

SequaMet 1.0

Systeme expert
sur la contamination metallique
du bassin de la Seine



30 janvier 2004

GENERATION DES DONNEES METAUX

S. Thibert, Sisyphe, UPMC
Z. Idlafkih, Sisyphe, UPMC
E. Biger, Sisyphe, UPMC
M. Meybeck, Sisyphe, UPMC
A. Horowitz, US Geol. Survey
A. Ficht, SNS Rouen

TRAITEMENT DES DONNEES

C. Grosbois, Sisyphe, UPMC
F. Beaupère, Sisyphe, UPMC
L. Laroche, Sisyphe, UPMC
Y. Guéguen, Sisyphe, UPMC
J. Vogler, Sisyphe, UPMC

ARCHITECTURE DE SEQUAMET 1.0 ET SIG

N. Bacq, Sisyphe, UPMC
C. de Pontèves, Sisyphe, UPMC
Y. Guéguen, Sisyphe, UPMC
S. Théry, Sisyphe, UPMC
D. Brunstein, Sisyphe, UPMC

REDACTION DU GUIDE UTILISATEUR

Y. Guéguen, Sisyphe, UPMC
M. Meybeck, Sisyphe, UPMC
N. Bacq, Sisyphe, UPMC
C. de Pontèves, Sisyphe, UPMC
J. Vogler, Sisyphe, UPMC

COLLABORATIONS

E. Sauquet, CEMAGREF Lyon (Champ des écoulements)
M. Gouzailles, SIAAP (Données Seine-Aval)
A. Ficht, SNS (Données Poses)
M. Pauthe et **G. Melchior**, DAI, AESN (Données rejets industriels)
G. Balloy, DRASS Ile-de-France (Données Eaux Brutes)

PLAN DU GUIDE

Génération des données métaux	2
Traitement des données	2
Architecture de Sequamet 1.0 et SIG	2
Rédaction du guide utilisateur	2
Collaborations	2
Plan du guide	3
Pourquoi un système expert sur la contamination métallique du bassin de la Seine ?.....	5
Installation de SequaMet	6
1. Conception générale de SequaMet 1.0	7
1.1. Base de données	8
1.2. Les Systèmes d'Information Géographique en hydrologie.....	10
2. Banques de données initiales et générées.....	11
2.1. Données initiales	11
2.1.1. Données Métaux du PIREN-Seine.....	11
Suspensions piégées par des trappes (1993/95)	11
Laisées de crues (1993-2002)	12
Bassins forestiers monolithologiques.....	13
2.1.2. Données Métaux du Réseau National de Bassin (RNB).....	13
2.1.3. Données sur les Matières En Suspension (MES) (PIREN-Seine / RNB)	15
2.1.4. Réseau digitalisé des Bassins Versants Unitaires (PIREN-Seine).....	16
2.1.5. Réseau hydrographique en tous points du bassin (PIREN-Seine)	16
2.2. Données générées pour ou par SequaMet 1.0	17
2.2.1. Données de rejets industriels (DAI-AESN)	17
2.2.2. Lithologie de surface (Albinet - PIREN-Seine)	19
2.2.3. Occupation des sols (CorineLandCover - PIREN-Seine)	20
2.2.4. Population (PIREN-Seine)	21
2.3. Calcul des flux transportés	22
2.3.1. Flux d'écoulements et débits à long terme (E. Sauquet, CEMAGREF Lyon). 22	
2.3.2. Flux de MES à long terme aux stations RNB	23
2.3.3. Flux de métaux	24
2.4. Etablissement des valeurs de référence et de bruit de fond en métaux (PIREN-Seine) 25	
2.4.1. Analyse de sédiments pré-anthropiques : bruit de fond général du bassin	25
2.4.2. Bruit de fond en tout points du bassin en fonction de la lithologie du bassin versant 26	
2.4.3. Bruit de fond pour tout échantillons de particules fluviales en fonction de l'assemblage minéralogique théorique	27
2.5. Indicateurs de contamination métallique.....	28
2.5.1. Indicateurs mono-élémentaires	28
Le facteur de contamination (FC)	28
Facteur d'enrichissement (Enrichissement factor, EF).....	29
GeoAccumulation index.....	29
2.5.2. Indicateurs pluri-élémentaires	30
L'indice de pollution polymétallique (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN).....	30
Sediment Pollution Index (SPI) (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)	31
L'Indicateur de Pollution Métallique (MPI) (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn)	31

L'indice METOX (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)	32
L'Indicateur de Toxicité Métallique (ITM)	32
Remarque sur les indicateurs de contamination métallique	33
2.5.3. Valeur Guides	33
Les indicateurs de contamination (sediments guidelines).....	33
Le code de couleur SequaMet/SEQ-Eau	34
3. L'interface de SequaMet	36
3.1. Menus déroulants	36
3.2. Fenêtre cartographique	38
4. Guide SequaMet	39
4.1. Création d'un projet	39
4.1.1. Nouveau projet	39
Sélection du bassin d'étude et sa sauvegarde.....	39
Sélection des stations d'étude et leurs sauvegardes	41
4.2. Analyse de la contamination	43
4.2.1. Calcul des bruits de fond naturels à une station et par échantillon et sauvegarde d'une valeur de référence du bassin d'étude	43
4.2.2. Analyse temporelle de la contamination métallique	44
Options graphiques (⑤ de la figure 20).....	45
Options d'observation (⑥ de la figure 20)	45
Traçage et la manipulation du/des graphique(s)	46
4.2.3. Analyse spatiale.....	47
4.2.4. Analyse inter-élémentaire.....	47
Options graphiques (③ de la figure 22).....	48
Options d'observation (④ de la figure 22)	48
4.3. Calcul des flux.....	49
4.4. Modules développés en 2004	50
4.4.1. Flux excédentaires per capita	50
4.4.2. Origine des métaux.....	50
Index des figures	51
Index des tableaux	52
Bibliographie	53

POURQUOI UN SYSTEME EXPERT SUR LA CONTAMINATION METALLIQUE DU BASSIN DE LA SEINE ?

Comme dans tous les bassins fortement anthropisés, la Seine et son bassin sont soumis à des sources multiples de contaminations en métaux : industries, grandes villes mais aussi apports atmosphériques, sources agricoles diffuses. Le bassin comprend la quasi-totalité des pressions anthropiques à l'exclusion des rejets miniers.

Notre connaissance de l'état de cette contamination, avant la surveillance régulière démarrée vers 1980, est très fragmentaire et se limite à quelques études, surtout dans les années 70. Depuis cette date, le réseau national du bassin (RNB), les suivis aux prises d'eau potable, les relevés du service de la navigation de la Seine et du SIAAP ont pris en compte les transferts de métaux dans le milieu aquatique mais ces informations n'ont pas fait l'objet d'une intégration.

Depuis 1989, le programme de recherche scientifique coordonné PIREN-Seine, initié par le CNRS et la délégation du bassin et soutenu, pour une très grande part, par des acteurs concernés par l'eau, sa qualité et sa gestion, au premier rang desquels l'Agence de l'Eau Seine Normandie, a graduellement développé une série d'études sur la contamination métallique, ses origines et ses processus tant dans la pluie, les effluents urbains, l'eau, les sédiments et quelques organismes aquatiques. Le PIREN-Seine a également développé des études hydrologiques et sédimentaires permettant d'établir des flux de matières en suspension et donc d'accéder à des bilans de transfert de métaux.

Parallèlement, les services de l'Agence de l'Eau et de l'Etat (DRIRE) ont développé des banques de données, en cours d'informatisation, sur les rejets des métaux domestiques et industriels, et le PIREN-Seine a lancé des travaux de recherche sur l'historique de la circulation des métaux dans le bassin, sur le plomb d'abord, puis le mercure. Le cycle des métaux dans un bassin fluvial comme la Seine est considérable et excède de plusieurs ordres de grandeur les transferts naturels par érosion des sols. La contamination du milieu résulte en quelques sortes des fuites de ces cycles et son histoire est archivée parfois dans les dépôts sédimentaires qui sont également en cours d'étude par le PIREN-Seine.

La mise en œuvre de la récente directive cadre européenne sur l'eau demande un état des lieux, une détermination des niveaux de référence, une estimation des tendances de la contamination qui doit être au moins sur quelques dizaines d'années, une spatialisation de la contamination, une estimation des flux excédentaires. Les « fuites du système » qui devront être comparées au flux général (une utilisation importante des métaux génère bien sur des fuites plus grandes que celles observées dans un bassin peu anthropisé).

SequaMet, système expert de la contamination métallique, va se développer graduellement pour répondre à ces questions, en premier lieu pour effectuer un inventaire des connaissances acquises. Cet outil développé par le PIREN-Seine est à l'interface entre les chercheurs, les producteurs de données sur l'environnement et les décideurs. Dans sa première version (SequaMet 1.0), il ne répond pas encore à toutes les questions mais établit un premier lien entre deux bases de données importantes, le RNB qui porte sur les sédiments déposés (depuis 1980) et les laisses de crues étudiées par le PIREN-Seine (depuis 1993) auxquelles est rajouté le suivi des matières en suspension effectué à Poses, dernière station avant l'estuaire, par les SNS de Rouen.

Ainsi un premier état des lieux de la contamination du bassin pour au moins 5 métaux majeurs : Cadmium, Cuivre, Mercure, Plomb et Zinc peut-il être donné, notamment grâce à des bruits de fond naturels estimés par le PIREN-Seine. La contamination est appréciée dans SequaMet par différentes échelles (indicateurs mono et polymétalliques) qui doivent permettre aussi de comparer les matériaux analysés (sédiments déposés, MES, suspensions piégées par les trappes...).

SequaMet 1.0 se présente essentiellement comme une interface facile d'utilisation combinant des bases de données des modules de calcul et de présentations graphiques, d'une banque d'indicateurs, couplés par un système d'information géographique (SIG) permettant une interrogation en tout point du réseau hydrographique.

INSTALLATION DE SEQUAMET

L'installation de SequaMet se fait en lançant le programme d'installation en double-cliquant sur l'exécutable « **SETUP.exe** »

Il suffit ensuite de suivre les instructions.

En fin de procédure, un message vous informe que SequaMet a maintenant prêt à fonctionner.

1. CONCEPTION GENERALE DE SEQUAMET 1.0

La conception de cette application a fait l'objet d'un travail de synthèse concernant les différentes sources de contamination. La figure 1 propose une vue d'ensemble de l'architecture de SequaMet avec les objectifs principaux suivants :

- Cartographie des fonds géochimiques des particules (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn...) sur tout le bassin hydrologique,
- Inventaire des sources de contamination,
- Niveaux de contamination des particules (multi-indicateurs) et flux moyens,
- Tendance et spatialisation de la contamination 1983-2003.

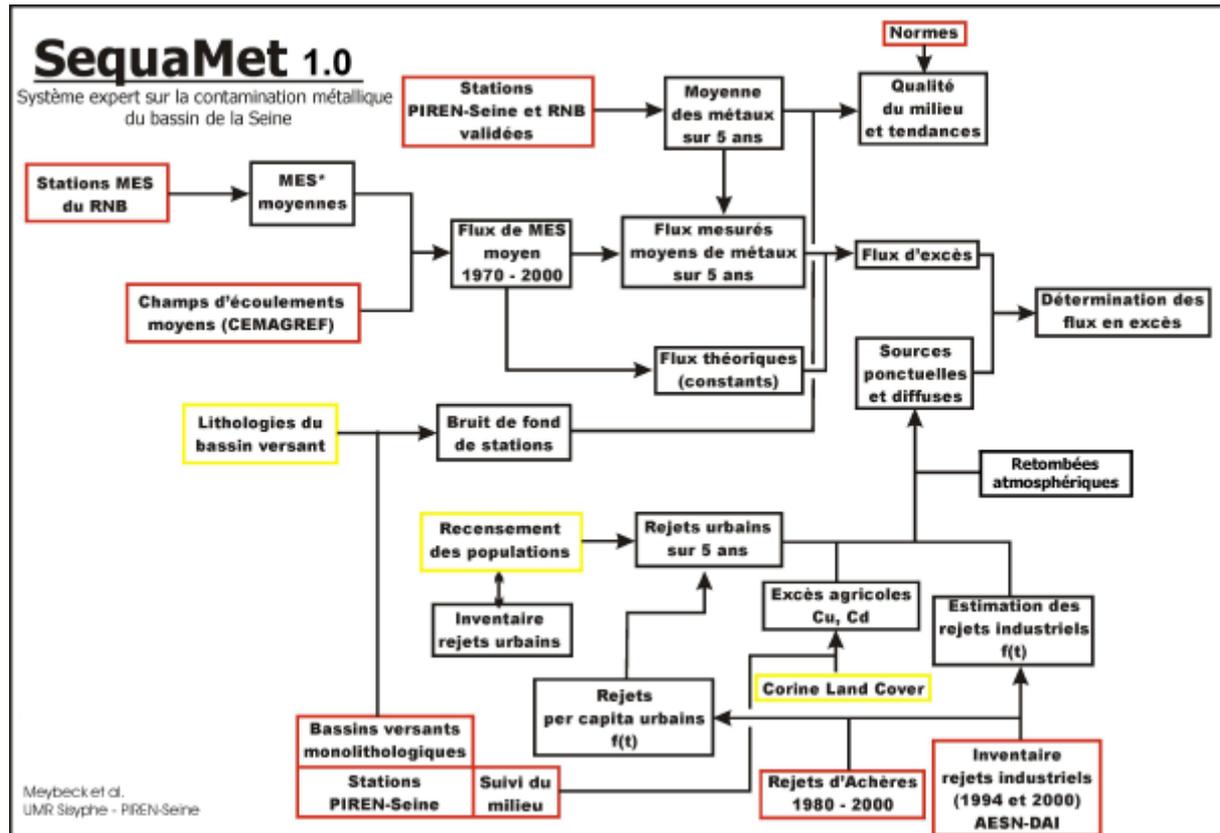


Figure 1 : Architecture de SequaMet 1.0. Encadrés rouges : données brutes ; encadrés jaunes : données cartographiques ; encadrés noirs : données calculées par l'application. Principaux objectifs de cette version : Cartographie des fonds géochimiques des particules (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn...) sur tout le bassin hydrologique, Inventaire des sources de contamination, Niveaux de contamination des particules (multi-indicateurs) et flux moyens, Tendance et spatialisation de la contamination 1983-2003.

Dans sa forme actuelle, SequaMet 1.0 s'appuie sur des données sources (encadrés rouges de la figure 1) et géographiques (encadrés jaunes de la figure 1). Ces informations constituent les bases à partir desquelles l'ensemble des autres données (encadrés noirs de la figure 1) seront calculées ou estimées. L'objectif final de cette version est la détermination des flux en excès, c'est-à-dire ceux directement liés à une influence anthropique. Il est donc nécessaire pour cela de quantifier précisément les flux naturels et d'identifier les différentes sources de contamination. Les données initiales et générées seront détaillées dans le chapitre 2.

Le programme en lui-même fait ensuite appel au langage Microsoft Visual Basic 6.0[®] ainsi qu'à l'extension ESRI MapObjects 2.1[®] pour la partie cartographique et au logiciel Microsoft Access[®] pour la base de données.

1.1. BASE DE DONNEES

Du fait de l'importance des données à intégrer, il a été choisi une gestion de la base de données grâce au logiciel Microsoft Access[®], permettant une mise en relation aisée des différentes tables et également la création de requêtes permettant la mise en forme et la mise à jour des données. Cette vision des choses a permis d'aboutir à la table de liaison de la figure 2.

L'architecture de la base de données est classique : chaque enregistrement possède un identifiant unique (« **ID_** ») dans chaque table qui permet de relier les tables entre elles. Ainsi, lorsque qu'une information est sélectionnée dans l'une des tables, l'ensemble des informations concernant l'enregistrement choisi est interrogeable automatiquement dans les autres tables.

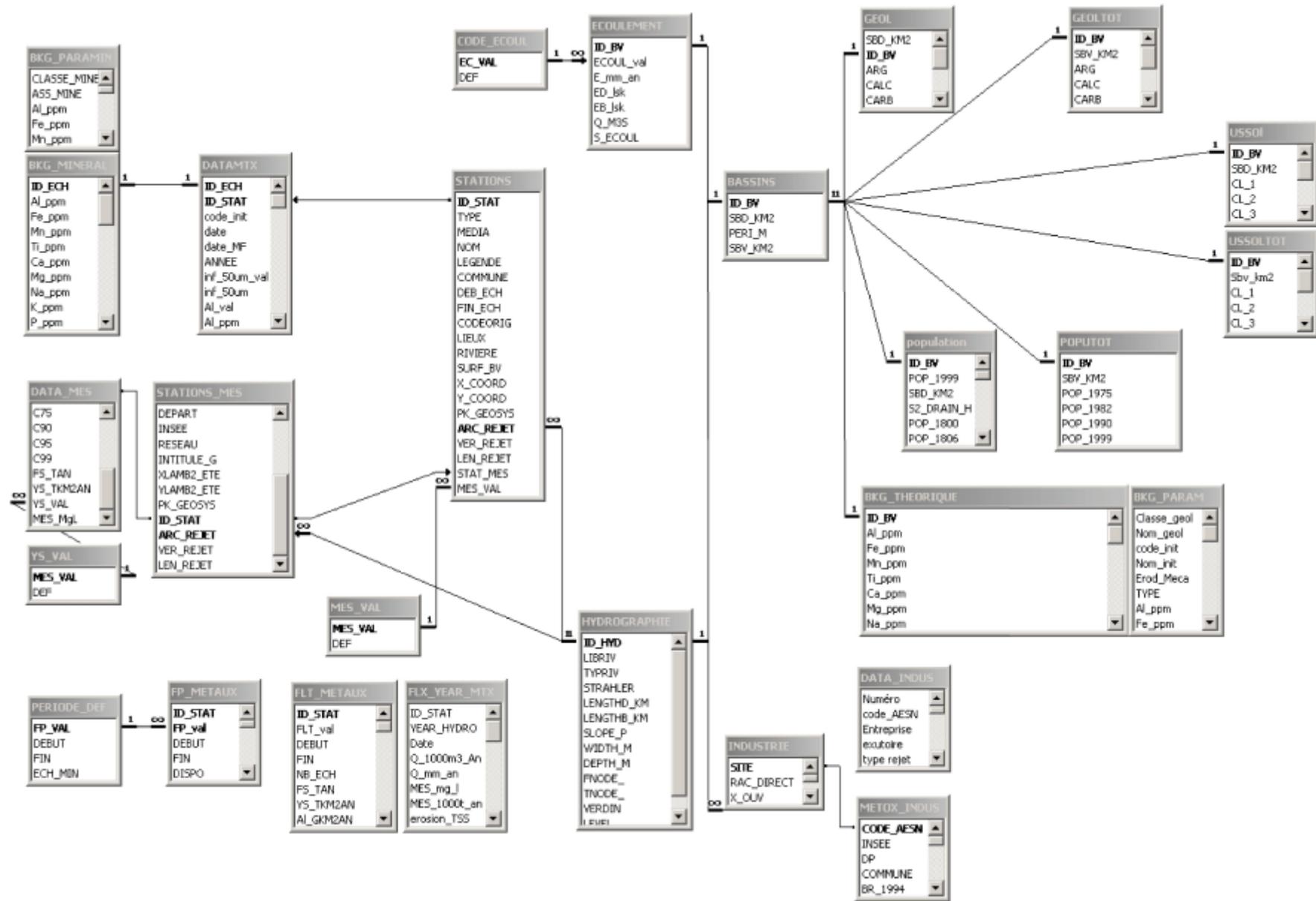


Figure 2 : Table de liaison de la base de données SequaMet

1.2. LES SYSTEMES D'INFORMATION GEOGRAPHIQUE EN HYDROLOGIE

Les Systèmes d'Information Géographique (SIG) appliqués à l'hydrologie présentent des spécificités liées aux caractéristiques propres des réseaux hydrographiques. En effet, la définition d'un réseau implique une imbrication de plusieurs informations de différentes natures.

L'élément fondamental est l'**arc hydrologique** (en bleu sur la figure 3). Il correspond à une **information linéaire** définie par un tronçon de rivière entre deux confluences (points rouges sur la figure 3). L'ensemble des arcs forme le **chevelu hydrographique** qui peut être caractérisé par différentes classifications telles que les ordres de Strahler, mettant en évidence la **polarisation du réseau**, c'est-à-dire l'importance des liaisons amont-aval dues à l'écoulement. On doit donc connaître, en tout point du réseau, le sens d'écoulement afin de connaître, pour un point considéré, les trajets fluviaux amont et aval. Ces derniers seront définis par un sens et par une longueur (pouvant s'exprimer en **Point Kilométrique (PK)** (chiffres rouges et violets sur la figure 3) par rapport à une référence définie (l'exutoire sur la figure 3) ou flottante) ou encore une pente...

D'autre part, un arc comprend également une **information surfacique** correspondante au bassin versant drainé par le cours d'eau. Deux types de bassins versants sont pris en compte dans SequaMet 1.0 : les **Bassins Versants Unitaires (BVU)** (en noir sur la figure 3) et les **bassins versants amonts totaux** (en orange sur la figure 3). Les premiers correspondent à la surface drainée par un seul arc hydrologique tandis que les seconds représentent la somme de tous les BVU en amont du point choisi et correspondent donc à la définition hydrologique d'un bassin versant. De plus, ces **espaces géographiques** sont caractérisés par des données telles que la population, l'occupation des sols, le relief, la lithologie ou encore les écoulements moyens qui sont définies à une résolution donnée (pixel, BVU, moyenne...).

Enfin, par l'introduction de stations de mesures, nous arrivons à une **information ponctuelle** (points violets sur la figure 3) sur le réseau. Celle-ci engendre et nécessite une connaissance plus précise. En effet, les points d'intérêts ne sont pas nécessairement des points de confluence et il faut donc avoir accès à une résolution plus fine ! L'une des limitations de SequaMet 1.0 est ici identifiée : la résolution maximale est le BVU. Ainsi, deux points qui se situent sur un même BVU sont indissociables en terme d'informations surfacique et linéaire. En revanche, chaque station va posséder une **information ponctuelle spécifique** qui permettra de l'identifier telle que ses analyses, son PK...

La figure 3 propose une synthèse de ces informations.

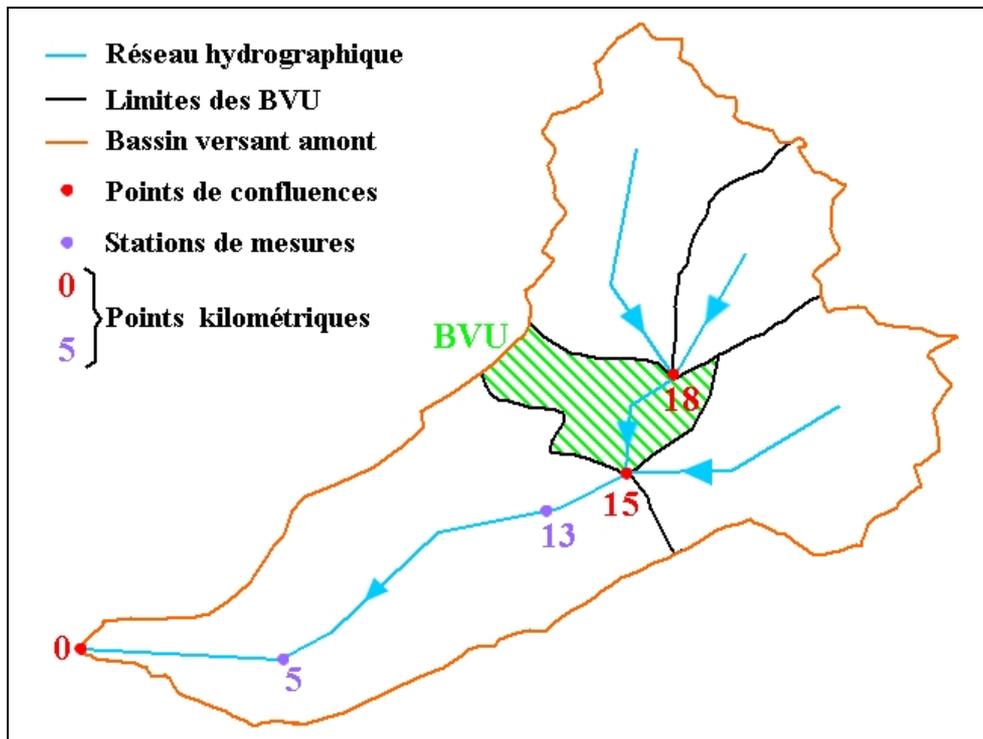


Figure 3 : Les spécificités des Systèmes d'Information Géographique appliqués à l'hydrologie.

