

4.1.1. Vers un système expert pour réaliser le bilan de la contamination métallique du réseau hydrographique

M. Meybeck¹, Y. Gueguen¹, H. Dürr¹, C. Grosbois², L. Lachartre¹, N. Bacq¹, S. Théry¹, A. Horowitz³

¹ Université Pierre et Marie Curie, UMR Sisyphe, 4 Place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, Michel.Meybeck@ccr.jussieu.fr

² Université de Limoges, Laboratoire de Géologie, 123 Av. A. Thomas, Bât. Les Dryades, 87000 Limoges, cecile.grosbois@unilim.fr

³ U.S. Geological Survey, Peachtree Business Center, Suite 130, 3039 Amwiler Road, Atlanta, GA 30360, horowitz@usgs.gov

Piren-Rapport-Meybeck-411-2003-03-11.doc

4.1.1. Vers un système expert pour réaliser le bilan de la contamination métallique du réseau hydrographique.....	1
1 Objectifs et données utilisées	1
2 Validation et cohérence des données.....	2
3 Indicateurs de contamination.....	4
3.1 Principe général.....	4
3.2 Exemples d'applications des indicateurs de contamination.....	8
3.2.1 Contamination générale. Matières en suspension (RNB) à Poses.....	8
3.2.2 Contamination spécifique amont-aval de Paris sur plusieurs média.....	10
3.2.3 Variations saisonnières de la contamination générale amont/aval de Paris.....	10
3.2.4 Contamination générale et ordres de Strahler.....	12
4 Valeurs de référence et bruit de fond aux stations et hydro-écorégions.....	13
5 Bilan général des transferts de métaux.....	18
5.1 Origines, puits et transferts des matériaux particuliers dans les bassins fluviaux.....	18
5.2 Bilan des MES.....	24
5.3 Bilan des métaux, exemple du zinc (1995-2001).....	28
5.3.1 Principe du bilan.....	28
5.3.2 Discussion.....	30
5.4 Bilan général Amont-Aval de Paris.....	30
6 Prospectives.....	31
7 Bibliographie.....	31

1 Objectifs et données utilisées

Depuis 1994, les analyses de métaux effectuées par le PIREN-Seine sur les MES filtrées ou recueillies par des trappes à sédiments, les laisses de crues et les sédiments déposés s'ajoutent à la surveillance régulière réalisée à la station de Poses (MES, sédiments) et à une cinquantaine de stations (sédiments) dans le cadre du RNB. Cet ensemble de données fait l'objet d'une intégration et d'une synthèse réalisées en 2002 et 2003 avec les objectifs suivants :

- Validation des analyses et constitution d'une **base de données de référence** sur l'ensemble des stations (n = 100 à 150).
- **Géoréférencement** des stations et détermination des caractéristiques des sous-bassins concernés (aire drainée, débit spécifique, lithologie, usage du sol, population, pressions anthropiques...).
- **Bruit de fond géochimique** à chaque station.

- **Grille d'appréciation de la contamination métallique** en utilisant des critères de qualité français et étrangers et deux indicateurs mis au point sur le bassin : le Metal Pollution Index et l'Indice de Toxicité Métallique, application de l'approche METOX.
- **Estimation des flux** de métaux particuliers à une vingtaine de stations nodales du réseau fluvial.
- **Bilan cohérent du transfert** des métaux toxiques sur l'ensemble du bassin et particulièrement dans la région parisienne.
- **Comparaison des contaminations** intra-stations (tendances, analyses sur différents média) et inter-stations (spatialisation longitudinale, cartographie d'indicateurs de contamination).
- Ces objectifs nécessitent également l'établissement d'un **bilan de MES** préalable aux mêmes échelles de temps et d'espace que les bilans de métaux.
- **Le système expert** doit relier, à terme, ces différents éléments entre eux.

2 Validation et cohérence des données

Les données RNB et PIREN-Seine sont systématiquement visualisées à chaque station. La validation automatique n'a pas pu être utilisée en raison de l'extrême variabilité des teneurs de certains métaux dans le gradient de contamination exceptionnel du bassin (1 à 100 voire 1 à 1000). Les critères utilisés comprennent : (i) les variations temporelles entre deux prélèvements, (ii) les variations longitudinales entre deux stations voisines, (iii) les relations interélémentaires générales ou propres aux stations. Une partie des analyses est éliminée des bases de données corrigées (1% pour les métaux sur sédiments, 1‰ pour les laisses de crues), une autre est repérée comme douteuse (Figure 1).

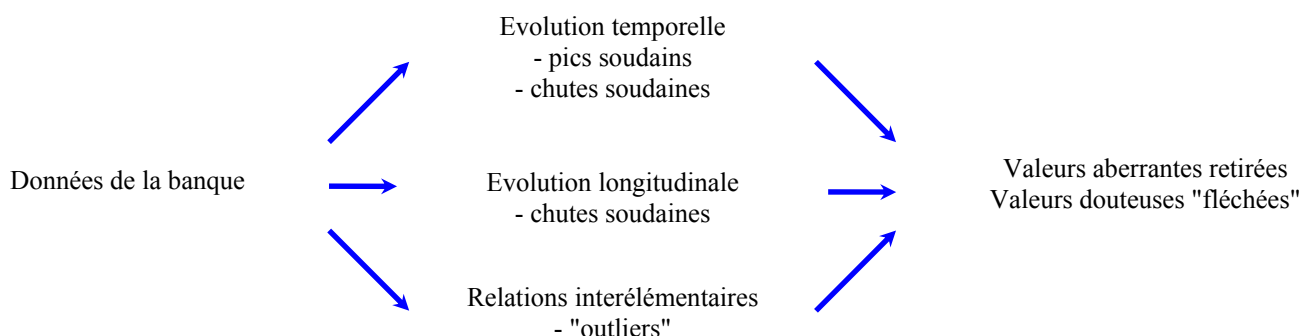


Figure 1 : Protocole de validation des analyses de métaux particuliers.

L'évolution des métaux sur MES réalisée dans le cadre du RNB à Poses est illustrative des problèmes de validation des données (Figure 2) :

- Le **cadmium** présente en 1988 un pic exceptionnel à 150 mg/kg alors que la ligne de base de la période 1987-1999 se situe entre 5 et 15 mg/kg. Il s'agit sans doute d'une erreur de report.
- Le **mercure** présente une grande variabilité, habituelle pour cet élément, et une chute soudaine en 1990-1991 d'un ordre de grandeur, suivie par une augmentation soudaine d'un ordre de grandeur. Une telle variabilité est très suspecte, elle résulte peut-être d'un changement de méthode analytique. Cette période est repérée dans la base et les flux correspondants seront mis en question.
- Le **cuivre** présente quelques pics soudains d'un facteur 2 à 3 par rapport à la ligne de base : de telles valeurs sont gardées même si le pic de 1984 qui n'est suivi par aucun autre métal nous semble suspect.
- Le **plomb** présente un maximum étalé en 1989-1990 qui n'est pas suspect d'artefact, par contre la valeur à 2500 mg/kg en 1987, dix fois plus élevée que le prélèvement précédent, a été retirée.

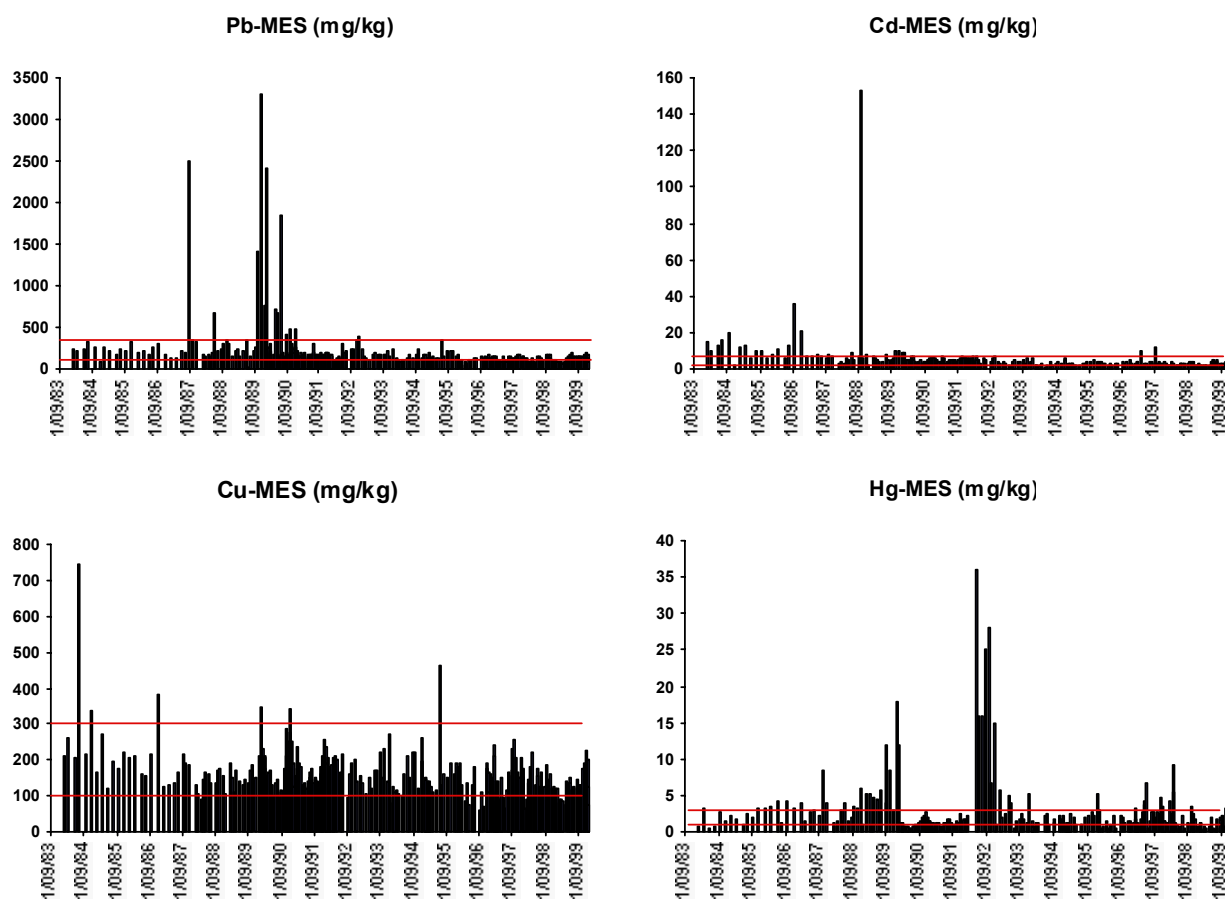


Figure 2 : Exemples de teneurs en métaux suspects dans les séries chronologiques (Seine à Poses, MES, base RNB).

La Figure 3 illustre la validation sur plusieurs profils longitudinaux mesurés sur les sédiments. Elle présente la chronique des teneurs en Zn, Pb et Cu sur l'Yonne à Montereau d'après la base RNB (1981-1984). On remarque une covariance générale entre les trois métaux sauf pour le 17 Mars 1981 (cuivre) et le 24 novembre 1994 (plomb). Dans les deux cas, les teneurs sont d'un ordre de grandeur supérieur au reste de la chronique. De telles valeurs suspectes ne sont pas prises en compte.

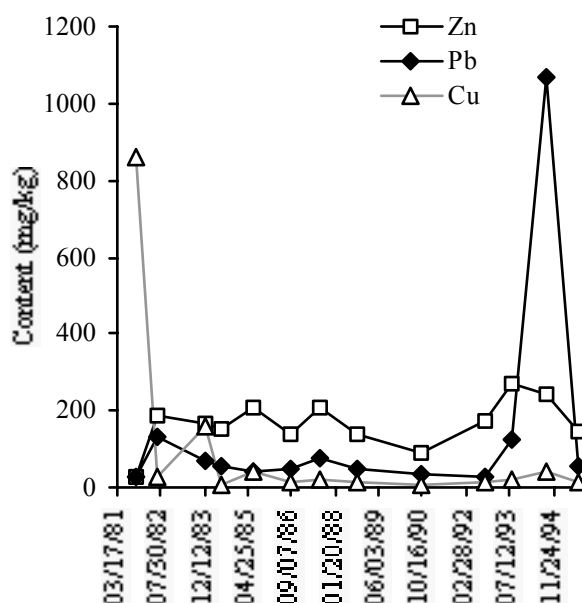


Figure 3 : Exemple de teneurs en métaux suspects dans les séries chronologiques (Yonne à Montereau, sédiments, base RNB).

3 Indicateurs de contamination

3.1 Principe général.

Les indicateurs de contamination, niveaux guides (sediments guidelines), ont plusieurs sources : certains résultent d'expériences d'expositions d'organismes aquatiques à des sédiments de teneurs en métaux croissantes, d'autres de constats d'effets dans les milieux aquatiques contaminés, d'autres encore sont un mélange des précédents et de négociations entre acteurs tenant compte de l'acceptabilité sociale et de la faisabilité économique. Les "sediments guidelines" de l'US-EPA, par exemple SG3 (Tableau 1), résultent d'un calcul faisant intervenir la valeur d'effet chronique sur le biota ("EPA chronic criterion"), le pourcentage de carbone organique du sédiment et le coefficient de partition Koc (Fox 1994 in Horowitz 1995). Dans tous les cas, les teneurs en métaux totaux qui sont préconisées ne peuvent pas prendre en compte les formes spécifiques des métaux (complexes, sulfures, oxydes, carbonates, silicates...) qui ont des niveaux de toxicité très variables.

Une première liste de valeurs guides tirées de la littérature étrangère est présentée dans le Tableau 1 (SG1 à SG7).

Les seuils de couleurs B/V, V/J, J/O et O/R proposés ici pour SG1 à SG7 ne sont qu'une interprétation (non fournis comme code de communication par leurs auteurs) pour permettre la comparaison avec le système SEQ-Eau (SG8 et SG9), les normes de Voies Navigables de France VNF1-2 et VNF2-3 (SG11 et SG12) et de rejet dans le milieu marin (SG13 et SG14). La valeur de référence naturelle de l'Agence de l'Eau Artois Picardie (SG10) est interprétée comme étant le seuil B/V.

La borne supérieure de bruit de fond du bassin à la station de Poses (BPO Seine Poses ; Thévenot et al., 2002) est utilisée comme limite B/V pour l'ensemble du bassin. Dans certaines régions (Morvan, sables tertiaires de l'Île de France), la limite B/V pourra être légèrement augmentée.

