7	11,0	2,0	0,47	0,4	0,9	0,1	2,9	0,5	3,3	94	17
Fourcheret02	213	4,5	69	191	41	1,2	292	5,2	16,6	36,8	13,8	2,9	0,44	0,5	1,5	0,3	5,0	0,7	5,3	65	44
Fourcheret04	140	3,9	52	164	40	0,7	247	4,1	17,7	38,3	14,9	2,9	0,48	0,5	1,4	0,3	5,3	0,6	5,5	70	30
Fourcheret05	96	5,3	114	61	79	1,3	252	9,7	23,8	53,0	19,9	4,0	0,76	0,8	2,2	0,4	8,8	1,3	9,5	137	40
Fourcheret09	167	5,0	77	147	45	0,7	244	5,5	16,7	36,3	13,1	2,9	0,54	0,5	1,4	0,2	4,2	0,7	5,4	80	24

figure A5.1 : Résultats des analyses par activation neutronique. Trappes à sédiments

Label	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	Au	Ag
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
Fourcheret 13	195	6,0	92	65	54	0,8	271	7,8	15,3	33,6	16,1	3,0	0,43	0,5	1,3	0,2	3,3	0,8	5,5	112	0
Juine 13	501	8,2	53	121	43	1,3	332	4,1	18,7	42,9	16,3	3,5	0,45	0,5	1,9	0,3	5,6	1,1	5,7	73	0
Vert le petit 13	419	7,6	64	174	44	1,2	265	4,8	14,4	33,8	12,6	2,9	0,37	0,6	1,5	0,2	2,9	0,9	5,9	117	0
Ormoy02	170	3,8	30	271	32	0,8	346	2,6	16,4	36,7	13,7	3,1	0,40	0,6	1,6	0,3	6,6	0,8	9,6	31	11
Ormoy03	166	5,1	41	252	33	0,6	343	2,6	16,8	34,7	15,0	2,7	0,42	0,6	1,4	0,2	7,2	0,7	9,6	62	13
Ormoy04	152	9,4	36	244	37	1,2	316	2,8	17,9	39,8	14,3	2,9	0,46	0,5	1,4	0,2	6,8	0,7	10,5	38	5
Ormoy05	109	5,2	38	175	40	0,7	306	3,0	16,1	36,4	13,4	2,6	0,47	0,5	1,5	0,2	7,2	0,8	11,0	41	6
Ormoy07	338	8,2	77	186	55	1,9	291	5,9	19,9	43,4	15,9	3,2	0,57	0,6	1,2	0,2	3,0	0,8	9,2	78	15
Ormoy09	264	7,0	81	207	44	0,9	290	4,4	16,6	36,5	13,8	2,8	0,49	0,5	1,2	0,2	3,9	0,7	10,5	70	10
Ormoy12	147	4,3	36	240	31	0,6	280	2,3	15,0	33,5	12,3	2,4	0,42	0,4	1,7	0,2	7,3	0,7	11,2	47	5
Ormoy 13	313	7,8	90	120	51	1,0	295	5,9	14,0	33,2	12,2	2,7	0,38	0,7	1,1	0,2	2,5	0,8	8,4	97	0
BourgNeuf01	36	3,9	4	56,5	38	0,4	247	1,4	17,9	36,8	16,1	3,1	0,46	0,5	1,8	0,2	6,3	0,7	4,6	10	0
Gif01	309	11,9	32	83	69	3,5	395	4,8	41,0	72,7	35,7	7,2	0,99	1,0	3,3	0,5	7,3	1,4	9,6	85	20
Remarde39	191	7,2	19	156	65	1,9	384	4,2	38,5	85,2	32,3	6,6	1,03	1,0	3,4	0,5	12,0	1,7	10,2	100	60
Remarde40	268	10,0	38	173	84	2,7	451	5,7	46,3	101,6	38,8	8,1	1,23	1,2	3,8	0,6	11,0	1,6	11,6	133	107
Remarde41	286	9,4	38	188	80	2,9	380	5,5	41,9	93,7	35,0	7,3	1,16	1,1	3,6	0,6	8,6	1,8	10,5	132	100
Remarde42	222	6,7	15	175	62	3,6	375	3,7	31,8	64,1	25,1	6,2	0,84	0,8	2,9	0,5	9,7	1,4	7,9	0	39
Remarde43	79	4,3	5	100	45	1,0	280	2,1	21,7	43,3	15,3	3,4	0,49	0,5	1,8	0,3	7,1	0,8	4,9	0	4
Remarde44	30	2,1	3	61	35	0,4	251	1,2	11,8	24,6	9,1	2,0	0,29	0,3	1,0	0,2	5,1	0,6	3,2	14	5
Remarde45	52	3,6	4	78	52	0,8	337	1,9	21,8	46,9	18,6	3,7	0,56	0,6	2,2	0,3	10,2	1,1	6,0	42	6
Remarde46	305	10,3	30	102	83	2,5	417	6,0	43,7	90,6	35,9	7,6	1,23	1,1	3,4	0,6	7,2	1,6	10,0	166	100
Remarde47	195	8,3	21	88	73	1,6	369	4,3	36,6	77,5	29,6	6,1	0,98	1,0	3,3	0,5	10,7	1,6	9,3	80	42
Egly01	140	9,4	13	84,4	66	1,2	339	4,2	34,3	63,2	31,4	6,1	0,89	0,8	3,1	0,5	7,9	1,3	8,2	30	0
Egly36	229	10,0	19	132	72	1,7	297	4,8	36,0	85,0	29,9	6,4	1,05	1,0	3,5	0,6	10,4	1,6	9,9	78	0