2. BANQUES DE DONNEES INITIALES ET GENEREES

Les sources d'obtention des données sont multiples. En effet, outre les données générées par le PIREN-Seine, un grand nombre de jeux de données ont été acquis ou gracieusement fournies auprès des différents organismes responsables de la surveillance du bassin de la Seine (AESN, RNB, DRASS, DRIRE, SNS...). Certaines données ont également été recueillies auprès d'institutions plus généralistes ou mêmes extérieures au bassin. C'est le cas concernant la carte d'occupation des sols (Institut Français de l'ENvironnement) ou encore celle des écoulements moyens fournies par M. Sauquet du CEMAGREF-Lyon.

Deux « types » de données seront ici présentées : les données qui sont utilisées telles quelles et celles qui ont été calculées ou modifiées pour ou par SequaMet.

2.1. DONNEES INITIALES

2.1.1. DONNEES METAUX DU PIREN-SEINE

Les travaux du PIREN-Seine sur les métaux depuis 1989 ont été très divers tant par leurs objectifs que par les types de support étudiés. Dans la première phase de SequaMet 1.0, nous avons choisi de rassembler d'abord des études pouvant être comparées à la surveillance du bassin sur les sédiments (RNB) et sur les MES à Poses (SNS) et portant sur l'ensemble du bassin versant et/ou une estimation des flux métalliques. Deux études ont ainsi été privilégiées : les trappes à sédiments amont et aval de la région parisienne, les laisses de crues suivies sur tout le bassin et les petits bassins forestiers non contaminés. Un autre avantage de ces études est l'utilisation de méthodes de prélèvements, traitements et analyses des échantillons identiques sur l'espace analysé et, pour les laisses de crues, pour une décennie : il n'y a donc pas d'« effet préleveur » ni d'« effet laboratoire » dans ces trois jeux de données, ce qui n'est pas le cas pour la surveillance réglementaire (données RNB, DRASS...)

Suspensions piégées par des trappes (1993/95)

Entre 1993 et 1995, Z. Idlafkih a réalisé une surveillance des MES ainsi que leur échantillonnage en utilisant des **trappes à sédiments** durant l'année hydrologique 1994-1995. Les trappes ont été vidées et réinstallées tous les 10 jours pendant les périodes de flux importants et toutes les semaines lors des flux plus faibles. Réalisés en cinq points du bassin de la Seine (la Seine à Morsang, Chatou et Poses, la Marne à Annet et l'Oise à Méry), le suivi offre en chaque site une vingtaine d'analyses moyennes par période de mesure. Ce travail a fait l'objet d'une publication : Z. Idlafkih Z. 1997, IAHS.

Ces données sont identifiées dans la base de données par le code « **TSI** ». L'ensemble de ces points est représenté sur la figure 4.

Protocole analytique (extrait de Idlafkih Z., 1997) :

Il s'articule en trois parties :

- Lors du suivi des crues, les échantillons d'eau brute sont prélevés manuellement à l'aide d'un seau en polyéthylène lavé avec de l'acide et bien rincé avec de l'eau de la rivière avant chaque prélèvement. Les échantillons sont ensuite conservés dans des bouteilles plastiques (polypropylène) avant la filtration. Vu la grande fréquence d'échantillonnage adoptée, cette conservation a duré généralement entre 24 et 48 heures.
- Chaque échantillon d'eau brute est filtré en trois répliquats. Les filtrations ont lieu sous une hotte à flux laminaire ultra-propre :
 - Filtration sur des filtres Whatman GF/F (porosité nominale de 0,7 µm) prégrillés : mesures des MES et analyse du COP.
 - Filtration sur des filtres Whatman GF/F chauffés à 450°C puis prélavés avec l'acide nitrique Suprapur Merck et rincés abondamment à l'eau Milli-Q puis conservés à 4°C : analyse du mercure particulaire.

- Filtration sur des filtres Nucléopores (0,45 µm) prélavés avec l'acide nitrique suprapur et rincés abondamment à l'eau Milli-Q puis conservés à 4°C : analyse des métaux en traces (Al, Fe, Mn, Cd, Hg, Cu et Zn).
- Les attaques acides et les analyses des MES sur les filtres sont effectuées au laboratoire de chimie des contaminants à l'Ifremer-Nantes :
 - Pour le Mercure, les filtres Whatman sont attaqués dans des bombes en Téflon avec un mélange acide nitrique – acide chlorhydrique (dans les proportions 9:1), sous une hotte à flux laminaire, et les analyses sont effectuées par fluorescence atomique après réduction du Hg au chlorure stanneux.
 - Pour les métaux traces (filtres Nucléopores), les attaques acides ont lieu en salle blanche. Chaque filtre est mis dans un tube en Téflon et attaqué avec trois acides : nitrique, fluorhydrique et chlorhydrique, les quantités d'acides sont rajoutées en fonction de la masse des MES sur les filtres en respectant les proportions des acides entre eux. Les métaux en traces Cd, Cu et Pb sont ensuite analysés par absorption atomique électrothermique, les autres métaux Al, Fe, Mn et Zn sont analysés par absorption atomique à la flamme.

Toutes les analyses ont été réalisées au même laboratoire (Ifremer-Nantes) avec des contrôles de qualité similaires.

Laisses de crues (1993-2002)

Entre 1994 et 2001, M. Meybeck a réalisé un échantillonnage de **laisses de crues** récentes collectées en général après les événements de crues hivernales sur des cours d'eau d'ordre hydrologique de Strahler de 4 à 8. Réalisé en 70 points du réseau hydrographique, nous disposons de 203 mesures à raison d'une par an au mieux. L'ensemble de ses échantillons a été analysé au même laboratoire de l'U.S. Geological Survey à Atlanta, par A. Horowitz. Ce laboratoire est la référence fédérale américaine en matière de surveillance des contaminants métalliques particuliers.

Protocole analytique :

Les laisses de crues ont tout d'abord été séchées à l'air libre ou congelées puis lyophilisées afin de les conserver sans modification chimique jusqu'à analyses.

Leur minéralogie a été déterminée par diffraction des rayons X avec un diffractomètre D5000 Siemens, équipé d'une anticathode de cuivre et d'un monochromateur arrière afin de minimiser l'effet de fluorescence (pas de mesure = 0,04/2? ; temps de comptage = 28 s/pas pour un domaine angulaire de 2θ = 2,5° à 70°).

La granulométrie est déterminée par diffraction laser avec un équipement Mastersizer 2000 Malvern entre 1 µm et 1 mm en utilisant l'indice de réfraction de la calcite et un pourcentage d'obscurcissement du laser compris entre 9 et 10%.

Les analyses chimiques de l'ensemble des échantillons ont été réalisées en utilisant les procédures légèrement modifiées d'après Horowitz et Elrick (1985), Elrick et Horowitz (1986) ainsi que Horowitz et al. (1989). Brièvement, tous les éléments traces (sauf le mercure) ainsi que les éléments majeurs ont été déterminés sur 0,5 g d'échantillon, dont la mise en solution a été faite par digestion acide (HClO₄-HNO₃-HF-HCl) à 240 °C dans des béchers Téflon®. Le mercure a été mesuré sur 0,5 g supplémentaire puis mis en solution avec l'eau régale (3/4 HNO₃, 1/4 HCl) à 140°C. La quantification des éléments traces (Ba, Be, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Li, Sr, U, V, Zn) s'est faite par ICP-AES, à l'exception de Ag, Cd et Pb, analysés par absorption atomique en flamme et de As, Se, Sb et Hg analysés par absorption atomique à vapeur froide. Le Carbone Inorganique Particulaire (CIP) est déterminé sur 0,25 g d'échantillon par combustion à 1350°C en mesurant la quantité de CO₂ libéré avec un détecteur infrarouge (analyseur LECO). Le Carbone Organique Particulaire (COP) a été analysé de la même façon après traitement à l'acide chlorhydrique HCl 10% pour éliminer les carbonates. La précision des mesures, établie avec les analyses simultanées de plusieurs sédiments de référence et de plusieurs échantillons doublés, est meilleure que 10% pour les éléments traces et meilleure que 3% pour les éléments majeurs.

Pour plus de renseignements, consultez les publications suivantes :

- Horowitz et al., 1999 et 2001. Hydrological Processes
- Grosbois, 2003. Soc Phys Franc.

Ces données sont identifiées dans la base de données par le code « **LCM** ». L'ensemble de ces points est représenté sur la figure 4.

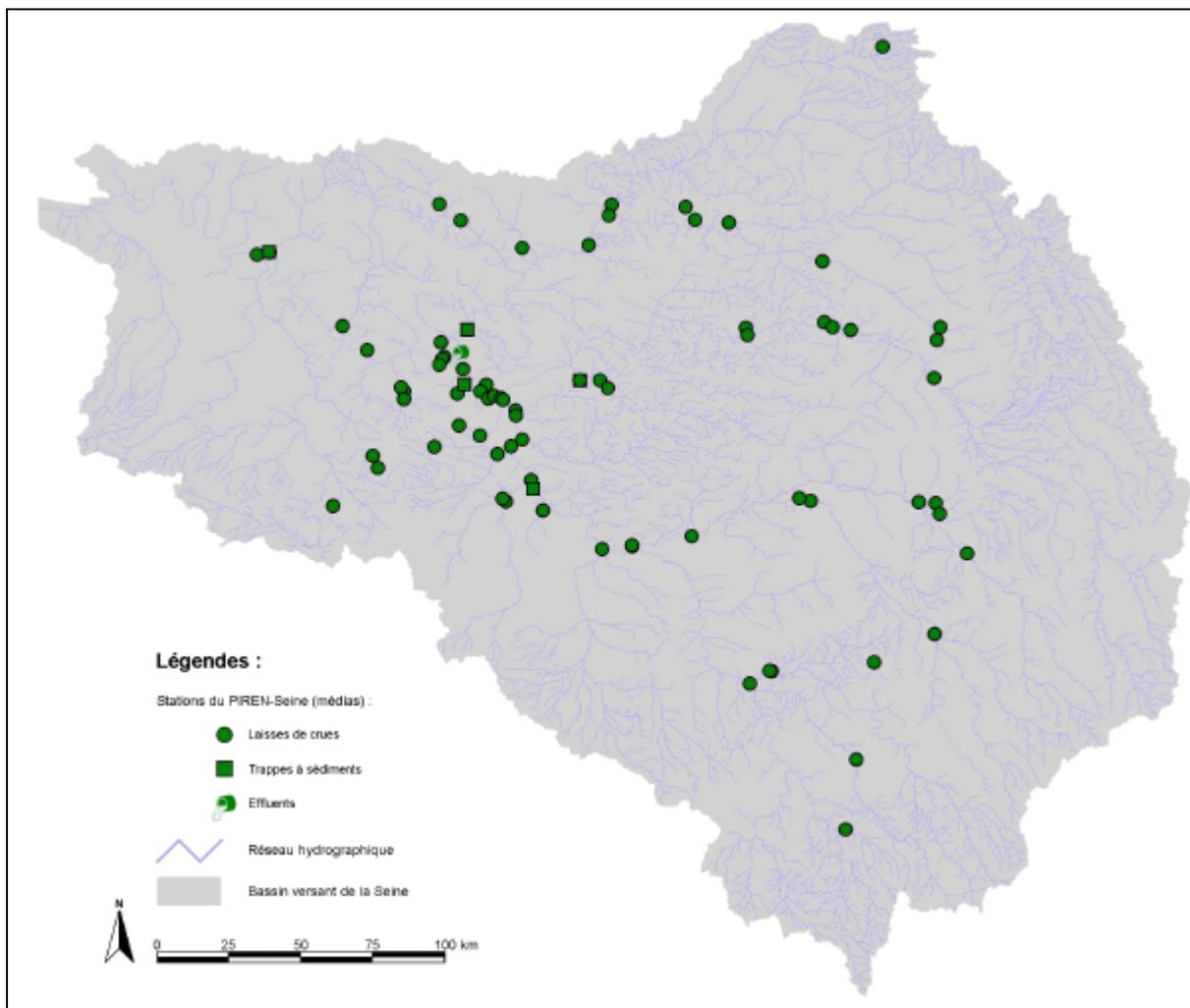


Figure 4 : Carte des stations de mesures du PIREN-Seine selon les différents médias.

Bassins forestiers monolithologiques

Une cinquantaine de bassins versants forestiers drainant un seul type de roche (monolithologiques) ont été échantillonnés (E. Biger, 1996. mémoire DEA HHGG) et analysés avec la même méthodologie que les trappes à sédiments pour Cd, Cu, Hg, Pb et Zn. Après analyse des données, 6 échantillons sélectionnés ont été « poolés » pour 5 types lithologiques : Sables (sables, sables argileux et sables calcaires), Calcaires (calcaires et craies), Marnes (marnes et marnes calcaires), Argiles (argiles marno-calcaires) et Roches Cristallines puis re-analysés à l'US Geological Survey d'Atlanta. Ces échantillons (EB1 à EB6) constituent l'une des bases de notre estimation des bruits de fonds naturels du bassin. Ces données sont identifiées dans la base de données par le code « **BGB** ».

2.1.2. DONNEES METAUX DU RESEAU NATIONAL DE BASSIN (RNB)

Dès 1981, des analyses sur sédiments déposés et tamisés à 1 mm sont financées par l'Agence de l'Eau dans le cadre de l'**Inventaire National de Pollution (INP)** puis du **Réseau National de Bassin (RNB)**. La mise en place par la suite des réseaux permanents sur les grands axes a permis d'avoir un suivi sur un certain nombre de stations de prélèvement. Celles-ci se sont ensuite multipliées sur l'ensemble des cours d'eau à partir de 1984. Il existe maintenant une quantité satisfaisante de points étudiés mais ils ne sont pas nécessairement placés de façon homogène sur le bassin et concernent peu les petits ordres hydrologiques et pas du tout les bassins monolithologiques

non contaminés. De plus, plusieurs organismes interviennent dans ce suivi et, bien que les protocoles d'analyses soient établis de façon stricte par l'INP 1981, il peut exister une disparité sur les résultats obtenus selon les différents laboratoires. Pour plus de renseignements, consultez le site Internet du Réseau National des Données sur l'Eau (RNDE) : www.rnde.tm.fr.

Protocole analytique :

Il suit les normes édictées par l'AFNOR.

Le jeu de données traité actuellement dans SequaMet 1.0 présente des fréquences de mesure annuelles (période d'échantillonnage 1997-1999), excepté dans l'estuaire (non utilisé). Pour de nombreuses stations, la fréquence n'est même pas annuelle. Les analyses présentes portent sur les éléments traces Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Sn, V, Zn ; sur les éléments majeurs Al, Fe, Mn, Ti, Ca ; ainsi que sur le pourcentage de poids sec de la fraction insoluble, la perte au feu et la fraction inférieure à 50 µm. Parmi ces analyses, 8 stations clés ont été choisies et présentent des données de 1984 à 2000 : Montereau (Seine et Yonne), Ponthierry (Seine), Noisiel (Marne), Pont de Tolbiac (Seine), Beaumont-sur-Oise, Conflans-sur-Seine et Poses (Seine).

Ces données sont identifiées dans la base de données par le code « RNB ». L'ensemble de ces points est représenté par un triangle sur la figure 5.

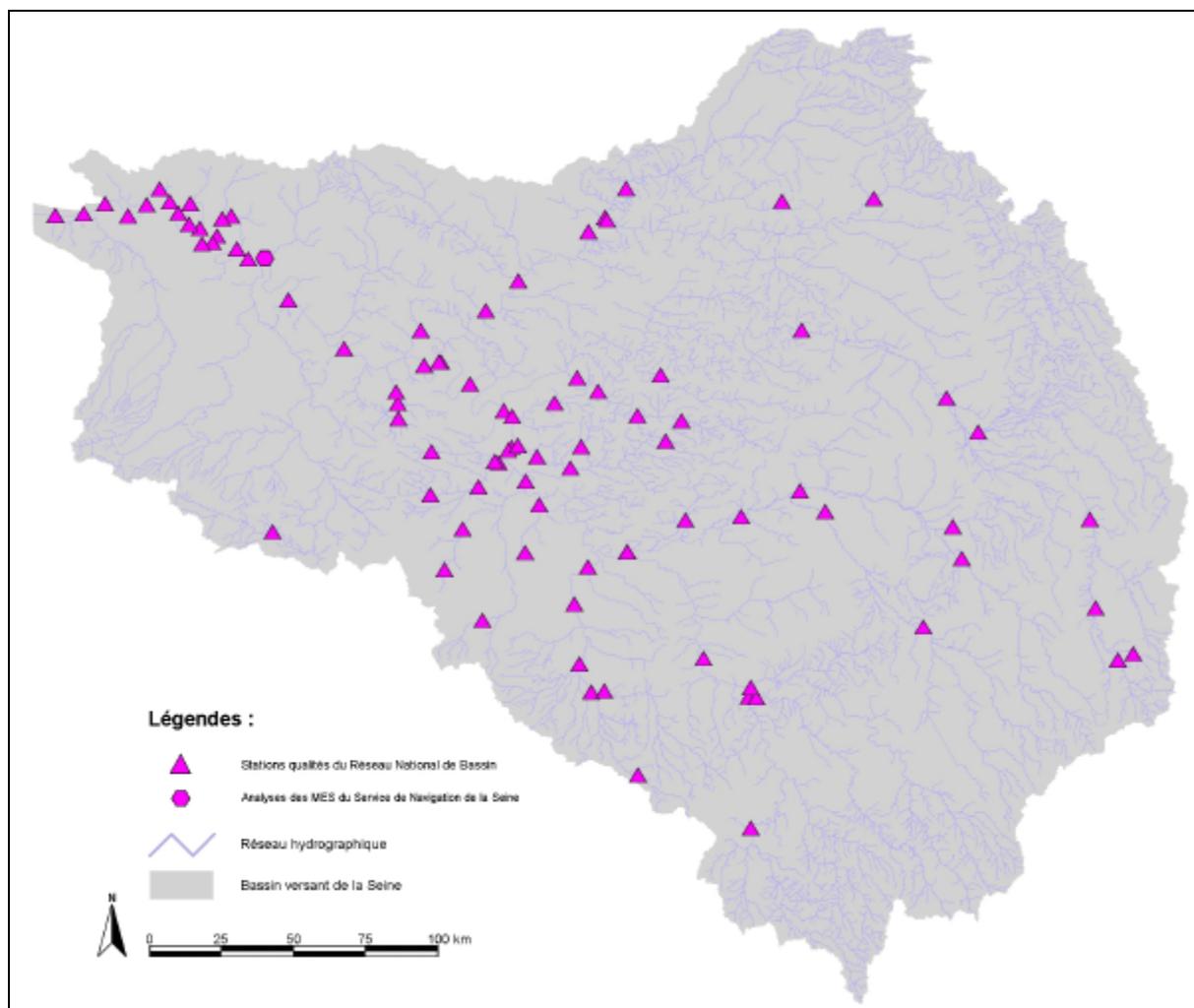


Figure 5 : Carte des stations qualités du Réseau National de Bassin.

Les analyses des matières en suspension (MES) prélevées à Poses par le SNS et fournies par M. Ficht (figuré par un hexagone sur la figure 5) constituent un deuxième jeu de données fourni par le RNB très différent du précédent. Les MES sont fines (de l'ordre de 40µm, c'est-à-dire un sablon moyen) et analysées d'abord bimensuellement de 1984 à 1988, puis mensuellement et enfin tous les

15 jours depuis 1990. Elles seules permettent d'établir directement des flux exportés. Ces données sont identifiées dans la base de données par le code « **SNS** ».

Critique des données du RNB :

L'ensemble des données recueillies sur les sédiments et sur les MES de Poses a fait l'objet d'une critique, station par station, échantillon par échantillon, analyse par analyse. Les seuls critères retenus portent sur la **cohérence des données** :

- Sur le plan temporel : variations très soudaines d'une année à l'autre avec retour à l'état antérieur l'année suivante.
- Sur le plan spatial : variations amont-aval non cohérentes (mais ce critère a peu été utilisé car des points de contamination peuvent perdurer d'une année sur l'autre comme c'est le cas pour la « Seine à Tolbiac », station SED_SEINE_PARIS, R3081000).
- Sur le plan de la contamination polymétallique : les travaux du PIREN-Seine mettent en évidence des corrélations fortes entre certains métaux sensibles aux pressions anthropiques (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn et d'autres). Une grande contamination isolée portant sur un seul élément est ainsi peu probable.

Toutes les analyses du RNB sont affectées d'une appréciation (« flag ») :

- Catégorie 1 : analyses inférieures aux seuils de détection des laboratoires,
- Catégorie 2 : analyses acceptées comme cohérentes dans le calculs et comparaisons de SequaMet,
- Catégorie 3 : analyses douteuses ou prélèvements contaminés enlevés de SequaMet.

Cette classification a été affectée systématiquement « à dire d'expert », un programme spécifique n'a pas été tenté.

2.1.3. DONNEES SUR LES MATIERES EN SUSPENSION (MES) (PIREN-SEINE / RNB)

Meybeck et al. (Rapport PIREN-Seine, 2000) ont réalisés une étude statistique complète sur les données de MES du bassin de la Seine du RNB et d'autres. Les données utilisées alors provenaient de différentes sources :

- RNB : 250 stations étudiées pour lesquelles existent plus de 50 mesures sur la période considérée,
- Suivis journaliers à Poses, sur la Marne et le Grand Morin par le SNS (A. Ficht), le CGE (N. Fauchon) et le CEMAGREF (V. Andreassian).

L'ensemble de ces points est représenté sur la figure 12.

Ce travail a eu pour but d'examiner les distributions géographique et statistique des MES. Pour ce faire, les stations ont été classées afin de déterminer les quantiles de distribution depuis le percentile inférieur $C_{1\%}$ au supérieur $C_{99\%}$. En s'intéressant ensuite aux flux de MES, les auteurs ont déterminés les **MES moyennes pondérées (MES*)**. Ces MES* sont toujours différentes des MES moyennes arithmétiques ou des médianes (Meybeck et al., Glob. Biog. Cycles). Les quantiles qui correspondent à ces MES* pondérées varient de $C_{75\%}$ à $C_{99\%}$ suivant la taille des bassins et les régimes hydrologiques.

La fréquence de suivi mensuelle des MES ne permet pas de calculer avec un minimum de confiance un flux annuel, en particulier pour les bassins les plus petits ou les variabilités des MES et des débits sont toutes deux élevées. Aussi, pour SequaMet 1.0, nous nous sommes servis des

quantiles de MES disponibles sur tout le bassin pour estimés les MES* pondérées à long terme, sur 10 ans et plus. D'après l'étude réalisée sur 64 rivières mondiales (Meybeck, 2003) nous avons choisi les quantiles MES $C_{90\%}$, pour les bassins les plus petits (< 1 000 km²) et MES $C_{75\%}$, pour le plus grands, comme représentatifs des MES* pondérées.

Les MES* sont ensuite affectées d'un débit moyen interannuel généré par la distribution spatiale des écoulements de surface gracieusement fournie par Éric Sauquet (CEMAGREF Lyon) pour estimer les flux à long terme de MES à ces stations et les flux spécifiques (t.km⁻².an⁻¹). Dans SequaMet 1.0, nous n'avons pas tenté de décrire des flux annuels, encore moins saisonniers, de MES, mais des études spécifiques pourraient être envisagées pour y remédier.