L'Indicateur de Pollution Métallique (MPI) a été largement présentés dans les précédents rapports (Thévenot et al., 2002) et fait l'objet d'une publication (Meybeck et al., 2003). Rappelons qu'il est établi en plusieurs étapes sur chaque échantillon : (i) reconstitution des quatre fractions minéralogiques majeures dans les particules (carbonates, aluminosilicates, matière organique, quartz),

(ii) reconstitution des teneurs théoriques en métaux traces sur la base des assemblages minéralogiques, (iii) augmentation relative $[Me_{mes}-Me_{réf}]/[Me_{réf}]$ pour les cinq métaux les plus toxiques et les plus couramment analysés (Cd, Cu, Hg, Pb et Zn), (iv) confection du MPI avec un poids plus faible pour le mercure en raison de son analyse délicate et de sa contamination élevée. Le MPI chiffre donc, généralement de 1 à 100, une augmentation générale des métaux par rapport à une référence déterminée pour chaque échantillon ; il peut faire l'objet de variations temporelles (saisonniers) et spatiales.

L'échelle de lecture du MPI a été établie dans le bassin de la Seine sur la base (i) d'une dizaine d'échantillons réputés non contaminés (6 échantillons moyens à 30 stations forestières, 2 échantillons déposés il y a 5 000 ans à Bercy et 1 échantillon similaire dans l'estuaire), (ii) d'un gradient d'anthropisation pris sur une cinquantaine de stations du PIREN-Seine, avec une densité de population allant de moins de 10 hab/km² à plus de 800 hab/km², et d'une analyse des effluents bruts d'Achères, (iii) des stations soumises à des pressions industrielles marquées (ex. Eure à Léry).

L'Indicateur de Toxicité Métallique (ITM) est basé sur les poids relatifs des métaux (α_i) utilisés dans la redevance METOX : $\alpha_{Cd} = 50$, $\alpha_{Hg} = 50$, $\alpha_{Pb} = 10$, $\alpha_{Zn} = 1$, $\alpha_{Cu} = 5$, $\alpha_{Cr} = 1$, $\alpha_{Ni} = 5$, $\alpha_{As} = 10$. Pour chaque échantillon, on procède ainsi : (i) on soustrait la valeur de référence naturelle (pour cette première application, nous avons pris une valeur unique et constante pour tout le bassin, celle de Poses BPO, Tableau 1), (ii) les excès relatifs de métaux $[Me_{mes}-Me_{réf}]/[Me_{réf}]$ sont calculés, puis (iii) pondérés par les coefficients α_{Me} et divisés par 100, (iv) l'indicateur ainsi calculé varie dans la même gamme que le MPI ; (v) une première grille de lecture est proposée ici et testée sur le bassin de la Seine avec la même approche, c'est-à-dire en utilisant un gradient de pressions anthropiques.

La comparaison des seuils colorés de la grille de lecture des valeurs guides de sédiments présentée dans la Figure 4 montre une grande disparité (ou une différence d'interprétation de notre part) dans l'appréciation, ce qui illustre les difficultés d'interprétation. Par exemple, le seuil B/V du SEQ-Eau a été fixé arbitrairement à 1/10 du seuil V/J quel que soit le type de roches des bassins. Dans le bassin de la Seine qui correspond sans doute au minimum des niveaux de référence des fleuves français, les valeurs de bruit de fond naturel sont déjà supérieures pour Cd, As, Cu, Pb et Zn au seuil B/V du SEQ qu'il est urgent de réviser. D'un autre côté, le seuil V/J en chrome du SEQ, choisi parmi des références anglo-saxonnes, est du même ordre (43 vs 40 mg/kg) que le niveau supérieur de la référence naturelle à Poses, ce qui nous semble anormal. Les niveaux de référence à Poses sont en général très proches des valeurs guides des Pays-Bas. Les niveaux de référence (B/V ?) du bassin Artois-Picardie nous semble trop élevés, comparés à ceux de la Seine, pour Cd, Hg, Pb et Zn, et trop bas pour Cu.

Tableau 1 : Valeurs guides de métaux sur sédiments ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) d'après la NOAA (SG1 et SG2), l'US-EPA (SG3), les Pays-Bas (SG4), l'Ontario (SG5, 6, 7), le SEQ-Eau (SG8, 9), l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (SG10), les Voies Navigables de France (SG11 et SG12) et les rejets en Milieu Marin (in Thévenot et al., 2002), comparées à la borne supérieure du bruit de fond pré-anthropique estimé à Poses (Thévenot et al., 2002)¹.

	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	P	Pb	Sb	Zn	Niveaux
SG1															
NOAA	2,2	85	9		145	390		1,3		50		110		270	J/O ?
ER-M															
SG2 ER-L	1,0	33	5		90	70		0,15		30		35		120	V/J ?
SG3 EPA															
SG4 Pays-Bas	2,2	85	9		145	390		1,3		50		110	25	270	V/J ?
SG5															
Ontario no effect			9	0,25	13	55	35	0,15		41		21		106	V/J ?
SG6															
lowest effect				0,6	22	15	20000		400	15		23		65	V/J ?
SG7 limit of tolerance															
SG8 SEQ-eau V/J			1		31	25	30000		457	31	600	31		110	J/O ?
SG9 SEQ-eau B/V				10	111	114	40000		1110	90	2050	250		800	O/R ?
SG10 AEAP															
SG11 France VNF 1-2															
SG12 France VNF 2-3															
SG13 France Marin 1															
SG14 France Marin 2															
BPO Seine Poses BdF															
SG15 EPA non polluted															
SG16 EPA polluted															

¹ SG1 : "no lower 10% percentile of the available data in which effects were detected" on 200 US sites (première détection d'effets) et SG2 : "median of the available data at which effects are detected" (Long et Morgan, 1990). SG3 : sediments quality guideline (US EPA in Fox 1994). SG8 : "risques sublétaux chroniques pour le biota" et SG9 = (1/10) × SG8 (SEQ-Eau). SG15, SG16 et SG5 à SG7 : Giesy et Hoke, 1990.

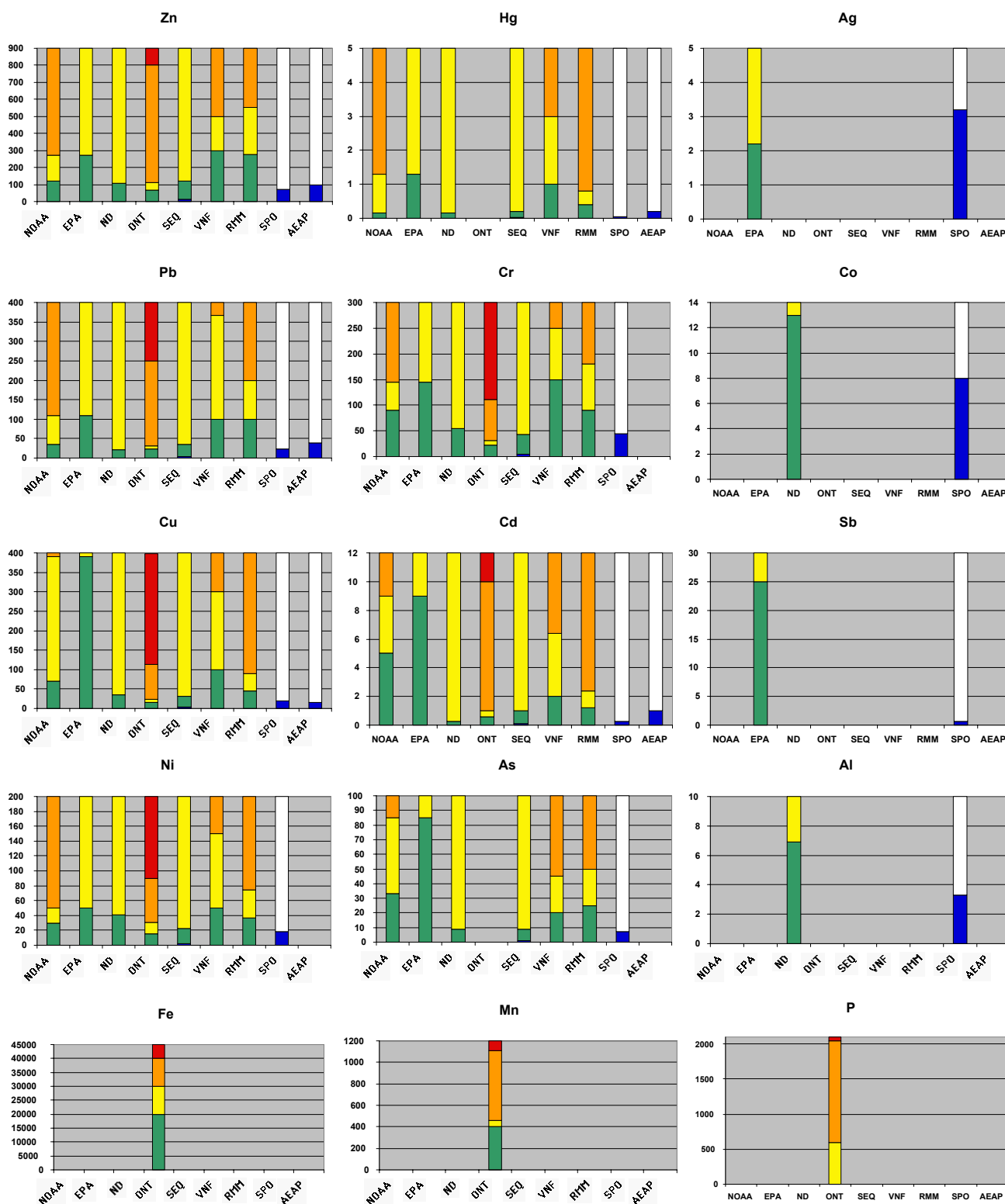


Figure 4 : Comparaison des seuils de qualité des valeurs guides des sédiments de différents pays (cf. Tableau 1). Les codes couleurs sont en général une interprétation des valeurs guides dans l'esprit du SEQ (teneurs en mg.kg⁻¹).

Tableau 2 : Grilles de lecture des indicateurs MPI et ITM (grille provisoire). * Niveau rajouté pour respecter une progression régulière de la contamination. Ces niveaux sont identiques à ceux des rejets urbains très contaminés.

Seuils	Bleu/Vert	Vert/Jaune	Jaune/Orange	Orange/Rouge	Rouge/Gris*	Gris*/Noir*
MPI	2	5	10	20	50	100
ITM	2	5	10	20	50	100

Le cheminement du système expert qui sera développé en ce qui concerne les indicateurs de contamination est présenté dans la Figure 5.

Validation des données

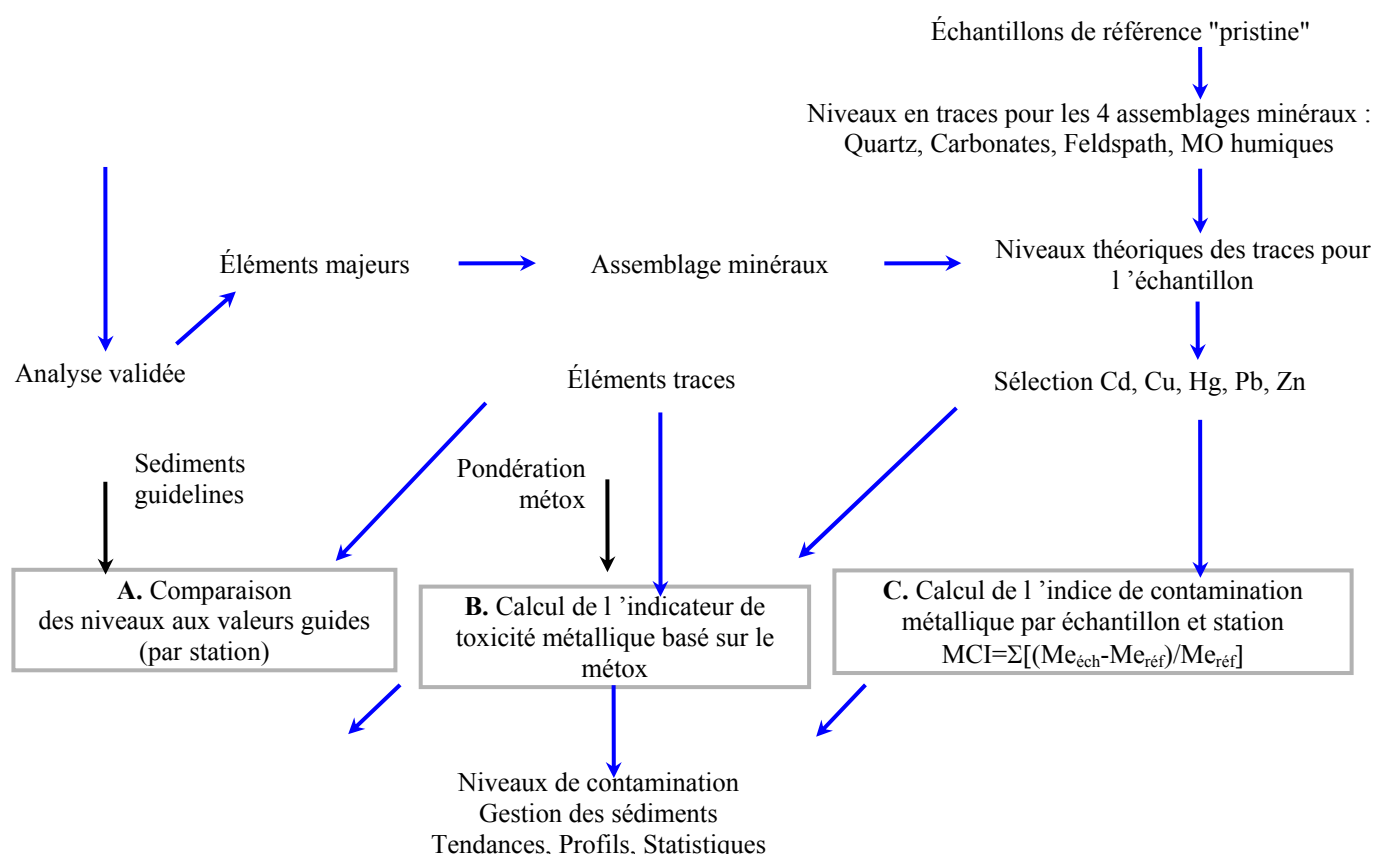


Figure 5 : Protocole d'estimation de la contamination en métaux lourds particuliers.

3.2 Exemples d'applications des indicateurs de contamination

3.2.1 Contamination générale. Matières en suspension (RNB) à Poses.

Elle est appréciée sur les teneurs moyennes annuelles (années hydrologiques) pondérées par les flux de MES (teneur-flux de métal annuel / flux de MES annuel, voir Thévenot et al., 2002) en utilisant le ITM (Figure 6A, B) et le MPI (Figure 6C).