Egly39	254	9,7	15	168	67	1,9	358	4,4	37,0	78,6	29,0	6,4	0,98	1,0	3,1	0,5	10,1	1,7	9,5	65	0
Egly42	147	5,0	5	128	51	1,4	302	2,7	25,3	63,8	24,0	4,4	0,70	0,8	3,1	0,5	10,8	1,2	7,9	15	0
Egly43	268	13,0	19	104	79	2,2	337	6,1	42,1	93,8	33,3	7,3	1,23	1,2	3,6	0,6	8,2	1,6	10,8	0	0
Egly44	79	5,2	4	88	55	0,9	317	2,4	35,6	80,2	28,3	5,9	0,86	0,9	3,8	0,7	16,0	1,6	9,8	16	0
Egly45	189	7,5	11	118	68	1,4	359	4,1	39,5	87,1	34,8	6,7	1,03	1,1	4,0	0,5	13,7	1,8	10,5	60	0
Egly46	202	9,3	12	93	64	1,5	341	4,0	37,8	76,2	30,9	6,3	0,98	1,0	3,4	0,5	10,3	1,6	9,0	36	0
Egly47	157	7,1	8	120	61	1,3	350	3,2	33,0	71,3	28,3	5,7	0,87	0,9	3,2	0,5	11,0	1,5	8,8	27	0
Egly48	100	5,5	5	99	51	1,2	379	2,3	35,7	75,6	29,5	6,1	0,84	1,1	4,2	0,6	15,7	1,8	9,5	27	0
Longpont35	33	1,5	1	41	25	0,4	195	0,8	8,8	18,2	6,7	1,7	0,23	0,3	1,5	0,3	4,5	0,4	2,2	0	0
Longpont36	164	4,8	10	103	50	1,3	306	2,7	25,1	53,5	19,2	3,9	0,66	0,7	2,2	0,4	9,5	1,0	6,7	51	0
Longpont37	80	3.3	3	93	42	1,5	297	1.7	16.0	36.3	12,5	2.7	0,47	0,4	1.3	0.2	5.7	0.8	4.3	0	17
Longpont38	329	9,2	20	144	86	1.8	381	5,8	37,4	92,4	31,9	6,7	1,22	1,1	3,5	0,7	8,9	1,7	10,7	93	36
Longpont39	443	11,4	25	239	74	5,4	374	5,5	39,7	83,8	31,0	6,9	1,06	1,0	3,0	0,5	8,1	1,5	9,9	107	41
Longpont40	558	10,9	30	181	92	4,0	399	7,1	38,0	92,9	35,9	6,6	1,21	1,1	3,1	0,5	6,5	1,6	10,8	130	70

figure A5.1 : Résultats des analyses par activation neutronique. Trappes à sédiments

Lahal	7		D	<b>C</b>	DL	C1-	D.	C	τ.	C	NU	<b>C</b>	<b>F</b>	Th	V.L	Τ	пе	т.	Th	<b>A</b>	
Label	Zn	As	Br	Sr	Kb	Sb	Ва	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	HI	Ta	Th	Au	Ag
Longpont40	<b>ppm</b>	11 0	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	21 8	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	ppm 0.5	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	<b>ppm</b>	00 00	<b>ppm</b>
Longpont41	440	10.1	25	240	85	13	400	5.7	30.0	85.0	31,0	6.8	1,14	1,1	3,2	0,5	8.0	1,0	10,2	99 01	50
Longpont42	330	87	18	101	60	4,5	308	3,7	39,0	74.3	31,1 27.2	6.0	1,00	1,0	3,0	0,5	0,0	1,4	0.1	91	14
Longpont42	140	0,7	6	121	44	4,1	256	$\frac{4}{21}$	20.4	12.1	15.7	2.4	0.52	1,0	1.0	0,0	9,2 7 1	1,5	5.0	0	14
Longpont44	56	4,1	2	78	21	1,5	244	$\frac{2,1}{1,2}$	20,4	43,4 22.8	0.1	3,4 17	0,55	0,5	1,9	0,3	7,1 5.0	0,8	2.0	15	4
Longpont45	58	2,5	2	70	22	0,0	244	1,2	11,0	23,0	9,1	1,7	0,29	0,3	1,0	0,2	5,0	0,5	2,9	212	15
Longpont46	50 604	12.4	- 5 - 26	117	02	5.5	204 442	1,5	11, <del>4</del> 41.8	23,4	<i>9,5</i>	7.1	1.22	0,5	1,5	0,2	6.4	0,0	3,0 10.8	140	20
Longpoint40	429	0.8	20	11/	92	3,5	445	0,0 5.2	41,0	90,9	21.2	67	1,22	1,1	3,2	0,5	0,4	1,/	10,8	149	22
Longpont47	420	9,0	22	107	02 77	$^{3,1}$	275	5.2	24.2	02,4 70.4	202	5.0	1,00	1,0	3,2	0,5	9,2	1,9	9,0	101	25
Longpoint48	433	9,1	21	71	24	2,9	224	3,5	12.6	79,4	20,2	3,0	0,99	1,0	3,1	0,3	0,5	1,0	9,0	0	23
Viry26	245	2,3	5 10	140	- <u>54</u> - <u>40</u>	0,0	254	1,5	15,0	20,1	10,5	2,1	0,55	0,5	1,0	0,2	4,9	0,0	5,5	0	5
Viry30	243	3,4 7 0	10	140	49	2,4	200	2,0	23,0	71.1	1/, 3	5,0	0,02	0,0	2,0	0,5	0,4	0,9	3,7	90	5