2.1.4. RESEAU DIGITALISE DES BASSINS VERSANTS UNITAIRES (PIREN-SEINE)

Cette couche représente l'ensemble des bassins versants, arc par arc, du réseau hydrographique du bassin de la Seine. Entièrement digitalisée à la main par D. Brunstein (UMR Sisyphe), cette couverture SIG représente la surface drainée par une entité hydrologique d'une confluence à une autre. Son utilisation facilite grandement les traitements informatiques mais présente l'inconvénient de ne pas être complète. En effet, le calcul des surfaces, des populations, des lithologies de surface... ne sera abordé qu'à l'échelle du bassin versant unitaire (BVU). Seules les surfaces des bassins versants des stations PIREN et RNB ont été déterminées directement à l'aide du Modèle Numérique de Terrain (MNT). On dispose ainsi des surfaces drainées exactes et différentes lorsque deux stations se situent sur le même BVU.

2.1.5. RESEAU HYDROGRAPHIQUE EN TOUS POINTS DU BASSIN (PIREN-SEINE)

Le réseau hydrographique utilisé à ce jour dans l'application est un réseau simplifié. Il a également été réalisé par D. Brunstein (UMR Sisyphe) de façon à assurer une cohérence du réseau notamment lors des requêtes spatiales amont-aval. De ce fait, les ordres de Strahler calculés sont différents de ceux couramment déterminés sur les cartes au 1/100 000^e. Ainsi, la Seine n'est ici que d'ordre Strahler 7 au niveau de l'estuaire, au lieu de 8 comme dans d'autres analyses géographiques. En effet, ce réseau ne comporte pas l'intégralité des arcs hydrologiques dans un souci de simplification des traitements de SIG et de correspondance à la couche des bassins unitaires existante.

Nous rappelons rapidement ici le calcul de l'ordination de Strahler :

Dans la méthode de Strahler les cours d'eau du premier ordre sont à l'amont. Les règles de classification sont les suivantes:

- Deux cours d'eau du 1^{er} ordre qui confluent donnent un cours d'eau du 2^{ème} ordre.
- Deux cours d'eau du 2^{ème} ordre qui confluent donnent un cours d'eau du 3^{ème} ordre et ainsi de suite.
- Si un cours d'eau d'un ordre donné rencontre un cours d'eau d'un ordre inférieur il ne change pas d'ordre.

Un exemple de classification est fourni sur la figure 6, ci-contre.

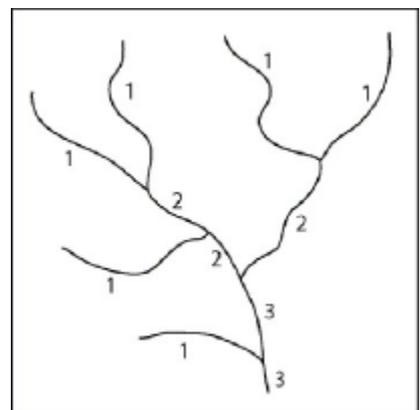


Figure 6 : Exemple de classification d'une rivière par ordination de Strahler.

2.2. DONNEES GENEREES POUR OU PAR SEQUAMET 1.0

2.2.1. DONNEES DE REJETS INDUSTRIELS (DAI-AESN)

La localisation des points s'est faite de deux façons :

- La position du siège de l'entreprise a été placée de façon aléatoire sur la commune où se trouve l'industrie, nous obtenons ainsi les « **coordonnées d'ouvrages** ». Le point de rejet est ensuite déterminé grâce au point d'ouvrage et au MNT : on définit les « **coordonnées de rejets** » comme la résultante d'un ruissellement de surface direct à partir de l'industrie.
- Certaines coordonnées de rejets ont ensuite fait l'objet d'une **relocalisation manuelle** grâce aux données de C. Goiffon (CHDT-CNAM) (Bouzidi et al., Rapport PIREN 2004), ayant localisé les industries grâce à leurs adresses postales.

Deux banques de données ont été établies à partir des archives sur papier disponibles à la Direction des Affaires Industrielles de l'Agence de l'Eau Seine Normandie (DAI-AESN) et mises à notre disposition par Ms Pauthe et Melchior :

- Les **concentrations** (en mg.L^{-1}) **sur eaux non filtrées** des effluents industriels non raccordés aux stations d'épuration (1975-2003) et
- Les **rejets théoriques de METOX**, un indicateur utilisé en économie de l'environnement.

L'indicateur METOX est une combinaison de plusieurs métaux rejetés et avec des poids variables base selon la production et le type d'activité industrielle. Les bases pour calculer les rejets théoriques de METOX, exprimés en kg.j^{-1} par quantité de production, sont établies pour toute la France de la même façon et servent pour établir les redevances aux Agences de l'Eau pour la pollution métallique rejetée.

Les indices de rejets METOX disponibles sont ceux établis en 1994 et 2000. Nous avons pu ainsi déterminer, pour ces périodes, l'ensemble des rejets annuels et les classer. L'ensemble des 330 premiers émetteurs de METOX en 2000 correspond à 80% du flux total en METOX théorique rejeté sur le bassin de la Seine (exutoire pris à Poses) cette année là et quelque soit le type de rejet (milieu naturel ou raccordé) (cf. figure 7) (Guéguen, 2003). Seuls ces points sont présentés dans SequaMet 1.0 et sur la figure 8 en identifiant le type de rejet.

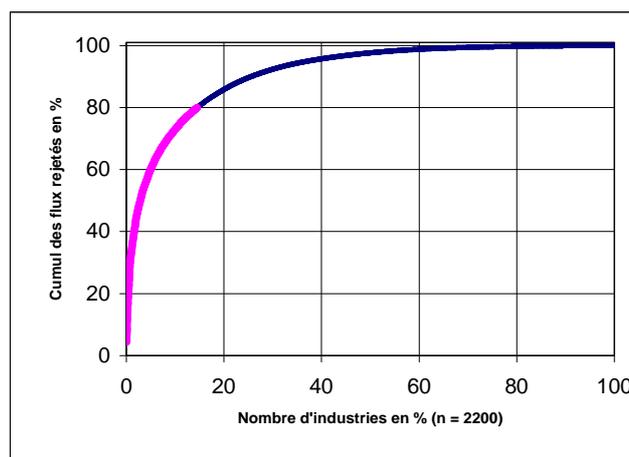


Figure 7 : Courbe de distribution du nombre d'industries en fonction de l'importance de leurs rejets.

L'acquisition des deux séries d'indices METOX a pour but de déterminer s'il existe une corrélation entre une branche d'industrie donnée et l'indice METOX et si cette corrélation suit l'évolution de la contamination du bassin.

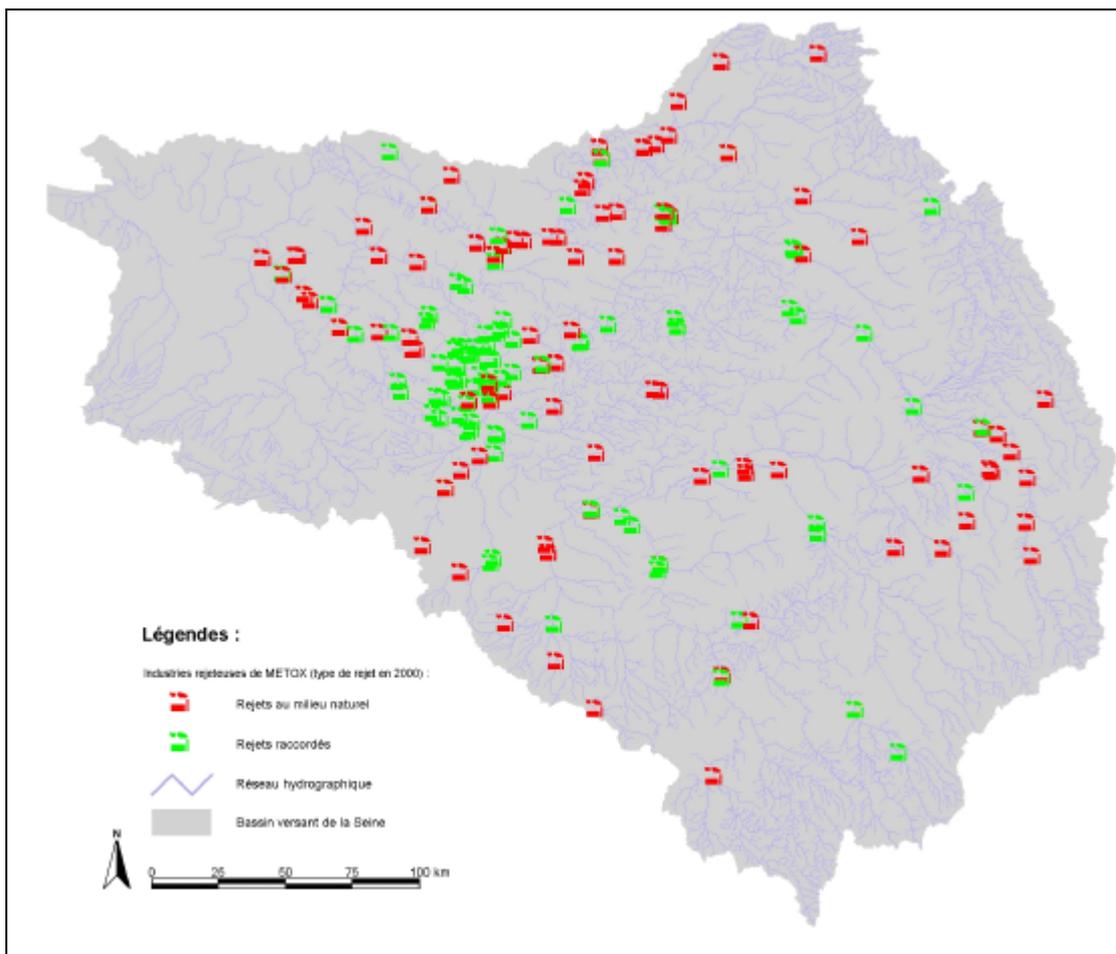


Figure 8 : Carte des rejets industriels selon le type de rejet en 2000.

Nous avons ensuite recherché pour les plus gros rejeteurs de METOX (n=75) du bassin ayant un rejet direct au milieu. Les valeurs mesurées des métaux dans ces effluents industriels le sont soit par contrôle extérieur, soit par autocontrôle. Ainsi 1352 analyses ont été saisies concernant les 75 plus importantes entreprises émettrices de METOX du bassin sur une période s'étalant de 1973 à 2003 et ayant des rejets directs au milieu naturel. Les métaux analysés lors des contrôles sont choisis en fonction de l'activité des entreprises concernées. Or les entreprises ayant les plus forts rejets METOX se classent majoritairement en deux branches : Traitements de surfaces et Activités mécaniques. Il en ressort une importante hétérogénéité dans le nombre de mesures par métal comme l'illustre le figure 9 :

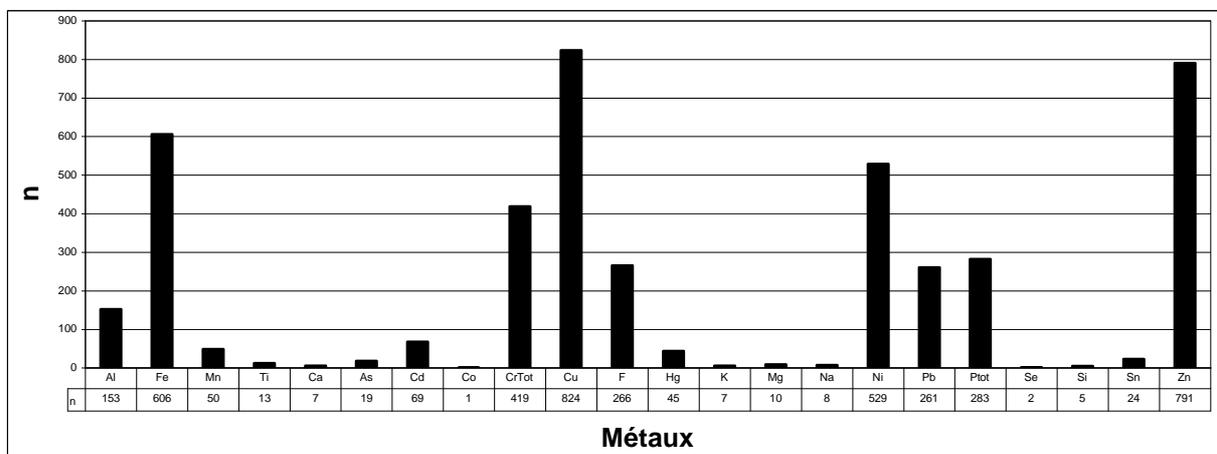


Figure 9 : Répartition du nombre de mesures par métal sur les 1352 analyses d'eaux usées valides (n = 4392 analyses élémentaires) au cours de la période 1973-2003 portant sur les 75 plus importantes industries rejetant des métaux dans le milieu naturel du bassin de la Seine, sélectionnées sur la base de leurs rejets théoriques (METOX).

2.2.2. LITHOLOGIE DE SURFACE (ALBINET - PIREN-SEINE)

La couverture lithologique initiale disponible est celle établie par M. Albinet en 1967. Elle présente 21 types géologiques représentant les lithologies présentes à l’affleurement. Des **agrégations de classes** ont ensuite été réalisées (Meybeck et al. 2003, Rapport PIREN-Seine 2002) telles que présentées ci-après.

Les couleurs correspondent à celles affichées à l’écran dans SequaMet et sur la figure 10.

Agrégation de classes :

Complexe Argileux	■	=	1 + 2 + 3
Complexe Calcaire	■	=	4 + 5 + 6
Complexe Carbonaté	■	=	7 + 8 + 9 + 10 + 11 + 17 + 19 + 21
Complexe Sableux	■	=	16 + 18
Complexe Cristallin	■	=	20
Complexe Marneux	■	=	12 + 13 + 14 + 15
Complexe Crayeux	■	=	10

Lithologies :

- | | |
|---|--|
| 1. Argiles | 12. Marnes |
| 2. Argiles, marnes | 13. Marnes, argiles |
| 3. Argiles, sables | 14. Marnes, calcaires marneux |
| 4. Calcaires | 15. Marnes, argiles |
| 5. Calcaires, marnes lacustres | 16. Sables |
| 6. Calcaires, marnes, calcaires | 17. Sables coquilliers |
| 7. Calcaires, marnes, grès, grès argilo-calcaires, sables | 18. Sables, grès |
| 8. Calcaires, molasses | 19. Sables, argiles, calcaires, marnes |
| 9. Calcaires, sables, marnes, argiles | 20. Socle cristallin |
| 10. Craie | 21. Série complexe de sables, sables argileux, argiles |
| 11. Gaize (= grès feldspathiques) | |

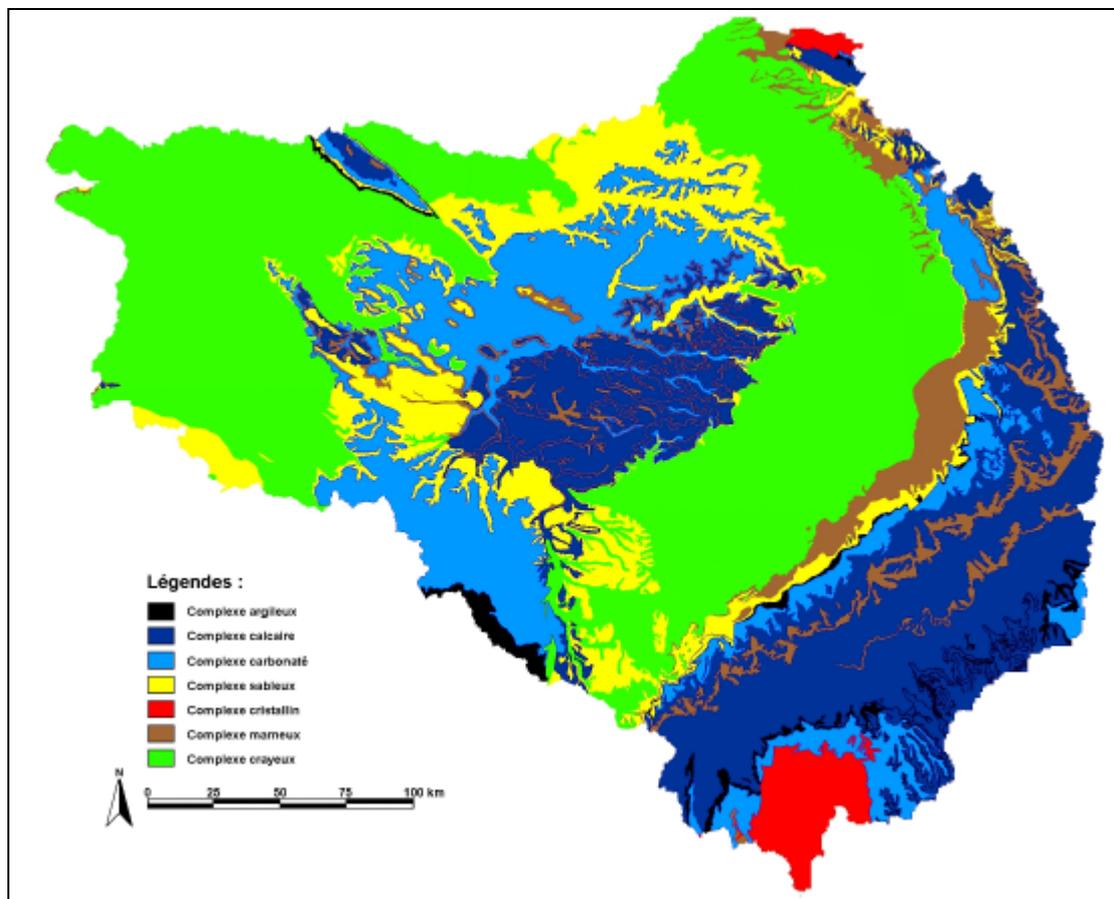


Figure 10 : Carte des lithologies de surface par agrégations des classes d’Albinet (1967).

2.2.3. OCCUPATION DES SOLS (CORINELANDCOVER - PIREN-SEINE)

Le programme CORINE land cover repose sur une nomenclature standard hiérarchisée à 3 niveaux et 44 postes répartis selon 5 grands types d'occupation du territoire (www.ifen.fr).

A partir de ces classes, un **regroupement en 8 catégories** a été réalisé.

Les couleurs correspondent à celles affichées à l'écran dans SequaMet et sur la figure 11.

Agrégation de classes :

Zones urbaines		=	Corine 1
Terres arables		=	Corine 2.1
Cultures permanentes		=	Corine 2.2
Prairies		=	Corine 2.3
Zones agricoles hétérogènes		=	Corine 2.4
Forêts		=	Corine 3
Zones humides		=	Corine 4
Surfaces en eau		=	Corine 5

Classes CORINE Land Cover :

1. Territoires artificialisés

1.1. Zones urbanisées

- 1.1.1. Tissu urbain continu
- 1.1.2. Tissu urbain discontinu

1.2. Zones industrielles ou commerciales et réseaux de communication

- 1.2.1. Zones industrielles et commerciales
- 1.2.2. Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés
- 1.2.3. Zones portuaires
- 1.2.4. Aéroports

1.3. Mines décharges et chantiers

- 1.3.1. Extraction de matériaux
- 1.3.2. Décharges
- 1.3.3. Chantiers

1.4. Espaces verts artificialisés non agricoles

- 1.4.1. Espaces verts urbains
- 1.4.2. Équipements sportifs et de loisirs

2. Territoires agricoles

2.1. Terres arables

- 2.1.1. Terres arables hors périmètres d'irrigation
- 2.1.2. Périmètres irrigués en permanence
- 2.1.3. Rizières

2.2. Cultures permanentes

- 2.2.1. Vignobles
- 2.2.2. Vergers et petits fruits
- 2.2.3. Oliveraies

2.3. Prairies

- 2.3.1. Prairies

2.4. Zones agricoles hétérogènes

- 2.4.1. Cultures annuelles associées aux cultures permanentes
- 2.4.2. Systèmes culturaux et parcellaires complexes
- 2.4.3. Territoires principalement occupés par l'agriculture avec présence de végétation naturelle importante
- 2.4.4. Territoires agro-forestiers

3. Forêts et milieux semi-naturels

3.1. Forêts

- 3.1.1. Forêts de feuillus
- 3.1.2. Forêts de conifères
- 3.1.3. Forêts mélangées

3.2. Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée

- 3.2.1. Pelouses et pâturages naturels
- 3.2.2. Landes et broussailles
- 3.2.3. Végétation sclérophylle
- 3.2.4. Forêt et végétation arbustive en mutation

3.3. Espaces ouverts sans ou avec peu de végétation

- 3.3.1. Plages dunes et sable
- 3.3.2. Roches nues
- 3.3.3. Végétation clairsemée
- 3.3.4. Zones incendiées
- 3.3.5. Glaciers et neiges éternelles

4. Zones humides

4.1. Zones humides intérieures

- 4.1.1. Marais intérieurs
- 4.1.2. Tourbières

4.2. Zones humides maritimes

- 4.2.1. Marais maritimes
- 4.2.2. Marais salants
- 4.2.3. Zones intertidales

5. Surfaces en eau

5.1. Eaux continentales

- 5.1.1. Cours et voies d'eau
- 5.1.2. Plans d'eau

5.2. Eaux maritimes

- 5.2.1. Lagunes littorales
- 5.2.2. Estuaires
- 5.2.3. Mers et océans

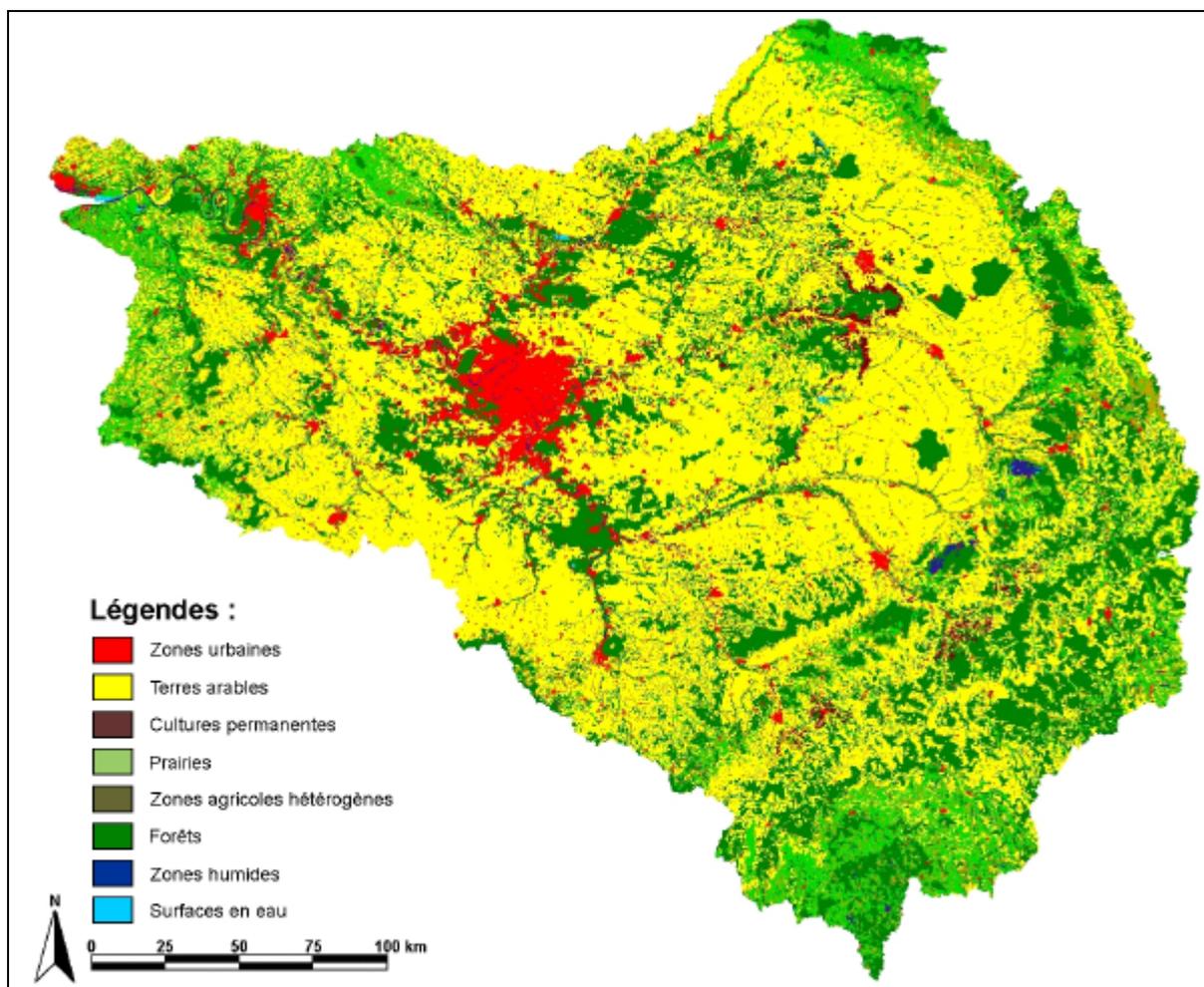


Figure 11 : Carte de l'occupation des sols par agrégation des classes CORINE Land Cover.