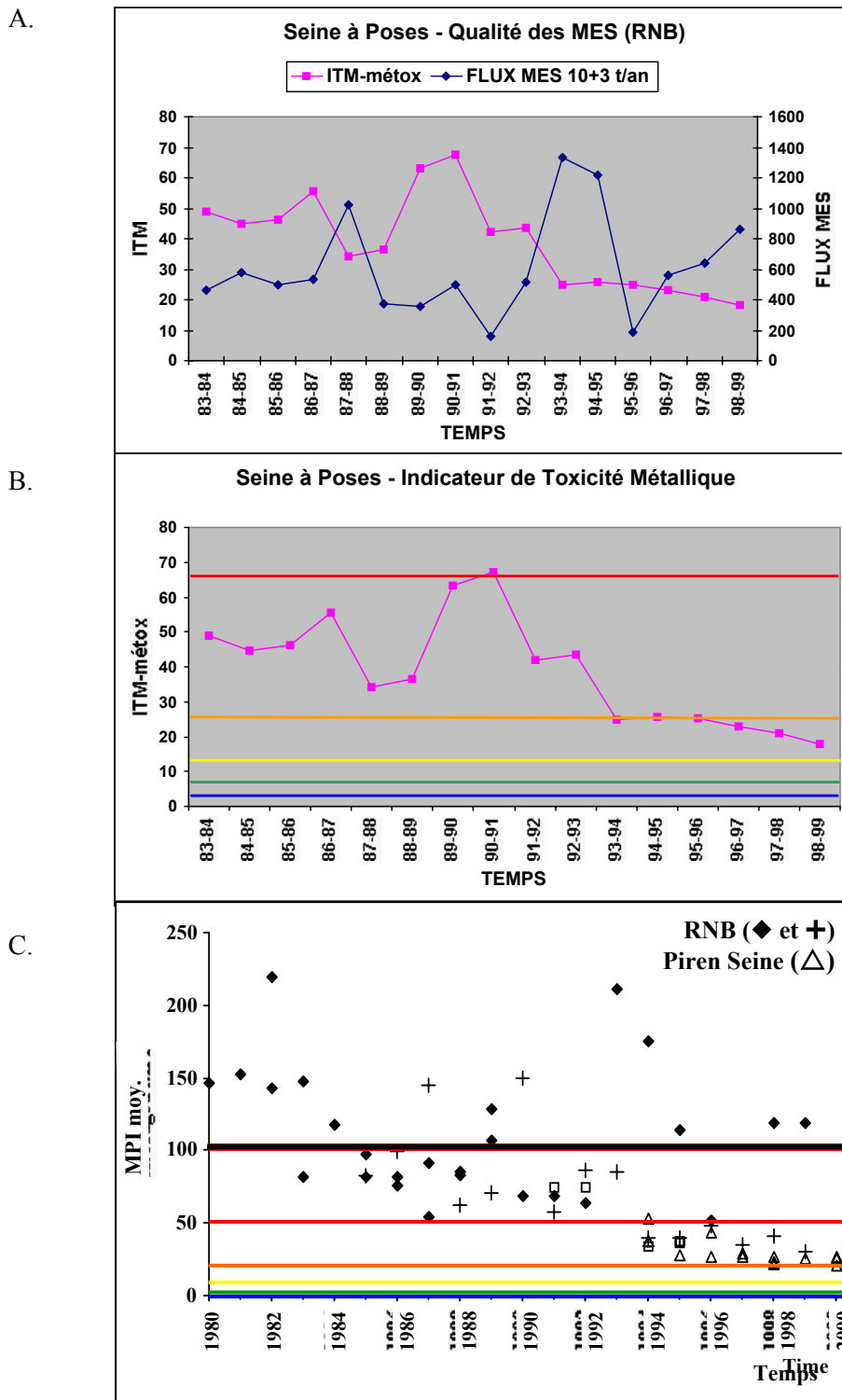


Figure 6 : Exemple d'estimation de la contamination générale en métaux lourds avec deux métriques : la Seine à Poses (métaux sur Mes, base RNB). A : Indicateur de Toxicité Métallique ITM (base Métox As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn). B : ITM et flux de sédiments. C : Metal Pollution Indicator (Cd, Cu, Hg, Pb et Zn). Les grilles de lecture (codes couleurs) de ITM et MPI sont celles proposées au Tableau 2.

L'ITM présente une décroissance générale de 1983-1984 depuis des "niveaux rouges" jusqu'à atteindre des "niveaux jaunes" en 1998-1999. L'extrapolation de la tendance 1993-1994 / 1998-1999

atteindrait le seuil V/J vers 2005. On peut remarquer deux années exceptionnelles 1989-1990 et 1990-1991, liées aux fortes teneurs en Hg et Pb. Il y a également une corrélation inverse entre la contamination et les flux de MES.

Le MPI présente également une diminution marquée à Poses. A partir de niveaux de contaminations extrêmes, la réduction de la contamination générale est d'un facteur 8 en 20 ans avec cette métrique (Figure 6C). La comparaison des trois média analysés (MES, laisses de crues et sédiments déposés) est édifiante (Figure 6C). Les deux premiers média sont très proches de 1991 à 2000 alors que les sédiments sont beaucoup plus contaminés : le site échantillonné à Poses correspond à une "poche de contamination" non représentative des MES et qui ne prend pas du tout compte de la décontamination générale du bassin trouvée à d'autres stations et observées dans les boues de la station Seine-Aval (Thévenot et al., 2002 ; Meybeck et al., 2003).

3.2.2 Contamination spécifique amont-aval de Paris sur plusieurs média.

Elle est établie pour le Pb, Zn et Cd sur les analyses de sédiments déposés (RNB, 1981-1999) à Ponthierry, Tolbiac et Poses et sur les laisses de crues (PIREN-Seine, 1994-2001) aux stations de Corbeil-Montereau (moyenne des deux stations) de Paris-Alma et Paris-Puteaux et à Poses (Figure 7A). Le premier jeu de données (Figure 7A) est représenté dans la grille VNF, le deuxième (Figure 7B) avec la grille des rejets en milieu marin. On peut ainsi effectuer une comparaison interstations des niveaux de contamination et des tendances : (i) "la poche de contamination" des sédiments à Poses de 1993-1996 est bien marquée en Pb, Zn et Cd, (ii) on note une réaugmentation du Pb et du Zn sur la Seine à Ponthierry en 1997-1999, non remarquée aux stations Corbeil-Montereau. D'une façon générale, les teneurs dans les laisses de crues (1 à 2 échantillons annuels) sont beaucoup moins variables que celles des sédiments (même fréquence d'analyse), par exemple pour Pb à Ponthierry. Les laisses de crues ne sont pas totalement exemptes de surprises : à Poses, sur les deux prélèvements de 1998, on était extrêmement contaminé en particulier en cadmium. Toutefois ce prélèvement douteux reste exceptionnel sur plus d'une centaine d'échantillons de laisses de crues.

3.2.3 Variations saisonnières de la contamination générale amont/aval de Paris.

Elle est appréciée ici par le MPI déterminé sur des trappes à sédiments relevées tous les 10 à 15 jours en 1995 (Idlafkih, 1998) aux stations de Morsang/Seine, Annet/Marne, Méry/Oise, à Chatou à l'aval de Paris et à Poses (Figure 8). Lors des crues et hautes eaux (Décembre 1994 à Mars 1995), les niveaux de MPI sont toujours plus bas qu'en été pendant la période des basses eaux. On remarque également que l'ordre de contamination est en général : Chatou \geq Poses $>$ Méry $>$ Morsang \geq Annet. Les niveaux de contamination sont encore plus contrastés en été qu'en hiver lorsque la capacité de dilution par des MES détritiques provenant de l'érosion des sols est limitée (MES \geq 100 mg/L lors des crues et $<$ 20 mg/L en étiage estival). Cette capacité de dilution très faible dans le bassin de la Seine (transport de MES de 10 t/km²/an en moyenne) explique également la plus grande sensibilité de ce bassin à la contamination des particules par rapport aux autres fleuves français plus turbides comme le Rhône ou la Garonne ; le Rhin à Lauterbourg-Maxau et la Somme ont également des capacités de dilution limitées (Meybeck et al., 2003B).

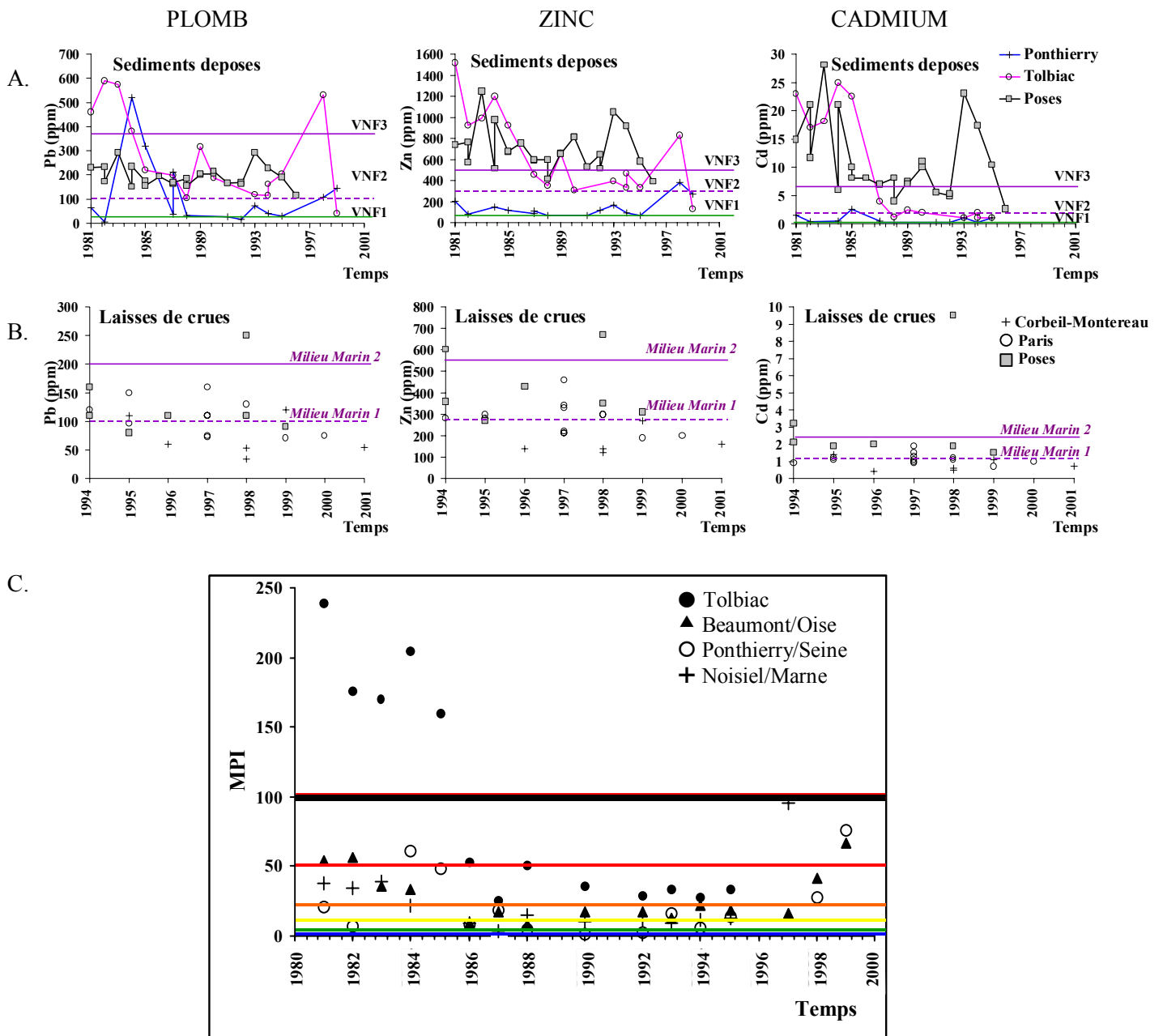


Figure 7 : Exemple d'évolution temporelle des teneurs en plomb, zinc et cadmium avec les grilles de contamination de Voies Navigables de France (A) et de rejets dans le Milieu Marin (B) (Tableau 1). A : Sédiments déposés à Ponthierry/Seine, Pont de Tolbiac/Seine, Poses/Seine (base RNB). B : Laises de crues à Corbeil-Montereau (moyenne des 2 stations), à Paris (moyenne Alma et Puteaux) et à Poses (base PIREN-Seine). C : Contamination générale basée sur le MPI, sédiments déposés (base RNB), à Ponthierry/Seine, Pont de Tolbiac/Seine, Beaumont/Oise et Noisiel/Marne (codes couleurs, voir Tableau 2) (Meybeck et al., 2003A).

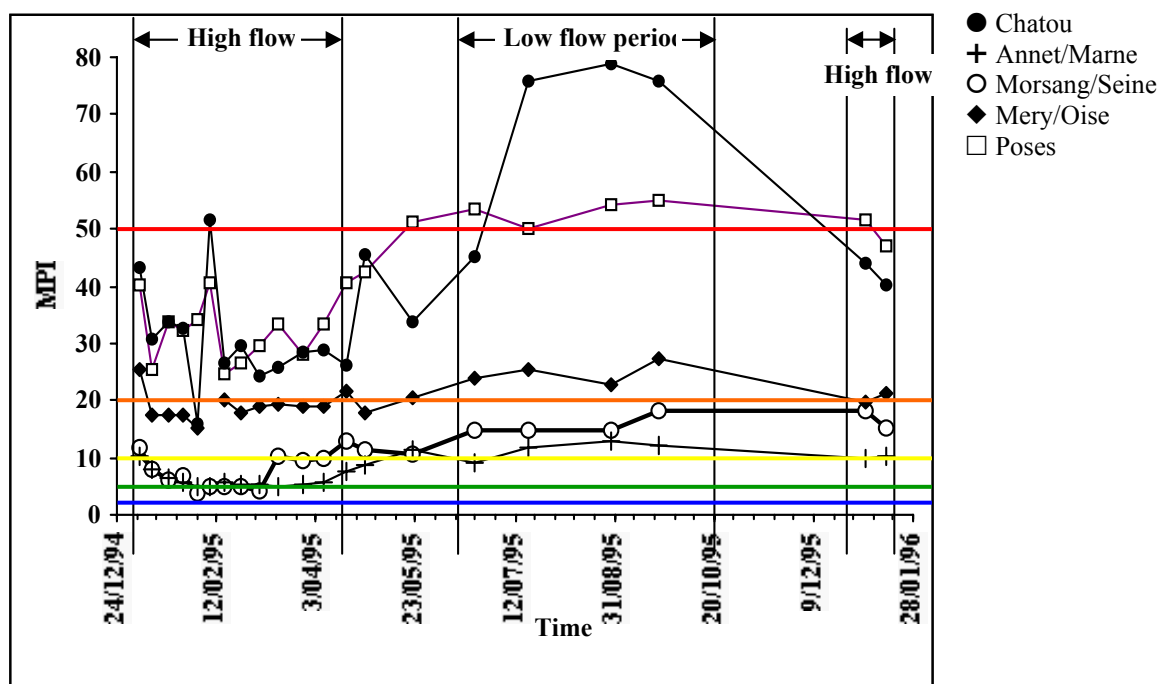


Figure 8 : Exemple de variations saisonnières de contamination générale en métaux basé sur le MPI. Trappes à sédiments (analyses d'Idlafkih, 1998) à Morsang/Seine, Annet/Marne, Méry/oise, Chatou/Seine et Poses/Seine (Meybeck et al., 2003A). Grilles de lecture (codes couleurs), voir Figure 4.

