

# **GUIDE TECHNIQUE DE SEQUAMET VERSION 2.0**

C. de Pontevès, M. Meybeck, Y. Guéguen, N. Bacq

(Sisyphe, UPMC)

JANVIER 2005

1	POURQUOI UN SYSTEME EXPERT SUR LA CONTAMINATION METALLIQUE DU BASSIN DE LA SEINE ? .....	3
2	CONCEPTION GENERALE DE SEQUAMET.....	4
2.1	<b>La base de données</b> .....	4
2.2	<b>Le Système d'Information Géographique</b> .....	5
3	LA BASE DE DONNEES DE SEQUAMET.....	6
3.1	<b>Le fond cartographique</b> .....	6
3.1.1	Réseau hydrographique .....	6
3.1.2	Bassins versants unitaires .....	6
3.1.3	Masses d'eau (V2).....	7
3.1.4	Lithologie de surface .....	7
3.1.5	Occupation du sol .....	8
3.1.6	Limites administratives (V2).....	10
3.2	<b>La surveillance du milieu</b> .....	11
3.2.1	Milieu aquatique.....	11
3.2.2	Milieu atmosphérique (V2) .....	16
3.2.3	Sites industriels.....	18
3.3	<b>Les données générées</b> .....	21
3.3.1	Fond cartographique (V2) .....	21
3.3.2	Flux d'eau et de MES .....	22
3.3.3	Bruit de fond géochimique .....	25
3.4	<b>Les indicateurs de contamination métallique</b> .....	29
3.4.1	Indicateurs mono-élémentaires.....	29
3.4.2	Indicateurs pluri-élémentaires .....	30
3.4.3	Valeur Guides.....	33
4	LES FONCTIONNALITES DE SEQUAMET .....	36
4.1	<b>La description du bassin</b> .....	36
4.1.1	Caractéristiques générales .....	37
4.1.2	Stations de mesures métaux.....	37
4.1.3	Répartition des activités industrielles (V2).....	38
4.2	<b>Le bruit de fond géochimique</b> .....	39
4.3	<b>La contamination métallique du réseau hydrographique</b> .....	40
4.3.1	Fonctionnalités graphiques .....	40
4.3.2	Fonctionnalités cartographiques (V2) .....	43
4.4	<b>La contamination métallique atmosphérique (V2)</b> .....	44
4.4.1	Variations temporelles du flux de retombées métalliques .....	44
4.4.2	Comparaison annuelle des flux de retombées totales métalliques.....	45
4.5	<b>Les sources de contamination métallique (V2)</b> .....	46
4.5.1	Fonctionnalités graphiques .....	46
4.5.2	Fonctionnalités cartographiques .....	46
4.6	<b>Les outils SIG</b> .....	47
4.6.1	les outils cartographiques .....	47
4.6.2	les outils d'export et d'impression.....	47
5	TRAVAUX EN COURS .....	48
5.1	<b>Distribution spatiale de la contamination dans les mousses terrestres</b> .....	48
5.2	<b>Distribution spatiale de la contamination dans les retombées atmosphériques</b> .....	49
6	PERSPECTIVES .....	51
6.1	<b>La base de données</b> .....	51
6.2	<b>Le logiciel</b> .....	51
7	INDEX DES FIGURES .....	52
8	INDEX DES TABLEAUX.....	53
9	BIBLIOGRAPHIE .....	54

V2 : fonctionnalités ou données rajoutées en 2004

# 1 Pourquoi un système expert sur la contamination métallique 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 coordonnée 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. 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 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.

## 2 CONCEPTION GENERALE DE SEQUAMET

Le logiciel SEQUAMET est développé en Microsoft Visual Basic 6.0®. L'extension ESRI MapObjects 2.1® est ajouté pour la partie cartographique. Le système de gestion de base de données utilisé est Microsoft Access®. L'aide en ligne est réalisé grâce au logiciel libre Inno Setup 4.1.

### 2.1 La base de données

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 1980-2003.

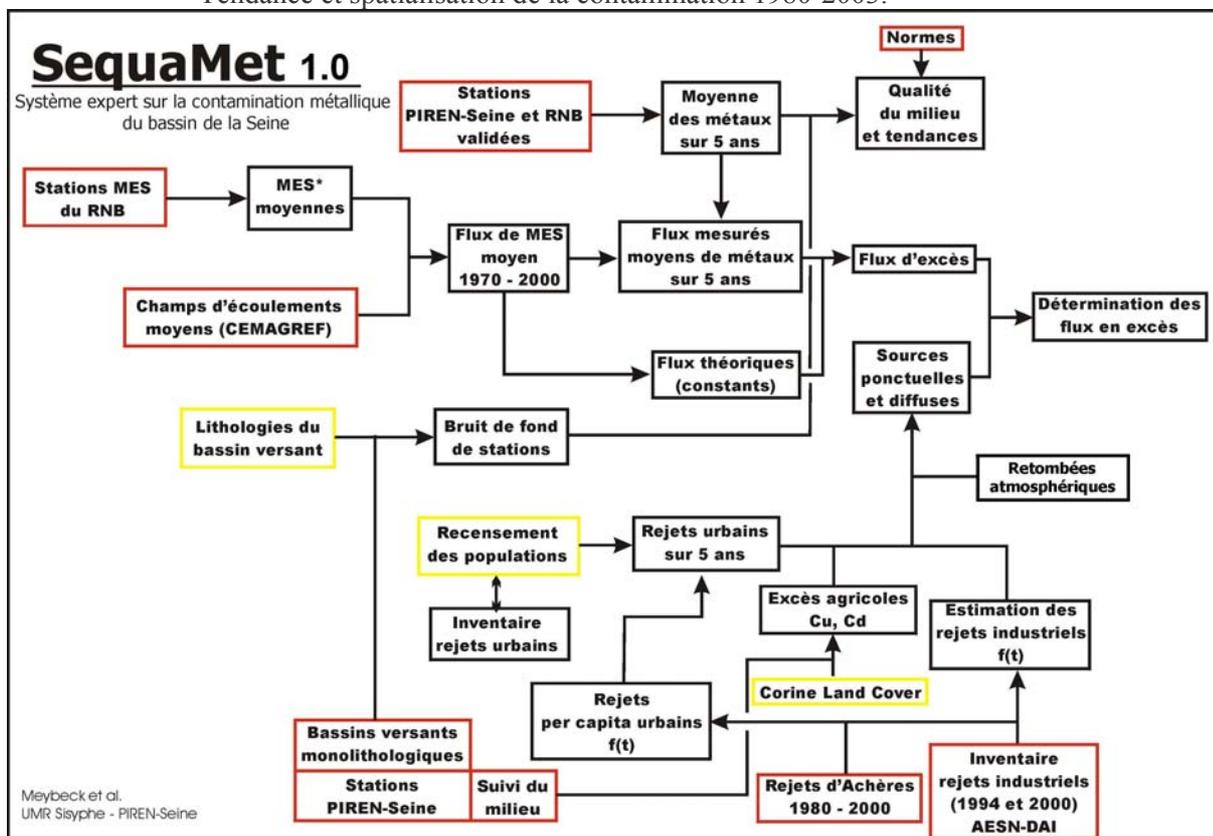


Figure 1 : Architecture de SequaMet

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 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 suivant.

Le Système de gestion de base de données permet 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. 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. Cette base de données possède un mot de passe pour éviter toute manipulation qui empêcherait l'utilisation du logiciel.

## 2.2 Le Système d'Information Géographique

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.

Nous avons tout d'abord l'**arc hydrologique**, qui correspond à une **information linéaire** définie par un tronçon de rivière entre deux confluences. L'ensemble des arcs forme le **chevelu hydrographique** qui peut être caractérisé par différentes classifications telles que les ordres de Strahler, ou le code VERDIN 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)** par rapport à une référence définie ou flottante) ou encore une pente...

D'autre part, un arc comprend également une **information surfacique** correspondant au bassin versant drainé par le cours d'eau. Deux types de bassins versants sont pris en compte dans SequaMet : les **Bassins Versants Unitaires (BVU)** et les **bassins versants amonts totaux**. 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** 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 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...

### 3 LA BASE DE DONNEES DE SEQUAMET

#### 3.1 Le fond cartographique

##### 3.1.1 Réseau hydrographique

Le réseau hydrographique utilisé à ce jour dans l'application est un réseau simplifié. Il a 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<sup>e</sup>. 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.

##### 3.1.2 Bassins versants unitaires

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.