2.2.4. POPULATION (PIREN-SEINE)

La population est représentée grâce à l'ensemble des recensements de 1800 à 1999 dont nous disposons par commune. Cette base de données provient du laboratoire de démographie historique (CNRS-EHSS). Elle a été complétée pour les départements manquants pour le PIREN-Seine. Une attention spéciale a été donnée aux groupements/séparations de communes.

Ces données ont ensuite été affectées à chaque bassin versant unitaire au prorata de leurs surfaces respectives sur les communes recoupées. Nous avons ainsi obtenu la population moyenne pour les bassins versants unitaires (n = 5164).

Par la suite, un calcul de la **population totale amont pour chaque bassin versant unitaire** a été calculé pour les recensements de 1975, 1982, 1990 et 1999 et intégré dans SequaMet 1.0.

Ces données serviront à l'interprétation de la contamination par rapport à la densité de population et aux calculs des flux per capita de la contamination métallique.

2.3. CALCUL DES FLUX TRANSPORTES

2.3.1. FLUX D'ÉCOULEMENTS ET DÉBITS A LONG TERME (E. SAUQUET, CEMAGREF LYON)

L'information sur les écoulements provient de méthodes mises en place au CEMAGREF Lyon (Sauquet, 2003). Elle permet actuellement **le calcul par maille de 16 km x 16 Km des écoulements contribuant aux débits des cours d'eau et ainsi de reconstituer les débits**. Cette information est générée pour l'instant sur des pas de temps longs (20 ans). Elle permet d'obtenir un écoulement moyen interannuel pour chaque bassin versant unitaire du réseau hydrographique. L'estimation, réalisée de façon automatique, a ensuite fait l'objet d'une validation manuelle et certains bassins ont été estimés de nouveau en terme d'écoulement soit direct, soit total. Nous remarquerons que ce traitement est limité au bassin versant définis par la confluence entre la Seine et le Vaucouleurs (au niveau de la commune de Mantes-la-Jolie). Elle ne s'applique donc pas totalement jusqu'à Poses (figure 12).

Seule une image de la carte des écoulements est affichable dans l'application. Pour cela, il suffit d'entrer dans le menu « **Données** » puis « **Écoulements** » et enfin « **Afficher** ». La légende des couleurs est en revanche expliquée dans le menu « **Données** », « **Écoulements** » et « **Origine données** ». La figure 12 présente cette même carte des écoulements en 5 classes, à la résolution spatiale de 256 km², accompagnée de sa légende.

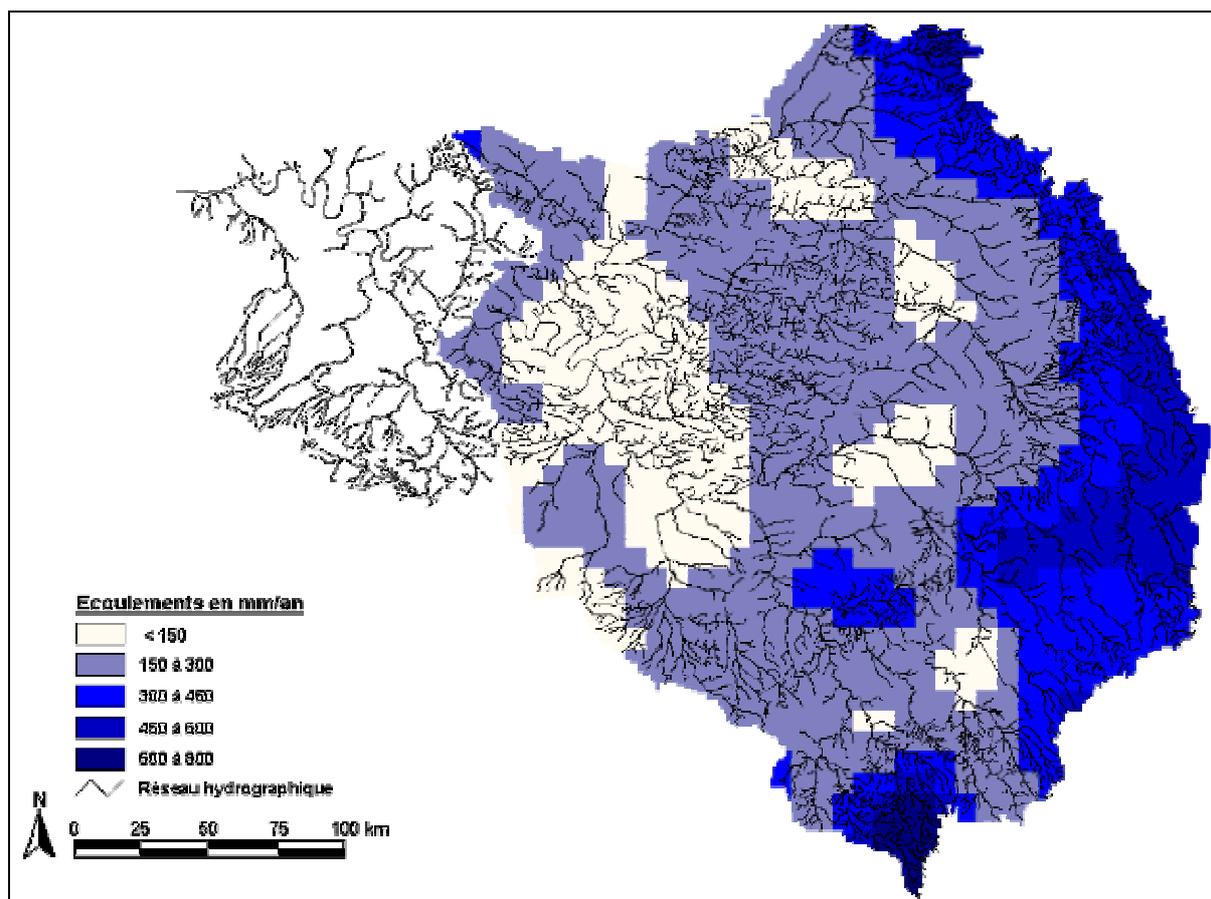


Figure 12 : Carte des écoulements calculés à long terme (valeurs moyennes sur 20 ans)
(Base de E. Sauquet, CEMAGREF Lyon).

2.3.2. FLUX DE MES A LONG TERME AUX STATIONS RNB

A partir des valeurs des MES* (cf. section 2.1.3), des écoulements moyens (cf. section 2.2.4) et des superficies des bassins versants (cf. section 2.1.4), il est possible de calculer les flux à long terme (1971-2000) et les flux spécifiques à long terme (1971-2000) des MES (respectivement F_{MES} , exprimé en $t.an^{-1}$ et Y_{MES} , en $t.an^{-1}.km^{-2}$) aux niveaux des stations de mesures.

Ces calculs sont réalisés de la façon suivante :

$$F_{MES} = MES^* \times \text{Volume écoulé}$$

$$Y_{MES} = \frac{F_{MES}}{\text{Superficie du bassin versant}}$$

Les flux spécifique à long terme calculés ainsi sont présentés sur la figure 13.

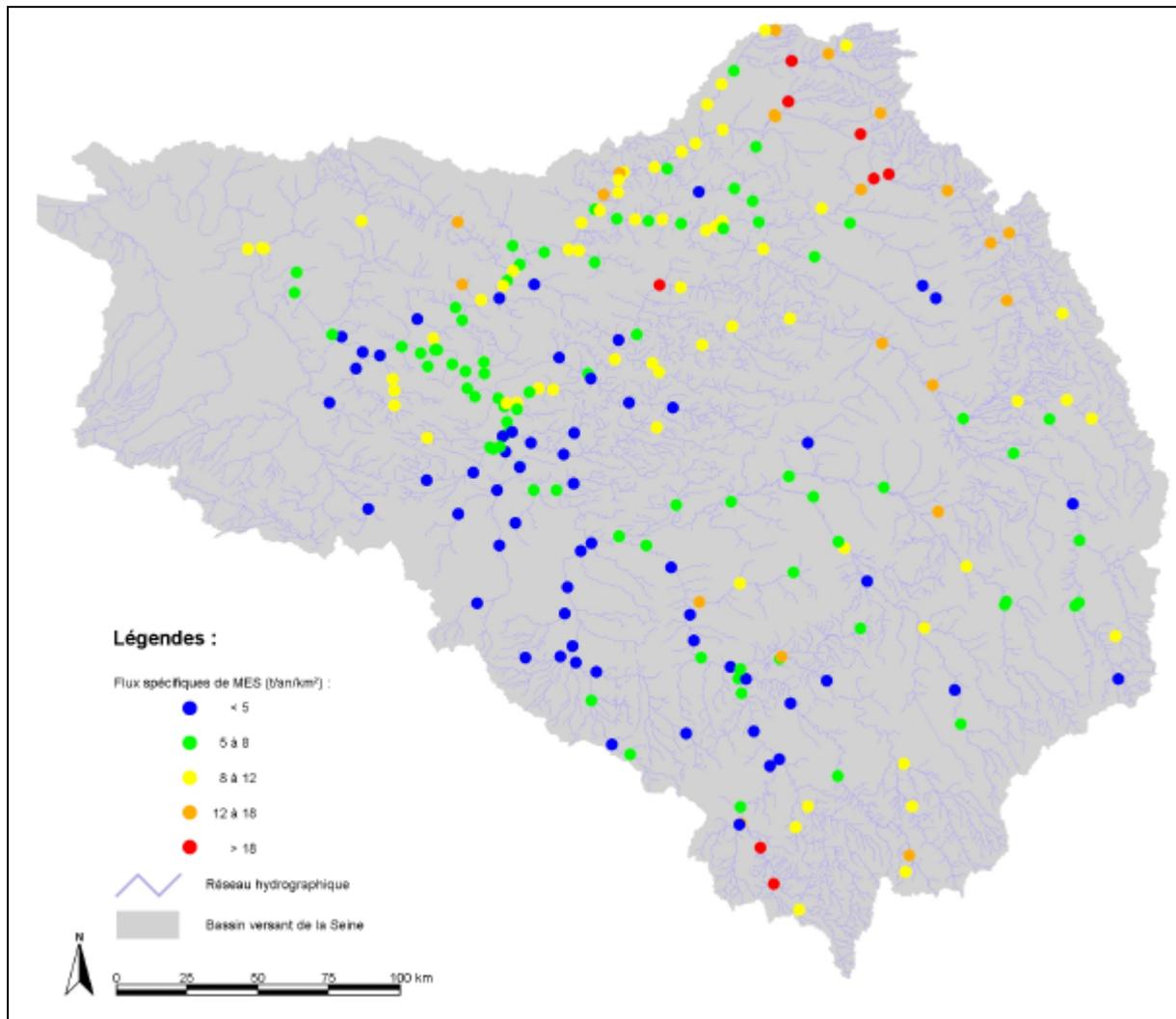


Figure 13 : Carte des flux spécifiques à long terme des matières en suspension (valeurs moyennes sur 20 ans).

Nous remarquerons que cette méthode n'est applicable que pour une période assez longue pour laquelle on s'approche d'un régime moyen de transport de MES.

Dans les prochaines versions de SequaMet, des flux en tous points du réseau pourraient être envisagés ainsi que des flux annuels.

2.3.3. FLUX DE METAUX

Pour ce premier calcul, on considère des périodes de 5 ans pour lesquelles les teneurs moyennes en métaux sont déterminées et on postule que les flux de MES sont toujours les mêmes.

Les flux de métaux sont donc calculés à trois échelles de temps différentes en fonction de la qualité des chroniques disponibles :

- Les **flux de long terme** (débit et MES constants sur 20 ans),
- Les **flux par période de 5 ans** (soit 5 périodes : 1980-84 ; 1985-89 ; 1990-94 ; 1995-99 ; 2000-04) ont été calculés pour l'ensemble des stations.
- A la station de Poses, nettement plus documentée, on a calculé les **flux moyens annuels**.

Pour réaliser le calcul, une analyse spatiale a été réalisée afin de faire correspondre chaque station de mesures de métaux à la station de surveillance des MES la plus proche en prenant garde à ne pas considérer des stations présentant des ordres de Strahler trop éloignés. Le traitement automatique est réalisé de la façon suivante :

- Vérification de l'existence d'une ou plusieurs stations de surveillance des MES sur l'arc hydrologique de la station de qualité du milieu. Si oui, on conserve alors la stations MES la plus en aval sur l'arc.
- Dans le cas contraire, on regarde les stations MES les plus proches en amont et en aval. La plus proche sera conservée et une pondération sur l'erreur commise sera réalisée en choisissant une surface de bassin différente. Ainsi, si la station MES aval est la plus proche, on conservera ces mesures mais on considèrera la surface du bassin de la station amont la plus proche, et vice-versa.
- Enfin, on s'assurera que la différence entre le bassin versant choisi et celui de la station de qualité ne sont pas éloigné de plus de 20%.

Une fois la détermination automatique effectuée, celle-ci a ensuite fait l'objet d'une validation manuelle. Un code de validation a été mis en place dans la base de données pour caractériser la méthode finalement conservée pour chaque station.

La méthode de calcul de ces flux est assez similaires quelque soit l'échelle : Le **flux moyen de MES** (en t/an, cf. section 4.3.1.) sur la période considérée est multiplié par la **concentration moyenne de chaque métal** (en ppm) sur cette même période. Le **flux moyen de chaque métal (F_{Me})** est ainsi obtenu et converti en kg/an. Le **flux spécifique de chaque métal (Y_{Me})** est également calculé en divisant la valeur précédente par la **surface du bassin versant amont** à la station.

De plus, en ce qui concerne les flux par période de 5 ans, une limitation a été introduite : le calcul ne s'effectue que s'il existe **au moins 3 valeurs sur la période considérée** (sauf pour la période 2000-04 où la limite est à 2 valeurs). Dans cette première approche les flux sont basés sur les teneurs mesurées dans les laisses de crues, bien représentatives des teneurs moyennes pondérées annuelles, ou, à défaut, sur les sédiments analysés du RNB.

La **station de Poses** présente la particularité d'être l'exutoire du bassin de la Seine avant l'influence estuarienne et elle est donc particulièrement surveillée. Nous disposons ainsi d'un jeu de données transmis par A. Ficht (SNS Rouen) ayant une fréquence bimestrielle d'échantillonnage des éléments traces du 1er septembre 1983 au 31 mai 2000 et une chronique des débits et des concentrations de MES hebdomadaire. **Les flux moyens annuels (année débutant au 8 août)** ont ainsi pu être calculés sur la base de flux sédimentaires journaliers établis très précisément autour de chaque analyse chimique des MES (on obtient donc des flux très précis et des teneurs moyennes pondérées par les flux de MES, ce qui devrait être la procédure normale appliquée à chaque station de flux de polluant particulière).

2.4. ETABLISSEMENT DES VALEURS DE REFERENCE ET DE BRUIT DE FOND EN METAUX (PIREN-SEINE)

Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer les **bruits de fond naturels de contamination métallique** (niveau de background). Les méthodes que nous présentons ici et qui seront utilisées dans l'application ont été développées lors du programme de recherche PIREN-Seine. La détermination des concentrations naturelles en métaux est primordiale afin de bien comprendre et quantifier la contamination du milieu. Elles permettent en effet de fixer des valeurs de référence qui seront utilisées à de nombreuses reprises dans l'analyse.

2.4.1. ANALYSE DE SEDIMENTS PRE-ANTHROPIQUES : BRUIT DE FOND GENERAL DU BASSIN

Il s'agit de la procédure la plus directe. Elle consiste à effectuer un **sondage carotté dans des sédiments anciens datés** et à déterminer les concentrations préindustrielles, voire pré-anthropiques (Lin et al., 2002). Une telle information est disponible pour la Seine sur un prélèvement réalisé sur le site de **Bercy à Paris** (sédiments d'âge préhistorique datés de 5000 ans) et sur des sédiments anciens dans **l'estuaire amont** (plusieurs milliers d'années également) (Thévenot et al., 2002 ; Meybeck et al., 2003, Rapport PIREN-Seine 2002). Ces valeurs sont identifiées dans la banque de métaux par le code « **BGD** » et sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Valeurs de références naturelles, C : teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et C/Al : teneurs normalisées (Me/Al : $104 \mu\text{g.g}^{-1}$). (1) : dépôts fins de 5 000 ans (Bercy), deux analyses A. Horowitz, USGS ; (2) : Dépôts estuariens anciens (Avoine et al., 1986) (La Seine en son bassin, Elsevier) ; (3) : Gamme de variations des teneurs naturelles (mg.kg^{-1}) des MES dans le bassin de la Seine, dépendant de l'assemblage minéralogique et du niveau de fond général retenu pour l'ensemble du bassin ; (a) : échantillons sur le haut bassin de l'Yonne non considérés ; (b) : sur la base d'une teneur en Aluminium de $33\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Rapport de synthèse PIREN-Seine, 2002).

	Seine (5 000 BP) (1)		Estuaire Seine (2)	Références PIREN-Seine (3)	
	C	C/Al		Gamme naturelle (a)	Niveau de fond à Poses (b)
Al	45 500				33 000
Fe	18 200	4 000			15 000
Mn	400	88			
Ti	2 275	500			
P					650 ± 100
Ag					2,7 ± 0,5
As	5,0	1,1		3,3 – 6	6 ± 1
Ba					210 ± 50
Be					1,2 ± 0,3
Cd	0,35	0,08	0,34	0,10 – 0,25	0,22 ± 0,05
Co	4,5	1,2		4,2 – 7	7 ± 1
Cr	50	10,9		28,8 – 46,6	40 ± 5
Cu	12	2,6	5	7 – 17	15 ± 5
Hg	0,02	0,0065	0,034	0,013 – 0,059	0,03 ± 0,015
La					20 ± 2
Li					38 ± 4
Na					17 000 ± 300
Ni	20	4,5		8,6 – 26,4	16 ± 2
Pb	24	5,3	27	10,8 – 22	20 ± 3
Sb				0,32 – 0,53	0,5 ± 0,1
Se				0,10 – 0,64	0,7 ± 0,05
Sr					220 ± 30
V					50 ± 5
Zn	100	22,0	34	25,5 – 69,2	60 ± 10

2.4.2. BRUIT DE FOND EN TOUT POINTS DU BASSIN EN FONCTION DE LA LITHOLOGIE DU BASSIN VERSANT

La détermination du background à partir des classes lithologiques repose sur l'étude de **six échantillons moyens pour 30 stations forestières à bassin monolithologique et de faible ordre de Strahler** (ordre 1, 2 et 3) échantillonnées dans le cadre du programme PIREN-Seine (Meybeck et al. 2003). Le tableau 2 présente les valeurs moyennes de référence par combinaison de tous les bassins monolithologiques.

Tableau 2 : Valeurs de référence naturelle de la combinaison des petits bassins monolithologiques ; C : teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et C/Al : teneurs normalisées (Me/Al : $104 \mu\text{g.g}^{-1}$) (La Seine en son bassin, Elsevier)

	Al	Fe	Mn	Ti	Co	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
C	33 900	14 570	345	2 700	6.7	/	46	15	/	14	18	48
C/Al		4 300	102	800	2.0	-	13.6	4.4	-	4.1	5.3	14.2

En effet, il est possible de considérer que ces bassins n'ont pas subi un important impact anthropique et admettre que les concentrations en métaux rencontrées sont celles issues de processus naturel. Elles sont donc représentatives de la teneur naturelle de la lithologie concernée.

Nous faisons ensuite appel aux hydro-écorégions. Ces dernières sont élaborées à partir du relief et de la lithologie. Or la topographie étant très semblable pour tout le bassin, seule la lithologie intervient vraiment. Ainsi à partir des 22 types géologiques (lithologie x âge des roches) établis par Albinet (1967) un regroupement en 7 types monolithologiques est réalisé (cf. section 2.2.1.). Chaque type de roche est alors associé à une teneur moyenne pour chaque métal établie à partir des bassins forestiers monolithologiques et confrontée par la suite aux carottes de sols alluviaux.

Il est ensuite possible de déterminer les proportions d'affleurement de chaque agrégation géologique à une station donnée et de les coupler avec une échelle relative d'érodabilité mécanique (B). Cette dernière est basée sur une première étude de la distribution statistique des MES analysées par le RNB de 1991 à 1997 sur 250 stations (Meybeck et al. 2000). Elle est rappelée lors de l'affichage des valeurs de background. En chaque point du bassin, le bruit de fond théorique est calculé en fonction des affleurements de chaque type lithologique, de leur pondération en fonction de l'échelle d'érodabilité et des teneurs moyennes des types lithologiques. Le tableau 3 renseigne sur les concentrations moyennes de référence en métaux particuliers utilisé pour le calcul du bruit de fond.

Tableau 3 : Concentrations moyennes de référence en métaux particuliers (ppm) des sept classes lithologiques agrégées. (1) : Toutes les valeurs ont été ajoutées à partir des mesures sur sédiments et en tenant compte d'une augmentation de l'Al à 5% dans les deux cas. (2) : Corrections sur l'As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et P. (3) : Correction sur le Phosphore. b : Échelle relative d'érodabilité mécanique, valeurs constantes sur tout le bassin d'après Meybeck et al., 2003. (4) : Les complexes argileux et marneux n'ont pas été différenciés à ce stade, ni sur l'érodabilité, ni sur les bruit de fond géochimique. (Meybeck et al., 2003 ; Thévenot et al., 2002).

Classes lithologiques	Complexe Argileux (1) (4)	Complexe Calcaire	Complexe Carbonaté (1)	Complexe Sableux	Complexe Cristallin (2)	Complexe Marneux (1) (4)	Complexe Crayeux (3)
B	4,5	1	3	0,8	0,6	4,5	1
Al	49 880	21 000	27 000	20 000	60 000	49 880	16 000
Fe	29 240	13 000	14 000	11 000	23 000	29 240	7 000
Mn	774	21	670	180	1100	774	210
Ti	4 472	1 700	3 100	2 800	2 600	4472	1200
P	1 118	650	470	260	700	1118	700
POC	36 120	37 000	12 000	15 000	63 000	36 120	38 000
PIC	29 000	55 000	7 000	0	3 000	29 000	76 000
As	11,352	6,6	5,0	2,2	10,0	11,352	1,9
Ba	378,4	140	270	170	430	378,4	120
Be	1,548	0,6	0,8	0,6	8,8	1,548	0,4
Cd	0,344	0,2	0,2	0,1	0,5	0,344	0,1
Co	12,04	7	8	5	10	12,04	4
Cr	73,96	29	41	30	50	73,96	14
Cu	25,8	7	7	6	25	25,8	9
Hg	0,0344	0,02	0,01	0,05	0,06	0,0344	0,01
Li	44,72	21	19	10	90	44,72	12
Ni	29,24	24	14	9	35	29,24	37
Pb	34,4	16	19	14	50	34,4	13
Sb	0,86	0,3	0,5	0,3	1,0	0,86	0,2
Se	1,204	0,6	0,3	0,2	0,4	1,204	1,3
Sr	498,8	140	110	57	73	498,8	430
V	77,4	39	36	29	34	77,4	21
Zn	96,32	72	48	28	100	96,32	51

2.4.3. BRUIT DE FOND POUR TOUT ECHANTILLONS DE PARTICULES FLUVIALES EN FONCTION DE L'ASSEMBLAGE MINERALOGIQUE THEORIQUE

La détermination du bruit de fond théorique sur échantillon consiste à établir la **contribution moyenne en métaux d'un assemblage minéralogique théorique** représenté par quatre classes : Carbonates; Matière organique; Aluminosilicates et Quartz.