3.2.4 Contamination générale et ordres de Strahler.

Elle est également établie sur le MPI (Figure 9) à partir des laisses de crues de 1994 à 2000 (PIREN-Seine). Chaque station a fait l'objet d'une analyse d'ordre de Strahler puis d'un regroupement en 7 classes allant des bassins forestiers utilisés comme références jusqu'à l'Eure. Les distributions des MPI dans chaque classe sont présentées en boîtes à moustaches (10%, 25%, 50%, 75%, 90%).

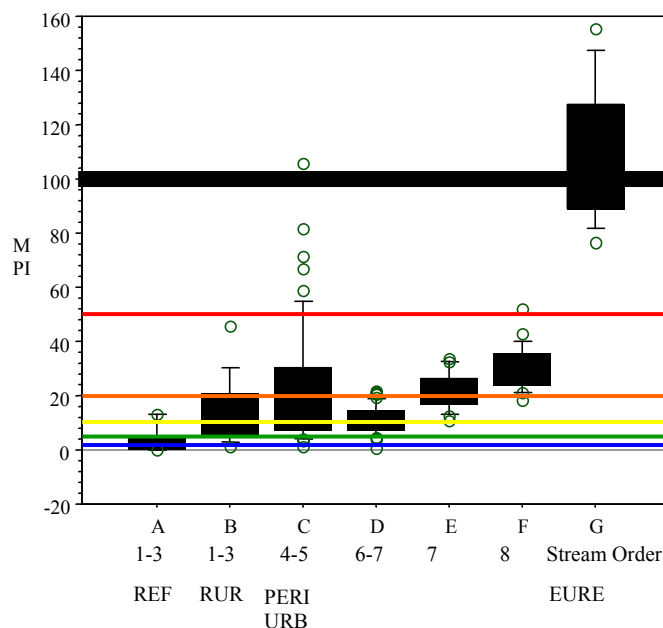


Figure 9 : Influence de l'ordre hydrologique de Strahler sur la contamination générale en métaux (MPI) par regroupement des stations. A : bassins forestiers. B : bassins ruraux de faible densité de population. C : bassins suburbains de densité moyenne à très forte. D, E et F : bassins à densité moyenne à forte. G : Eure (densité moyenne) (codes couleurs, voir Tableau 2) (Meybeck et al., 2003A).

Contrairement à l'eutrophisation qui suit bien les ordres de Strahler, la contamination métallique est d'abord liée à la densité de population qui ne suit que partiellement les ordres. En bassins forestiers (A, Figure 9, ordres 1 à 3) pour des densités comprises entre 0 et 5 hab/km², le MPI médian est inférieur au seuil B/V. En milieu rural typique (B, Figure 9, ordres 1 à 3), pour une densité de population comprise entre 15 et 40 hab/km², la contamination reste limitée et s'étend du vert à l'orange avec une médiane proche du seuil V/J retenu pour la grille de MPI. Dans les rivières périurbaines d'ordre 4 à 5 (Orge, Yerres, Mauldre) et à l'aval des agglomérations (Beauvais, Reims, Rambouillet), les densités de population (type C, Figure 9) sont beaucoup plus importantes que pour les mêmes ordres en milieu rural, elles peuvent dépasser les valeurs observées aux ordres supérieurs 6 à 8 (400 à 800 hab/km²). A l'aval de Paris (F, ordre 8) et dans l'agglomération parisienne (D et E, ordres 6 et 7), la contamination croît effectivement avec l'ordre lorsque les densités de population passent de 120 à 250 hab/km². L'Eure présente une contamination exceptionnelle compte tenu de sa population.

4 Valeurs de référence et bruit de fond aux stations et hydro-écorégions

Dans les sections précédentes, nous avons considéré deux types de références pré-anthropiques pour les métaux : (i) une référence de bassin établie sur des sédiments anciens de Poses et de Bercy et sur 6 groupes de lithologies différentes (bassins forestiers éloignés de Paris), (ii) une référence théorique basée sur les assemblages minéraux par échantillon qui sert de base au calcul du MPI.

Les hydro-écorégions, basées sur le relief et la lithologie, peuvent être appliquées au bruit de fond géochimique dans le bassin de la Seine. Le relief étant très semblable pour tout le bassin, seule la lithologie intervient vraiment, en particulier la teneur en minéraux alumino-silicatés qui forment l'essentiel des roches du Morvan et qui sont de quelques % seulement pour les sables de Fontainebleau ou la craie. A partir des 22 types géologiques (lithologie × âge des roches) établis par Albinet (1967) (Figure 10), on établit un regroupement en 7 types monolithologiques (Tableau 3, Figure 11) dont les distributions peuvent être établies automatiquement à chaque station.

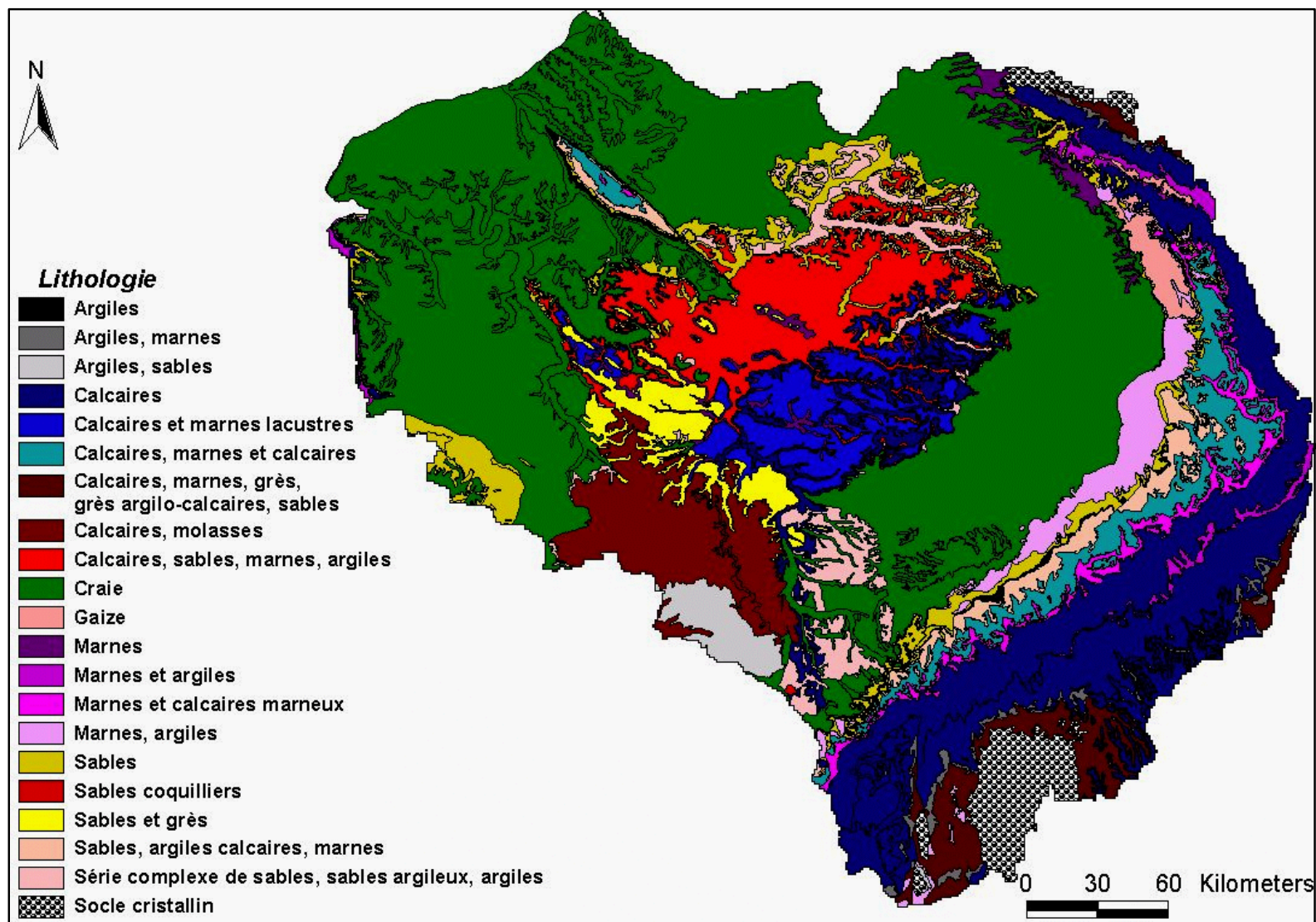


Figure 10 : Carte géologique du bassin de la Seine d'après Albinet (1967).

Tableau 3 : Agrégation de 7 classes lithologiques principales à partir de la carte géologique d'Albinet.

Lithologie	Agrégation de classes
1. Argiles	
2. Argiles, marnes	
3. Argiles, sables	
4. Calcaires	
5. Calcaires et marnes lacustres	
6. Calcaires, marnes et calcaires	
7. Calcaires, marnes, grès, grès argilo-calcaires, sables	1+2+3 = A (complexe argileux)
8. Calcaires, molasses	4+5+6 = B (complexe calcaire)
9. Calcaires, sables, marnes, argiles	7+8+9+11+17+19+21 = C (complexe carbonaté)
10. Craie	16+18 = D (complexe sableux)
11. Gaize	20 = E (complexe cristallin)
12. Marnes	12+13+14+15 = F (complexe marneux)
13. Marnes et argiles	
14. Marnes et calcaires marneux	
15. Marnes, argiles	10 = G (complexe crayeux)
16. Sables	
17. Sables coquilliers	
18. Sables et grès	
19. Sables, argiles calcaires, marnes	
20. Socle cristallin	
21. Série complexe de sables, sables argileux, argiles	

La composition lithologique aux stations peut aussi être très contrastée pour les ordres de Strahler inférieurs, allant de plus de 90% de cristallin pour le Cousin à Avallon à 79% de calcaires purs pour l'Aube et à plus de 90% de craie pour la Vesle juste à l'aval de Reims, ou être plus hétérogène pour les ordres supérieurs comme l'Aisne à Choisy (Tableau 4).

Tableau 4 : Exemples de composition lithologique en 7 classes agrégées pour des sous-bassins.

Station	Argiles (%)	Calcaires (%)	Carbonates (%)	Sables (%)	Socle (%)	Marnes (%)	Craie (%)	BV km ²	hab/km ²	Ordre
Aisne Aval	0	10	23	12	0	13	43	7961	63	5
Vesle (aval Reims)	0	0	2	8	0	0	90	869	247	3
Aube (Dienville)	4	79	1	1	0	15	0	1576	16	3
Cousin (Avallon)	0	0	8	0	92	0	0	319	25	3

Chaque type de roches peut être défini par une teneur moyenne établie sur des bassins forestiers (voir rapports PIREN-Seine précédents). On pourra par la suite vérifier ces teneurs sur des bas de carottes de sols alluviaux (âges espérés supérieurs à 200 ans), mais des fluctuations de teneurs en métaux plus anciennes (XVIII^e siècle) sont possibles dans les sous-bassins amont ayant soutenu des activités de fonderie.

On reprendra également l'échelle d'érodabilité des sols et/ou roches du bassin établie à partir des suivis de MES du RNB (Meybeck et al., 1999) (voir Tableau 5B) pour déterminer les proportions théoriques des MES de chaque sous-bassin - aux nœuds du réseau sequanien - et donc les teneurs moyennes théoriques en métaux à ces stations. Toutefois la différence attendue des teneurs est limitée en ce qui concerne le bassin de la Seine où les transferts sédimentaires et les types de roches sont très voisins, en tout cas pour les ordres 5 à 8. Cette démarche (Figure 12) pourrait être appliquée à l'ensemble du territoire français mais les bilans de MES et les teneurs en métaux des hydro-écorégions y sont très peu connus.