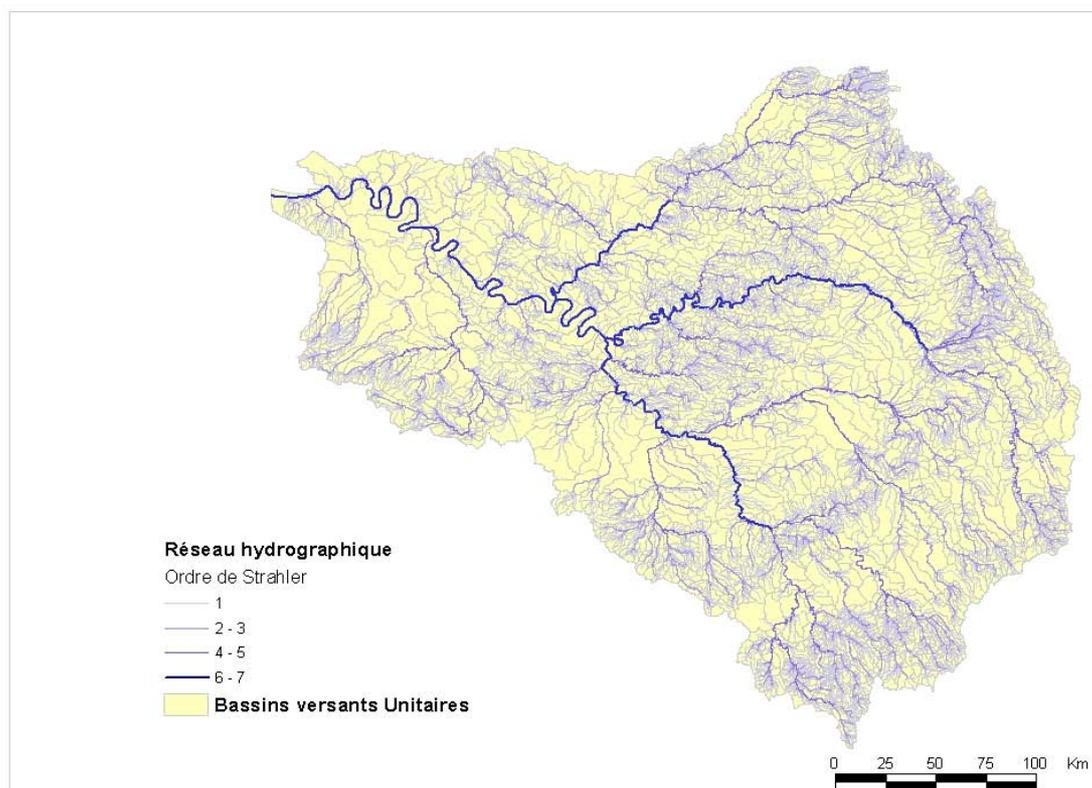


Figure 2 : les bassins versants unitaires et le réseau hydrographique générés par le PIREN-Seine

### 3.1.3 Masses d'eau (V2)

Au sens de la Directive Cadre sur l'Eau, une masse d'eau rivière se définit comme « une portion significative de cours d'eau, continue du point de vue hydrographique et homogène du point de vue de ses caractéristiques naturelles et des pressions anthropiques qu'elles subit ». La définition des types de masses d'eau repose sur un croisement entre la taille du cours d'eau (regroupement des rangs de Strahler) et l'appartenance à une hydroécocorégion. Sur cette base, 37 types de masses d'eau rivières ont été identifiés. Le bassin de la Seine a été découpé en 415 masses d'eau de surface.

Ces masses d'eau ont été intégrées dans le logiciel parallèlement aux Bassins Versants Unitaires (BVU) générés par SequaMet. Il existe donc deux couches : les bassins versants correspondant aux masses d'eau et le réseau hydrologique issu de ce découpage. En revanche, ces deux couches n'ont pas d'interactivité avec les outils de SequaMet : les calculs par bassin amont, par exemple, se font seulement sur les BVU. Elles n'ont, pour l'instant qu'une fonction de visualisation.

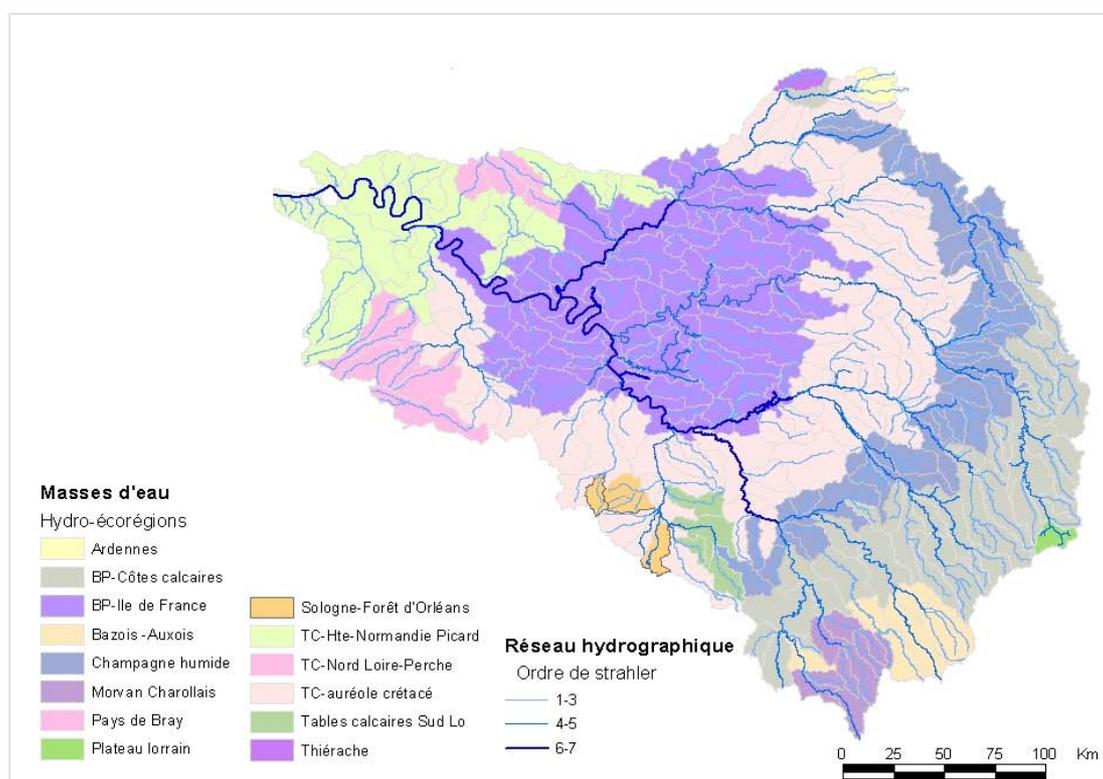


Figure 3 : Les masses d'eau et leur répartition en hydro-écocorégions

### 3.1.4 Lithologie de surface

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) telles que présentées ci-après.

Les couleurs correspondent à celles affichées à l'écran dans SequaMet et sur la figure 9.

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)                          |     |  |

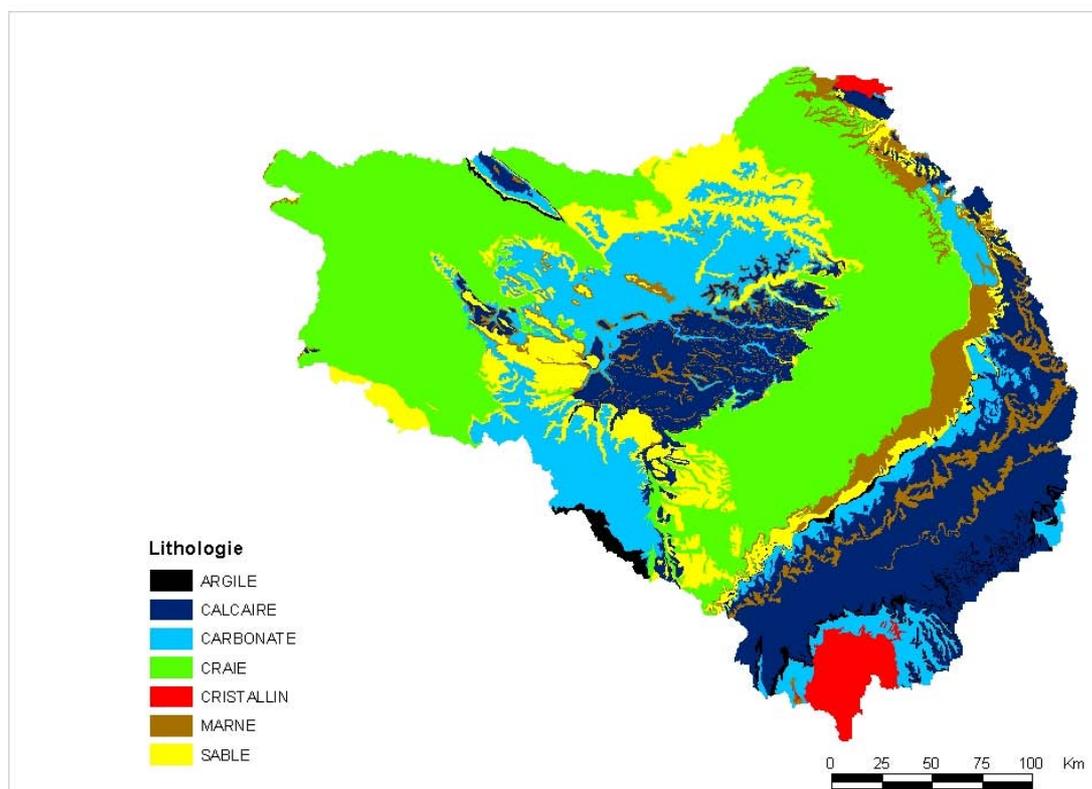


Figure 4 : Carte des lithologies de surface par agrégations des classes d'Albinet (1967).