Cette approche revient à faire une quadruple normalisation (Meybeck et al. 2003, Rapport PIREN-Seine 2002).

Les proportions de chaque classe sont déterminées pour l'ensemble des bassins versants de la station étudiée de la façon suivante :

- Le pourcentage de carbonates est calculé grâce au carbone inorganique (PIC):

$$\% \text{CaCO}_3 = \% \text{PIC} \times 8,33$$

- Celui de matière organique (MO) en provenance des sols est fondé sur le pourcentage d'aluminium mesuré. Il existe en effet une très bonne corrélation entre POC et Al dans les bassins les moins soumis aux rejets anthropiques et à l'eutrophisation.

$$\% \text{MO} = (\% \text{Al} \times 0,75) \times 2,5$$

Cette estimation indirecte de la MO est nécessaire pour les échantillons de sédiments du RNB ou d'autres pour lesquels le POC n'est pas déterminé directement. Seule la perte au feu est fournie qui se révèle n'être qu'un indicateur médiocre de MO dans les bassins très carbonatés. Le facteur 2,5 exprime une teneur en carbone supposée de 40% dans la MO des sols.

- La proportion d'aluminosilicates se définit par la somme des éléments majeurs (en %) exprimés en oxydes:

$$\% \text{AluSil} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MnO} + \text{SiO}_2^*$$

SiO₂*; la silice liée aux aluminosilicates est estimée par :

$$\text{SiO}_2^* = 2,14 \times (2,7 \times \text{Al})$$

sur la base d'un rapport (Si/Al) = 2,7 g/g dans les aluminosilicates des MES (le facteur 2,14 convertissant Si en SiO₂)

- La quantité de quartz est calculée comme le complément de la somme des précédents à 100%.

Il est de plus possible d'approcher les aluminosilicates lorsqu'il manque certaines données. De ce fait, si Na, K et Mg sont absents, l'expression devient :

$$\% \text{AluSil} = 0,528 + 1,1678 \times (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MnO})$$

Ou encore en n'utilisant que la teneur en Al du fait de ses bonnes corrélations avec Fe; Ti; Mg; Na; K et Mn:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{MnO} = 1,196 \times \text{Al}_2\text{O}_3$$

A partir de valeurs théoriques affectées à chaque classe il est ensuite possible de déterminer la concentration théorique de l'échantillon à partir de l'assemblage minéralogique calculés. Les valeurs théoriques par classe ont été déterminées sur la base d'une concentration d'Aluminium de

30 000 ppm et sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4 : Concentrations théoriques en métaux particuliers des quatre assemblages minéralogiques (Meybeck et al., 2003 ; Thévenot et al., 2002).

Polluants	Carbonates	Matière organique	Alumino-silicates	Quartz
As	5	5	6	3
Cd	0,2	0,4	0,2	0,08
Cr	25	1	70	30
Cu	8	25	20	6
Hg	0,01	0,15	0,05	0,01
Ni	25	3	30	6
Sb	0,3	0,1	0,8	0,3
Se	0,8	1,1	0,4	0,01
Pb	15	5	20	10
Zn	60	150	50	20
P	200	8000	550	300
Co	5	0,5	8	4

2.5. INDICATEURS DE CONTAMINATION METALLIQUE

En vue de faciliter l'étude de la contamination métallique, des **outils d'analyse et de quantification** ont progressivement été conçus. Différents indices peuvent ainsi être calculés pour permettre la comparaison des stations entre-elles, de l'évolution de la contamination, de la contamination d'un métal par rapport à un autre... Ces méthodes visent généralement à s'affranchir du facteur géologique en pondérant les analyses par une valeur de bruit de fond donnée. Il est important de remarquer que si une valeur pour les métaux concernés manque, le calcul de l'indice est alors impossible. D'autre part, des seuils de contamination sont déterminés afin de circonscrire les zones particulièrement atteintes. Nous allons ici présenter quelques uns de ces outils d'expertise.

2.5.1. INDICATEURS MONO-ELEMENTAIRES

Le facteur de contamination (FC)

Il se définit comme le rapport entre la concentration mesurée d'un métal et une concentration de référence.

$$FC = \frac{[Me]_{mes}}{[Me]_{Th}}$$

Avec : $[Me]_{mes}$: La concentration mesurée de l'élément,
 $[Me]_{Th}$: La concentration de référence de l'élément (généralement le teneur du bruit de fond naturel).

Ce calcul permet ainsi d'appréhender la pollution seule mais ne tient pas compte des différents facteurs physiques et chimiques intervenant sur les métaux comme la granulométrie, il est implicitement supposé que l'échantillon à la même composition minéralogique et granulométrique que la référence, de ce fait ce facteur est de moins en moins utilisé.

Le Facteur de Contamination peut-être utilisé comme indice de pollution selon les classes définies dans le tableau 5.

Tableau 5 : Classes de contamination du facteur de contamination (Carballeira et al. 1997 in Rubio et al. 2000).

	FC	Gradient de contamination
	FC < 1	Nul
1	≤ FC < 3	Modéré
3	≤ FC < 6	Considérable
6	≤ FC	Très fort

Facteur d'enrichissement (Enrichissement factor, EF)

Le calcul d'un facteur d'enrichissement permet de s'affranchir de certains facteurs physiques et chimiques intervenant sur les métaux en normalisant à l'Aluminium. Il est ici implicitement postulé que les métaux sont à l'état naturel, essentiellement attachés à la fraction granulométrique argileuse mesurée par la teneur en Al.

$$EF = \frac{[Me]_{mes} / [Al]_{mes}}{[Me]_{Th} / [Al]_{Th}}$$

Avec : $[Me]_{mes}$: La concentration mesurée de l'élément,
 $[Me]_{Th}$: La concentration de référence de l'élément (généralement le teneur du bruit de fond naturel).

L'Aluminium, généralement mesuré, est peu soluble et non affecté par pollution. Cet élément est, de plus, généralement considéré comme conservatif. Il est ainsi habituellement choisi pour la normalisation. Or la Matière Organique (MO) peut également concentrer les métaux tout comme d'autre minéraux tels que les sulfures, le facteur d'enrichissement, bien que plus conseillé que le facteur de contamination, doit être utilisé prudemment. Dans la Seine, certains métaux montrent des corrélations fortes avec Al en milieu pas ou peu anthropique (V, Cr, Co, Ni...), d'autres beaucoup moins (Cd, Hg...).

GeoAccumulation index

Il s'agit d'un autre moyen simple de quantifier une accumulation de métal dans des sédiments contaminés. Cet indice conçu par Müller (1979) est noté I_{geo} et s'exprime de la façon suivante :

$$I_{geo} = \log_2 \left(\frac{[Me]_{mes}}{[Me]_{Th}} \right) \cdot 1,5$$

Le coefficient 1,5 introduit une dispersion qui prend en compte les variations dans les niveaux de background pouvant être causées par des effets de lithologie.

Cet indice peut se classer en sept niveaux comme dans le tableau 6 (Förstner et al. 1993) :

Tableau 6 : Échelle de contamination du GeoAccumulation index (Förstner et al. 1993).

Classes	Gamme de valeurs de l' I_{geo}		
Classe 0	I_{geo}	< 0	Background
Classe 1	$0 \leq I_{geo}$	< 1	Sédiments non pollués
Classe 2	$1 \leq I_{geo}$	< 2	Sédiments non pollués à moyennement pollués
Classe 3	$2 \leq I_{geo}$	< 3	Sédiments moyennement pollués
Classe 4	$3 \leq I_{geo}$	< 4	Sédiments moyennement pollués à fortement pollués
Classe 5	$4 \leq I_{geo}$	< 5	Sédiments fortement pollués
Classe 6	$5 \leq I_{geo}$		Sédiments très fortement pollués

2.5.2. INDICATEURS PLURI-ELEMENTAIRES

L'indice de pollution polymétallique (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN)

Il se calcule en deux temps :

Un indice de pollution métallique est tout d'abord établi pour un métal k donné (Ik) et s'exprime par la relation :

$$I_k = \frac{[Me]_{mes}}{[Me]_{Th}}$$

Avec : [Me]_{mes} : La concentration mesurée de l'élément,
[Me]_{Th} : La concentration de référence de l'élément (généralement le teneur du bruit de fond naturel).

De là, l'indice de pollution polymétallique (IpAESN) est défini sur six métaux Zn, Pb, Cu, Cr, Cd et Hg de la façon suivante :

$$I_pAESN = \frac{[Cd]_{mes}}{[Cd]_{Th}} + \frac{[Cr]_{mes}}{[Cr]_{Th}} + \frac{[Cu]_{mes}}{[Cu]_{Th}} + \frac{[Hg]_{mes}}{[Hg]_{Th}} + \frac{[Pb]_{mes}}{[Pb]_{Th}} + \frac{[Zn]_{mes}}{[Zn]_{Th}} \cdot \frac{1}{6}$$

Dans SequaMet 1.0, deux calculs sont proposés se différenciant par le choix des valeurs de référence. En effet, les valeurs utilisées lors de la formulation de cet indice par Pereira-Ramos (1988 et 1989) sont très différentes de celles calculées par SequaMet à l'aide de la lithologie et de l'assemblage minéralogique. Les valeurs initiales de Pereira-Ramos sont rappelées dans le tableau 7 et sont à comparées à celle du PIREN-Seine du tableau 1 (3).

Tableau 7 : Valeurs de référence utilisée pour le calcul de l'indice de pollution polymétallique de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (Pereira-Ramos, 1988 et 1989).

Eléments	Valeurs	Eléments	Valeurs
Al		Cu	
Fe		Hg	
Mn		La	
Ti		Li	
P		Na	
Ag	A VENIR	Ni	
As		Pb	A VENIR
Ba		Sb	
Be		Se	
Cd		Sr	
Co		V	
Cr		Zn	

Il est ensuite défini les classes de contamination figurant dans le tableau 8 en fonction de la valeur de l'indice :

Tableau 8 : Classes de contamination des sédiments utilisés par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (Pereira-Ramos, 1988 et 1989).

Classes					
1			$I_pAESN < 2$	2	fois la teneur naturelle
2	2	\leq	$I_pAESN < 4$	4	fois la teneur naturelle
3	4	\leq	$I_pAESN < 8$	8	fois la teneur naturelle
4	8	\leq	$I_pAESN < 16$	16	fois la teneur naturelle
5	16	\leq	I_pAESN		fois la teneur naturelle

Sediment Pollution Index (SPI) (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn)

Il se définit comme une somme linéaire de Facteur d'Enrichissement (EF) et prends en compte la toxicité relative des métaux par un facteur pondérateur (W). Cette approche regroupe les métaux suivants (W) : Cr (1), Zn (1), Ni (2), Cu (2), Pb (5) et Cd (300) (Singh et al. 2002 ; Rubio et al. 2000). Il faut noter que les éléments pris en compte sont différents de ceux du METOX (voir plus loin), que les coefficients de pondération sont également différents, et surtout, que **le Mercure est absent**, car cet élément nécessite une analyse spécifique et délicate, cet indicateur n'est donc pas recommandé.

$$SPI = \frac{\sum EF_{Me} \cdot W_{Me}}{\sum W_{Me}}$$

Le SPI s'accompagne de cinq classes renseignant sur la qualité des sédiments étudiés telle que présentée dans le tableau 9.

Tableau 9 : Classes de contamination de l'indice SPI (Singh et al. 2002).

Classes	Gamme de valeurs du SPI			
SPI 0	0 ≤ SPI < 2			Sédiments sains
SPI 1	2 ≤ SPI < 5			Sédiments faiblement pollués
SPI 2	5 ≤ SPI < 10			Sédiments moyennement pollués
SPI 3	10 ≤ SPI < 20			Sédiments très pollués
SPI 4	20 ≤ SPI			Sédiments dangereux

L'Indicateur de Pollution Métallique (MPI) (Cd, Cu, Hg, Pb, Zn)

Cet indice fut mis en place dans le cadre du PIREN-Seine et est déterminé pour chaque échantillon (Meybeck et al. 1997). Il se réfère à cinq métaux : Cd, Cu, Pb, Zn et Hg et s'établit de la façon suivante :

- Reconstitution des quatre fractions minéralogiques majeures dans les particules (carbonates, aluminosilicates, matière organique, quartz),
- Détermination des teneurs théoriques en métaux traces sur la base des assemblages minéralogiques (cf. tableau 4 dans la section 2.3.3.),
- Calcul des indices de pollution (IP) relatifs par rapport aux teneurs théoriques de l'échantillon selon l'expression suivante :

$$IP = \frac{[Me]_{mes} - [Me]_{Th}}{[Me]_{Th}}$$

Avec : $[Me]_{mes}$: La concentration mesurée de l'élément,
 $[Me]_{Th}$: La concentration de référence de l'élément (généralement le teneur du bruit de fond naturel).

L'IP n'est pas linéaire, il vaut 1 en l'absence de toute contamination (peut-être même inférieur à 1.0) et il bien adapté aux études environnementales. Son échelle de contamination figure dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10 : Échelle de contamination de l'IP (Meybeck et al. 1997).

IP	Évolution des concentrations
2,5	50% d'augmentation aux regards des teneurs théoriques
5	Doublement
10	Triplement
20	Quadruplement
50	10 fois
100	20 fois

- L'indice général MPI est ensuite établi par le calcul suivant :

$$\text{MPI} = \text{IPCd} + \text{IPCu} + \text{IPPb} + \text{IPZn} + 1/8 \text{IPHg}$$

Le mercure est divisé par 8 en raison notamment de sa difficulté de mesure, de sa grande sensibilité aux pressions anthropiques, et pour atteindre une valeur de 100 pour le MPI extrêmes.

Il est important de remarquer que si une valeur pour les métaux concernés manque, le calcul de l'indice est impossible.

Une échelle de contamination du MPI a été établie telle qu'elle est présentée dans le tableau 11 :

Tableau 11 : Échelle de contamination du MPI (Thévenot et al. 2002).

Gamme de valeurs du MPI					
0,5	≤	MPI	<	2	Bruit de fond géochimique
2	≤	MPI	<	5	Contamination très faible
5	≤	MPI	<	10	Contamination faible
10	≤	MPI	<	20	Contamination moyenne
20	≤	MPI	<	50	Contamination forte
50	≤	MPI	<	100	Contamination très forte
		MPI	≥	100	Contamination extrême (effluents)

L'indice METOX (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn)

Il s'agit d'un indice théorique prenant en compte, pour la pondération la toxicité à long et moyen terme des métaux lourds. C'est un indicateur réglementaire développé par le Ministère de l'Environnement et les Agences de l'Eau afin de percevoir les redevances de pollution. Il est calculé par la somme pondérée de huit métaux et métalloïdes (exprimée en g.L⁻¹) affectés des coefficients de pondération (a_{Me}) liés aux différences de toxicité des éléments (J.O. n° 303 du 29 décembre 2002) :

$$\text{METOX} = \text{As} \times 10 + \text{Cd} \times 50 + \text{Cr} \times 1 + \text{Cu} \times 5 + \text{Hg} \times 50 + \text{Ni} \times 5 + \text{Pb} \times 10 + \text{Zn} \times 1$$

Cet indicateur n'a donc pas été développé à but de bilans des métaux et de leurs transferts dans le milieu naturel. Il n'informe pas réellement sur la qualité du milieu mais renseigne sur la pression subie et permet de comparer des rejets de type très différents.

L'Indicateur de Toxicité Métallique (ITM)

Il s'appuie sur les métaux et leurs poids relatifs (a_{Me}) utilisés dans la redevance METOX. Pour chaque échantillon la procédure est la suivante :

- la valeur de référence naturelle est soustraite à la valeur mesurée,
- les excès relatifs de métaux $\frac{[\text{Me}]_{\text{mes}} - [\text{Me}]_{\text{Th}}}{[\text{Me}]_{\text{Th}}}$ sont calculés puis
- pondérés par les coefficients a_{Me} et divisés par 100.

$$\text{ITM} = \frac{\sum a_{\text{Me}} \cdot \frac{[\text{Me}]_{\text{mes}} - [\text{Me}]_{\text{Th}}}{[\text{Me}]_{\text{Th}}}}{100}$$

Avec : [Me]_{mes} : La concentration mesurée de l'élément,
[Me]_{Th} : La concentration de référence de l'élément (généralement le teneur du bruit de fond naturel).

L'ITM varie ainsi dans la même gamme que le MPI (Meybeck et al. 2003).

Remarque sur les indicateurs de contamination métallique

On notera que dans tous les indicateurs, mono- ou pluri-métalliques, le point crucial est la détermination des valeurs de référence théoriques. Or, les créateurs de ces indices ne donnent en général que peu d'informations sur la façon dont on peut déterminer ces références. Bien souvent, on utilise des valeurs globales extérieures aux bassins comme la moyenne des sédiments argileux fins ou shales de Turekian et Wedepohl ou la moyenne des fleuves mondiaux établie par Martin et Meybeck (1979) et qui devrait être révisée. Dans le cas de la Seine, nous avons particulièrement travaillé cette question (cf. sections 2.3.1. à 2.3.3.).

2.5.3. VALEUR GUIDES

Les valeurs guides des teneurs en éléments traces, dont les métaux, représentent un niveau supplémentaire dans la gestion de la contamination, que ce soit pour un usage à des fins d'alimentation en eau potable, ou pour gérer les sédiments et les contaminants qui leur sont associés (Meybeck, 2002, Soc. Hydroch. de France).

Les valeurs guides permettent notamment de classer les matériaux particuliers selon un degré de dangerosité allant jusqu'au déchet, auquel correspond un type de gestion appropriée. Dans cet aspect réglementaire, un changement de valeur guide peut avoir des conséquences très fortes sur la gestion des flux particuliers comme les boues traitées de stations d'épuration ou les matériaux de dragage. SequaMet 1.0 n'entre pas dans le détail réglementaire mais permet de comparer les matériaux analysés, MES ou sédiments avec un certain nombre de valeurs guides françaises et étrangères (on remarquera d'ailleurs de grandes différences d'appréciation des responsables de la gestion de l'environnement à ce sujet). Comme dans la plupart des approches réglementaires, **les valeurs guides définissent des classes séparées par des seuils discontinus**, le droit de l'environnement semble ignorer les variations continues.

Les indicateurs de contamination (sediments guidelines)

Un certain nombre de pays ont déjà établi ces « valeurs guides » (sediments guidelines). Les seuils résultent de différentes approches. Certains découlent des expériences faites sur des organismes aquatiques exposés à des sédiments de teneurs en métaux croissantes, d'autres dérivent de constats d'effets dans les milieux aquatiques contaminés. D'autres encore résultent du mélange des précédents et de négociations entre acteurs tenant compte de l'acceptabilité sociale et de la faisabilité économique (Meybeck et al., 2003, Rapport PIREN-Seine 2002). Un récapitulatif de ces valeurs guides est présenté dans le tableau 12 où figure également le code de couleurs arbitrairement choisi pour SequaMet 1.0 (excepté dans le cas du SEQ-Eau) avec comme ordre croissant de contamination : Bleu, Vert, Jaune, Orange, Rouge et Noir.

Tableau 12 : Valeurs guides de métaux sur sédiments (en $\mu\text{g.g}^{-1}$) d'après la NOAA, l'US-EPA, les Pays-Bas, l'Ontario, le SEQ-Eau (en considérant que le bassin de la Seine présente une teneur en $\text{CaCO}_3 > 200 \text{ mg.L}^{-1}$), l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, les Voies Navigables de France (VNF), les normes de rejets en Milieu Marin et la Dutch Circular du 04 février 2000 (Hollande) (Carpentier et al., 2002) comparées à la borne supérieure du bruit de fond pré-anthropique estimé à Poses (BPO) (Meybeck et al., 2003, Rapport PIREN-Seine 2002). Le code de couleurs a été arbitrairement choisi pour SequaMet 1.0 (excepté dans le cas du SEQ-Eau) avec dans l'ordre croissant de contamination B : Bleu, V : Vert, J : Jaune, O : Orange, R : Rouge et N : Noir. * : valeurs non intégrées à SequaMet 1.0.

	Code couleur	Ag	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	P	Pb	Sb	Zn
NOAA ER-L	B/J	1	33	5		90	70		0,15		30		35		120
NOAA ER-M	J/R	2,2	85	9		145	390		1,3		50		110		270
EPA non polluted (inférieur à)	B/J					25	25	17 000		300	20	420	40		90
EPA polluted (supérieur à)	J/R					75	50	25 000		500	50	650	60		200
EPA SQG	*	2,2	85	9		145	390		1,3		50		110	25	270
Pays-Bas	*		9	0,25	13	55	35		0,15		41		21		106
Ontario no effect	B/V			0,6		22	15	20 000		400	15		23		65
Ontario lowest effect	V/J			1		31	25	30 000		457	31	600	31		110
Ontario limit of tolerance	J/R			10		111	114	40 000		1110	90	2050	250		800
SEQ-Eau	B/V		10	0,09		3,6	2,7		0,07		12		10		14
SEQ-Eau	V/J		40	0,85		36	27		0,7		20		23		140
SEQ-Eau	J/O		70	3		43	40		0,85		40		37		330
SEQ-Eau	O/R		100	5		50	110		1		200		50		1200
AEAP	*			1			15		0,2				40		100
VNF 1-2	B/J			2		150	100		1		50		100		300
VNF 2-3	J/R			6,4		250	300		3		150		367		500
Marin 1	B/J			1,2		90	45		0,4		37		100		276
Marin 2	J/R			2,4		180	90		0,8		74		200		552
Dutch Circular Alert Value	B/J		29	0,8		100	36		0,3				85		140
Dutch Circular Intervention Value	J/R		55	12		380	190		10				530		720
BPO Seine Poses BdF	B			0,27		45	20		0,045		18		23		70

Le code de couleur SequaMet/SEQ-Eau

Le code de couleur défini pour SequaMet 1.0 est légèrement modifié par rapport au Système d'Evaluation de la Qualité des Eaux superficielles (SEQ-Eau) (Ministère de l'Environnement).

Les seuils de SEQ-Eau, auquel certains chercheurs du PIREN-Seine ont participé, ont été pris d'après des études étrangères et plusieurs critiques peuvent être formulées à cet égard :

- La contamination des fleuves français peut largement excéder le seuil Orange/Rouge, il convient donc de **rajouter une classe extrême noire** puisque dans certains cas les analyses correspondent à des effluents miniers (cas du nord de la France particulièrement, ou du Lot) ou urbains (certains cours d'eau urbains comme le Ru de Gally) très peu ou pas dilués.
- La **classe jaune** peut être trop étendue et nécessite donc d'être **segmentée en deux classes** J1 et J2, pour permettre une gestion plus fine. Par exemple, une diminution de 60% du Cd de 2,9 à 0,9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ passerait inaperçue dans le SEQ-Eau.
- Le **seuil Bleu-Vert** du SEQ-Eau est souvent déterminé par rapport au seuil Vert/Jaune en divisant celui-ci par 10 (pour Co, Cr, Hg, Zn), sans base écotoxicologique et surtout sans tenir compte des valeurs naturelles des bassins qui doivent fonder le seuil. On a alors deux effets pervers : certains échantillons nettement contaminés sont déclarés « excellents » (bleus), et dans certains cas tous les échantillons réputés naturels (pristines) d'un bassin au bruit de fond élevé se retrouvent en vert, indiquant une pression anthropique au gestionnaire. Afin d'éliminer

ces deux types d'erreur d'appréciations, nous recommandons ici que **les seuils Bleu/Vert correspondent au bruit de fond naturel plus 10 %** (étant entendu que celui-ci est déjà déterminé par sa valeur la plus élevée, par exemple des échantillons riches en argiles et/ou matière organique). Le seuil Bleu/Vert de SequaMet 1.0 est donc celui du bassin à Poses majoré de 10%.

- Les **seuils Jaune/Orange et Orange/Rouge** qui correspondent à des impératifs de gestion n'ont pas été modifiés par rapport au SEQ-Eau.

Le code de couleur de SequaMet 1.0 comprend donc **7 classes** et est défini pour chacun des métaux de la façon suivante (tableau 13) :

Tableau 13 : Code de couleurs de SequaMet pour les cinq principaux métaux particuliers (en $\mu\text{g.g}^{-1}$).