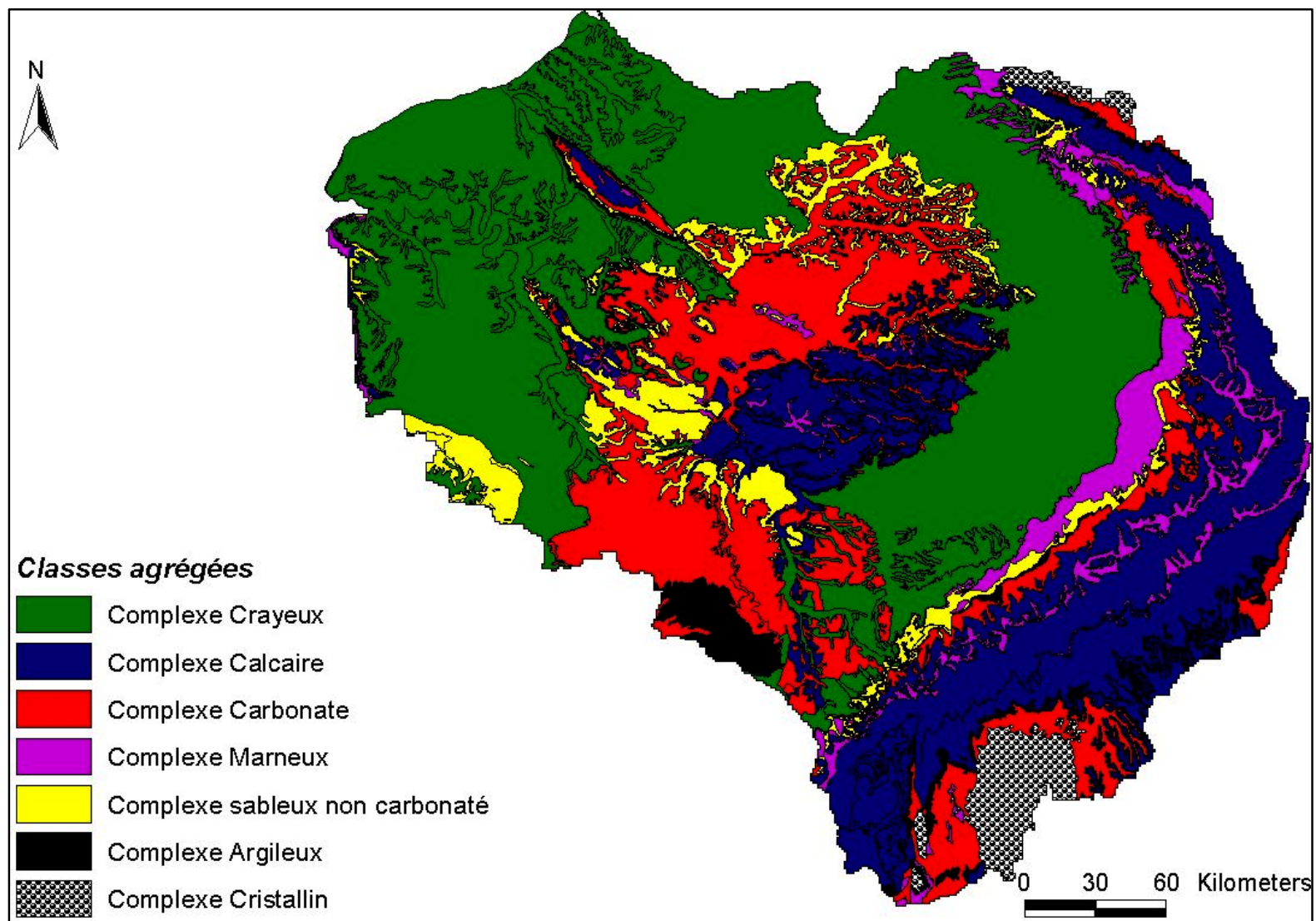
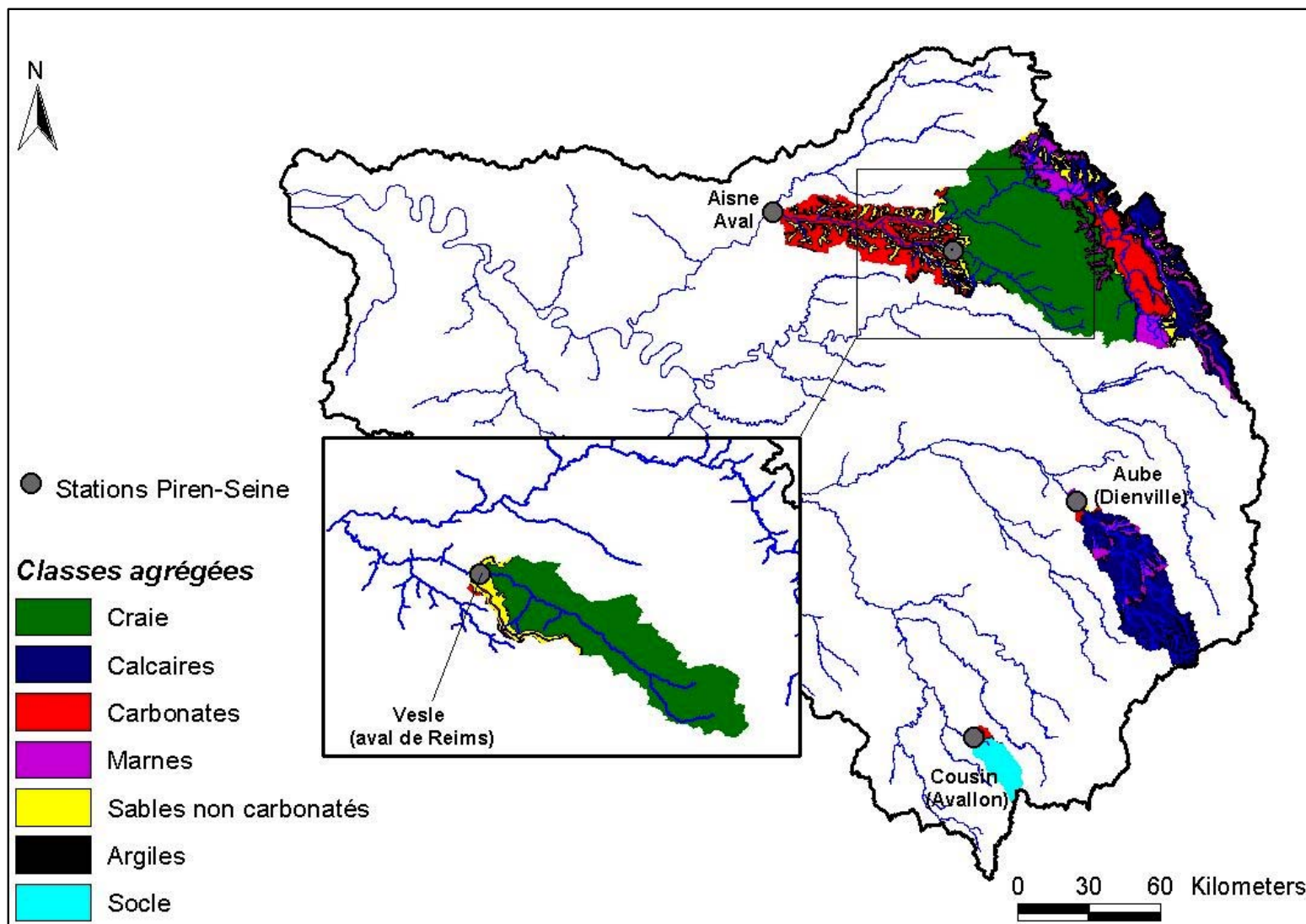


Figure 11 : Carte lithologique agrégée du bassin de la Seine. A : Ensemble du bassin..



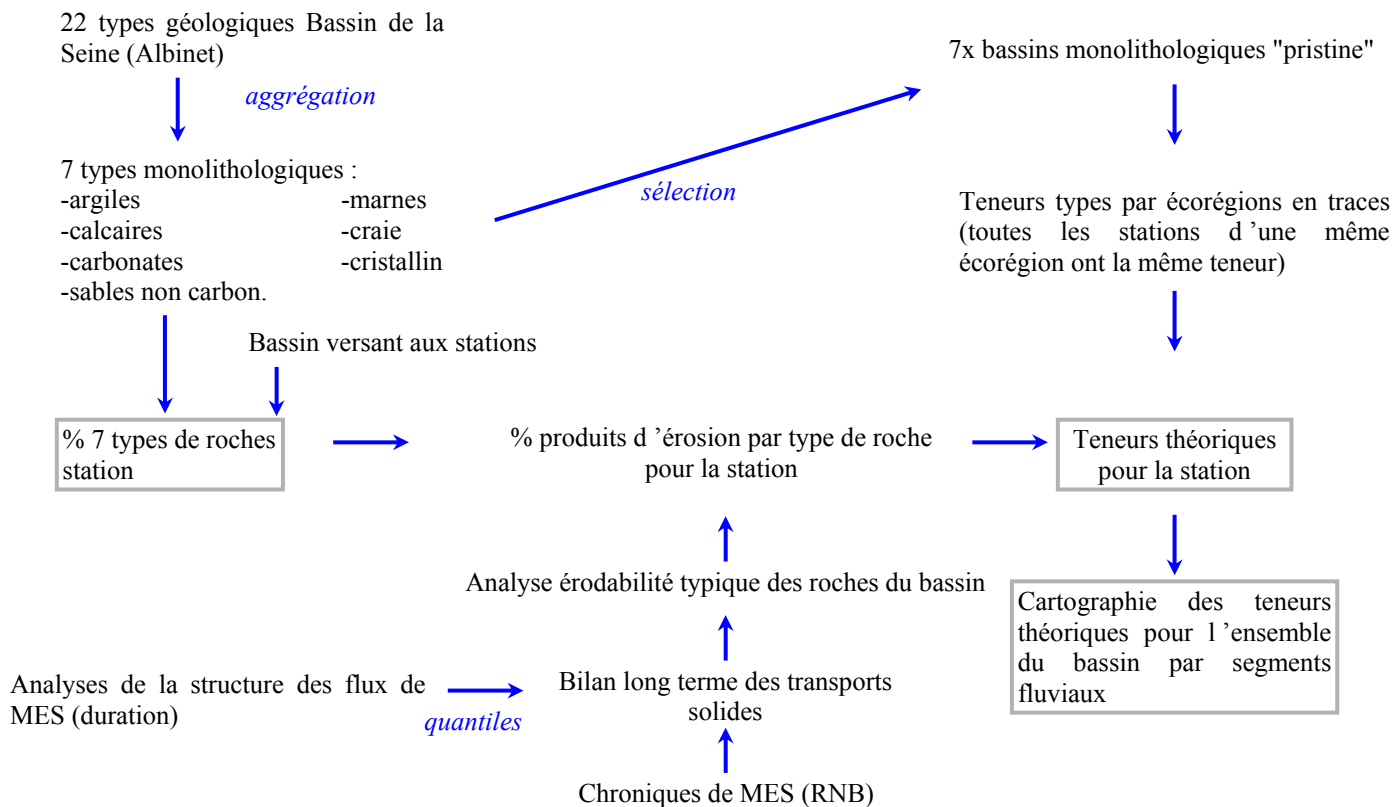


Figure 12 : Protocole d'établissement des teneurs théoriques en éléments traces du bassin de la Seine.

5 Bilan général des transferts de métaux

5.1 Origines, puits et transferts des matériaux particulaires dans les bassins fluviaux

Contrairement à la plupart des matériaux colloïdaux et en solution, le transfert des matériaux particulaires n'est ni constant ni complet (Meybeck, 2003) : les matériaux se déposent et sont remobilisés suivant les conditions hydrodynamiques (Figure 13, flux 3 et 4, 6 et 7, 9 et 10, 11 et 12) et leur taille, tout au long du système fluvial ce qui complique à la fois des variations temporelles et spatiales de ces transferts. Dans un bassin fluvial anthropisé comme la Seine, s'ajoutent en plus des puits supplémentaires tels que les réservoirs (C et D), et des sources supplémentaires telles que les apports atmosphériques, l'érosion des parcelles cultivées (A) ou celle résultant de l'urbanisation, les rejets miniers (B), industriels et urbains (G). Il faut également considérer des transferts de métaux particulaires liés aux déchets solides urbains (G), au recyclage des boues urbaines traitées (J) et des matériaux dragués (E) en agriculture, la mise en dépôt contrôlé des matériaux urbains, industriels ou provenant des draguages (G_2 , F_1 , F_2), l'utilisation d'intrants en agriculture (R), enfin l'extraction des granulats d'origine fluviale (H), et les cycles internes des produits utilisés dans la ville ou les industries (I, N, K, L, voir Thévenot et al., 2002). Le cheminement des matériaux particulaires est donc complexe et nécessite, pour être entièrement appréhendé, des suivis quantitatifs (flux de MES) et qualitatifs (analyses des MES) à divers stades (stations S_1 à S_7 , Figure 13) : les têtes de bassins (S_1) et les parcelles agricoles (S_2), les petits bassins ruraux d'ordre 2-3 (S_3), les bassins moyens d'ordre 4-5 (S_4) situés en amont des grandes agglomérations mais déjà affectés par un dépôt en plaine alluviale, les bassins affectés par les plus grandes agglomérations (S_5), enfin les estuaires et deltas (S_6) souvent affectés par des contaminations supplémentaires, urbaines, industrielles et portuaires, et le plateau continental (S_7). Une telle chaîne de stations est rarement disponible, le RNB par exemple est focalisé sur les stations S_4 et S_5 , les réseaux côtiers ne concernent que les stations S_6 et S_7 , les agronomes considèrent les sites S_3 en petits bassins agricoles.

Dans le cadre du PIREN-Seine, nous nous efforçons de quantifier progressivement l'ensemble des sources et puits concernés en se basant sur des mesures directes aux stations 51 à 56, flux 16, Q, R, des estimations (dragages, rejets urbains) et l'établissement du cycle économique des métaux (I, N, K, L).

Une première tentative de bilan des transferts de métaux particuliers est présentée ici pour Cd, Cu, Hg, Pb et Zn et illustrée plus particulièrement pour Zn. Elle est basée sur un jeu de 20 stations nodales (Figure 14) en général proches des confluences auxquelles nous avons suivi les métaux sur laisses de crues (ordres 5 à 8) ou sur sédiments (ordre 3 et 4) entre 1995 et 2001, ce qui correspond à plus d'une centaine d'échantillons. A chaque station les caractéristiques suivantes ont été établies :

- bassin versant (Figure 15)
- débit spécifique moyen à partir des stations hydrométriques les plus proches (période 1994-2001). La cohérence amont-aval des débits a été vérifiée, notamment, aux confluences
- population totale dans les sous-bassins à chaque station (Figure 16)

La cohérence amont-aval des populations a été vérifiée. On détermine ainsi la densité de population à chaque nœud (Figure 14).

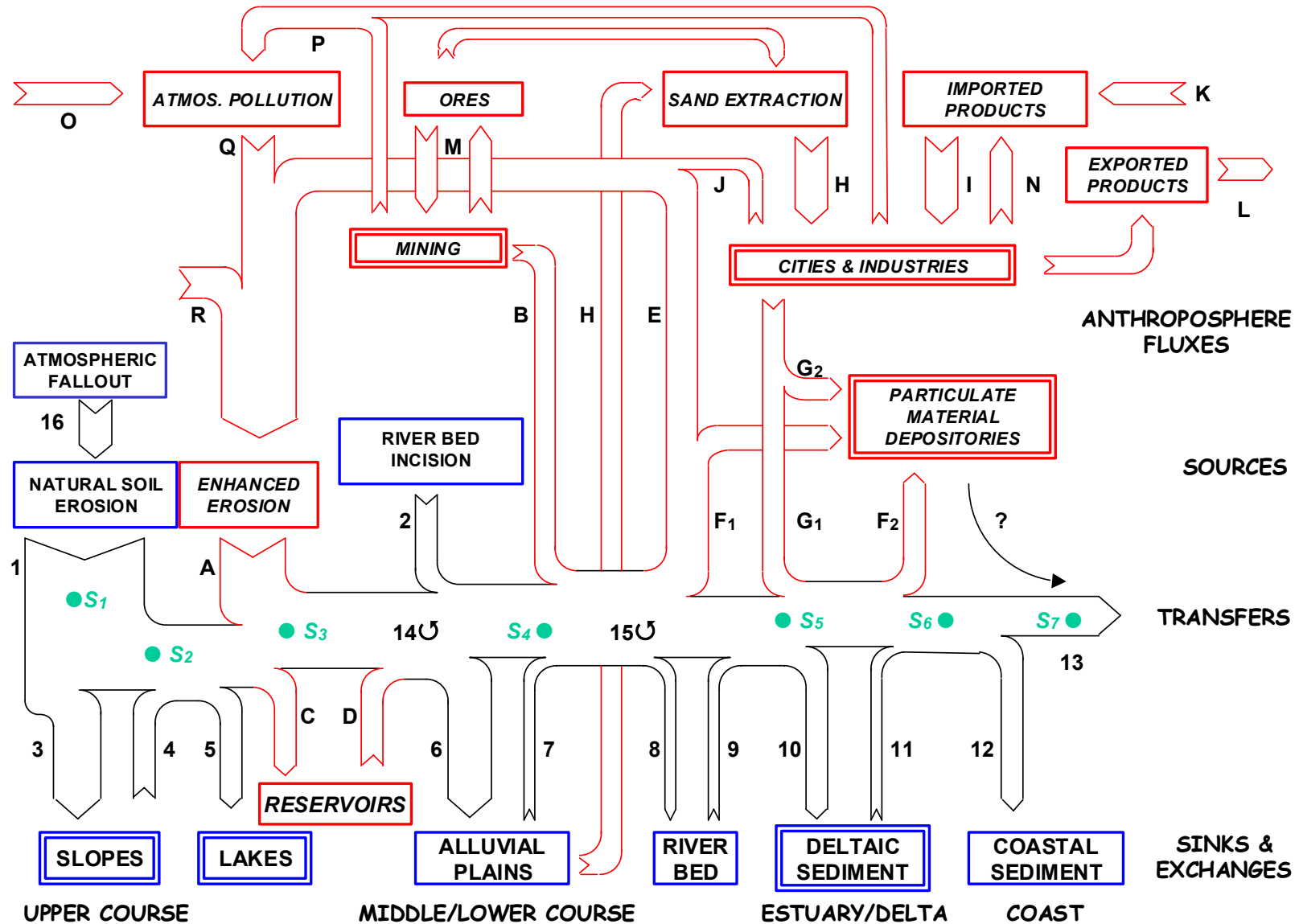


Figure 13 : Sources, puits et cheminements de la matière particulaire et des polluants associés dans un bassin versant. 1 à 12 : processus naturels ; A à Q : processus anthropiques (voir texte) ; S1 à S6 : localisation schématique des stations de suivi (Meybeck, 2003).