Viry28	204	10.8	11	224	76	2,1	202	5,9	30,0 40.2	/1,1 20.1	21,1	5,0	0,04	0,0	2,4	0,4	9,0	1,2	7,9	0	22
Viry38	300	10,8	10	200	/0	3,3	392	5,1	40,2	89,1 121.6	30,0	0,8	0,98	1,0	3,4	0,0	0,0	1,3	9,7	83 101	32
Viry39	770 560	13,3	20	242	83	9,0	423	0,3	47,2 50.7	131,0	25 1	0,3	1,09	1,0	2,0	0,4	4,9	1,3	9,0	101	30
VIIY40	309	11,1	21	242	/0	0,9	44Z	5,2	30,7	11/,/	33,1	7,2	1,04	1,0	3,1	0,5	9,2	1,4	10,2	107	43
Viry41	882	12,2	31 16	300	82	5.0	120	5,8	$\frac{\delta 1, 3}{26, 1}$	189,8	45,0	7,8	1,20	1,0	3,1	0,5	/,0	1,4	9,9	155	01
Viry42	482	7,5	10	292	/0	3,8	428	4,3	21.2	$101, \delta$	27,3	5,1	0,94	0,9	2,9	0,0	9,0	1,5	ð,/	70	13
Viry43	183	0,/	11	106	02	1,9	340	3,2	51,5	09,1 122.0	27,1	3,3	0,81	0,8	2,7	0,4	9,9	1,4	/,8	/0	11
Viry44	/62	19,9	34	256	72	6,9	427	9,3	32,2	122,9	36,4	7,9	1,38	1,3	3,0	0,5	3,2	1,5	11,8	0	20
Viry45	3/1	9,4	15	104	/3	2,7	408	4,4	30,5	80,0	28,7	0,1	0,95	0,9	3,1	0,5	9,1	1,5	8,8	101	12
Viry46	3/9	8,0	11	140	62	4,1	389	3,5	28,5	63,0	23,6	4,6	0,74	0,/	2,4	0,3	9,6	1,2	1,2	107	11
Viry4/	$\frac{6}{1}$	11,8	21	211	85 52	6,9	452	3,3	39,0	86,9	32,4	6,4	1,07	1,1	3,2	0,4	/,3	1,6	9,5	21	17
V1Fy48	30/	8,0	15	131	32	3,3	339	3,4	32,0	01,4	22,0	4,9	0,03	0,/	2,2	0,4	8,0	1,0	0,1	100	1/
AthisMons00	798	12,0	23	215	101	3,0	495	7,5	40,0	111,2	35,7	0,3	1,22	1,1	3,1	0,5	0,/	1,/	11,2	287	13
Athisivions01	210	15,0	28	102	100	0,0	4/2	/,/	42,5	90,0	30,5	7,0	1,21	1,1	3,1	0,4	4,9	1,5	10,/	298	14
Crosses02	310 709	7,2	19	24/	//	2,2	340	4,9	21.0	76.2	30,0	5.0	0,93	0,9	3,0	0,5	8,2 5 9	1,3	8,/	130	9
Crosne02	/08	8,0	20	104	88	3,4	409	6,2	31,9	/0,3	20,0	5,8	1,02	1,0	2,8	0,5	3,8	1,4	9,6	121	2/
Crosne05	481	8,0	20	118	84	5,9	30/	5,7	32,4	/1,8	20,3	3, /	0,90	0,9	2,7	0,4	0,0	1,5	9,3	101	10
Crosne0/	575	0,0	22	1/2	65	3,9	413	3,ð	24,1	13,3	28,0	0,1	1,00	0,9	∠,ð	0,4	/,4	1,3	9,1	130	12
Crosne09	$\frac{321}{(2)}$	9,5	28	181	92	4,9	3/2	0,4	35,2	70.1	28,6	3,9	0,99	1,0	2,1	0,4	0,1	1,3	9,5	145	1/
Crosne12	062	9,5	30	15/	105	3,1	431	/,8	55,2 25 4	/ð,l	29,6	6,0	1,14	1,1	3,0	0,5	5,1	1,4	10,1	143	20
Eragny28	239	1,5	10	200	03	2,3	224	3,/	23,4	50.0	19,/	4,5	0,66	0,8	1,9	0,4	3,6	0,9	1,5	80	U
Eragny29	236	/,5	18	203	55	1,0	285	3,8	27,2	58,3	22,6	4,/	0, 72	0,/	2,4	0,4	/,6	1,2	/,5	27	0
Eragny30	283	6,5	16	246	68	1,8	259	3,8	25,9	58,7	20,7	4,3	0,77	0,7	1,9	0,3	6,9	1,1	7,2	0	3

figure A5.1 : Résultats des analyses par activation neutronique. Trappes à sédiments

Labal	Diviène	Sito	Data	Туре	Numéro	Na	K	Fe	Ca
Laber	Riviere	Site	Date	d'échantillon	d'irradiation	%	%	%	%
OR2 2-4	Aube	lac du temple	06/03/02	Carotte	ab1	0,09	0,5	1,1	29,9
OR2 18-20	Aube	lac du temple	06/03/02	Carotte	ab1	0,08	0,5	1,1	27,7
OR2 32-34	Aube	lac du temple	06/03/02	Carotte	ab1	0,14	0,9	1,7	34,0
OR2 40-42	Aube	lac du temple	06/03/02	Carotte	ab1	0,05	0,6	1,2	26,9
OR2 48-50	Aube	lac du temple	06/03/02	Carotte	ab1	0,06	0,6	1,2	26,3
TR01-E	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,11	1,2	2,1	18,2
TR01-GG	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,35	1,8	1,5	22,0