	Bleu / Vert	Vert / Jaune1	Jaune1 / Jaune2	Jaune2 / Orange	Orange / Rouge	Rouge / Noir
Cd	0,3	0,85	1,5	3	5	10
Cu	22	30		40	110	220
Hg	0,05	0,2	0,7	0,85	1	2
Pb	25	30		37	50	100
Zn	80	140	200	330	1200	2400

En résumé, les seuils ont donc été modifiés de la façon suivante :

- B/V = Bruits de fond naturel à Poses + 10 %
- V/J = Identique au SEQ-Eau sauf : Zn et Cd seuil J1/J2 intercalé,
Hg le seuil J1/J2 est le seuil V/J du SEQ-Eau.
- J/O = Identique au SEQ-Eau
- O/R = Identique au SEQ-Eau
- R/N = Il vaut 2 fois le seuil O/R

Il sera vraisemblablement bientôt défini un seuil intermédiaire pour la zone orange du Zn jugée trop grande pour être adaptée à une gestion fine.

3. L'INTERFACE DE SEQUAMET

3.1. MENUS DEROULANTS

Nous présentons ici l'arborescence des menus de SequaMet ainsi qu'une brève description de ceux-ci.

Fichier

- Ouvrir un projet** → Non encore disponible.
- Création d'un nouveau projet** → Non encore disponible.
- Supprimer un projet** → Non encore disponible.
- Quitter** → Ferme SequaMet 1.0.

Projet

- Sélection d'un tronçon** → Non encore disponible. Choix d'un tronçon hydrologique d'étude (nécessite la sélection des stations amont et aval).
- Sélection d'un bassin** → Choix d'un exutoire hydrologique et de tout le bassin versant amont.
- Sauvegarder le territoire d'étude** → Enregistre le tronçon ou le bassin défini préalablement.
- Sélectionner toutes les stations** → Permet une sélection de toutes les stations présentes sur le bassin d'étude.
- Désélectionner toutes les stations** → Permet la désélection de toutes les stations sélectionnées précédemment.
- Sauvegarder les stations** → Enregistre les stations sélectionnées sur le territoire d'étude choisi.

Analyses

- Sélection cartographique référence bruit de fond** → Permet de sélectionner la référence du bruit de fond qui sera utilisé dans l'analyse graphique.
- Sélection cartographique de stations** → Permet de sélectionner sur la carte les stations que l'on veut voir figurer sur les graphiques.

Données

- Écoulements**
 - Origine des données** → Ouvre une fenêtre d'aide renseignant sur l'origine et le type de données. Il y figure également la légende de la représentation cartographique.
 - Afficher** / **Supprimer de la carte** → Affiche ou cache la carte des écoulements à long terme du bassin de la Seine sous la forme d'une image géoréférencée (figure 12).
- MES**
 - Stations MES** → Affiche ou cache sur la carte les stations de mesures des matières en suspension.
 - Flux MES Moyens Bruts** → Affiche ou cache les flux moyens bruts à long terme calculés à chaque station sur l'ensemble du bassin.
 - Flux MES Moyens spécifiques** → Affiche ou cache les flux moyens spécifiques à

long terme calculés à chaque station sur l'ensemble du bassin selon un code de couleurs figurant dans la légende.

Industries	
Sites industriels	→ Affiche ou cache sur la carte les sites industriels.
Analyse METOX 2000	→ Affiche ou cache l'importance relative des rejets METOX (exprimé en t/an) pour l'année 2000 concernant les 262 plus importantes industries rejeteuses.
Type de rejet industriel	→ Affiche ou cache les deux types de rejets des industries : raccordés au réseau d'assainissement ou rejets direct au milieu naturel.
Flux de métaux industriels	→ Affiche ou cache les industries pour lesquelles les données par métal sont disponibles.
Occupation des sols	→ Affiche ou cache la carte de l'occupation des sols du bassin selon les agrégations de classes définies dans la section 2.2.3. sous la forme d'une image géoréférencée (figure11).

Export graphique

Exporter données graphique (haut)	} Permet l'exportation des données relatives aux graphiques au format texte (*.txt).
Exporter données graphique (bas)	
Exporter données cartographiques	Non encore disponible. Permettra l'exportation des données relatives aux couches cartographiques.

Mise à jour données

Teneurs naturelles	
Stations (lithologie)	→ Permet la mise à jour des valeurs de bruit de fond géochimique calculé grâce à la lithologie du bassin versant amont.
Échantillons (Assemblage minéralogique)	} Permet la mise à jour des valeurs de bruit de fond géochimique calculé grâce à l'assemblage minéralogique théorique par échantillon.
Indicateurs contamination	→ Relance le calcul de l'ensemble des indicateurs.
Matière en suspension	
Flux / Flux spécifiques	→ Relance le calcul des flux (t/an) et flux spécifique (t/an/km ²) des MES.
Flux Métaux	
Flux de long terme	→ Relance le calcul des flux de métaux à long terme.
Flux par période	→ Relance le calcul des flux de métaux par période de cinq ans.

Aides

Aides sur SequaMet	→ Ouvre l'aide thématique de SequaMet 1.0. Elle explique les méthodes de calcul utilisées en fonction de la page présente à l'écran ou à l'aide d'un sommaire. Elle est également accessible par la touche « F1 ».
A propos de SequaMet	→ Ouvre une fenêtre de renseignements concernant les personnes impliquées dans la création de SequaMet 1.0 ainsi que leurs coordonnées.

3.2. FENETRE CARTOGRAPHIQUE

La fenêtre de cartographie est présente en haut à gauche de l'écran tout au long du projet d'étude. Elle a pour but de fournir une **indication géographique** à l'utilisateur. Elle se divise en six parties (figure 14) :

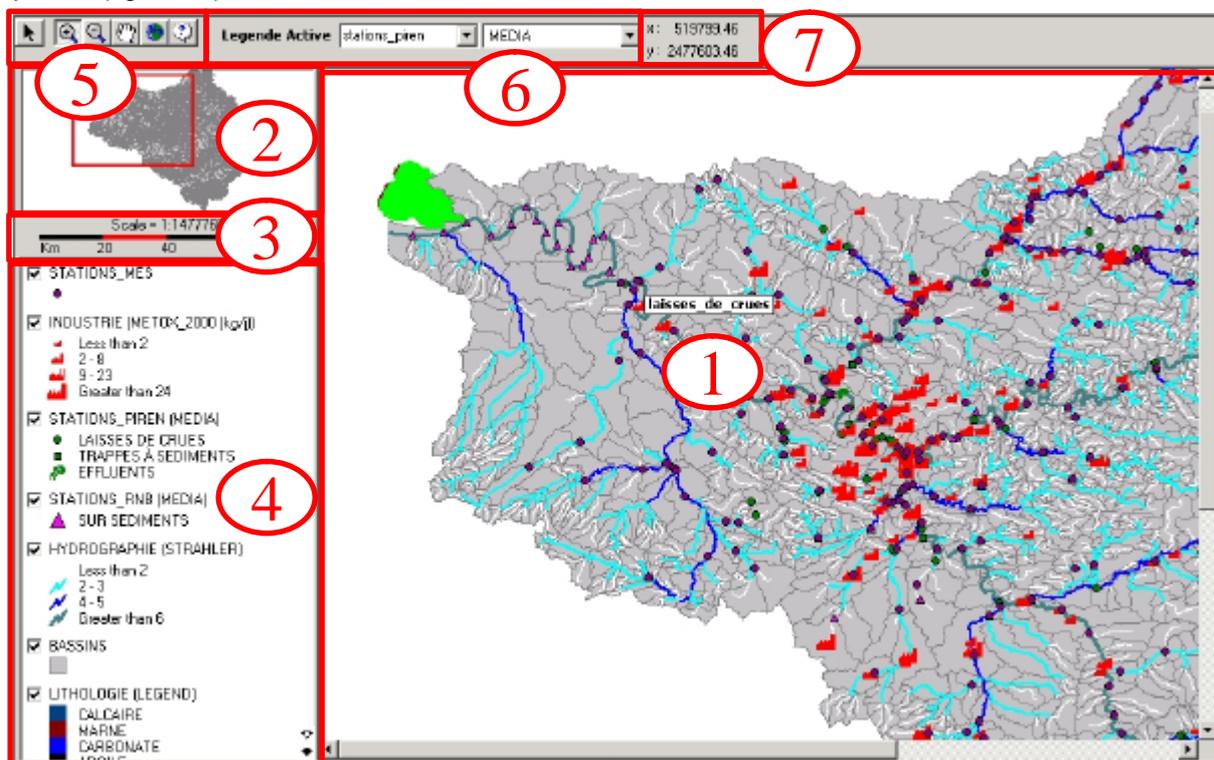


Figure 14 : Fenêtre cartographique de SequaMet 1.0. Légendes dans le texte ci dessous.

- ① **La carte** : Il s'agit de l'affichage principal où sont représentées les informations choisies.
- ② **Le navigateur** : Il propose une vue générale du secteur étudié. Un rectangle rouge représente la zone affichée sur la carte principale.
- ③ **Échelle** : Elle s'actualise en fonction du zoom affecté à la carte.
- ④ **La légende** : Elle décrit les données affichables sur la carte. Si la case est cochée, l'information est affichée et vice versa. Il est possible de modifier la hiérarchie des couches les unes par rapport aux autres en déplaçant simplement chaque élément.
- ⑤ **Les commandes** :
 - **Le pointeur** (☞) permet la sélection du bassin d'étude, des stations... Il prend la forme d'une croix sur la carte,
 - **Les commandes de zoom** sont présentes sous la forme de deux loupes (grossissement 🔍, rétrécissement 🔍),
 - **Le globe** (🌐) permet une réinitialisation du zoom vers l'affichage complet de la carte,
 - **La main** (☞) permet le déplacement de la fenêtre de vue sans modifier le zoom,
 - **L'outil information** (❓) permet la sélection d'une station sur la carte en vue d'obtenir des informations sur la quantité de données existantes.
- ⑥ **La Légende Active** : Elle permet d'obtenir des informations sur les différents thèmes affichés à l'écran. Il suffit de sélectionner une couche dans le premier menu déroulant (« station_piren »), puis de définir le renseignement souhaité dans le second (« MEDIA »). L'information s'affiche ensuite directement lors du passage du pointeur sur la carte (« laisses_de_crues »).
- ⑦ **Positionnement** : La position du curseur en coordonnées Lambert II étendu est automatiquement renseignée et mise à jour lors des déplacements.

4. GUIDE SEQUAMET

4.1. CREATION D'UN PROJET

SequaMet est un programme permettant la création et la sauvegarde de projets d'études définis selon les choix de l'utilisateur. La création d'un « **Projet d'étude** » s'articule en plusieurs étapes. Nous allons ici les détailler une à une.

Lorsque le programme démarre, un écran de démarrage apparaît. Celui-ci (figure 15) permet deux choix :

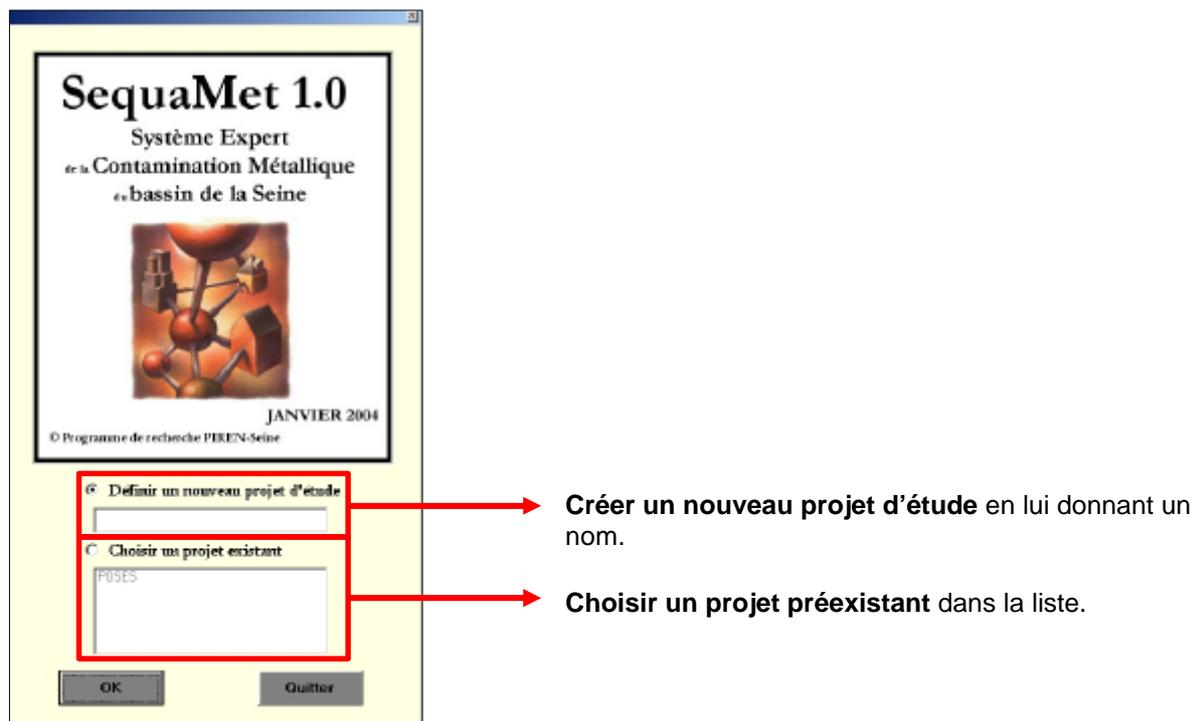


Figure 15 : Ecran de démarrage de SequaMet 1.0.

La seconde option permet de récupérer l'ensemble des données, traitements et graphiques réalisés lors d'utilisations antérieures.

4.1.1. NOUVEAU PROJET

Dans le cas où vous avez choisi de définir un nouveau projet, il est nécessaire de suivre le protocole décrit ci-après. Il est à noter que si l'utilisateur décide d'interrompre la création de son projet d'étude avant l'enregistrement de son bassin d'étude, il le perdra et devra de nouveau le sélectionner.

Sélection du bassin d'étude et sa sauvegarde

Afin de circonscrire le **territoire d'étude**, l'utilisateur est invité à sélectionner l'exutoire du bassin versant qu'il souhaite étudier. La figure 16 présente l'écran visible à ce stade. Il faut noter que l'ensemble du bassin versant unitaire contenant l'arc sélectionné est pris en compte : il n'est donc pas possible dans l'immédiat de fixer un point autre qu'une confluence comme exutoire. D'autre part, la sélection s'étend à l'ensemble du bassin versant amont uniquement. Il est prévu prochainement de permettre une étude par segments en fixant des points amont et aval. L'opération s'effectue de la façon suivante :

- Dans le menu « **Projet** », choisir « **Sélection d'un bassin** » ou sélectionner l'outil « **Sélection** » (cf. ⑤ de la figure 14),
- Déterminez directement sur la carte l'arc hydrologique contenant l'exutoire du bassin désiré.

La sélection apparaît alors sur l'écran en surbrillance bleue (cf. ① de la figure 16) et certaines de ses caractéristiques s'affichent en bas à gauche de l'écran (cf. ② de la figure 16). Nous avons : la rivière sélectionnée et son ordre de Strahler, les superficies et population totales du bassin versant, le nombre de stations existantes sur le bassin, les proportions en pourcentage de chaque classe géologique et celles d'occupation des sols.

- Si le bassin sélectionné convient, dans le menu « **Projet** », choisir « **Sauvegarder le territoire d'étude** » (cf. ③ de la figure 16). Un message de confirmation apparaît, sa validation entraîne la sauvegarde du bassin.

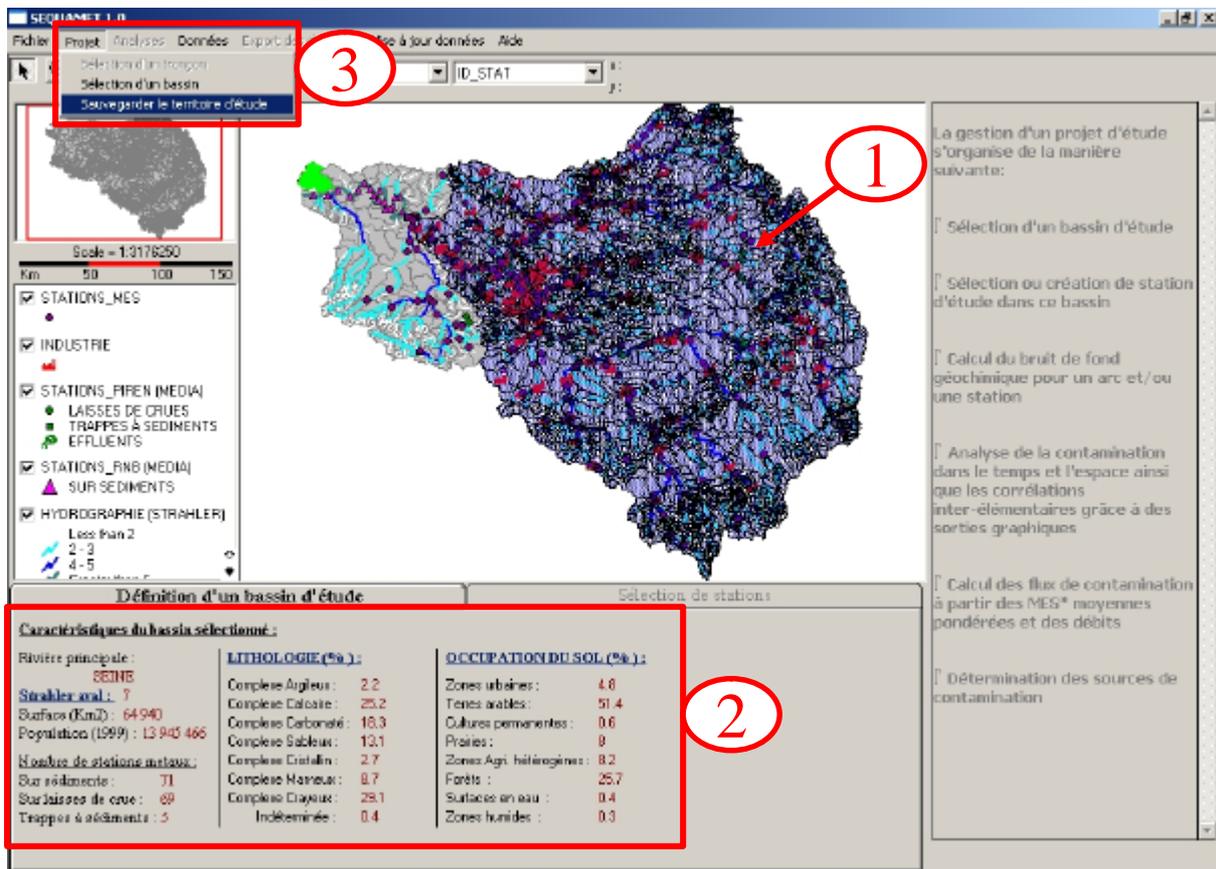


Figure 16 : Ecran de sélection du bassin d'étude de SequaMet 1.0.

Sélection des stations d'étude et leurs sauvegardes

Une fois le bassin d'étude enregistré, l'utilisateur peut ensuite à loisir conserver l'ensemble des **stations de mesures sur les métaux référencées** ou n'en garder qu'une partie. La figure 17 présente l'écran visible à ce stade.

The screenshot shows the SequaMet 1.0 software interface. At the top, there is a menu bar with options like 'Fichier', 'Projet', 'Analyse', 'Données', 'Copier des données', 'Filtre à jour données', and 'Aide'. Below the menu is a toolbar with various icons. The main area is a map of a river basin with various stations marked. A legend on the left lists categories like 'INDUSTRIE', 'STATIONS_PREN (MEDIA)', 'LAISSES DE CRUES', 'STATIONS_MES', 'HYDROGRAPHIE', 'BASSINS', and 'LITHOLOGIE (LEGEND)'. The lithology legend includes 'CALCAIRE', 'MARNES', 'LIMONNEUSES', 'SABLE', and 'GRAIE'. A table at the bottom, titled 'Sélection de stations', lists various stations with columns for ID, TYPE, MEDIA, LOCALITE, LIEUX, and CODE INITIAL. A red box highlights the table, and a red circle '2' points to a highlighted row. A red circle '1' points to a yellow square on the map. A red circle '3' points to an information icon, and a red circle '4' points to a search icon.

ID	TYPE	MEDIA	COMMUNE	LIEUX	CODE INITIAL
L1066011	PREN	LAISSES DE CRUES	DIEVREUSE	AMONT CONFLUENCE ECOSSE BOITON	L06092
L1066991	PREN	LAISSES DE CRUES	ATHES-MONS	AVENUE ARISTIDE BRIAND	L06210 L06181 LCM144
L1068721	PREN	LAISSES DE CRUES	EPINAY SUR SEINE	1KM AMONT CONFLUENC AVE BRIGE	L06095 CM0011
L1002451	PREN	LAISSES DE CRUES	CORBEIL	500M AMONT PONT RD DEBARCADERE CANOE	L06217 L06309 LCM183
L1004921	PREN	LAISSES DE CRUES	RAMERLUP	R PUIS	L06243-245
L1004951	PREN	LAISSES DE CRUES	CLESLES	LE BEAU MONT	L06115
L1004991	PREN	LAISSES DE CRUES	JAYSEINES	R MELANCON	L06084
L1005271	PREN	LAISSES DE CRUES	HUNILLY	SEINE	LS0067
L1005491	PREN	LAISSES DE CRUES	BENJAMINOURT	1KM AMONT CONFLUENCE	L06020
L1005791	PREN	LAISSES DE CRUES	ST YVAIN	1KM AMONT CONFLUENC	L06021
L1005891	PREN	LAISSES DE CRUES	AULNAY	R GRAND RAYET	L06243-245
L1007071	PREN	LAISSES DE CRUES	ST SAUVEUR	500M AMONT DU PONT	L06032
L1008041	PREN	LAISSES DE CRUES	BRAY SUR SEINE	300M AMONT PONT RG DESCENTE BATEAU	L06195 CS0044
L1062791	PREN	LAISSES DE CRUES	MONTEREAU FAULT YORNE	RG 500M AMONT CONFLUENCE ANCIEN L'AVOIR	L06199 LCM199 LCM196
L1062792	PREN	LAISSES DE CRUES	MONTEREAU FAULT YORNE	RD PONT ROUTIER 400M AMONT CONFLUENCE	L06157 LCM147 LCM100
L1068101	PREN	LAISSES DE CRUES	MORET SUR LOING	500M AMONT PONT RG	L06193 LCM189 LCM188
L1068621	PREN	LAISSES DE CRUES	DIEUVILLE	AMONT PONT	L06242
L1068901	PREN	LAISSES DE CRUES	BAR SUR SEINE		L06241

Figure 17 : Ecran de sélection des stations d'étude de SequaMet 1.0.

La sélection se fait directement soit sur la carte, soit dans le tableau en bas de l'écran. Les stations sélectionnées sont signalées à l'écran par un carré jaune (① de la figure 17) et surlignées en bleu dans le tableau (② de la figure 17).

Pour guider la décision, il est possible d'utiliser l'outil « **Information** » (ⓘ, cf. ④ de la figure 14) puis de sélectionner une station sur la carte. Le nombre d'analyses pour chaque métal ainsi que les dates de début et de fin d'échantillonnage apparaissent dans une fenêtre spécifique (figure 18).

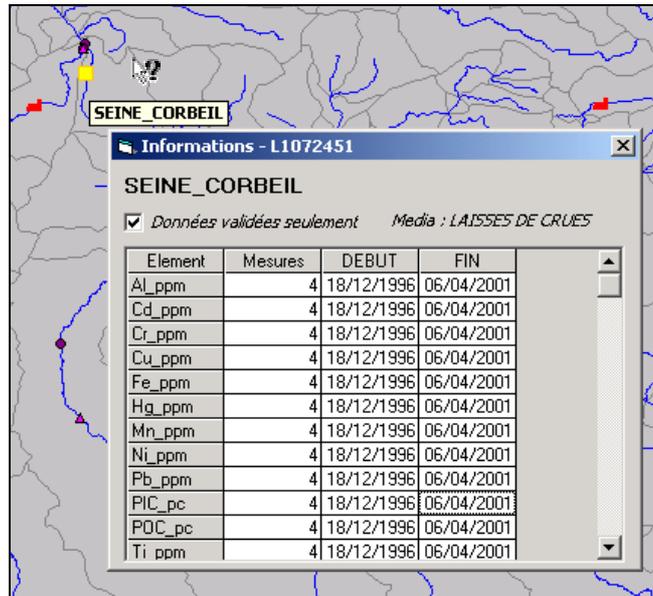


Figure 18 : Fenêtre de l'outil "Informations" de SequaMet 1.0.