### **3.1.5 Occupation du sol**

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](http://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 5.

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	3. Forêts et milieux semi-naturels
<u>1.1. Zones urbanisées</u>	<u>3.1. Forêts</u>
1.1.1. Tissu urbain continu	3.1.1. Forêts de feuillus
1.1.2. Tissu urbain discontinu	3.1.2. Forêts de conifères
<u>1.2. Zones industrielles ou commerciales et réseaux de communication</u>	3.1.3. Forêts mélangées
1.2.1. Zones industrielles et commerciales	<u>3.2. Milieux à végétation arbustive et/ou herbacée</u>
1.2.2. Réseaux routier et ferroviaire et espaces associés	3.2.1. Pelouses et pâturages naturels
1.2.3. Zones portuaires	3.2.2. Landes et broussailles
1.2.4. Aéroports	3.2.3. Végétation sclérophylle
<u>1.3. Mines décharges et chantiers</u>	3.2.4. Forêt et végétation arbustive en mutation
1.3.1. Extraction de matériaux	<u>3.3. Espaces ouverts sans ou avec peu de végétation</u>
1.3.2. Décharges	3.3.1. Plages dunes et sable
1.3.3. Chantiers	3.3.2. Roches nues
<u>1.4. Espaces verts artificialisés non agricoles</u>	3.3.3. Végétation clairsemée
1.4.1. Espaces verts urbains	3.3.4. Zones incendiées
1.4.2. Équipements sportifs et de loisirs	3.3.5. Glaciers et neiges éternelles
2. Territoires agricoles	4. Zones humides
<u>2.1. Terres arables</u>	<u>4.1. Zones humides intérieures</u>
2.1.1. Terres arables hors périmètres d'irrigation	4.1.1. Marais intérieurs
2.1.2. Périmètres irrigués en permanence	4.1.2. Tourbières
2.1.3. Rizières	<u>4.2. Zones humides maritimes</u>
<u>2.2. Cultures permanentes</u>	4.2.1. Marais maritimes
2.2.1. Vignobles	4.2.2. Marais salants
2.2.2. Vergers et petits fruits	4.2.3. Zones intertidales
2.2.3. Oliveraies	5. Surfaces en eau
<u>2.3. Prairies</u>	<u>5.1. Eaux continentales</u>
2.3.1. Prairies	5.1.1. Cours et voies d'eau
<u>2.4. Zones agricoles hétérogènes</u>	5.1.2. Plans d'eau
2.4.1. Cultures annuelles associées aux cultures permanentes	<u>5.2. Eaux maritimes</u>
2.4.2. Systèmes culturaux et parcellaires complexes	5.2.1. Lagunes littorales
2.4.3. Territoires principalement occupés par l'agriculture avec présence de végétation naturelle importante	5.2.2. Estuaires
2.4.4. Territoires agro-forestiers	5.2.3. Mers et océans

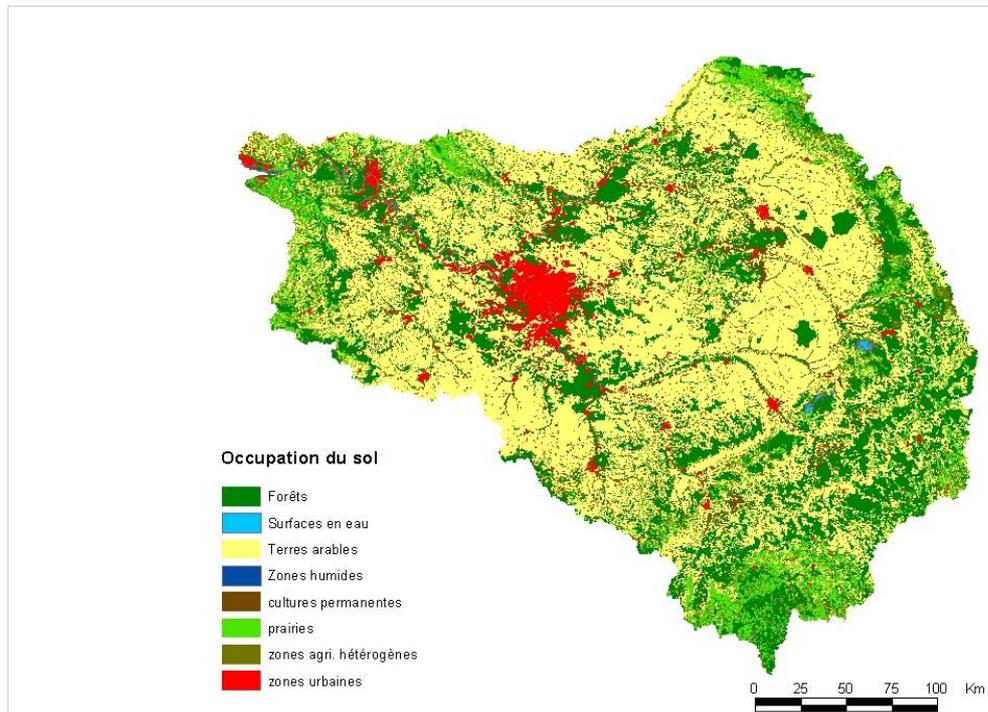


Figure 5 : Carte de l'occupation des sols par agrégation des classes CORINE Land Cover.

### 3.1.6 Limites administratives (V2)

Ce sont :

- les communes issus du laboratoire de Démographie humaine de l'EHESS (Claude Motte, 1997),
- Les cantons générées à partir des communes par le PIREN-Seine,
- les départements issus de la base de données GEOFLA de l'IGN.

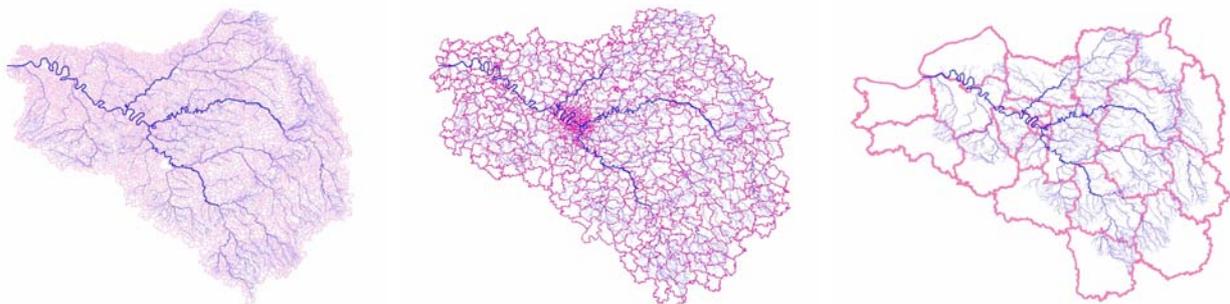


Figure 6 : Communes, cantons et départements du bassin de la Seine

## 3.2 La surveillance du milieu

De nombreuses stations de mesures de la surveillance du milieu sont intégrées dans SequaMet, que l'on peut classer en fonction du milieu dans lequel a eu lieu le prélèvement.

### 3.2.1 Milieu aquatique

#### 3.2.1.1 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. Le tableau suivant synthétise l'ensemble des campagnes de mesures du PIREN-Seine et d'autres laboratoires précédant le PIREN-Seine :

Tableau 1 : Campagnes de mesures du PIREN-Seine et autres laboratoires depuis 1972 à 2003

Date	Laboratoire	Média	Auteur	Emprise
1972	EPHE	MES et sédiments	A. Chesterikoff	Seine aval
1981	ENS-ULM	Trappes à sédiments	S. Dessery	Bassin de Méry
1991-1992	EPHE	Sédiments	B. Garban	Seine aval
1991-1994	Paris XII	Carottes et MES	A. Estèbe	Agglomération parisienne
1994-2001	Sisyphé	Laiesses de crues	M. Meybeck	Ensemble du bassin
1994-1995	Sisyphé	Trappes à sédiments	Z. Idlafkih	5 points du bassin
1996	Sisyphé	Trappes à sédiments	E. Biger	50 Bassins versants forestiers
2000-2001	ENPC	Trappes à sédiments	L. Tessier	Ensemble du bassin
2003	CEA	carottes	P. Bonté	

Ces sites de mesures sont localisés sur la figure suivante, suivant leur média.