TR02 B	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,12	1,3	2,2	17,2
TR02 D	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,12	1,6	2,7	15,8
TR02F	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,12	1,5	2,6	16,8
TR02 L	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,11	1,2	2,1	18,3
TR02 O	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,17	0,9	1,4	19,9
TR02 R	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,09	1,0	1,5	21,1
TR02 T	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2			1,5	21,1
TR02 W	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,08	0,9	1,4	21,2
TR02 Z	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,10	1,2	1,7	19,4
TR02B1	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,10	1,1	1,8	19,6
TR02 E1	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,10	1,0	1,6	19,5
TR02H1	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,10	1,0	1,6	21,1
TR02 J1	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,12	1,0	1,4	22,1
TR02 M1	Seine	Troyes	06/03/02	Carotte	ab2	0,10	1,0	1,6	21,1
Oissel02	Seine	Oissel	19/06/05	Carotte	2	0,17	0,7	1,8	19,8
Oissel12	Seine	Oissel	19/06/05	Carotte	2	0,17	0,8	1,9	19,4
Oissel20	Seine	Oissel	19/06/05	Carotte	2	0,17	0,9	2,4	17,5
Chatou06	Seine	Chatou	1992	Carotte	7	0,20	0,9	2,4	15,8
Chatou10	Seine	Chatou	1992	Carotte	7	0,20	0,9	2,6	15,6
Chatou14	Seine	Chatou	1992	Carotte	7	0,20	0,8	2,4	17,0
AchèresA3	Seine	Achères	28/09/98	Carotte	2	0,14	0,5	0,8	15,8
AchèresA8	Seine	Achères	28/09/98	Carotte	2	0,14	0,5	0,7	12,2
AchèresD10	Seine	Achères	28/09/98	Carotte	2	0,16	0,6	0,5	12,8
AchèresD3	Seine	Achères	28/09/98	Carotte	2	0,12	0,6	0,8	12,2
AchèresF12	Seine	Achères	28/09/98	Carotte	2	0,14	0,6	1,0	17,4
AchèresF3	Seine	Achères	28/09/98	Carotte	2	0,16	0,7	0,7	13,4
Risles05-10	Risles	Risles	22/01/00	Carotte	1	0,25	0,7	3,3	1,8
Risles20-25	Risles	Risles	23/01/00	Carotte	1	0,44	0,9	3,4	0,7
Drain	Drain	Orgeval	21/01/00	Drain	1	0,17	1,7	5,7	1,7
Nogent	Seine	Nogent		LDC	2	0,10	0,7	1,4	26,7
Corbeil	Seine	Corbeil		LDC	2	0,18	0,8	1,3	17,2
Andrésy15LDC	Seine	Andrésy	12/01/00	LDC	7	0,17	0,8	1,8	17,7
Mantes	Seine	Mantes-la-jolie		LDC	2	0,19	1,1	2,8	15,6
Méricourt	Seine	Méricourt		LDC	2	0,22	1,3	3,1	16,8
Poses	Seine	Poses		LDC	2	0,18	1,0	2,1	14,6
Poses15LDC	Seine	Poses	12/01/00	LDC	7	0,14	0,6	1,2	13,6
Seine	Seine	Poses	02/01/00	LDC	1	0,20	0,9	2,3	12,3
Trilport04LDC	Marne	Trilport	16/07/01	LDC	21	0,22	0,5	1,2	11,2
Frilbardou04LD0	Marne	Trilbardou	16/07/01	LDC	21	0,22	0,8	1,7	14,2
Vert-le-petit13S	Juine	Vert-le-petit	25/04/02	LDC	ab1	0,22	0,9	1,6	14,9

figure A5.2 : Résultats des analyses par activation neutronique. Autres échantillons

Label	Diviàna	Site	Data	Туре	Numéro	Na	K	Fe	Ca
Laber	Kiviere	Site	Date	d'échantillon	d'irradiation	%	%	%	%
Orge	Orge	Morsang-sur-Orge		LDC	2	0,29	1,0	1,7	5,8
Yerres	Yerres	Yerres		LDC	2	0,32	1,3	2,0	8,6
Suresnes	Seine	Suresnes	07/04/00	MES décantées	7	0,06	0,5	0,5	22,0