Il est également possible de sélectionner l'ensemble des stations de mesures présentes sur le bassin d'étude. Deux options sont proposées :

- soit par un simple clic sur le bouton « **Sélectionner toutes les stations** » situés à droite du tableau (③ de la figure 17),
- soit par le menu « **Projet** » et « **Sélectionner toutes les stations** ».

Inversement le bouton « **Désélectionner toutes les stations** » (④ de la figure 17) et le menu « **Projet** », « **Désélectionner toutes les stations** » permet de remettre à zéro la sélection.

De même, l'utilisateur valide ses choix en utilisant le menu « **Projet** » puis « **Sauvegarder les stations** ».

Le projet d'étude est maintenant créé : il est possible d'accéder au module d'analyse.

4.2. ANALYSE DE LA CONTAMINATION

4.2.1. CALCUL DES BRUITS DE FOND NATURELS A UNE STATION ET PAR ECHANTILLON ET SAUVEGARDE D'UNE VALEUR DE REFERENCE DU BASSIN D'ETUDE

La détermination du niveau de fond naturel (background) est la première étape de la phase d'analyse. Ce calcul vise à définir la **teneur du bruit de fond géochimique**, c'est à dire la concentration qu'il existerait naturellement dans le réseau hydrographique en l'absence de toutes influences humaines et de choisir une référence pour l'analyse.

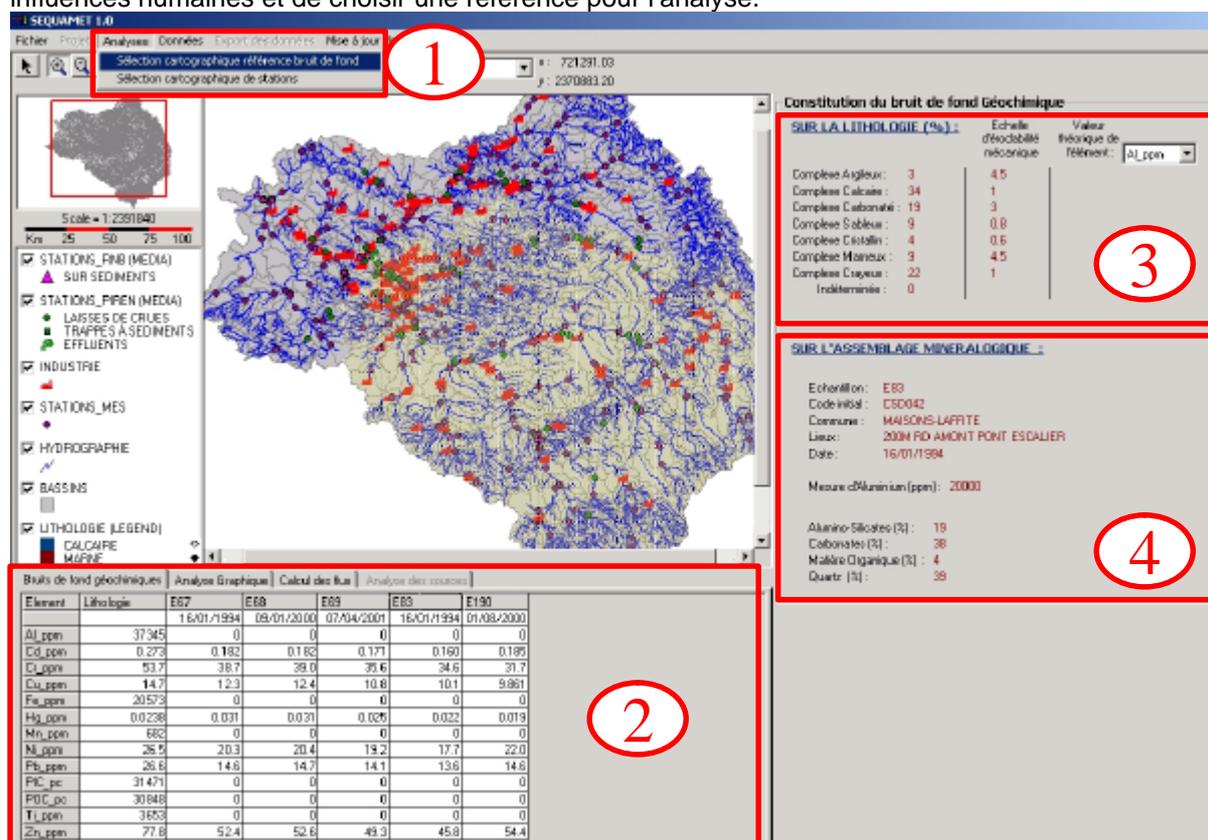


Figure 19 : Ecran d'analyse du bruit de fond géochimique de SequaMet 1.0.

Pour réaliser le calcul, il suffit de sélectionner un arc du réseau hydrographique à l'aide du Menu : « **Analyse** » « **Sélection cartographique référence Bruit de fond** » (1 figure 19). Le background basé sur la lithologie du bassin versant s'affiche immédiatement dans le tableau des résultats, en bas à gauche de l'écran (2 figure 19). De plus, s'il existe une station sur l'axe sélectionné, les résultats du bruit de fond sur échantillon se renseignent également aux côtés des précédents.

La droite de l'écran permet l'affichage de différents calculs intermédiaires. Nous y retrouvons les pourcentages de chacune des sept classes lithologiques et leurs coefficients d'érodabilité respectifs, ainsi que les valeurs théoriques affectées à chacune. Ces dernières ne s'affichent que pour l'élément sélectionné dans le menu déroulant (ici le Plomb) (3 figure 19). D'autre part, lors de la sélection de l'un des échantillons dans le tableau des résultats, certains renseignements tels que l'identifiant et le code initial de l'échantillon, la commune, le lieu et la date du prélèvement, ainsi que la valeur mesurée d'Aluminium et les proportions des quatre assemblages minéralogiques apparaissent également (4 figure 19).

4.2.2. ANALYSE TEMPORELLE DE LA CONTAMINATION METALLIQUE

L'analyse temporelle permet de **comparer l'évolution de la contamination métallique du bassin dans le temps** en trois points différents du réseau. La figure 20 présente l'écran de SequaMet 1.0 à ce stade.

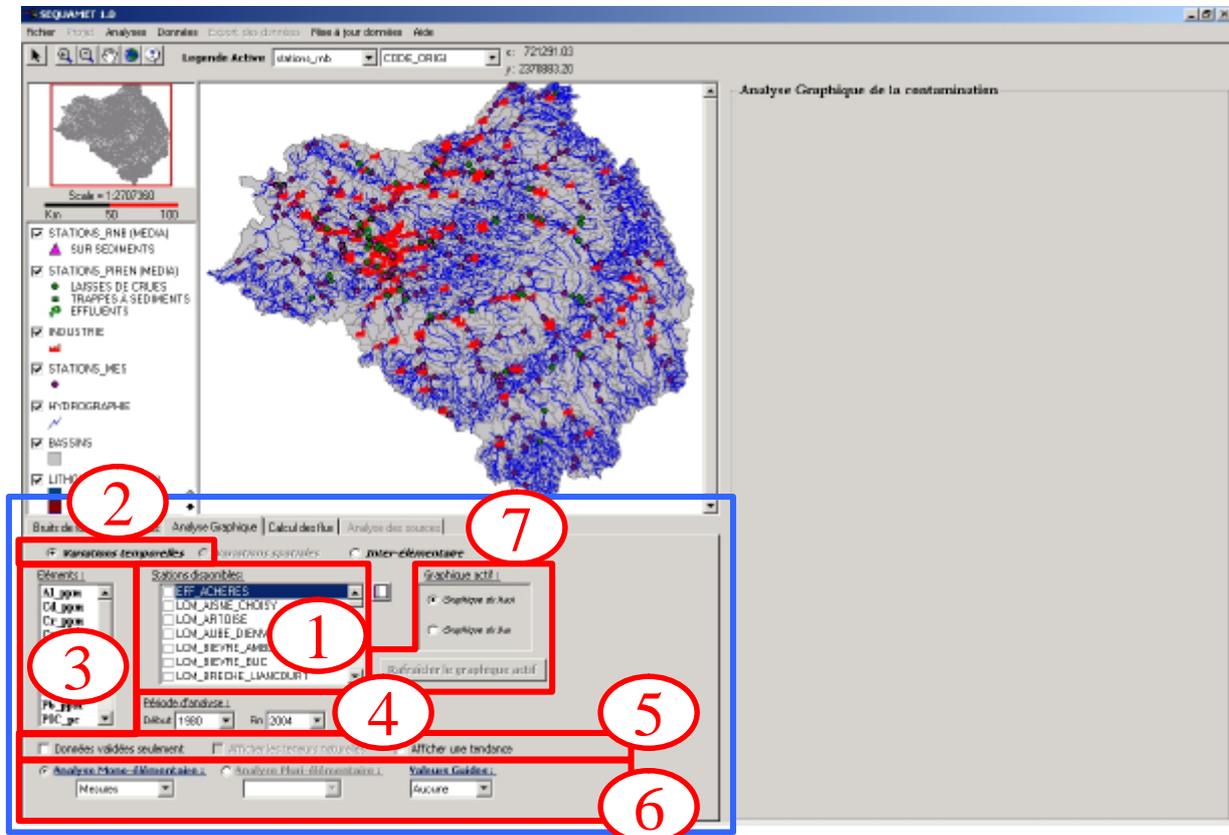


Figure 20 : Ecran d'analyse graphique par variations temporelles de SequaMet 1.0 - Ecran de démarrage.

Le choix des stations étudiées (une à trois stations) se fait grâce :

- au menu « **Analyses** » puis « **Sélection cartographique de stations** »,
- à la liste « **Stations disponibles :** » (① de la figure 20) dans le cadre « **Analyse Graphique** » (Cadre bleu de la figure 20).

Les stations sélectionnées apparaissent chacune d'une couleur différente.

Notons que, bien qu'il soit possible de sélectionner des stations représentant différents médias, il est préférable, en terme d'analyse, de ne comparer qu'un même média.

Dans le cadre « **Analyse Graphique** » (Cadre bleu de la figure 20), la démarche à suivre est la suivante :

- Cocher la case « **Variations temporelles** » (② de la figure 20), puis
- Sélectionner l'« **Eléments :** » à étudier dans la liste proposée (③ de la figure 20).

Le choix d'une « **Période d'analyse** » est facultatif. Il permet principalement un zoom sur l'axe des abscisses (④ de la figure 20).

Options graphiques (⑤ de la figure 20)

Ces options permettent d'affiner la qualité de l'information présente sur les graphiques.

- « **Données validées uniquement** » : Si cette case est cochée, les valeurs signalées comme non représentatives (inférieures au seuil de détection du laboratoire...) ou aberrantes (erreurs d'analyses ou de saisies, valeurs anormalement élevées dans une série...) ne seront pas affichées sur le graphique.
- « **Afficher les teneurs naturelles** » : Cette case permet d'afficher cette valeur sur le graphique. Cela nécessite d'avoir préalablement choisi une référence de bruit de fond (cf. section 2.3).
- « **Afficher une tendance** » : Permet de visualiser une courbe de tendance sur le graphique. Cela se matérialisera sous la forme d'une droite pointillée de la même couleur que la série de points concernés. Toutefois, cette fonctionnalité n'est que purement indicative. Il s'agit en effet d'une régression linéaire automatique qui n'est pas forcément représentative des variations réelles.

Options d'observation (⑥ de la figure 20)

Elles offrent la possibilité d'utiliser certains d'outils d'analyses propres à la contamination métallique.

- **Analyse Mono-élémentaire** : Trois indices sont proposés dans le menu déroulant et sont définis à la section 2.4. Nous retrouvons ainsi : le facteur de contamination « **FC** », le facteur d'enrichissement « **EF** » et le GeoAccumulation Index « **GEOACC** ». Les deux premiers sont calculés uniquement à partir du niveau de fond naturel basé sur la lithologie du bassin versant amont. En effet, leurs définitions respectives ne leur permettent pas l'utilisation d'une valeur de background par échantillon (assemblage minéralogique théorique). Le troisième est en revanche calculé à partir des deux méthodes. Elles sont différenciées dans le menu par un « **_L** » lorsqu'il s'agit du calcul à partir de la lithologie et d'un « **_M** » pour celui basé sur l'assemblage minéralogique théorique.
- **Analyse Pluri-élémentaire** : De même, nous retrouvons : l'indice de pollution polymétallique de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie « **IPAESN** », l'Indicateur de Toxicité Métallique « **ITM** », l'indice **METOX** et l'Indicateur de Pollution Métallique « **MPI** ». Seul l'IPAESN propose les deux méthodes de calcul du bruit de fond naturel. En effet, le METOX ne fait pas appel au background tandis que le MPI et l'ITM sont définis uniquement par la méthode de l'assemblage minéralogique théorique.
- **Valeurs Guides** : Disponibles uniquement lors d'une analyse mono-élémentaire, un certain nombre de ces valeurs (tableau 12) ont été intégrées dans SequaMet. Nous avons ainsi : le code de couleurs propre à « **SEQUAMET** » et les seuils du SEQ-Eau « **SEQ** », de l'état de l'Ontario « **Ontario** », de l'US Environmental Protection Agency « **EPA** », de la National Oceanic and Atmospheric Administration ER « **NOAA ER** », des normes en milieu marin « **Milieu Marin** », des Voies Navigables de France « **VNF** » et de la « **Dutch_circular** ». Lorsque l'une des catégories est choisie, le graphique qui s'affiche fait apparaître les différentes classes de contamination sous la forme d'un code de couleurs normalisé de type SEQ-Eau. Un exemple de graphique de ce type (Valeurs guides « SequaMet ») est présent sur la figure 21, en bas à droite.

Traçage et la manipulation du/des graphique(s)

Ces opérations se font en différents endroits de l'écran.

Une fois l'ensemble des caractéristiques choisies (détaillées ci-dessus), le traçage d'un graphique se fait ainsi :

- Choisir le « **Graphique actif** » (haut ou bas) dans le cadre « **Analyse Graphique** » (② de la figure 20).
- Cliquer ensuite sur le bouton « **Rafraîchir le graphique actif** » pour de tracer le graphique dans la partie droite de l'écran comme sur la figure 21 (①).

Le fait de choisir le graphique actif permet d'afficher deux graphiques indépendants en même temps.

Une fois tracé, le graphique peut être adapté aux données qu'il représente. Cette manipulation de l'échelle des ordonnées se fait grâce au **curseur gradué** situé à gauche des graphiques (② de la figure 21).

Les légendes relatives aux graphiques sont affichables à l'aide du bouton « **LEGENDE** » situés en bas à droite des graphiques. Elles s'affichent dans une fenêtre annexe située à gauche des graphiques (③ de la figure 21).

Enfin, les données représentées sur les graphiques sont exportables en format texte (*.txt) à l'aide du menu « **Export des données** » puis « **Exporter données graphiques (haut/bas)** ». Il sera alors proposé de choisir le nom et d'enregistrer le fichier d'exportation à l'endroit souhaité par l'utilisateur.

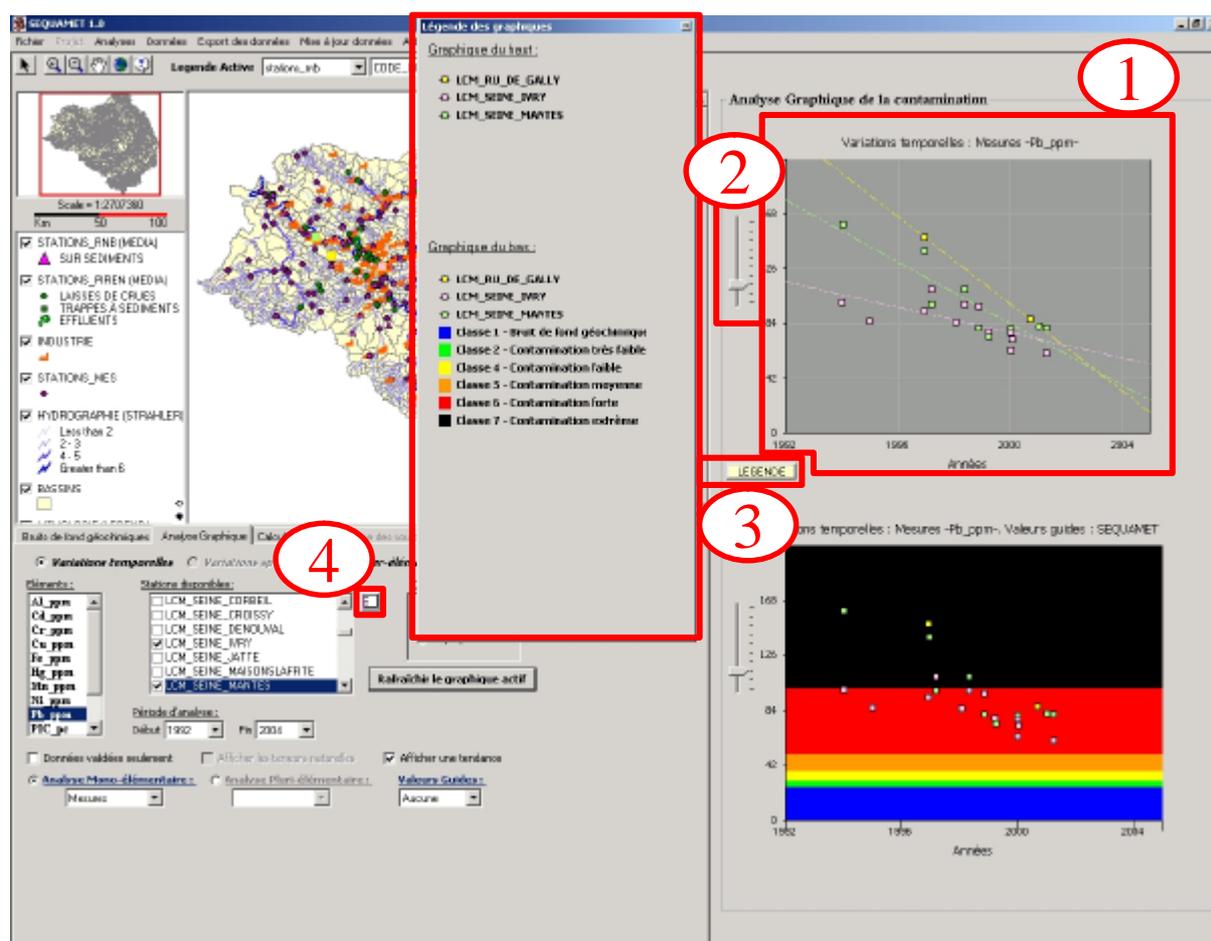


Figure 21 : Ecran d'analyse graphique par variations temporelles de SequaMet 1.0 - écran graphique. Exemple des laisses de crues à trois stations. Cas du Plomb (1992-2004). Graphique du haut : analyses validées uniquement avec courbe de tendance ; Graphique du bas : analyses validées uniquement et valeurs guides de SequaMet.

Pour procéder à une nouvelle analyse avec des stations différentes, il est possible de désélectionner les stations une à une sur la carte ou d'utiliser le bouton « **Désélectionner toutes les stations** » (④ de la figure 21).

4.2.3. ANALYSE SPATIALE

Non encore disponible, elle permettra l'étude selon un profil en long de la contamination pour une période donnée. Le point kilométrique 0 du système sera pris à la confluence Andelle-Seine, juste en aval du barrage de Poses. Ce dernier est pris comme exutoire du bassin d'étude de la Seine car il stoppe l'influence de la marée en provenance de l'estuaire.

4.2.4. ANALYSE INTER-ELEMENTAIRE

Une telle analyse permet d'identifier des comportements et des origines communes dans un couple de métaux. La figure 22 présente l'écran de SequaMet 1.0 à ce stade.

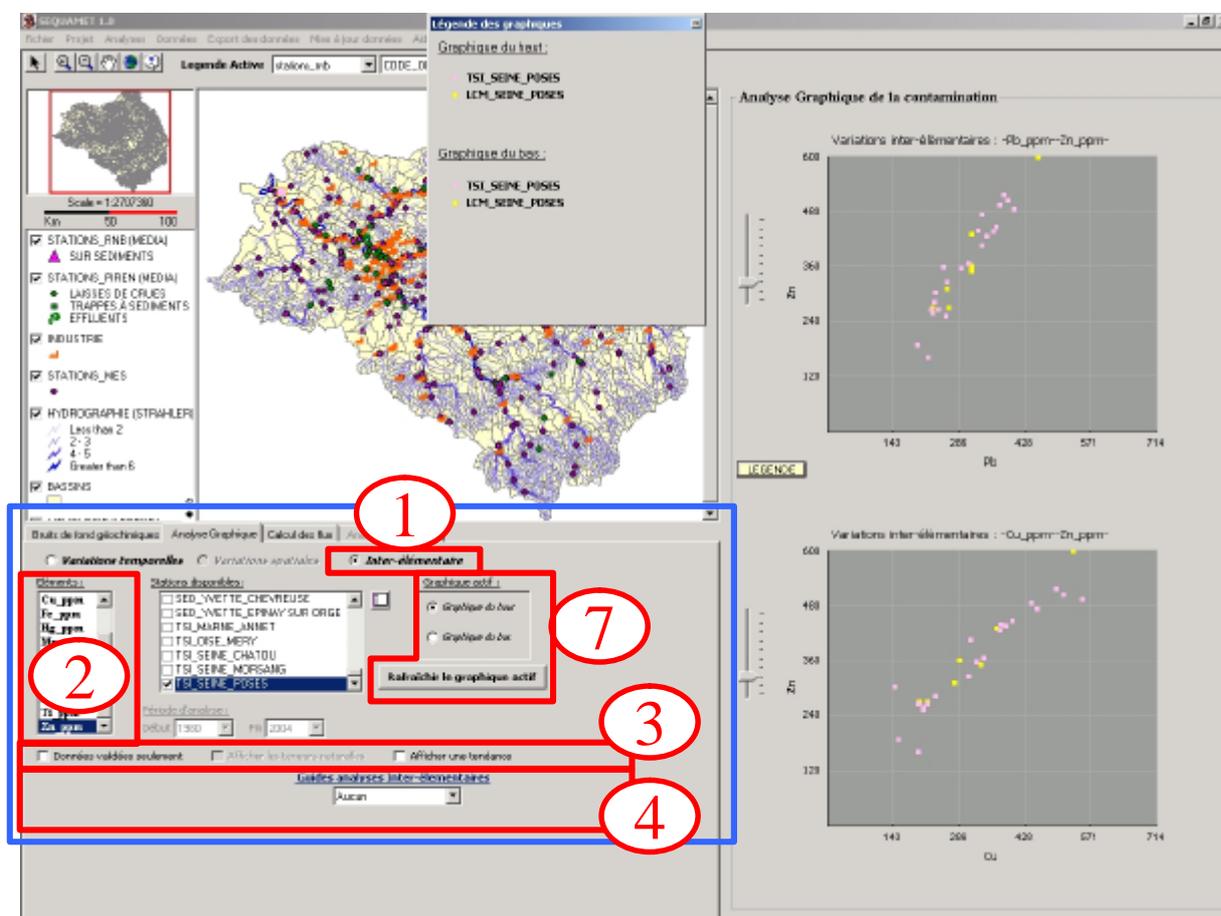


Figure 22 : Ecran d'analyse graphique par corrélations inter-élémentaires de SequaMet 1.0. Exemple des laisses de crues et des trappes à sédiments de la station de Poses. Graphique du haut : corrélation Plomb/Zinc ; Graphique du bas : corrélation Cuivre/Zinc.