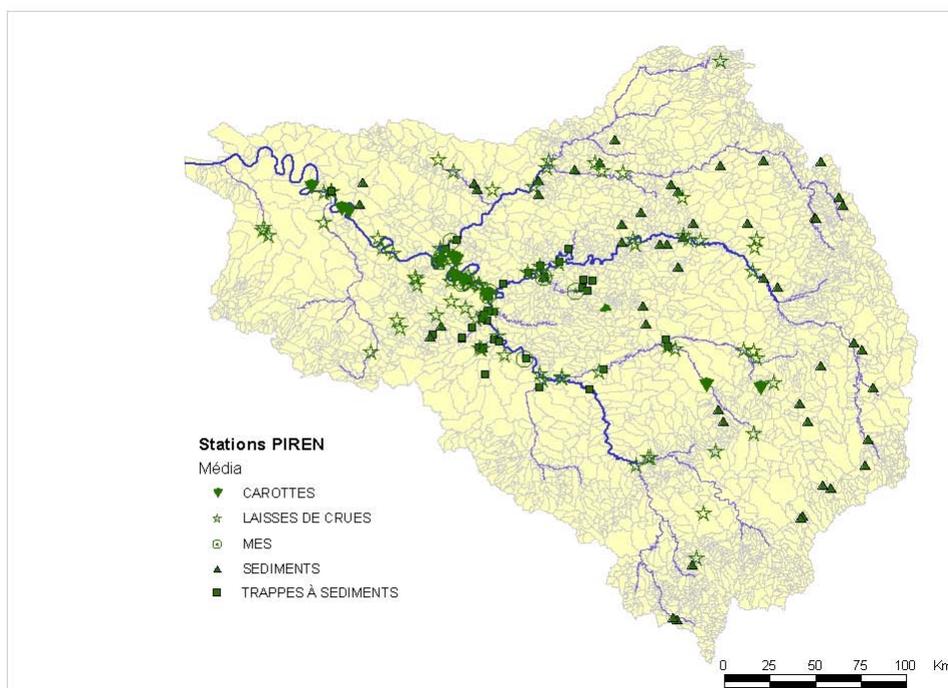


Figure 7 : Carte des stations de mesures du PIREN-Seine selon les différents médias.

✓ 1972 – MES et sédiments dans la Basse-Seine

Il s'agit d'une étude consacrée à la pollution des eaux par le Mercure. Une campagne de 30 prélèvements a été réalisée dans lesquels ont été dosés le Mercure, sur MES et sédiments, du Pecq à Tancarville.

- Technique de prélèvements :

Concernant les sédiments, il s'agit de prélèvements ponctuels d'environ 15g de boue sèche. Pour l'eau brute, 5 prises de 1 litre suivant un profil transversal du fleuve, afin d'obtenir un échantillon représentatif de la Seine à l'endroit considéré. Chaque prélèvement est ensuite mélangé dans une tourie en polyéthylène de 10 litres.

- Protocole analytique :

Le mercure a été dosé par la technique de l'absorption atomique sans flamme, après réduction du mercure sous forme de vapeurs métalliques.

Dans les MES, les déterminations ont porté sur un total de 8 litres (2L d'eau brute), minéralisés ensemble (méthode de F.A.J Armstrong). De la quantité de mercure trouvée dans la prise, on en déduit la teneur en mercure des MES dans 1L d'eau brute. On peut alors exprimer les résultats en ppm, puisqu'on connaît la quantité de MES au litre.

Dans les sédiments, les déterminations ont porté sur des quantités allant de 1 à 5 g de boues sèches. La technique de dosage est la même que pour les MES.

✓ 1981- trappes à sédiments dans le bassin de Méry (Dessery, 1982)

Dans le cadre de sa thèse, S. Dessery a effectué des analyses chimiques de MES récoltées dans des trappes à sédiments sur une période allant de février à fin août 1981, dans le bassin de Méry.

- Protocole analytique :

Les dosages ont été réalisés selon les normes AFNOR.

✓ 1991-1992 – sédiments en Seine aval (Garban, 1995)

Il s'agit d'une campagne de mesures sur sédiments réalisée sur une quinzaine de points entre le pont d'Ivry et Porcheville en septembre 1991 et septembre 1992.

✓ 1991-1994 – MES et carottes en agglomération parisienne (Estèbe, 1996)

Ces prélèvements ont été réalisés dans le cadre d'une thèse sur l'impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux en Seine. Ils s'étendent du barrage de la cave à celui de Chatou et sont réalisés sur MES et carottage de sédiments.

✓ 1993-2002 - Laissez de crues sur tout le bassin de la Seine

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 = 0,04/20 ; temps de comptage = 28 s/pas pour un domaine angulaire de  $2\theta = 2,5^\circ$  à  $70^\circ$ ).

La granulométrie est déterminée par diffraction laser avec un équipement Mastersizer 2000 Malvern entre 1  $\mu\text{m}$  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 ( $\text{HClO}_4\text{-HNO}_3\text{-HF-HCl}$ ) à  $240^\circ\text{C}$  dans des béciers Téflon<sup>®</sup>. Le mercure a été mesuré sur 0,5 g supplémentaire puis mis en solution avec l'eau régale (3/4  $\text{HNO}_3$ , 1/4  $\text{HCl}$ ) à  $140^\circ\text{C}$ . 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  $1350^\circ\text{C}$  en mesurant la quantité de  $\text{CO}_2$  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  $\text{HCl}$  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.

✓ 1994-1995 – Trappes à sédiments en 5 points du bassin (Idlafkih, 1998)

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.

- Protocole analytique :

Les dosages ont été réalisés selon les normes AFNOR.

✓ 1996 – Sédiments fins dans des bassins versants forestiers monolithologiques (E. Biger, 1996)

Une cinquantaine de bassins versants forestiers drainant un seul type de roche (monolithologiques) ont été échantillonné et analysé avec la même méthodologie que les trappes à sédiments pour Cd, Cu, Hg, Pb et Zn. Après analyse des données, 6 échantillons sélectionnées ont été « poolés » pour 6 types lithologiques : Morvan cristallin, craie, marnes, calcaires massifs 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.

✓ 2000-2001 – Trappes à sédiments (L. Tessier, 2003)

Le bassin de la Seine a été exploré dans son ensemble en remontant l'ordre des cours d'eau, sur 33 sites d'échantillonnage. L'objectif est de déterminer à quelle échelle spatiale les MES se différencient les uns des autres et à quelle logique obéissent les différences observées.

### 3.2.1.2 RNB

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 suivante.

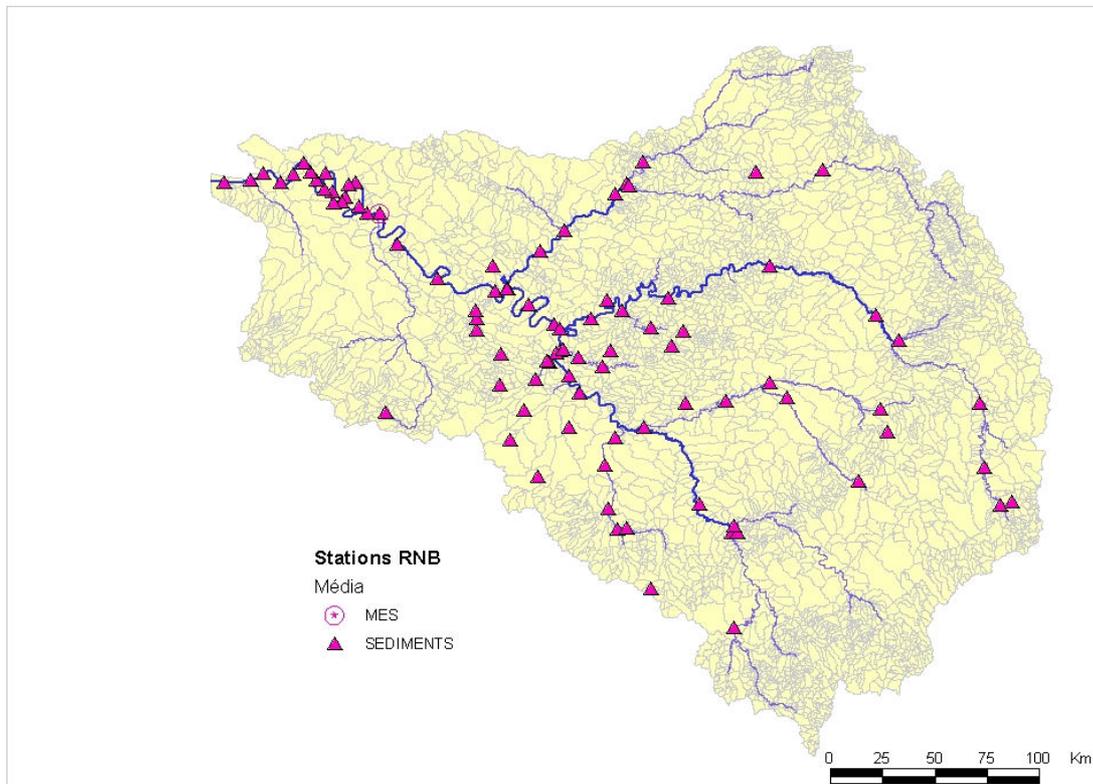


Figure 8 : Carte des stations qualités du Réseau National de Bassin.