ChatouM	Seine	Chatou (MES)	07/04/00	MES décantées	7	0,10	0,6	1,1	17,2
DécanteurII	Seine	STEP Achères	05/07/00	MES décantées	16	0,18	0,5	1,0	4,8
Andrésy20M	Seine	Andrésy	21/04/00	MES décantées	7	0,24	1,0	2,8	9,9
Coulommier	Grand Morin	Coulommier	31/03/00	MES décantées	7	0,10	0,6	1,3	17,1
StGermain29M	Grand Morin	St-Germain	31/03/00	MES décantées	7	0,27	0,8	1,7	3,1
Auvers	Oise	Auvers-sur-Oise	07/04/00	MES décantées	7	0,29	1,3	3,3	10,1
Conflans	Oise	Conflans	07/04/00	MES décantées	7	0,28	1,3	3,0	9,2
Loire	Loire	Chinon		MES filtrées	2	0,13	0,0	1,5	14,3
EB1	Seine	Sédiments du lit majeur, Agricole	26/02/96	Sédiments	8	0,02	0,1	0,1	0,0
EB2	Seine	Sédiments du lit majeur, Forestier	26/02/96	Sédiments	8	0,20	1,0	1,0	1,9
EB21	Marne	Sédiments du lit majeur, Agricole	28/02/96	Sédiments	8	0,17	0,7	1,5	16,2
EB25	Marne	Sédiments du lit majeur, Rural	24/01/96	Sédiments	9	0,12	0,4	0,7	25,2
EB3	Marne	Sédiments du lit majeur, Rural	26/02/96	Sédiments	9	0,38	1,1	1,8	4,0
EB42	Marne	Sédiments du lit majeur, Forestier	24/01/96	Sédiments	9	0,19	0,7	1,5	19,7
EB8	Seine	Sédiments du lit majeur, Forestier	26/02/96	Sédiments	8	0,03	0,7	1,5	0,6
Probe1	Rhin		05/01/00	Sédiments	1	0,55	1,5	2,4	8,8
Probe2	Rhin		06/01/00	Sédiments	1	0,87	1,4	3,2	5,5
Probe3	Rhin		07/01/00	Sédiments	1	0,57	1,3	2,7	3,9
Tucson	Lac	Tucson	01/01/00	Sédiments	1	1,27	1,7	2,1	10,2
Andrésy19S	Seine	Andrésy	07/04/00	Sédiments	6	0,17	1,0	2,5	13,4
Poses19S	Seine	Poses	07/04/00	Sédiments	6	0,21	1,0	2,5	13,9
StGermain29S	Grand Morin	St-Germain	31/03/00	Sédiments	7	0,47	1,5	2,5	3,1
Blaise	Marne	Blaise	09/01/00	Sédiments	1	0,11	0,7	4,7	10,1
Marne	Marne	Marne	08/01/00	Sédiments	1	0,12	1,0	4,1	14,5
Cure fine	Yonne	La Cure	05/09/99	Sédiments	ab1	0,83	3,9	1,7	0,6
Cure	Yonne	La Cure	14/03/00	Sédiments	ab1	1,16	5,2	1,1	0,3
EB12	Yonne	Sédiments du lit majeur, Forestier	27/02/96	Sédiments	8	1,08	3,6	1,0	0,8
EB13	Yonne	Sédiments du lit majeur, Forestier	27/02/96	Sédiments	8	1,11	4,7	1,1	0,5
V1	Grand Morin	Orgeval	12/01/00	Sol	1	0,54	1,3	2,5	0,5
V2	Grand Morin	Orgeval	11/01/00	Sol	1	0,66	1,4	2,0	0,5
V3	Grand Morin	Orgeval	10/01/00	Sol	1	0,63	1,3	2,8	0,5
V4	Grand Morin	Orgeval	13/01/00	Sol	1	0,68	1,2	2,1	0,5
RCP36	Chine		03/01/00	Sol	1	1,42	1,8	2,8	1,5
Massy	Orge	Massy (horizon de surface bord de route)	20/01/00	Sol	1	0,77	0,6	1,5	4,2
Ymeray	Orge	Ymeray		"Retombées atmosphériques"	7	0,35	0,9	5,5	0,5

figure A5.2 : Résultats des analyses par activation neutronique. Autres échantillons

Lahel	Cr	Sc	Со	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Та	Th	Au	Ag
Laber	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ррт	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
OR2 2-4	33	3,0	2,7	80	6,6	42	174	30	0,3	58	3,1	10,5	20,8	8,7	1,9	0,25	0,3	0,8	0,15	1,5	0,5	2,9	7	0
OR2 18-20	31	3,0	3,1	71	7,0	60	142	34	0,4	82	3,0	10,8	19,3	7,3	1,7	0,33	0,3	0,7	0,14	1,4	0,5	2,7	15	0
OR2 32-34	112	5,0	6,0	135	13,1	80	179	51	0,7	129	5,0	17,5	31,6	12,4	2,8	0,44	0,4	1,1	0,19	2,3	0,7	4,4	50	0