La démarche est assez similaire à celle d'une analyse temporelle :

- Tout d'abord, il faut sélectionner la ou les stations dont on veut faire l'analyse par le menu « **Analyses** » puis « **Sélection cartographique de stations** » ou encore grâce à la liste « **Stations disponibles** : ».
- Puis, dans le cadre « **Analyse Graphique** » (Cadre bleu de la figure 22), cochez la case « **Inter-élémentaire** » (① de la figure 22),
- Ensuite, **sélectionner les deux éléments** à étudier dans la liste proposée (② de la figure 22) en maintenant la touche « **Ctrl** » enfoncée.

Le choix d'une « **Période d'analyse** » est inopérant pour ce type de graphique dans cette première version de SequaMet : l'ensemble de la chronique pour une station est représentée.

Options graphiques (③ de la figure 22)

Elles se limitent dans ce cas à la case « **Données validées uniquement** ».

Options d'observation (④ de la figure 22)

Une seule option est possible :

- **Guides analyses inter-élémentaires** : Cette option permet d'afficher les corrélations inter-élémentaires de différents ensemble de points prédéfinis. Ainsi, il est possible de faire afficher un nuage de points où « **Toutes les stations** » sont prises en compte afin de replacer la ou les stations étudiée(s) par rapport au bassin. D'autre part, il est possible d'afficher un guide nommés « **Amont Paris/Aval Paris** » qui a pour but de déterminer si la ou les stations considérée(s) s'apparente(nt) à l'un ou l'autre de ces regroupements. Cette partition est en effet clairement établie et résulte de l'impact majeur de l'agglomération parisienne sur la qualité du milieu. Enfin, le groupe « **Non Contaminées** » comprend les stations réputées saines.

Le **traçage du/des graphique(s)** se fait de la même façon que précédemment (section 4.2.1), mais lors du clic sur le bouton « **Rafraîchir le graphique actif** », un message apparaît : « **Souhaitez-vous que le « Me » soit affecté à l'axe des abscisses ?** ». Deux choix sont alors possibles :

- La validation de ce message entraîne l'affectation de l'élément « Me » à l'axe des abscisses,
- L'infirmité de ce message engendre l'affectation de l'élément « Me » à l'axe des ordonnées.

Une fois tracé, le graphique peut également être adapté aux données qu'il représente grâce au **curseur gradué** situé à gauche des graphiques et les légendes relatives aux graphiques sont affichables à l'aide du bouton « **LEGENDE** ».

Enfin, l'« **Export des données** » suit la même procédure que pour l'analyse temporelle.

4.3. CALCUL DES FLUX

L'interface des flux est à ce jour assez limitée. La figure 23 en présente l'état d'avancement. A terme, elle proposera des représentations graphiques pour l'ensemble des flux de contaminants métalliques du bassin mais également ceux de MES.

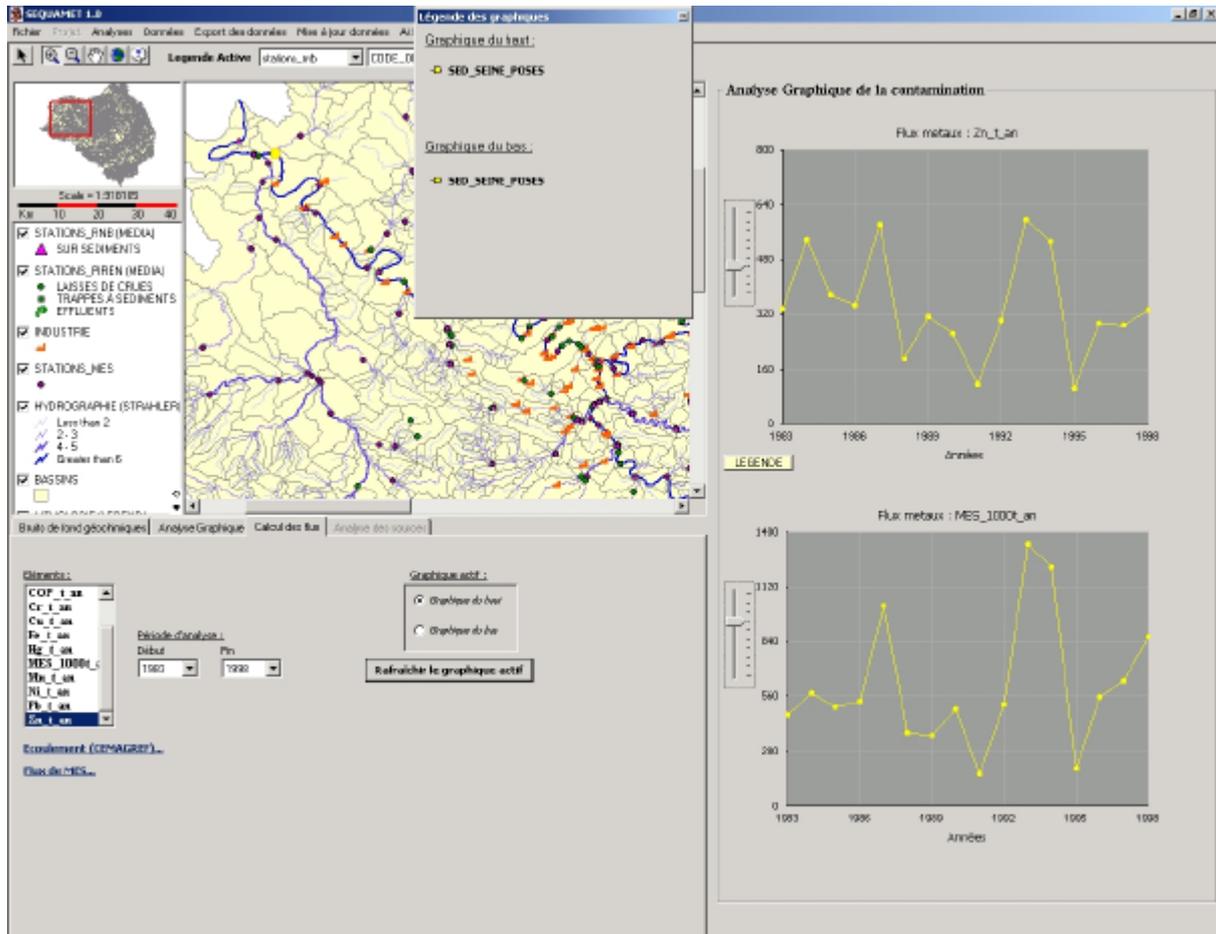


Figure 23 : Ecran d'analyse des flux de contaminants de SequaMet 1.0. Exemple des moyennes annuelles sur les données du SNS à la station de la Seine à Poses (1983-1998). Graphique du haut : Flux de Zinc en t/an ; Graphique du bas : Flux de MES en 10³ t/an

Seule une station permet de tracer des flux de contaminants à ce jour : **la station SNS de Poses**. La méthode de traçage est identique au deux précédentes.

4.4. MODULES DEVELOPPES EN 2004

4.4.1. FLUX EXCEDENTAIRES PER CAPITA

Cette information viendra compléter l'analyse des flux et s'appuiera sur les rejets des stations d'épuration du bassin et les populations afin de définir les concentrations en équivalent/habitants.

4.4.2. ORIGINE DES METAUX

Ce module n'est pas encore développé à ce jour. Il constituera l'aboutissement de SequaMet, à savoir **l'identification et la quantification de chaque source de contamination métallique** sur l'ensemble du bassin de la Seine.

Les informations seront fournies seront :

- **Les flux naturels,**
- **Les flux industriels,**
- **Les flux urbains (majoritairement domestiques),**
- **Les flux agricoles et**
- **Les retombées atmosphériques.**

INDEX DES FIGURES

Figure 1 : Architecture de SequaMet 1.0. Encadrés rouges : données brutes ; encadrés jaunes : données cartographiques ; encadrés noirs : données calculées par l'application. Principaux objectifs de cette version : Cartographie des fonds géochimiques des particules (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn...) sur tout le bassin hydrologique, Inventaire des sources de contamination, Niveaux de contamination des particules (multi-indicateurs) et flux moyens, Tendances et spatialisation de la contamination 1983-2003.....	7
Figure 2 : Table de liaison de la base de données SequaMet.....	9
Figure 3 : Les spécificités des Systèmes d'Information Géographique appliqués à l'hydrologie.....	10
Figure 4 : Carte des stations de mesures du PIREN-Seine selon les différents médias.....	13
Figure 5 : Carte des stations qualités du Réseau National de Bassin.....	14
Figure 6 : Exemple de classification d'une rivière par ordination de Strahler.....	16
Figure 7 : Courbe de distribution du nombre d'industries en fonction de l'importance de leurs rejets. ...	17
Figure 8 : Carte des rejets industriels selon le type de rejet en 2000.....	18
Figure 9 : Répartition du nombre de mesures par métal sur les 1352 analyses d'eaux usées valides (n = 4392 analyses élémentaires) au cours de la période 1973-2003 portant sur les 75 plus importantes industries rejetant des métaux dans le milieu naturel du bassin de la Seine, sélectionnées sur la base de leurs rejets théoriques (METOX).....	18
Figure 10 : Carte des lithologies de surface par agrégations des classes d'Albinet (1967).....	19
Figure 11 : Carte de l'occupation des sols par agrégation des classes CORINE Land Cover.....	21
Figure 12 : Carte des écoulements calculés à long terme (valeurs moyennes sur 20 ans) (Base de E. Sauquet, CEMAGREF Lyon).....	22
Figure 13 : Carte des flux spécifiques à long terme des matières en suspension (valeurs moyennes sur 20 ans).....	23
Figure 14 : Fenêtre cartographique de SequaMet 1.0. Légendes dans le texte ci dessous.....	38
Figure 15 : Ecran de démarrage de SequaMet 1.0.....	39
Figure 16 : Ecran de sélection du bassin d'étude de SequaMet 1.0.....	40
Figure 17 : Ecran de sélection des stations d'étude de SequaMet 1.0.....	41
Figure 18 : Fenêtre de l'outil "Informations" de SequaMet 1.0.....	42
Figure 19 : Ecran d'analyse du bruit de fond géochimique de SequaMet 1.0.....	43
Figure 20 : Ecran d'analyse graphique par variations temporelles de SequaMet 1.0 - Ecran de démarrage.....	44
Figure 21 : Ecran d'analyse graphique par variations temporelles de SequaMet 1.0 - écran graphique. Exemple des laisses de crues à trois stations. Cas du Plomb (1992-2004). Graphique du haut : analyses validées uniquement avec courbe de tendance ; Graphique du bas : analyses validées uniquement et valeurs guides de SequaMet.....	46
Figure 22 : Ecran d'analyse graphique par corrélations inter-élémentaires de SequaMet 1.0. Exemple des laisses de crues et des trappes à sédiments de la station de Poses. Graphique du haut : corrélation Plomb/Zinc ; Graphique du bas : corrélation Cuivre/Zinc.....	47
Figure 23 : Ecran d'analyse des flux de contaminants de SequaMet 1.0. Exemple des moyennes annuelles sur les données du SNS à la station de la Seine à Poses (1983-1998). Graphique du haut : Flux de Zinc en t/an ; Graphique du bas : Flux de MES en 10 ³ t/an.....	49

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Valeurs de références naturelles, C : teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et C/Al : teneurs normalisées (Me/Al : $104 \mu\text{g.g}^{-1}$). (1) : dépôts fins de 5 000 ans (Bercy), deux analyses A. Horowitz, USGS ; (2) : Dépôts estuariens anciens (Avoine et al., 1986) (La Seine en son bassin, Elsevier) ; (3) : Gamme de variations des teneurs naturelles (mg.kg^{-1}) des MES dans le bassin de la Seine, dépendant de l'assemblage minéralogique et du niveau de fond général retenu pour l'ensemble du bassin ; (α) : échantillons sur le haut bassin de l'Yonne non considérés ; (β) : sur la base d'une teneur en Aluminium de $33\,000 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Rapport de synthèse PIREN-Seine, 2002).	25
Tableau 2 : Valeurs de référence naturelle de la combinaison des petits bassins monolithologiques ; C : teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et C/Al : teneurs normalisées (Me/Al : $104 \mu\text{g.g}^{-1}$) (La Seine en son bassin, Elsevier)	26
Tableau 3 : Concentrations moyennes de référence en métaux particuliers (ppm) des sept classes lithologiques agrégées. (1) : Toutes les valeurs ont été ajoutées à partir des mesures sur sédiments et en tenant compte d'une augmentation de l'Al à 5% dans les deux cas. (2) : Corrections sur l'As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et P. (3) : Correction sur le Phosphore. β : Échelle relative d'érodabilité mécanique, valeurs constantes sur tout le bassin d'après Meybeck et al., 2003. (4) : Les complexes argileux et marneux n'ont pas été différenciés à ce stade, ni sur l'érodabilité, ni sur les bruit de fond géochimique. (Meybeck et al., 2003 ; Thévenot et al., 2002).	26
Tableau 4 : Concentrations théoriques en métaux particuliers des quatre assemblages minéralogiques (Meybeck et al., 2003 ; Thévenot et al., 2002).	28
Tableau 5 : Classes de contamination du facteur de contamination (Carballeira et al. 1997 in Rubio et al. 2000).	28
Tableau 6 : Échelle de contamination du GeoAccumulation index (Förstner et al. 1993).	29
Tableau 7 : Valeurs de référence utilisée pour le calcul de l'indice de pollution polymétallique de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (Péreira-Ramos, 1988 et 1989).	30
Tableau 8 : Classes de contamination des sédiments utilisés par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (Péreira-Ramos, 1988 et 1989).	30
Tableau 9 : Classes de contamination de l'indice SPI (Singh et al. 2002).	31
Tableau 10 : Échelle de contamination de l'IP (Meybeck et al. 1997).	31
Tableau 11 : Échelle de contamination du MPI (Thévenot et al. 2002).	32
Tableau 12 : Valeurs guides de métaux sur sédiments (en $\mu\text{g.g}^{-1}$) d'après la NOAA, l'US-EPA, les Pays-Bas, l'Ontario, le SEQ-Eau (en considérant que le bassin de la Seine présente une teneur en $\text{CaCO}_3 > 200 \text{ mg.L}^{-1}$), l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, les Voies Navigables de France (VNF), les normes de rejets en Milieu Marin et la Dutch Circular du 04 février 2000 (Hollande) (Carpentier et al., 2002) comparées à la borne supérieure du bruit de fond pré-anthropique estimé à Poses (BPO). (Meybeck et al., 2003, Rapport PIREN-Seine 2002). Le code de couleurs a été arbitrairement choisi pour SequaMet 1.0 (excepté dans le cas du SEQ-Eau) avec dans l'ordre croissant de contamination B : Bleu, V : Vert, J : Jaune, O : Orange, R : Rouge et N : Noir. * : valeurs non intégrées à SequaMet 1.0.	34
Tableau 13 : Code de couleurs de SequaMet pour les cinq principaux métaux particuliers (en $\mu\text{g.g}^{-1}$).	35

BIBLIOGRAPHIE

- ALBINET (1967). Carte hydrologique du bassin de Paris, 1/500 000, dressée de 1963 à 1966. BRGM.
- 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. Mémoire de DEA HHGG de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. 37p. + annexes.
- BOUZIDI Y., GOIFFON C., GUEGUEN Y., LESTEL L., MOUCHEL J.M., 2004. Cycle de vie du plomb dans l'anthroposphère Seine. Rapport PIREN-Seine 2003, Thème « Contamination métallique ».
- CARPENTIER S., MOILLERON R., BELTRAN C., HERVE D., THEVENOT D., 2002. Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropolluants. *The Sciences of the Total Environment*, **299**, pp 57-72.
- FÖRSTNER U., WITTMAN G.T.W., 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Second Revised Edition. Springer-Verlag. 486 p.
- GUEGUEN Y., 2003. Réalisation d'un système expert pour le bilan de la contamination métallique du réseau hydrographique de la Seine. Mémoire de DEA HHGG de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. 45p.
- GUEGUEN Y., 2002. Les Métaux Lourds sur sédiments du Bassin Seine – Normandie. Rapport de Maîtrise de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI. 24p. + annexes.
- GROSBOIS C., MEYBECK M., HOROWITZ A., IDLAFKIH Z., FICHT A., 2003. Trace and major elements geochemistry of the Seine river particulates. I. Spatio-temporal distribution of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn (1980-2000) from various media. *The Sciences of the Total Environment* (submitted).
- HOROWITZ A.J., 1991. *A primer on Sediment-Trace Element Chemistry*, 2nd edition. Lewis Publishing Company, Michigan, 136 p.
- HOROWITZ A., MEYBECK M., IDLAFKIH Z., BIGER E, 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *Hydrological Processes*. **13**, pp. 1329-1340.
- HOROWITZ A.J., ELRICK K.A. SMITH J.J., 2001. Estimating suspended sediment and trace element fluxes in large river basins: methodological considerations as applied to the NASQAN programme. *Hydrological Processes*. **15 (7)**, pp. 1107-1132.
- HOROWITZ A.J., ELRICK K.A. SMITH J.J., 2001. Annual Suspended Sediment and Trace Element Fluxes in the Mississippi, Columbia, Colorado, and Rio Grande Drainage Basins. *Hydrological Processes*. **15 (7)**, pp. 1169-1207.
- HOROWITZ A.J., MEYBECK M., GROSBOIS C., 2003. Trace and major elements geochemistry of the Seine river particulates. II. Distribution patterns of an integrated metallic pollution index. *The Sciences of the Total Environment* (submitted).
- IDLAFKIH Z., MEYBECK M., CHIFFOLEAU J.F., COSSA D., FICHT A., 1997. Comportements des métaux particuliers (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans la Seine à Poses en période de hautes eaux (1990-1995). *Freshwater Contamination (Proceedings of Rabat Symposium S4, April-May 1997)*. IAHS Publications. **243**, pp.45-58.
- J.O n° 303 du 29 décembre 2002. Ministère de l'écologie et du développement durable, Avis relatif à des délibérations des agences de l'eau, Agence de l'Eau Loire-Bretagne. Délibération n° 2002-75 du 5 décembre 2002, Ville Programme d'intervention de l'Agence de l'Eau Loire Bretagne 2003-2006 Redevance pour détérioration de la qualité des eaux et prime pour épuration. NOR: DEVE0210430V, p. 60075.

- LIN S., HSIEH I.J., HUANG K.M., WANG C.H., 2002. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments. *Chemical Geology*. **182**, pp. 377-394.
- MANJUNATHA B.R., BALAKRISHNA K., SHANKAR R., MAHALINGAM T.R., 2001. Geochemistry and assessment of metal pollution in soils and river components of a monsoon-dominated environment near Karwar, southwest coast of India. *Environmental Geology*. **40**, pp.1462-1470.
- MARTIN J.M., MEYBECK M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*. **7**, pp. 173-206.
- MARTIN J.M., WHITFIELD M., 1983. The significance of the river input of chemical elements to the ocean. *Traces metals in the sea water*, Plenum Publishing Corporation, pp. 265-296.
- MEYBECK M., HOROWITZ A., IDLAFKIH Z., RAGU A., 1997. Contamination of metals and microelements in Seine Flood deposits vs filtered and trapped material. Rapport interne UMR Sisyphe.
- MEYBECK M., HOROWITZ A., RAGU A., 1999. Indicateurs de contamination métallique dans le bassin de la Seine: Principe et application aux sédiments de crue. Rapport PIREN-Seine, 1999, Thème 5 « Sources et Flux de Micropolluants Urbains ».
- MEYBECK M., IDLAFKIH Z., FAUCHON N., ANDREASSIAN V., 1999. Spatial and temporal variability of Total Suspended Solids in the Seine basin. *Hydrobiologia*, **410**, pp 295-306.
- MEYBECK M., KOSKINA K., PRODOMOS A., RAGU A., 2000. Distribution et évolution des MES dans le bassin de la Seine. Rapport PIREN-Seine 1999, Thème 6 « Transport, érosion et dépôt des particules ».
- Meybeck M., 2002. ????. Société Hydrochimique de France.
- MEYBECK M., 2002. Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine river. *Aquatic Sciences*. **64**, pp 376-393.
- MEYBECK M., GUEGUEN Y., DÜRR H., GROSOBOIS C., LACHARTRE L., BACQ N., THERY S., HOROWITZ A., 2003. Vers un système expert pour réaliser le bilan de la contamination métallique du réseau hydrographique. Rapport PIREN-Seine 2002, Thème « Transferts des contaminants ».
- MEYBECK M., LAROCHE L., DÜRR H., SYVITSKI J.P.M., 2003. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global and Planetary Change*, **39**, pp. 65-93.
- NOPPE K., 1996. Contamination métallique des sédiments des cours d'eau du Bassin Artois – Picardie et son impact sur la contamination des chairs et des foies de poissons. Mémoire de DEA Hydrogéologie, Hydrologie, Géostatistique et Géochimie, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, année 1995-96. 40 p.
- NOVOTNY V., 1995. Diffuse Source of Pollution by Toxic Metals and Impact on Receiving Waters. In Salomons W., Förstner U., Mader P. (Eds), 1995. *Heavy Metals : Problems and Solutions*. Springer-Verlag. 412 p.
- OLLIVON D., GARBAN B., BLANCHARD M., TEIL M.J., CARRU A.M., CHESTERIKOFF C., CHEVREUIL M., 2002. Vertical distribution and fate of trace metals and persistent organic pollutants in sediments of the Seine and Marne Rivers (France). *Water, Air, and Soils pollution*. **34**, pp 57-79.
- PEREIRA-RAMOS L., 1988. Étude et exploitation critique des résultats d'analyses des métaux sur sédiments. Campagne sur « les Grandes Rivières » du Bassin Seine – Normandie. De 1981 à 1986. Rapport AFBSN – IHC, 59 p + cartes.
- PEREIRA-RAMOS L., 1989. Exploitation critique des résultats d'analyses des métaux sur sédiments et bryophytes dans le bassin Seine – Normandie. De 1979 à 1988. Rapport AFBSN – IHC, 90 p.

- POULTON S.W., RAISWELL R., 2000. Solid phase associations, oceanic fluxes and the anthropogenic perturbation of transition metals in world river particulates. *Marine Chemistry*. **72**, pp. 17-31
- POWER M., ATTRIL M.J., THOMAS R.M., 1999. Heavy metal concentration trends in the Thames estuary. *Water Research*. **33(7)**, pp. 1672-1680.
- REPORT DGW-92.033, October 1992. Background concentrations of natural compounds in rivers, sea water, atmosphere and mussels. Summary of the group reports written during the International Workshop on Background Concentrations of Natural Compounds held in The Hague, 6-10 April 1992. 84 p.
- RIDGWAY J., BREWARD N., LANGSTON W.J., LISTER R., REES J.G., ROWLATT S.M., 2003. Distinguisinh between natural and anthropogenic sources of metals enterring in the Irish Sea. *Applied Geochemistry*. **18(2)**, pp. 283-310.
- RUBIO B., NOMBELA M.A., VILAS F., 2000. La contaminación por metales pesados en las Rías Baixas gallegas : nuevos valores de fondo para la Ría de Vigo (NO de España). *Journal of Iberian Geology*, **26**, pp. 121-149.
- RUIZ-FERNÁNDEZ A.C., HILLAIRE-MARCEL C., PÁEZ-OSUNA F., GHALED B., SOTO-JIMÉNEZ M., 2003. Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico. *Applied Geochemistry*. **18 (4)** April, pp. 577-588.
- SAUQUET E., LEBLOIS E., 2001. Discharge Analysis and Runoff Mapping Applied to the évaluation of Model Performance. *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*. **26 (5-6)**, pp. 473-478.
- SINGH M., MÜLLER G., SINGH I.B., 2002. Heavy Metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga Plain, India. *Water, Air, and Soil Pollution*. **141**, pp. 35-54.
- THÉVENOT D.R., MEYBECK M., CHESTERIKOV A., CHEVREUIL M., 1998. Les métaux : sources multiples et accumulation. In Meybeck M., Fustec E., De Marsily G. (eds). *La Seine en son bassin : Fonctionnement écologique d'un système anthropisé*. Elsevier, pp. 391-433
- THEVENOT D.R., MEYBECK M., LESTEL L., 2002. Métaux lourds : des bilans en mutation ; Rapport de synthèse PIREN-Seine 1998-2001. CNRS, 78 p.