#### ✓ Données métaux

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](http://www.rnde.tm.fr).

Le jeu de données traité actuellement dans SequaMet 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 clefs 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).

Les analyses des matières en suspension (MES) prélevées à Poses par le SNS et fournies par M. Ficht constituent un deuxième jeu de données fourni par le RNB très différent du précédent. Les MES sont

fines (de l'ordre de 40 $\mu$ m, 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.

- Protocole analytique :

Les dosages ont été réalisées selon les normes AFNOR.

- 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.

#### ✓ Données MES

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).

Ce travail a eu pour but d'examiner les distributions géographiques et statistiques 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. 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, nous nous sommes servis des quantiles de MES disponibles sur tout le bassin pour estimé 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 km<sup>2</sup>) 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<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>). Dans SequaMet, 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.

### 3.2.1.3 DRASS (V2)

Il s'agit des prélèvements les plus importants (fréquence mensuelle) réalisés par la DRASS sur le bassin de la Seine.

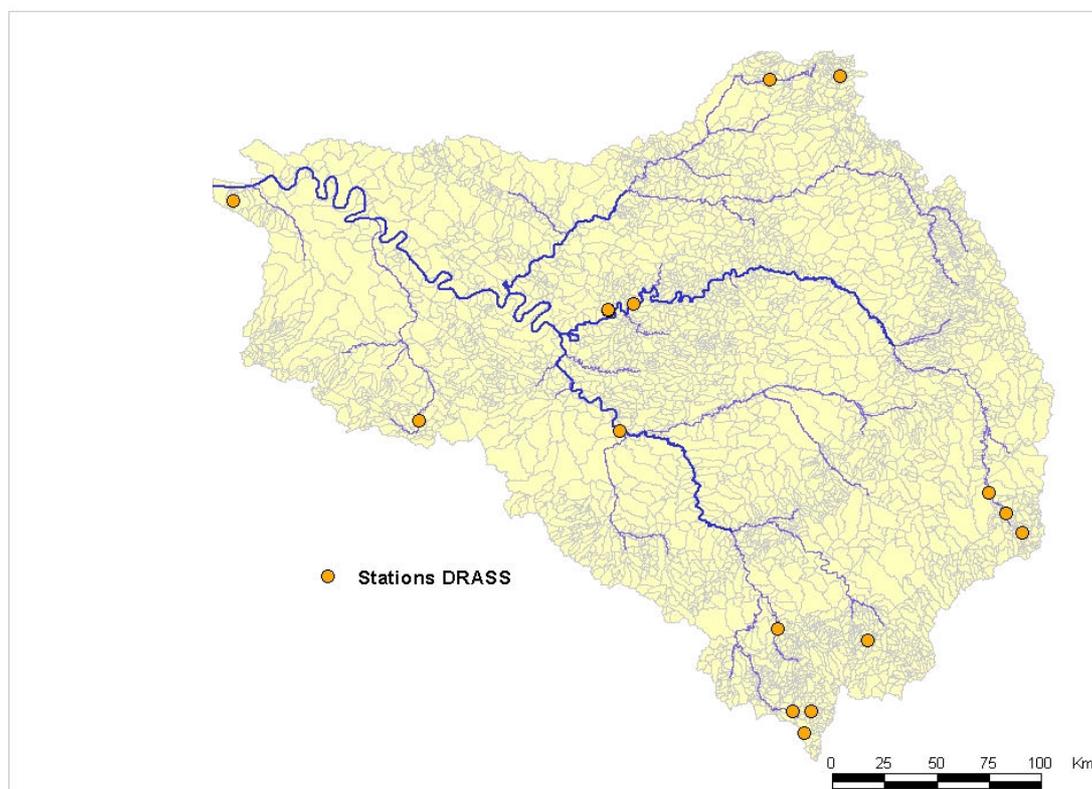


Figure 9 : Localisation des stations DRASS

## 3.2.2 Milieu atmosphérique (V2)

### 3.2.2.1 Les mousses terrestres

Ce travail, dirigé par J.L. Colin s'insère dans le programme français de mesure des retombées métalliques d'origine atmosphérique utilisant les mousses comme bioaccumulateurs de métaux. Celles-ci ont un contact quasi exclusif avec le milieu aérien et les métaux s'y trouvant fixés peuvent de ce fait être directement reliés à la contamination atmosphérique. La campagne de mesure a eu lieu en 2000 dans toute la France, et sur 120 sites répartis sur tout le bassin de la Seine, en particulier.

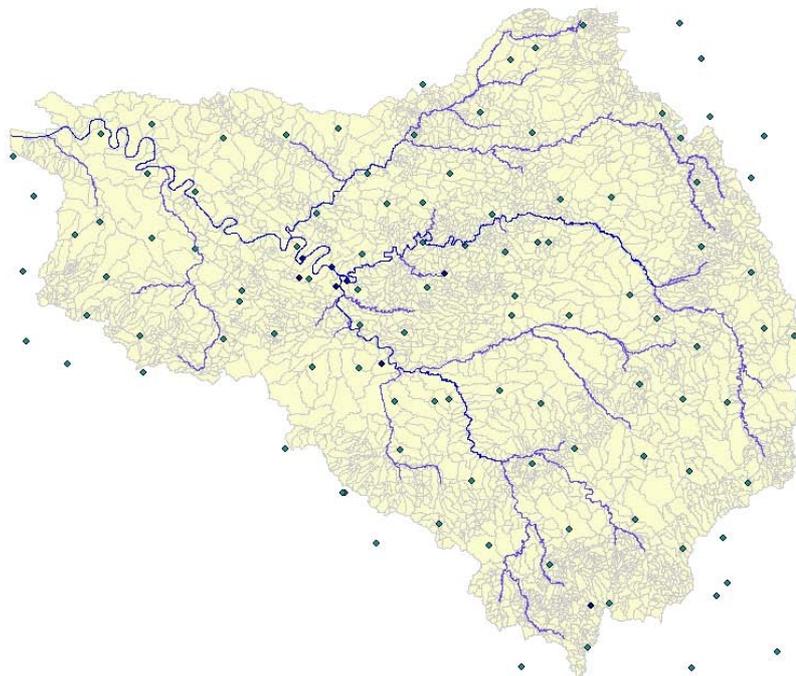


Figure 10: Localisation des sites de prélèvements des mousses

### 3.2.2.2 Les retombées atmosphériques

2 séries de campagnes ont été réalisées dans le cadre de thèses ( SG en 1994-1996 et S. Azimi en 1999-2002), au sein du CEREVE. La teneur en métaux contenue dans les retombées atmosphériques totales a été mesurée sur 6 sites de la région parisienne représentatifs des milieux résidentiels, industrialisés et semi-urbains, 1 site urbain, et 1 site rural. Ces sites ont été choisis sur un axe est-ouest.

- Technique de prélèvements :

Les retombées atmosphériques ont été collectées à l'aide d'un entonnoir en Téflon placé sur un flacon en polyéthylène, l'ensemble placé dans un tube PVC à 2m au-dessus du sol durant des périodes de 28j.

- Protocole analytique :

Seule la fraction acido-soluble a été prise en compte sauf pour l'aluminium et le Fer qui ont fait l'objet d'une analyse après digestion totale des poussières. Les échantillons ont été acidifiés à pH 1, puis filtrés à 0,45µm avant d'être stockés à l'obscurité à 4°C. Ils sont ensuite analysés avec une torche à plasma à détection optique.