OR2 40-42	70	3,4	3,7	76	4,4	29	165	35	0,4	53	3,1	11,9	21,3	8,7	1,9	0,31	0,2	0,7	0,15	1,7	0,4	2,9	10	0
OR2 48-50	67	3,6	3,7	68	5,7	23	197	38	0,5	128	2,9	12,9	23,7	7,3	2,1	0,23	0,3	1,1	0,17	1,9	0,5	3,1	6	0
TR01-E	61	7,2	6,7	156	9,0	29	144	63	1,0	176	5,5	22,9	54,2	18,6	4,3	0,66	0,6	1,9	0,32	5,2	1,1	7,0	0	0
TR01-GG	72	5,5	6,5	146	12,0	69	177	44	1,5	163	3,7		42,6			0,58				5,2	0,9	5,4	0	0
TR02 B	62	7,5	7,1	153	9,4	33	117	68	0,9	149	5,5	26,1	58,0	20,8	4,4	0,71	0,7	1,9	0,31	4,7	1,1	7,5	0	0
TR02 D	71	9,0	8,8	180	10,2	32	140	86	1,0	184	7,0	26,6	63,2	21,6	4,6	0,81	0,8	2,1	0,31	4,0	1,2	8,1	0	0
TR02F	70	8,8	8,1	189	10,1	30	196	81	1,0	219	7,0	25,6	61,1	21,6	4,6	0,79	0,7	1,9	0,31	4,3	1,2	7,8	0	0
TR02 L	65	7,1	6,5	158	7,9	25	121	66	0,9	168	5,4	22,9	51,5	19,4	3,9	0,61	0,6	1,7	0,26	4,2	1,0	6,7	0	0
TR02 O	57	4,9	5,6	137	10,5	37	130	44	0,9	133	4,1	19,7	43,6	14,5	3,4	0,56	0,5	1,4	0,23	4,9	0,9	5,8	26	0
TR02 R	68	5,3	5,7	166	6,0	21	105	46	1,1	141	4,0	18,7	44,2	17,7	3,4	0,54	0,5	1,4	0,22	4,6	0,8	5,4	0	0
TR02 T	60	5,2	5,9	141			171	44	1,1	147	3,8		43,2			0,51		1,3		4,8	0,9	5,5	0	0
TR02 W	53	5,0	4,8	129	4,7	18	142	44	0,9	111	3,7	17,7	40,5	15,8	3,2	0,54	0,5	1,5	0,22	4,6	0,8	5,2	0	0
TR02 Z	64	6,6	6,7	185	7,5	23	124	55	1,0	174	5,0	21,5	48,8	19,0	3,9	0,65	0,6	1,6	0,24	4,2	0,9	6,3	0	0
TR02B1	62	6,5	6,7	164	6,8	20	153	58	0,9	158	4,9	21,5	50,5	20,3	3,8	0,62	0,6	1,8	0,27	5,3	0,9	6,4	0	0
TR02 E1	67	5,8	6,1	185	5,5	25	158	50	1,2	113	4,5	19,7	44,4	15,9	3,4	0,57	0,6	1,5	0,21	4,1	0,9	5,6	0	0
TR02H1	66	5,8	6,6	220	6,4	23	176	54	1,5	192	4,1	19,0	44,6	16,7	3,4	0,55	0,6	1,5	0,24	4,6	0,9	5,8	0	0
TR02 J1	55	5,6	6,1	154	5,8	15	197	52	0,9	151	3,8	20,3	46,9	17,7	3,5	0,63	0,6	1,5	0,23	4,2	0,9	5,8	0	0
TR02 M1	82	5,7	6,7	187	6,9	18	177	53	1,6	106	4,1	18,6	42,5	16,7	3,3	0,54	0,5	1,6	0,24	4,3	0,9	5,3	0	0
Oissel02	78	3,8	7,8	598	5,8	10	380	38	1,4	293	3,2	17,8	39,1	16,2	3,2	0,51	0,5	1,4	0,23	5,4	0,7	4,5	0	50
Oissel12	101	5,1	8,9	671	8,7	11	362	50	4,9	284	4,8	20,6	46,0	19,2	3,5	0,58	0,5	1,4	0,27	5,8	0,8	5,3	0	66
Oissel20	171	6,8	10,8	1027	14,9	15	408	66	2,3	415	6,7	25,1	60,1	21,8	4,1	0,70	0,6	1,7	0,27	4,6	1,0	6,9	0	143
Chatou06	156	5,7	10,4	1220	10,1	14	264	56	5,8	464	5,7	28,7	61,2	22,2	3,8	0,65	0,6	1,6	0,21	4,8	0,9	5,8	706	29
Chatou10	354	7,8	14,6	2375	18,9	15	202	65	11,7	808	6,9	27,9	71,1	27,8	5,0	0,79	0,7	1,8	0,29	3,9	1,2	9,5	516	50
Chatou14	552	6,9	12,7	3750	19,7	17	223	57	13,7	1026	6,6	23,6	56,4	20,2	4,4	0,72	0,6	2,0	0,27	3,7	1,3	6,9	887	75
AchèresA3	27	2,0	4,1	343	2,8	3	381	22	1,0	404	1,4	9,5	19,4	8,3	1,5	0,27	0,2	0,8	0,13	6,0	0,5	1,9	0	0
AcheresA8	18	1,5	2,8	155	0,0	2	219	24	0,5	122	1,4	6,3	12,7	5,1	1,2	0,21	0,2	0,6	0,09	3,1	0,3	1,5	0	15
AcheresD10	30	1,5	2,7	200	3,2	0	212	27	20,0	130	1,4	6,3	12,4	5,0	1,2	0,22	0,2	0,4	0,05	1,1	0,1	1,7	0	19
AcheresD3	43	2,3	4,7	616	3,4		303	23	1,8	0	1,8	15,4	30,4	12,8	2,5	0,33	0,3	1,2	0,20	14,9	0,7	3,5	0	0