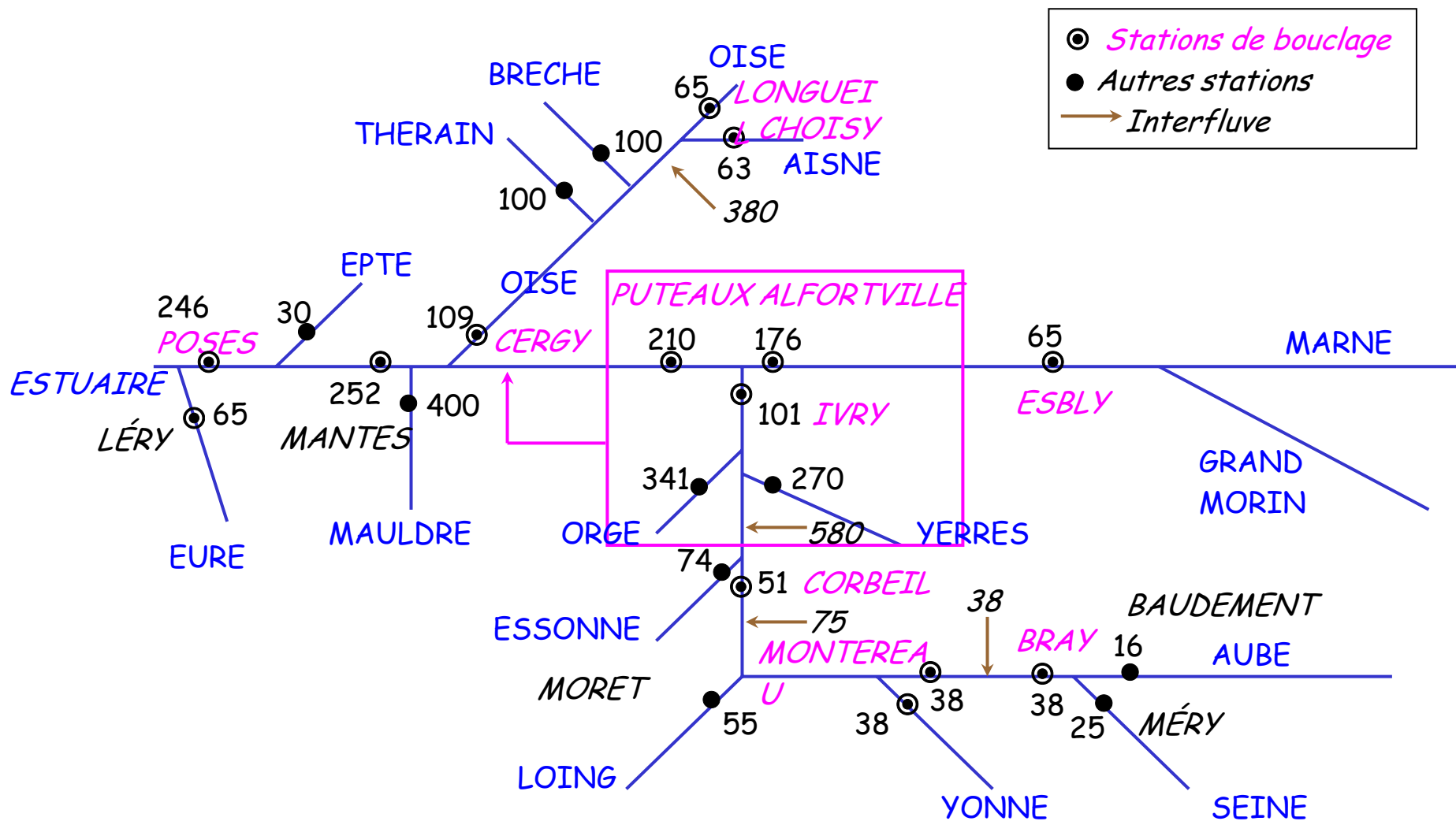


Figure 14 : Décomposition du bassin de la Seine pour l'établissement des flux de métaux entre les stations de bouclage (⊙) et compte tenu d'autres stations secondaires (●) : densités de population déterminées aux stations et aux interfluves.

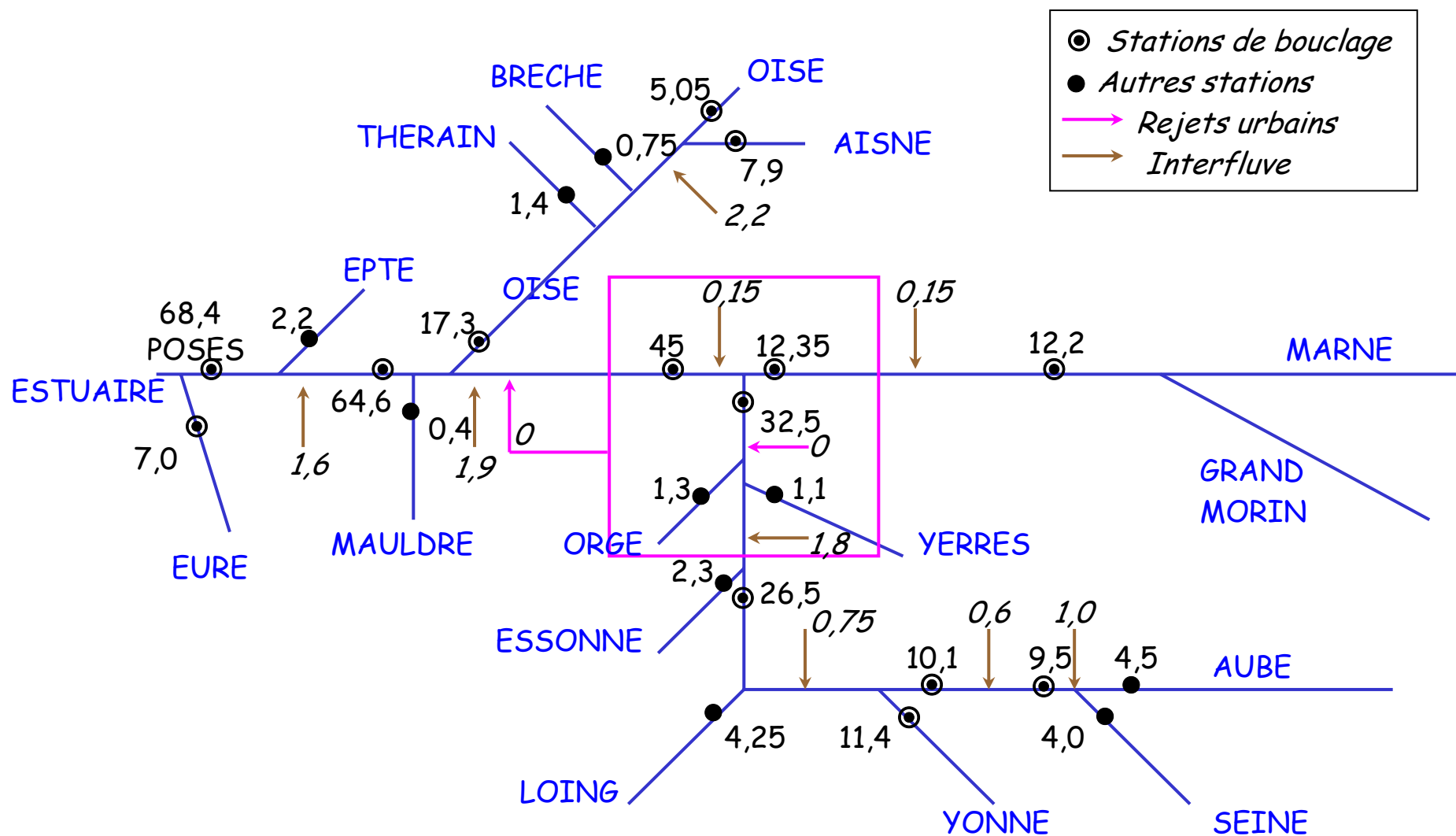


Figure 15 : Décomposition du bassin de la Seine : aires de drainage aux sous-bassins et interfluves (10^3 km^2).

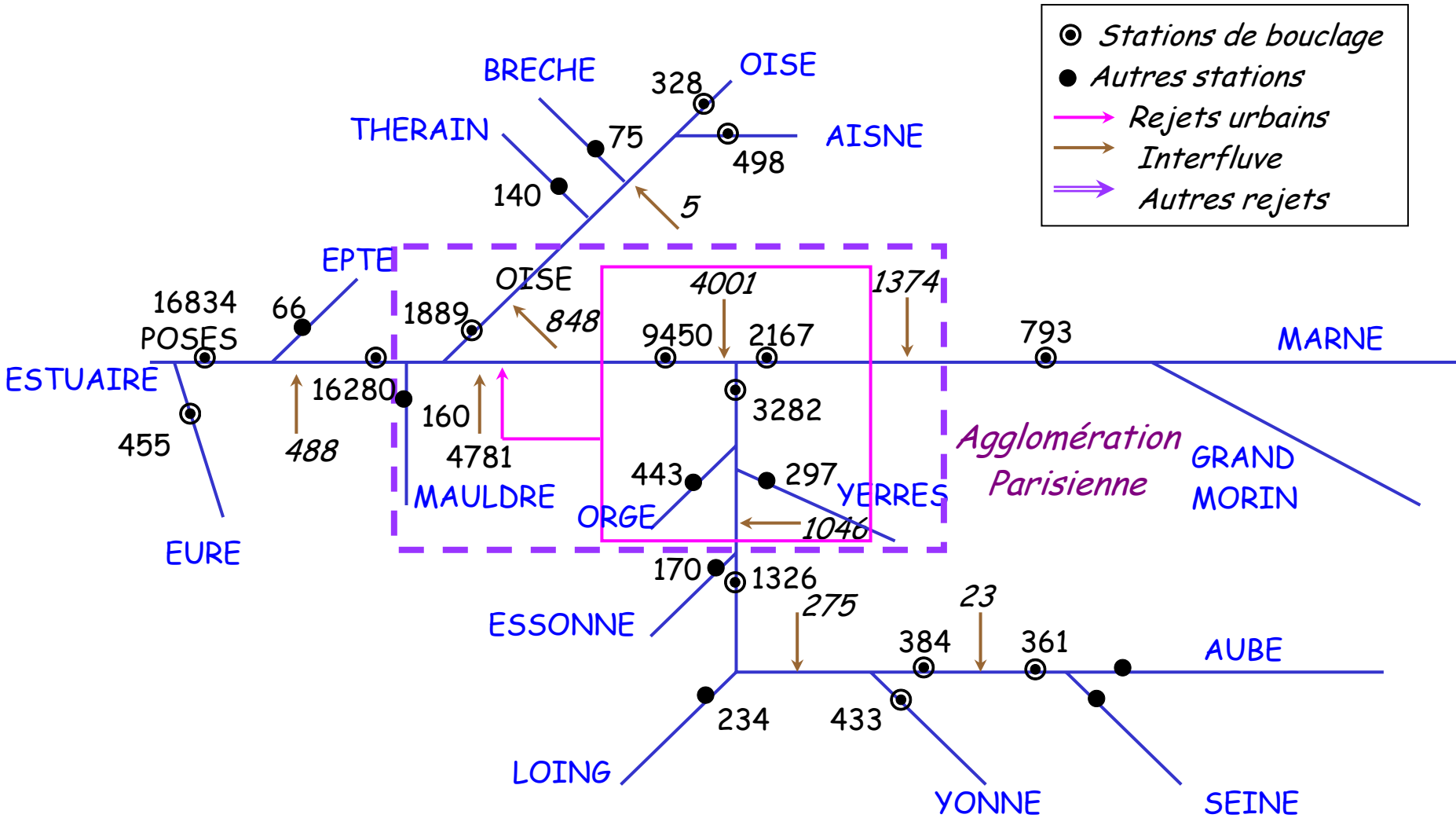


Figure 16 : Décomposition du bassin de la Seine : populations sur les sous-bassins (voir Figure 15) en 10³ habitants (moyenne 1994-2000).

5.2 Bilan des MES

Il a fait l'objet d'une attention particulière car il est extrêmement difficile, voire impossible au pas de temps annuel, à établir à partir d'un suivi de basse fréquence (12 éch./an à la plupart des stations). Nous sommes donc partis de la totalité des données de MES disponibles aux stations de 1971 à 1998 sur lesquelles une analyse systématique de la distribution statistique a été effectuée (quantité de MES) (Meybeck et al, 1999).

Par ailleurs une autre étude, menée sur le Grand Morin, la Marne aval, la Seine à Poses, sur des données de flux de MES journalières nous a révélé que les concentrations moyennes en MES pondérées par les débits ($MES^* = [\Sigma \text{flux journaliers} / \text{volumes écoulés}]$), sont proches, dans le bassin et pour les ordres de grandeurs de Strahler supérieurs à 4, aux quantiles $MES_{75\%}$ (Tableau 5A).

Tableau 5 : Distribution des MES dans le bassin de la Seine comparée à d'autres bassins.

A. Comparaison des quantiles de MES ($MES_{50, 75, 90}$), des moyennes arithmétique () et pondérés ($MES^* = \text{flux MES} / \text{volumes d'eau}$) à des stations sélectionnées sur une base de mesures journalières (mg/L) (Meybeck et al., 2003B et programme LITEAU-AFICO).

	Bassin de la Seine				Somme (emb.)	Autres Bassins			
	Melarchez	Grand Morin	Marne à Noisiel	Seine à Poses		Lot (Confl.)	Garonne (emb.)	Rhin (Maxau)	Loire (emb.)
Superficies (km ²)	7	1200	12 500	68 000	5 560	11 500	52 000	50 200	110 000
MES	16.8	8	16.7	27.8	21	47.7	69.9	24.6	
MES ₅₀	4.8	6.1	31	21	18	22.1	30.4	21	28
MES ₇₅	11.9			33.7	26	46.3	80	30	35
MES ₉₀	30			50.0	36	111.7	199	42	50
MES*	62	90.7	32.5	37.9	23.1	100.9	139	29	50.1
Période	1975-77			1983-85	1980-97 ⁽¹⁾	1994	1994	1973-93	1999

⁽¹⁾ sur une base mensuelle et hebdomadaire seulement

B. Influence de la lithologie sur les quantiles de MES dans les petits bassins ($A < 1000 \text{ km}^2$) (Meybeck et al., Rapport PIREN-Seine 2000) (mg/L).