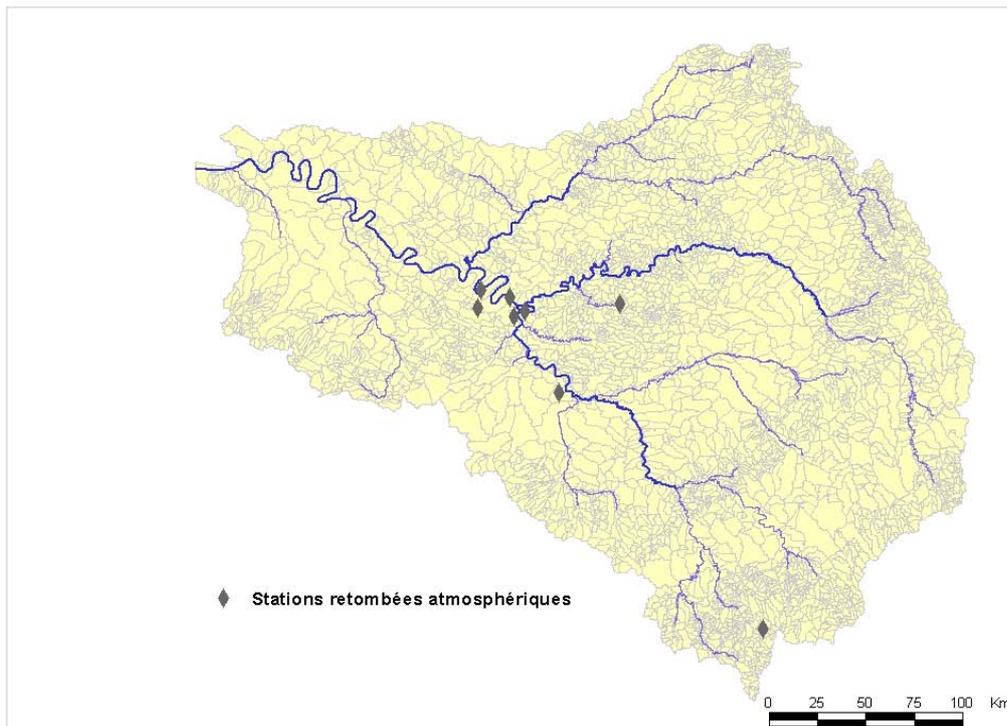


Figure 11 : Localisation des sites de prélèvements de retombées atmosphériques

### 3.2.3 Sites industriels

#### 3.2.3.1 Les sites actuels

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) (Rapport PIREN 2004), ayant localisé les industries grâce à leurs adresses postales.

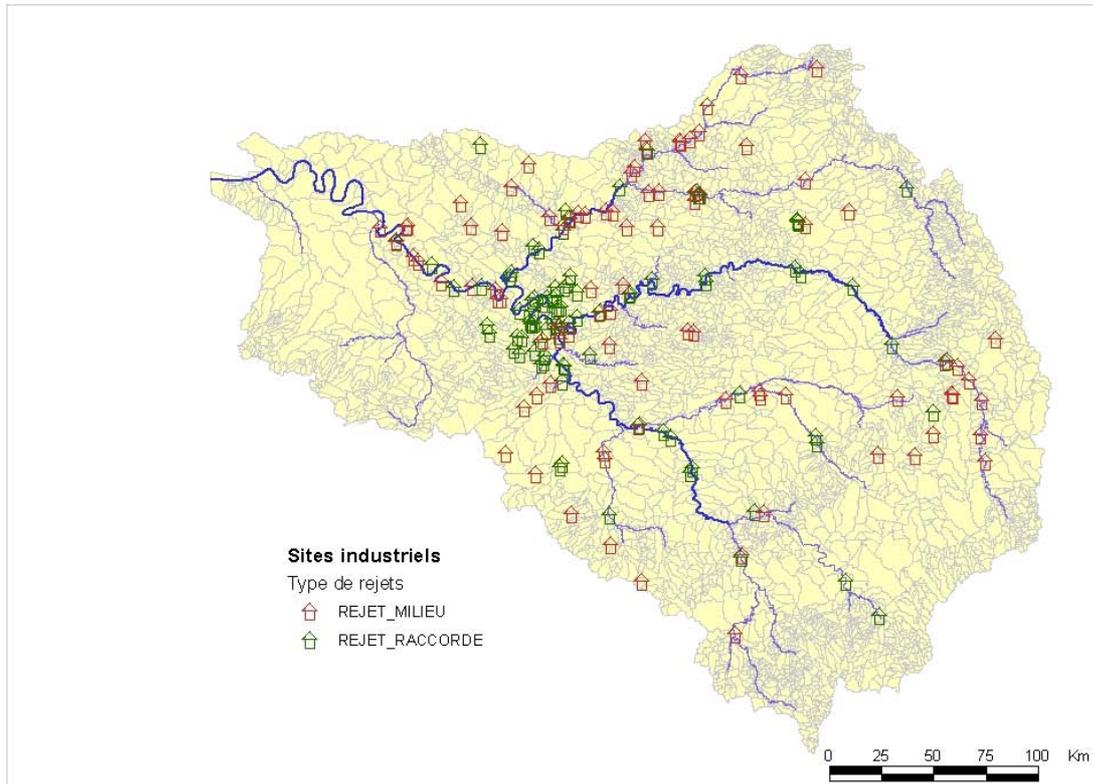


Figure 12 : Carte des rejets industriels selon le type de rejet en 2000.

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  $\text{mg.L}^{-1}$ ) 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  $\text{kg.j}^{-1}$  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 232 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 quelques soit le type de rejet (milieu naturel ou raccordé) (Guéguen, 2003). Seuls ces 232 points sont présentés dans SequaMet (figure 12) en identifiant le type de rejet. 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.

Nous avons ensuite recherché pour les plus gros rejeteurs de METOX ( $n=75$ ) du bassin. 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 la figure suivante:

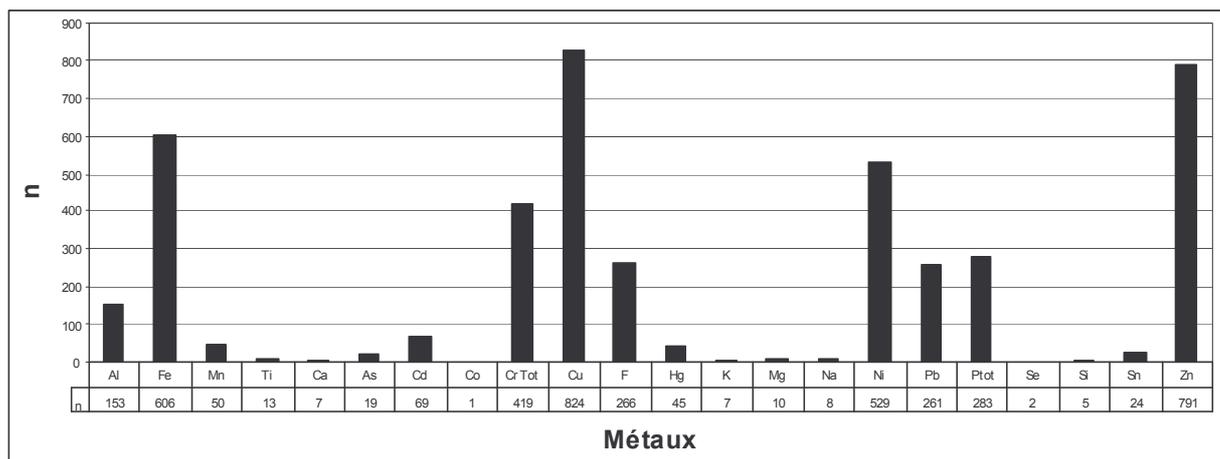


Figure 13 : Répartition du nombre de mesures par métal sur les 1352 analyses d'eaux usées valides ( $n = 4392$  analyses élémentaires) au cours de la période 1973-2003 portant sur les 75 plus importantes industries rejetant des métaux dans le milieu naturel du bassin de la Seine, sélectionnées sur la base de leurs rejets théoriques (METOX).

### 3.2.3.2 L'historique des sites (V2)

L. Lestel a inventorié et localisé les sociétés du bassin de la Seine manipulant de près ou de loin du Plomb depuis 1850, Cet inventaire permet de réaliser des cartes historiques d'émissions de Plomb par décennie de 1850 à aujourd'hui.