AcheresF12	115	2,3	3,5	742	/,4	6	3/9	29	2,5	305	2,5	10,8	23,6	9,5	1,9	0,33	0,3	0,6	0,14	2,0	0,0	2,6	0	4
Acheresr 3	202	1,/	12.9	220	0,0	4	237	29	2,1	209	2,0	7,5	10,1	10,4	1,3	0,25	0,2	0,5	0,11	2,2	0,3	2,0	0	24
Risles03-10 Dialog20.25	223	7,5	15,6	2340	10,7	2	20	55	2,4	259	3,9	20,8	54,7	20,0	4,9	1,00	0,0	2,1		0,2	0,8	7,8	0	0
Drain	122	/,4	11,4	145	17,3	3	20	35	2,0	262	3,0	32,0	70.8	24,4	3,7	1,20	0,7	3,0	0.48	2.0	1,1	9,9	0	10
Nogent	125	17,5	53	87	6.2	22	316	104	1,3	100	3.5	17.0	34.7	13.0	2.0	0.48	0,9	2,7	0,48	2.0	1,2	13,0	0	0
Corbail	40	3.8	5,5	144	5.6	10	213	44	0.7	109	5,0	17,0	30.1	17.2	2,9	0,48	0,4	1,1	0,23	6.4	0,0	4,2 5 1	0	0
Andrésy15LDC	70	47	81	620	6.4	17	323	50	3.1	430	4 5	18.4	39.8	18.4	3.2	0,50	0,5	1,5	0.19	4.8	0,7	5,1	121	8
Mantes	94	77	10.2	659	77	25	421	72	2.9	311	7.4	28.9	63.2	14.9	47	0.78	0,5	1,4	0.31	4,0	0,7	7.2	0	3
Méricourt	89	8.9	11.7	410	91	27	20	78	1.5	511	73	29,6	67.6	25.0	4,7	0.83	0.8	1,0	0.34	4,5	12	8.1	0	75
Poses	69	5.8	8.2	410	6.5	27	378	52	2.2	216	62	22,0	49.7	15.4	3.9	0,61	0,5	1,0	0.24	4.2	0.0	5.9	0	2
Poses15LDC	39	2.8	43	185	5.4	8	294	34	0.7	197	2.6	15.1	33.8	12.5	27	0.47	0.4	1,7	0.13	3.5	0.4	37	35	0
Seine	78	6.7	8.0	285	85	5	191	61	19	217	5.9	23.9	44 7	183	43	0.86	0.5	1,1	0.32	49	0.6	6.6	0	60
Trilport04I DC	57	2.5	10.0	2041	3.9	9	653	23	71	426	15	12.7	28.6	10.4	1.9	0.33	0.3	1,0	0.20	41	0.5	3.6	1269	33
Frilbardou041 D0	55	5.2	6.2	98	6.5	11	256	42	0.6	209	2.8	25.5	54.6	20.7	43	0.66	0.7	23	0.34	7.8	1.0	67	28	0
Vert-le-netit13S	45	4 5	63	490	7.8	58	127	43	1.8	324	49	14.7	35.3	11 7	29	0.25	0.5	17	0.23	3.2	1.0	6.8	99	0
, on the pentilos	77	7,5	0,5	770	7,0	50	14/	- <del>-</del> - J	1,0	J2-T	ч,/	17,7	55,5	11,7	4,1	0,25	0,5	1,/	0,25	5,4	1,0	0,0	11	0

figure A5.2 : Résultats des analyses par activation neutronique. Autres échantillons

Label	Cr	Sc	Co	Zn	As	Br	Sr	Rb	Sb	Ba	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	Au	Ag
Laber	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm
Orge	73	4,6	7,3	789	5,2	18	286	47	5,0	467	2,7	21,1	51,0	15,7	3,4	0,51	0,5	1,5	0,28	4,8	0,0	6,0	0	1
Yerres	67	6,7	8,6	390	5,8	13	306	71	1,6	330	4,1	25,5	61,2	19,7	4,6	0,79	0,7	2,0	0,42	7,8	1,3	7,5	0	1
Suresnes	16	1,4	2,1	115	5,4	60	326	16	0,5	87	1,6	5,3	10,9	4,7	0,8	0,15	0,1	0,4	0,04	0,7	0,2	1,4	78	0
ChatouM	36	3,4	4,6	285	5,1	80	315	32	1,4	122	3,8	11,4	25,1	9,0	1,8	0,32	0,3	0,7	0,09	1,7	0,4	3,0	121	9
DécanteurII	99	1,3	6,4	1418	7,8	33	614	12	9,8	303	0,9	6,9	13,5	5,4	1,0	0,19	0,2	0,4	0,07	1,0	0,3	1,2	0	320
Andrésy20M	88	6,9	9,3	445	8,6	39	238	68	2,8	268	7,5	24,2	50,8	20,1	3,8	0,65	0,6	1,6	0,19	2,8	0,9	6,5	356	37
Coulommier	32	4,1	3,9	90	5,1	80	272	35	0,7	163	2,6	12,4	22,8	10,0	2,0	0,35	0,3	0,9	0,11	1,2	0,4	3,6	33	0
StGermain29M	56	5,3	5,0	290	5,2	85	130	49	1,1	184	3,5	17,9	39,1	15,6	2,9	0,48	0,5	1,4	0,18	3,7	0,8	5,5	94	0
Auvers	95	8,7	11,9	321	7,5	36	145	83	2,0	297	4,9	28,3	65,0	25,9	4,8	0,90	0,6	2,1	0,28	4,5	0,6	8,0	59	0
Conflans	87	7,9	11,3	327	7,6	36	187	79	2,5	272	4,8	27,9	58,4	24,6	4,7	0,77	0,7	2,1	0,29	5,1	1,0	8,0	0	0