	MES ₇₅	MES ₉₀
Calcaires du Jurassique sup.	9±4	18±5
Calcaires tertiaires	12±3	20±5
Craies	11±5	18±8
Marnes	28±8	65±20
Argiles (Sparnacien)	31±6	90±10

Tableau 6 : Modèle de transport des MES dans le Bassin de la Seine (données MES 1971-1998 ; débits 1994-2001). [x] valeur douteuse, * flux "mesurés", (x) estimation, ⁽¹⁾ produit de $q(m/an) \times MES\ 75\%$, Δ interfluve.

Rivière	Station	Code	Modèle			Mesuré			MES 75% (mg/L)
			Superficie (10 ³ km ²)	Ys (t.km ² .y ⁻¹)	Ms (10 ³ t.y)	Station Qualité #	q (L.s ⁻¹ .km ⁻²)	Ys ⁽¹⁾ (t.km ² .y ⁻¹)	
Aube	Baudement	ABT	4,5	10	45*	21 000	13,2	10,0	24
Seine	Méry	SME	4,0	7,9	31,6*	6 000	10,1	7,9	25
Δ SME-SRB	Bassée		1,0	3,8	3,8				
Seine	Romilly/ Bray	SRB	9,5	8,5	81,0	12 000	(10)	9,5	27
Δ SRB-SMT	Romilly		0,6	21	12,6				
Seine	Montereau	SMT	10,1	9,7	93,6*	14 000	11	9,3	27
Yonne	Montereau	YMT	11,4	5,7	65,3*	32 000	8,8	6,1	22
Loing	Moret	LGM	4,25	7,5	32*	55 000	6,0	3,8	20
Δ SMT-SCO	Mont./Corbeil		0,75	3,3	2,5				
Seine	Corbeil	SCO	26,5	7,35	195	49 000	[12,6 !]	[9,1]	23
Essonne	Juigne	ESJ	2,3	(4)	9,2				
Orge	Savigny	ORS	1,3	(4)	5,2				
Yerres	Villeneuve	YEV	1,1	(4)	4,4				
Δ SCO-SIV	Corbeil/ Ivry		1,8	3,5	6,3				
Rejets	Corbeil/ Ivry				8				
Seine	Ivry	SIV	32,5	7,0	228	80 580	8,2	5,7	22
Δ SPA-SIV	Rejets (Aust./ Puteaux)		0,15	/	10				
Marne [Gr M]	Esbly/ Annet	MAE	12,2	8,6	104,5*	111 000	8,6	8,6	31
Δ MAE-MMA	Esbly/ Alfort.		0,15	8,6	1,3				
Marne	Maison-Alfort	MMA	12,35	8,6	105,8*				
Seine	Puteaux	SPA	45,0	7,6	344	82 000	8,45	6,4	24
Aisne	Choisy	AIS	7,9	11,4	90*	156 000	10,3	11,4	35
Oise	Longueil	OLO	5,05	13,3	67*	133 000	11,4	13,3	37
Therain	Confl. Seine	THE	1,4	(15)	21				
Breche	Confl. Seine	BRE	0,75	(15)	11				
Rejets	Comp./ Cergy				5				
Δ OLO/AIS- OCP	Comp./ Cergy		2,23	12,5	28				
Oise	Cergy/ Pont.	OCP	17,0	12,8	222*	?	?		
Mauldre	Confl. Seine	MLD	0,4	7,9	3	169 500	5,7	7,9	44
Δ SPA-SMA	Puteaux/ Mantes		1,9	(22)	20				
Rejets	Seine-aval	ASA	0	0	25				
Seine	Mantes	SMA	64,6	10,0	644	172 000	9,5	8,4	28
Epte	Confl. Seine	EPT	2,2	4,8	10,6*	?	14,7	4,8	10,7
Δ SMA-SPO	Mantes/ Poses		1,6	5	8			5	
Seine	Poses	SPO	68,4	10,0		174 000	9,7	11	36
Eure	Léry	ELY	6,5	4,1	26,6*	193 000	4,45	4,1	29

On postule d'autre part que, dans le bassin de la Seine et pour des superficies de 5000 km² au moins, la distribution statistique de MES établie sur les mesures RNB de 1971 à 1998 (base mensuelle) est au moins exacte à la distribution réelle (base journalière) jusqu'au quantile C_{75%}. Les tests effectués montrent que, dans les stations du Tableau 4, cette adéquation est réalisée à $\pm 10\%$ jusqu'au quantile C_{90%} au moins. Par contre, les quantiles C_{95%} et C_{99%} qui correspondent aux crues plus rares sont en général sous-estimées par le RNB. Dans d'autres bassins (Lot, Garonne) ou pour les petits bassins de la Seine, les quantiles correspondant aux MES* sont plus élevés (Tableau 5).

Les MES* pondérées, approchées par le quantile $C_{75\%}$, sont multipliées par le débit moyen de la période considérée (ici 1994-2001) pour obtenir un flux moyen aux 20 stations nodales du bassin.

Cette méthode n'est applicable que pour une période assez longue pour laquelle on s'approche d'un régime moyen de transport de MES. Une autre approche sera nécessaire pour simuler des années sèches et humides (il est exclu de prétendre reconstituer les flux particuliers sur des suivis mensuels dans la Seine à mieux que 50% près).

Le bilan des flux moyens de MES aux stations nodales est présenté au Tableau 6. Ce bilan est plus proche d'un modèle par sa conception et certaines corrections qui ont été apportées pour en assurer la cohérence :

- Sur une période longue la rétenion (ex. dépôt en année sèche) est nulle.
- La somme des flux élémentaires amont correspond aux flux aux nœuds aval plus un incrément lié à l'augmentation du bassin versant par interfluves entre deux nœuds (la population augmente de la même façon).
- Dans l'agglomération parisienne, on fait intervenir des flux directs provenant des rejets des traitements d'eau usée (pour l'instant seule Seine-Aval est prise en compte avec un rejet de 25 000 t/an matière sèche) et des rejets urbains par temps de pluie (RUTP) qui sont déterminés à partir des estimations antérieures et revues par un processus d'itération avec les bilans de métaux. En effet, les RUTP ont été affectés d'une teneur moyenne en métaux très élevée, et le bilan métallique à long terme doit être cohérent (pas de puits entre les stations).

Le Tableau 6 présente, d'une part, les flux de MES basés sur la surveillance RNB, et d'autre part, le modèle de bilan contraint par les hypothèses précédentes. En général, il y a, aux diverses stations, une adéquation à moins de 10% entre les deux séries. Quelques exceptions sont à noter :

- Les apports du Loing à Moret sont doublés dans le modèle de façon à équilibrer les flux à Corbeil. Vu la lithologie du bassin (sables de Fontainebleau), il est en effet très probable que les MES mesurées dans la colonne d'eau sous-estiment les transferts sédimentaires.
- Les apports de l'Orge, de l'Yerres et de l'Essonne sont estimés à partir d'un transport spécifique de $4 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ qui est sans doute trop faible.
- La valeur des flux de MES à Mantes obtenue par le modèle reste supérieure à celle du RNB mais elle permet de se rapprocher de la valeur mesurée à Poses beaucoup plus fiable ($11 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et l'une des plus élevée du bassin.

Tableau 7 : Bilan général de la contamination du bassin de la Seine (1995 - 2000) (flux en t/an ; teneurs en mg.kg^{-1})

Stations	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Superficie (10^3 km^2)	Population ($\times 10^3$)	Flux de MES (10^3 t/y)	Densité de population	Y_s ($\text{t.km}^{-2}.\text{y}^{-1}$)
Flux à Poses	73.05	85.3	278.5	2.02	0.682	68.4	16.83	683	246	10.0
Flux Amont Paris										
Flux SCO	5.26	11.1	26.3	0.111	0.031	26.5	1.326	195	50	
Flux MAE	3.45	4.39	12.54	0.042	0.017	12.2	0.793	104.5	65	
Flux OCP - rejets	4.6	6.15	23.25	0.078	0.0755	17.3	1.889	218	109	
Total Flux Amont	13.31	21.64	62.09	0.231	0.123	56	4.008	517.5	71.5	9.25
Teneur Amont	25.7	41.8	120	0.446	0.237					
Flux Région Parisienne										
Flux SMA théorique	70.78	82.52	250.2	1.06	0.52	64.6	16.28	644		
Flux total Amont	13.31	21.64	62.09	0.231	0.123	56	4.008	517.5		
Flux Paris = SMA th. – Tot. Amont	57.5	60.88	188	0.829	0.397	8.6		126.5		
« Teneurs Paris »	454	481	1487	6.55	3.13					
Flux Aval										
Flux SPO	73.05	85.3	278.5	2.02	0.682	68.4	16.83	683		
Flux SMA théorique	70.78	82.52	250.2	1.06	0.52	64.6	16.28	644		
Flux Aval = SPO – SMA th.	2.27	2.78	28.3	0.96	0.162					
Teneur Aval	58	71	725	24.6	4.15					

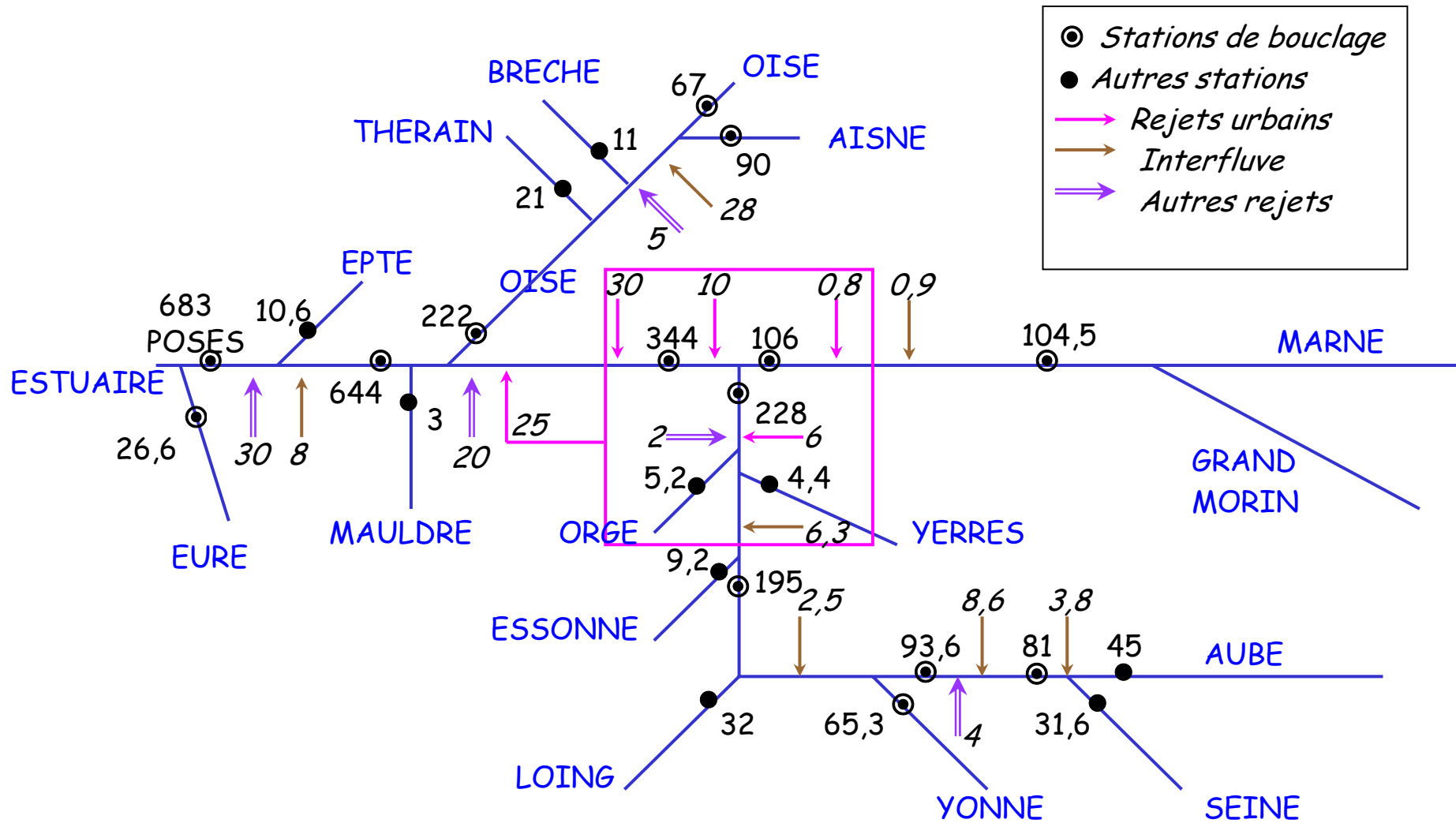


Figure 17 : Décomposition théorique des flux particuliers du bassin de la Seine (1994-2000). Les flux aux stations de bouclage sont proches des valeurs mesurées (Tableau 7) et sont ajustés d'amont à l'aval (flux additifs). La rétention par dépôt est supposée nulle. Les flux de rejets urbains sont estimés, les flux d'interfluves sont estimés par analogie régionale. Les flux "autres rejets" résultent des bilans et sont nécessaires pour boucler les bilans de métaux (voir Figure 18).

Le modèle de flux sédimentaires est donc sous trois contraintes majeures : (i) les flux aval correspondent au cumul des flux amont, (ii) les stations de MES les mieux renseignées ont plus de poids que les autres, en particulier Poses, (iii) les flux sédimentaires d'origine urbaine (interfluves, rejets) sont aussi contraints par le bilan des métaux entre les stations.

5.3 Bilan des métaux, exemple du zinc (1995-2001)

5.3.1 Principe du bilan

On se base d'une part sur le bilan des MES (Tableau 6, Figure 17), d'autre part sur les teneurs moyennes en métaux établies aux stations nodales (voir Figure 14) pour la période de suivi du PIREN-Seine (1995-2001) (Tableau 7). Les interfluves sont affectés par des teneurs estimées proches des affluents locaux. Les flux sont calculés à chaque station et pour chaque interfluve.

Tableau 8 : Bases de la décomposition des flux de Cd, Cu, Hg, Pb et Zn.