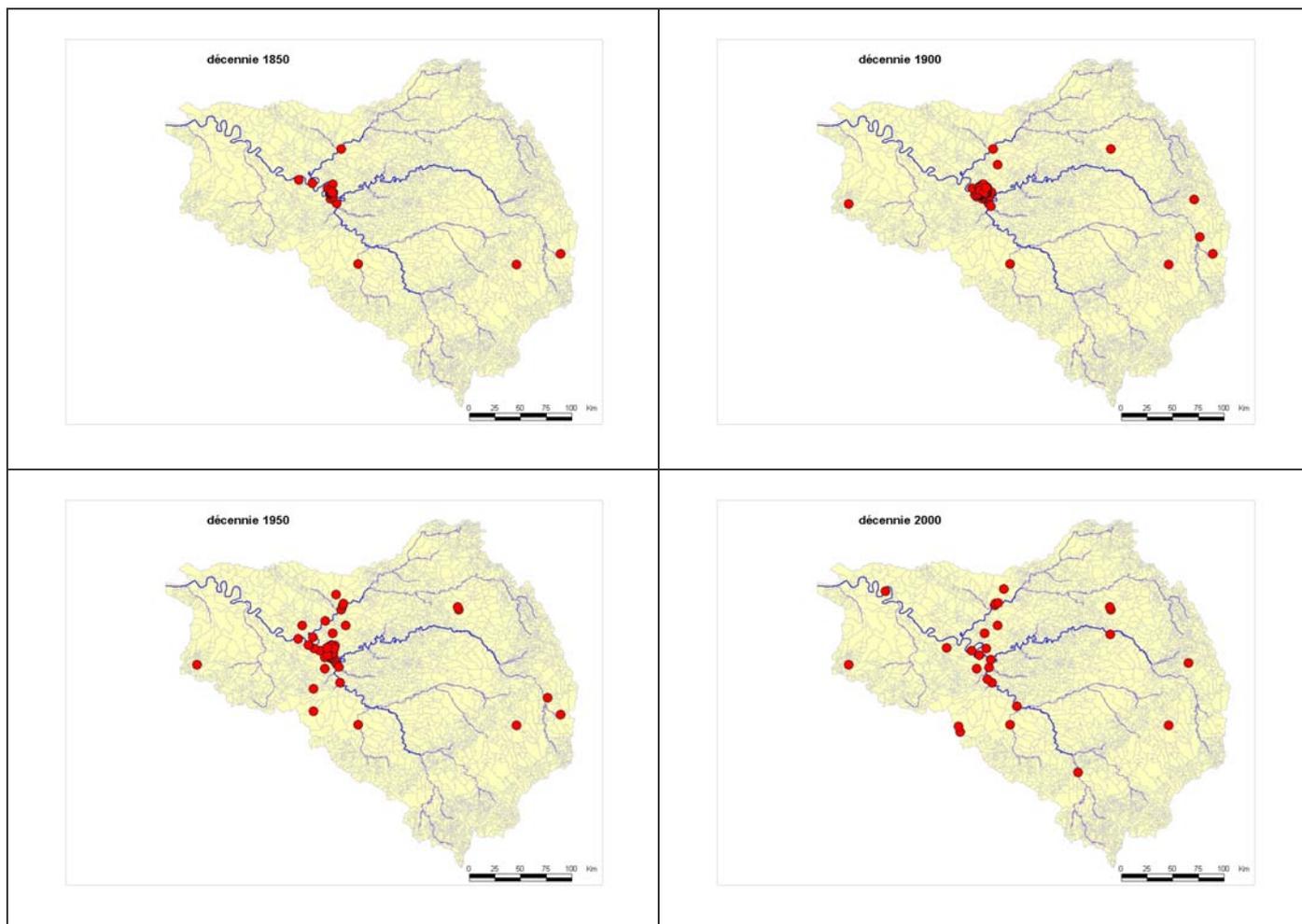


Figure 14 : Evolution des sites émetteurs de Plomb de 1850 à 2000

### 3.3 Les données générées

#### 3.3.1 Fond cartographique (V2)

##### 3.3.1.1 Les plaines alluviales

Elles ont été réalisées à partir du MNT. Une carte des pentes a d'abord été générée.

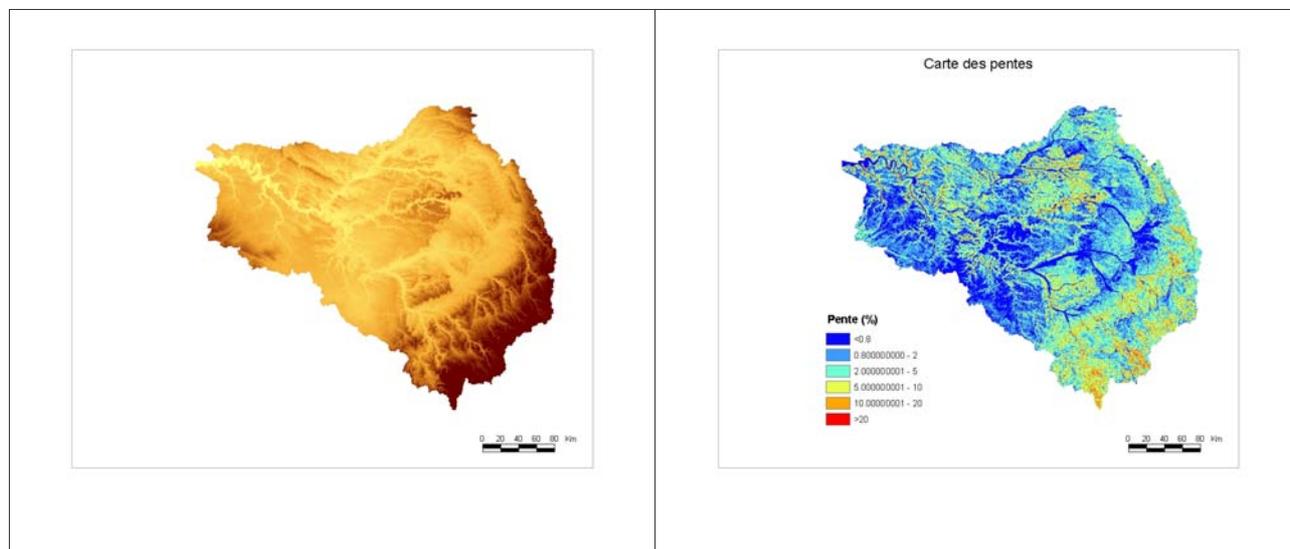


Figure 15 : Etapes de création des plaines alluviales :

A gauche : MNT du bassin de la Seine ; à droite : carte des pentes

A partir de la carte des pentes, les zones dont la pente est inférieure à 0.8 ont été retenues (hors plateaux), pour digitaliser les plaines alluviales. Les plaines alluviales de rivières dont l'ordre de Strahler est  $> 4$  ont été digitalisées, les autres l'ont été selon leur importance. Ces plaines sont découpées en fonction des BVU, elles ont un identifiant correspondant aux BVU.

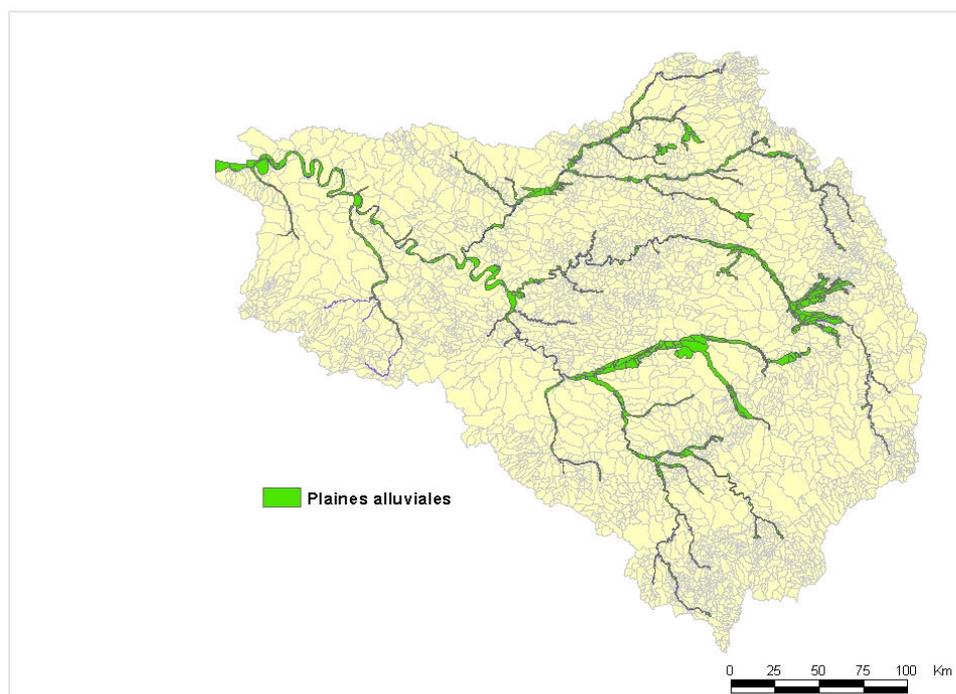


Figure 16 : Les plaines alluviales

### 3.3.1.2 Les sites de dragage

Les données de dragage proviennent de VNF. Elles sont constituées d'un identifiant, du PK et de la commune où s'effectue le dragage, des volumes dragués par an de 1997 à 2003 et de la commune de dépôts.

Une couche dragage a été créée en ne considérant pas l'épaisseur du dragage, ce sont donc des linéaires d'1 km maximum superposé au tronçon de rivière correspondant.