Loire	384	3,1	190,3	266	0,0	0	20	0	6858,2	202	0,0	9,7	26,6	81,0	0,0	0,35	0,0	0,0	0,00	1,3	1,2	3,2	0	0
EB1	4	0,4	0,6	7	0,7	0	11	5	0,3	61	0,3	2,9	6,7	2,4	0,5	0,06	0,1	0,2	0,03	0,8	0,1	0,8	4	0
EB2	28	2,5	7,0	89	6,1	54	89	37	0,8	245	1,7	14,9	32,5	11,7	2,6	0,48	0,4	1,2	0,22	4,1	0,6	3,5	19	0
EB21	34	4,5	5,4	83	6,9	34	203	50	0,8	141	3,6	18,1	40,0	16,1	3,2	0,51	0,5	1,2	0,23	3,1	0,7	4,8	14	0
EB25	25	3,0	3,2	- 89	1,7	126	344	26	0,5	121	1,6	17,4	27,0	12,6	2,6	0,43	0,4	1,4	0,27	2,4	0,4	3,0	6	0
EB3	64	6,5	10,8	62	6,1	31	84	59	0,7	316	3,5	36,6	85,8	30,5	6,0	0,88	1,0	3,4	0,54	12,3	1,6	10,1	11	0
EB42	41	4,6	5,9	38	4,0	53	145	46	0,4	168	2,8	20,5	45,3	16,2	3,6	0,55	0,6	1,9	0,38	4,8	0,9	5,6	8	0
EB8	26	2,2	5,8	16	4,0	0	53	31	0,3	106	1,0	15,7	44,6	14,5	2,7	0,38	0,3	0,7	0,14	5,3	0,5	3,3	11	0
Probe1	99	7,4	10,2	5000	10,2	4	20	92	1,9	442	9,8	23,9	49,5	19,2	4,6	0,86	0,4	1,9	0,29	9,1	0,7	8,4	0	0
Probe2	189	7,3	16,4	5000	14,6	150	20	83	20,2	576	11,0	26,4	49,8	18,5	4,3	0,86	0,4	1,9	0,29	9,1	0,7	7,7	0	0
Probe3	103	6,2	10,8	4768	14,4	12	20	76	6,8	691	9,2	22,4	40,6	17,1	4,3	0,86	0,4	2,0	0,29	9,1	0,7	6,1	0	0
Tucson	45	6,1	7,4	74	8,0	0	682	105	2,2	688	10,9	28,8	52,3	22,7	4,2	0,92	0,5	1,9	0,27	6,2	0,6	9,3	0	0
Andrésy19S	86	7,8	8,7	542	9,5	22	241	72	2,8	302	8,6	27,6	59,7	24,3	4,5	0,77	0,7	1,9	0,29	4,6	1,1	7,2	219	32
Poses19S	90	6,9	9,2	481	7,7	20	298	67	2,6	295	6,4	25,5	52,3	21,4	4,3	0,69	0,7	1,8	0,32	4,7	1,0	6,6	135	22
StGermain29S	87	9,0	9,1	122	7,2	16	89	84	1,2	355	5,0	38,3	84,3	32,9	6,7	1,02	1,0	3,5	0,50	12,8	1,8	10,9	38	0
Blaise	72	6,3	12,4	219	21,6	9	165	52	1,0	150	3,8	27,3	59,7	22,6	5,5	1,05	0,6	1,9	0,31	5,8	0,6	7,3	0	0
Marne	95	8,1	11,2	664	18,6	9	20	64	0,9	141	4,3	27,6	50,7	24,2	5,4	1,02	0,6	2,1	0,34	5,1	0,7	7,4	0	0
Cure fine	28	5,5	7,8	117	20,4	26	41	199	1,0	598	23,7	25,2	63,7	21,8	4,7	0,50	1,2	2,4	0,37	6,4	2,2	16,4	11	0
Cure	16	4,2	4,4	53	12,9	6	51	248	0,8	718	18,6	20,7	47,4	16,0	3,4	0,47	0,9	1,9	0,36	11,2	2,2	15,5	6	0
EB12	11	3,0	2,9	45	49,3	16	85	225	0,7	336	10,9	24,5	54,9	19,5	3,9	0,26	0,8	1,2	0,22	1,8	1,4	11,3	8	0
EB13	10	3,2	3,4	58	18,6	0	106	315	0,7	573	25,4	10,2	19,9	7,9	1,5	0,29	0,3	0,7	0,13	1,6	1,1	7,3	13	0
V1	101	9,5	8,6	49	9,7	2	20	91	1,0	339	5,4	35,2	70,1	26,6	6,2	1,30	0,8	3,1	0,50	11,0	1,3	11,4	0	0
V2	88	7,8	12,0	40	8,2	2	20	80	0,9	350	4,0	35,8	76,0	27,5	6,3	1,32	0,8	3,5	0,58	13,7	1,4	11,0	0	0
V3	98	9,2	10,4	37	12,0	2	20	89	0,9	367	5,3	41,0	79,6	32,0	7,6	1,56	0,9	3,9	0,63	16,0	1,5	12,5	0	0
V4	112	6,8	8,7	35	9,9	2	20	73	0,8	314	3,3	36,8	74,2	27,5	6,4	1,45	0,8	3,8	0,61	18,2	1,4	11,6	0	0
RCP36	100	9,3	10,4	46	10,3	0	20	117	1,6	606	5,3	37,5	80,6	27,0	6,5	1,56	0,9	2,8	0,44	16,1	1,5	12,7	0	0
Massy	39	3,5	4,4	347	4,9	1915	124	38	13,9	238	1,7	9,1	17,1	7,9	2,0	0,45	0,2	1,0	0,16	3,1	0,2	2,5	0	0
Ymeray	60	6,1	19,1	11604	34,0	42	0	48	5,4	233	4,6	99,8	231,5	99,1	16,2	2,07	1,4	3,0	0,41	7,6	1,0	14,0	0	0

figure A5.2 : Résultats des analyses par activation neutronique. Autres échantillons