	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg
Flux en provenance de l'érosion					
Flux érosion = "flux MES mesuré" × teneur de réf.					
Niveaux de réf. du bassin (min.) (mg/kg)	15	20	60	0,22	0,03
Flux domestiques					
Flux domestiques = "rejets domestiques per capita" × population					
Rejets domestiques min. (g/cap/an)	1,4	2	4,5	0,025	0,015
Flux des rejets connus					
Flux rejets urbains = Flux MES urbain × teneur de réf.					
RUTP (mg/kg)	350	900	2200	10	4,1
Seine Aval (mg/kg)	740	403	2120	10	5,8
Autres rejets					
Déterminés par différence entre chaque station de bouclage des bilans (termes de bouclage)					

Les rejets de Seine-Aval à Achères sont basés sur des teneurs moyennes dans les boues traitées du SIAAP sur la période considérée d'après les données communiquées par M. Gouzailles (Tableau 8). Les teneurs dans les RUTP sont une moyenne des mesures effectuées par le PIREN-Seine en 1995-1997 (Thévenot et al., 1998 ; Chesterikoff et al., 1998) (Tableau 8). Ces deux jeux de teneurs sont en fait très proches sauf pour le Pb, plus élevé dans les RUTP.

Connue pour les débits et les MES, les flux de métaux sur le long terme doivent être additifs d'amont vers l'aval. On compare donc, entre chaque station de bouclage, le flux aval avec la somme des flux amont (tributaires + interfluves + rejets identifiés). Dans la plupart des cas, sauf entre Annet et Alfortville pour la Marne et Montereau-Corbeil pour la Seine, le flux aval est supérieur à la somme des flux amont faisant ainsi apparaître des termes de bouclage appelés ici "autres rejets" (Figure 18).

Les "autres rejets" sont souvent inférieurs aux incertitudes des bilans qui sont de l'ordre de 20% mais il est important de noter qu'ils sont toujours positifs ; c'est-à-dire que la contrainte apportée par l'augmentation progressive amont-aval des teneurs en métaux implique des sources supplémentaires extrêmement contaminées. La prise en compte de ces sources nécessite un apport correspondant en MES, généralement mineur. Il est donc effectué par un processus d'itération après qu'un premier bilan de métaux ait été établi. Les apports de MES correspondant aux "autres rejets" sont également contraints par des teneurs qui ne dépassent pas en général celles des rejets identifiés (des flux de MES plus faibles, voire nuls, impliqueraient des teneurs peu réalistes voire infinies).

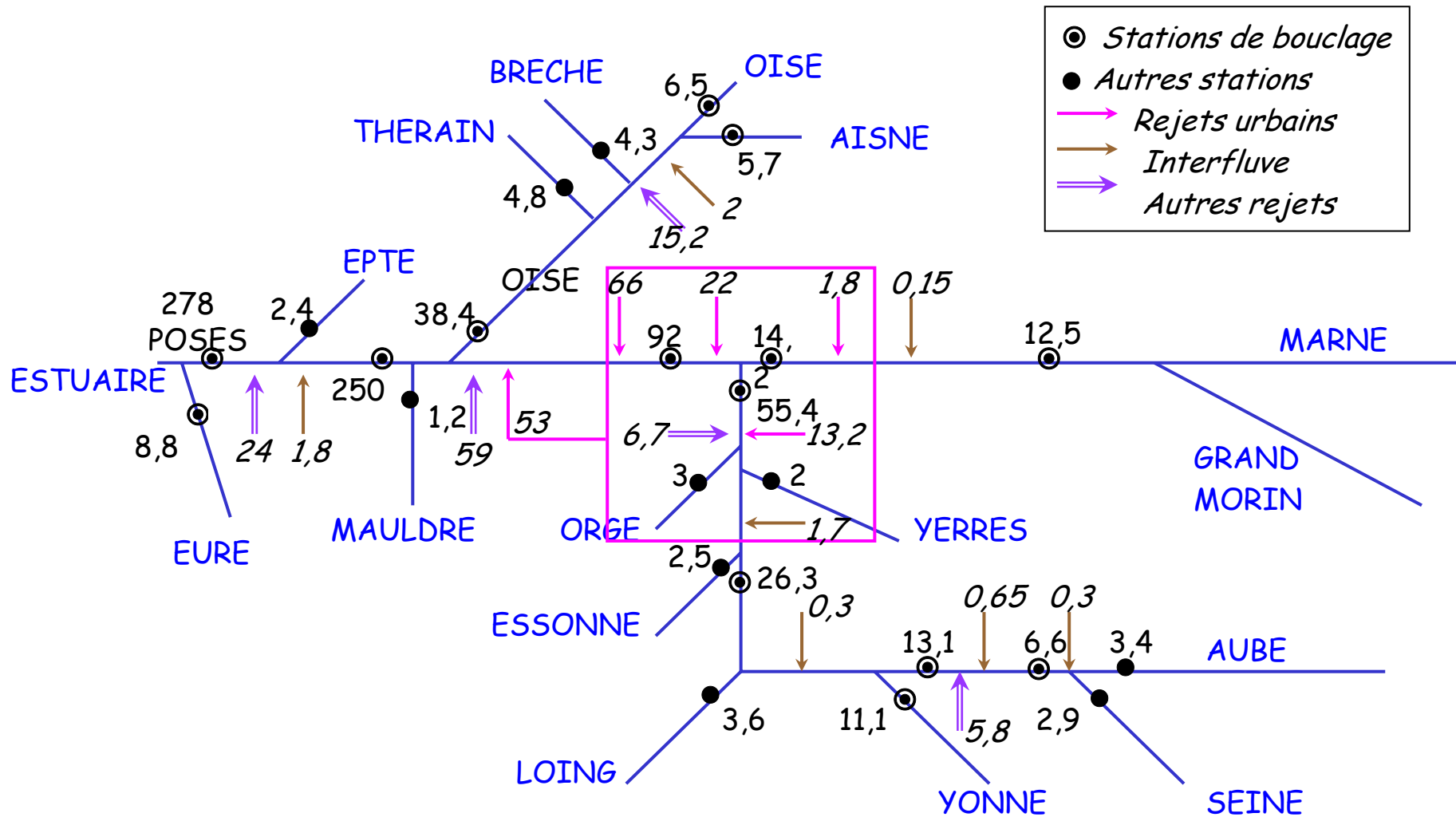


Figure 18 : Décomposition des flux de métaux particuliers (exemple du zinc) basée sur les teneurs moyennes (1995-2001) en métaux sur les laisses de crues (base PIREN-Seine) et sur le bilan particulaire Tableau 6, Tableau 7 et Figure 17).

5.3.2 Discussion

Pour le zinc (Figure 18) un premier "autre rejet" est clairement identifié entre Bray-sur-Seine et Montereau : il peut être attribué aux sources industrielles de Montereau et de Nogent. Il est toutefois difficile de le chiffrer à mieux que 50% près, les teneurs en métaux sur laisses de crues à Montereau étant peu nombreuses et moins fiables qu'aux autres stations (les teneurs sur sédiments ne sont pas plus fiables : des trappes à sédiments seraient plus adaptées). Entre Corbeil et Ivry, le flux "autres rejets" est probable mais il peut être minoré si les flux de MES de l'Essonne, de l'Orge et de l'Yerres sont augmentés, il serait alors de l'ordre de 2 ou 3 t Zn.an⁻¹, ce qui pourrait correspondre aux rejets Seine-Amont non pris en compte expressément jusqu'ici.

Sur l'Oise, d'"autres rejets" sont impératifs pour expliquer la très forte augmentation des teneurs entre Compiègne et Cergy. Il s'agit très vraisemblablement de rejets industriels. Le terme principal « autres rejets » dans notre bilan est remarqué entre Puteaux et Mantes et est très significatif même s'il est mal défini du fait des incertitudes sur les flux de MES à cette station. Il est de l'ordre du flux de Seine-Aval (59 contre 53 t/an) et des RUTP du modèle entre Puteaux et Seine-Aval (66 t/an). En fait, il peut s'agir ici d'une sous-estimation des RUTP mais des sources industrielles directes ne sont pas exclues. Seules des bilans mieux contraints des RUTP pourraient lever cette incertitude. Entre Mantes et Poses, le terme « autres rejets » est peu significatif (de l'ordre de 10% des flux sur ce segment) et peut être attribué aux incertitudes.

Les teneurs observées à Mantes sur laisses de crues (bras droit, rive droite) sont trop faibles d'environ 20 à 25% par rapport aux apports amont (Oise à Cergy, Seine à Puteaux, Seine-Aval, RUTP et Mauldre) et aux transferts aval (Poses) à moins de localiser une source de métaux (zinc et surtout cadmium et mercure) importante, non pas entre Paris et Mantes mais entre Mantes et Poses, ce qui semble a priori peu réaliste. Nous avons donc reconstitué une teneur théorique à Mantes, compte tenu des apports amont, qui est proche de celle de Poses mais lui reste inférieure. Le bilan (Figure 18) prend en compte cette valeur théorique. Il est possible que le bras droit de la Seine à Mantes soit moins contaminé que le bras gauche situé sur la même rive que la plupart des rejets d'origine métallurgique et que les laisses de crues de ce site soient peu représentatives de l'ensemble du flux.

5.4 Bilan général Amont-Aval de Paris

Le bilan de l'agglomération parisienne (1995-2000) est estimé par la différence entre la somme des apports amont et la sortie en aval de l'agglomération parisienne. Plusieurs problèmes se posent :

- Les apports amonts sont multiples, Seine, Marne, Oise : nous avons choisi ici la Seine à Corbeil (SCO), la Marne à Annet-Esbly (MAE) et l'Oise à Cergy-Pontoise (OCP) diminuée des rejets directs et effectués rive gauche de l'Oise (c'est à dire hors Thérain et Brèche) estimés par différence entre la somme de l'Aisne à Choisy (AIS) et l'Oise à Longueil (OLO), la Brèche et le Thérain, l'interfluve Compiègne – Cergy-Pontoise (estimé).
- L'agglomération parisienne correspond à l'accroissement des flux à l'aval d'Annet, Corbeil, la Mauldre – qui draine Versailles et Trappes-Saint Quentin, jusqu'à Mantes.
- Les teneurs à la station de Mantes (SMA) ont été corrigées par rapport aux valeurs mesurées (voir précédemment) car elles n'étaient pas cohérentes ni avec la somme des flux à Cergy-Pontoise et à Conflans/Seine, ni avec les teneurs moyennes théoriques calées sur celles de Poses en prenant en compte les apports de l'Epte et les apports estimés des interfluves.

Le Tableau 7 présente ces résultats qui seront encore affinés. Due à sa population – 72% de la population totale du bassin – l'agglomération parisienne telle qu'elle a été délimitée ici, et en raison de sa forte activité industrielle sur un territoire réduit (8 600 km², soit 12.5% du bassin), l'agglomération

parisienne représente 79% des apports en cuivre, 71% des apports en Plomb, 67% des apports en zinc et 58% des apports en mercure. Pour le cadmium, la proportion tombe à 41% mais cette valeur nous semble douteuse : elle est essentiellement liée à la forte teneur en Cd des exportations à Poses, 2.96 mg/kg dans le modèle qui semble beaucoup trop élevé par rapport à celle de Mantes (1.7 mg/kg).

6 Prospectives

L'année 2003 verra la mise en place progressive d'un système expert pour relier toutes les banques de données entre elles (métaux RNB et PIREN-Seine et SIAAP ; lithologie ; hydrologie ; MES ; populations), de façon à déterminer les flux et les grilles d'interprétations (sediment guidelines, MPI, ITM) des données sur l'ensemble du bassin.

Les flux correspondants aux dragages, retombées atmosphériques, stockages dans les barrages réservoirs, apports agricoles (Cd, Cu) seront estimés pour l'ensemble du bassin et régionalisés.

Une comparaison des flux sur MES et des flux de métaux totaux (sur eau brute) sera tentée avec le CRECEP.

Les références préanthropiques seront calculées aux nœuds de bassin (ordres 5 à 8) et par hydroécocorégions (ordres 1 à 4).

Nous reprendrons également les bilans amont-aval de la région parisienne établis pour 1995 pour les comparer avec le bilan 1995-2000. Enfin, une extension du système expert sera faite pour les autres métaux du METOX : As, Cr, Ag, Ba, Sb et Ni.

7 Bibliographie

- Albinet (1967). Carte hydrologique du bassin de Paris, 1/500 000, dressée de 1963 à 1966. BRGM.
- Chesterikov A., Thévenot D., Mouchel J.M., Poulin M., Garban B. et Ollivon D. (1998). Le fleuve dans la ville. In : Meybeck M., de Marsily G. and Fustec E. (Eds) La Seine en son bassin, fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé, pp 301-344.
- Fox C. (1994). The natural sediment inventory : preliminary evaluation of sediment chemistry data. Vol I. Approach and national results. Office Sci. Technol. Standards Appl. Sci. Div., US EPA, Washington.
- Giesy J.P. et Hoke R.A. (1990). Freshwater sediment quality criteria : toxicity, biassessment. In : R. Baudo, J.P. Giesy, H. Muntau (eds) Sediments, Chemistry and Toxicity of in-place Pollutants. Lewis Publisher, Chelsea, Mich., 265-348.
- Grosbois C., Meybeck M., Horowitz A.J., Idlafkih Z. et Ficht A. (2003). The geochemistry of Seine River Basin particulates. Part I : Spatial and temporal declines in Cd, Cu, Hg, Pb and Zn (1980-2000) based on the analysis of various sample media. Sci. Total Env. (submitted).
- Horowitz A. J. (1991). A primer on sediment-trace element chemistry, 2nd edition, Lewis Publishing Company, Michigan, 136 p.
- Horowitz A.J. (1995). The use of suspended sediment and associated trace element in water quality studies. Int. Ass. Hydrol. Sci. Publ. 4, 58 p.
- 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. Hydrol. processes, 13, pp 1329-1340.
- Idlafkih Z. (1998). Transport des ions majeurs, éléments nutritifs, carbone organique et des métaux en trace particulaires (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans un fleuve anthropisé : la Seine. Importance des crues. Comparaison avec le Rhin moyen. Thèse 3^{ème} cycle, Univ. Paris 6, 303 p.
- Long E.R. et Morgan L.G. (1990). The potential for biological effects of sediments - sorbed contaminants tested in the National Stations and Trends Program. Techn. Memorandum NOS-OMA 52, NOAA, Rockville, Maryland.
- Meybeck M., Idlafkih Z., Fauchon N. et Andreassian V. (1999). Spatial and temporal variability of total suspended solids in the Seine basin. Hydrobiologia, 410, pp 295-306.

- Meybeck M., Horowitz A.J. et Grosbois C. (2003). The geochemistry of Seine River Basin particulates. Part II : Distribution patterns of an integrated metal pollution index. *Sci. Total Env.* (submitted).
- Meybeck M. (2003). Global analysis of river systems : from earth system controls to anthropocene syndromes. *Proc. Phil. Trans. Royal Acad. Sci. Biol.* (soumis).
- Meybeck M., Laroche L., Dürr H. et Syvitski J. (2003). Global variability of total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global Biogeochemical cycles*, in press.
- Middelkoop H. (1997). Embanked floodplains in the Netherlands. *Nederlandse Geografische studies*, 224, Utrecht, 342 p.
- Thévenot D., Meybeck M., Chesterikov A. et Chevreuil M. (1998). Métaux : sources multiples et accumulation, pp 391-437. In : Meybeck M., de Marsily G. and Fustec E. (eds) *La Seine en son bassin, fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, pp 391-437.