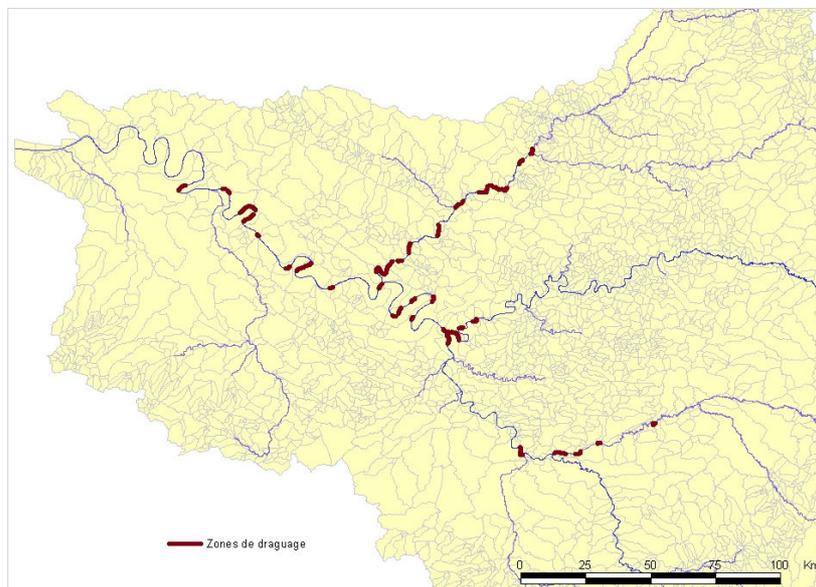


Figure 17 : Localisation des tronçons de rivière dragués

### 3.3.2 Flux d'eau et de MES

#### 3.3.2.1 Flux d'écoulement et débits à long terme

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 moyens interannuels 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 aux bassins versants 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 18).

Seule une image de la carte des écoulements est affichable dans l'application. La figure suivante présente cette même carte des écoulements en 5 classes, à la résolution spatiale de 256 km<sup>2</sup>.

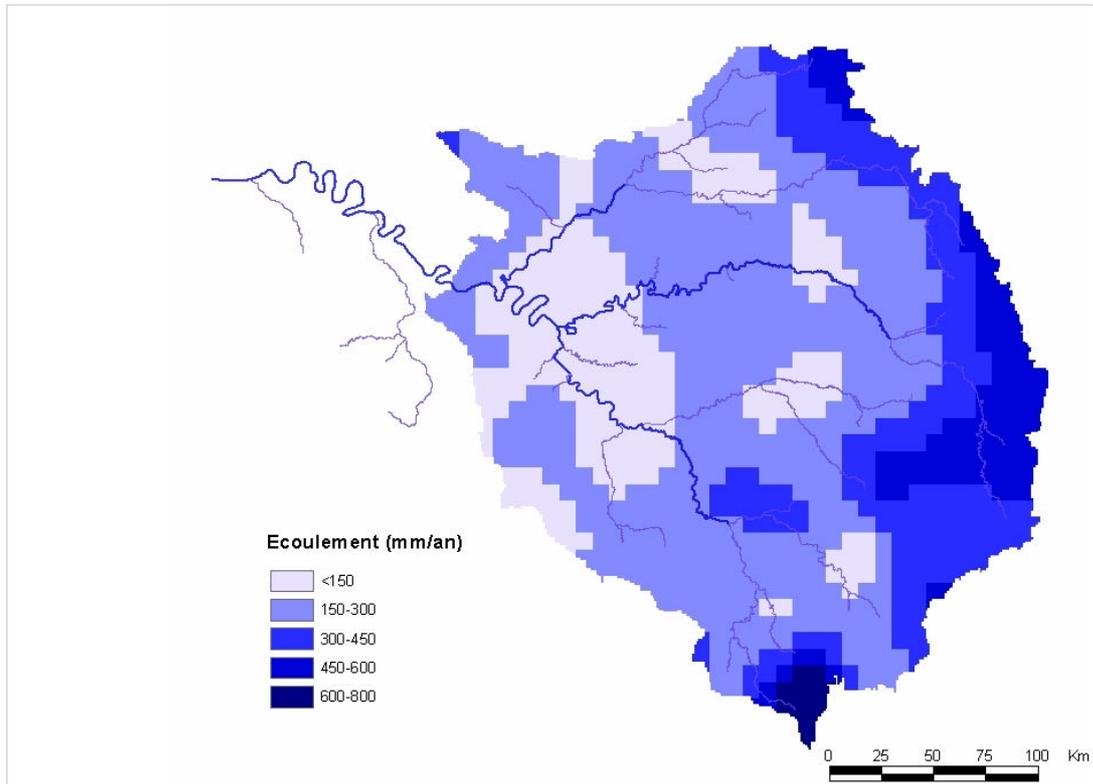


Figure 18 : Carte des écoulements calculés à long terme  
valeurs moyennes sur 20 ans (Base de E. Sauquet, CEMAGREF Lyon).

### 3.3.2.2 Flux de MES aux stations à long terme

A partir des valeurs des MES\* (cf. section 3.2.1.2), des écoulements moyens (cf. section 3.3.1.1) et des superficies des bassins versants, 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 :

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

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

Les flux spécifique à long terme calculés ainsi sont présentés sur la figure suivante :

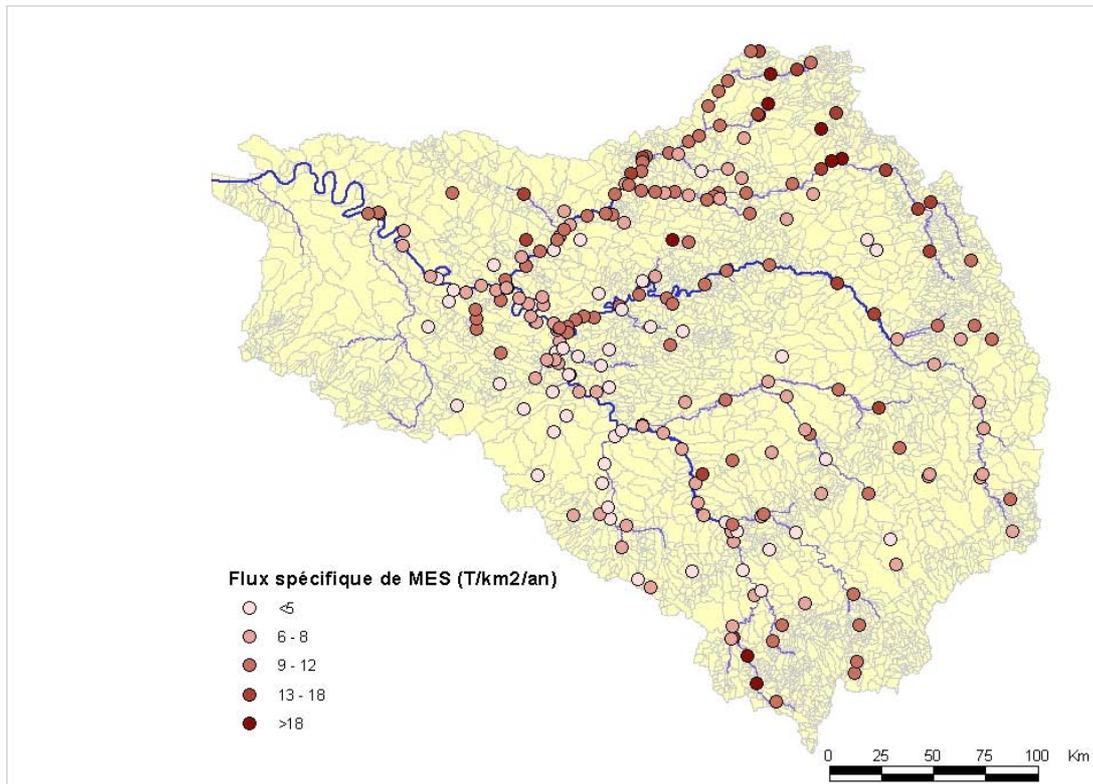


Figure 19 : Carte des flux spécifiques à long terme des matières en suspension  
Aux stations de mesure de la qualité des eaux du RNB (valeurs moyennes sur 20 ans).

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.

### 3.3.2.3 Flux de métaux particuliers

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 un certain nombre de stations, en postulant que les flux de MES ne varient pas sur ces périodes et que la variabilité des flux de métaux est uniquement due à la variabilité des teneurs dans les MES,
- 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 considérera 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 de teneur en métaux particuliers 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 hydrologique 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).

### 3.3.3 *Bruit de fond géochimique*

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.

#### 3.3.3.1 *Bruit de fond général 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) (Avoine et al., 1986) et sur des sédiments anciens dans **l'estuaire amont** (plusieurs milliers d'années également) (Thévenot et al., 2002 ; Meybeck et al., 2003). Ces valeurs sont identifiées dans la banque de métaux par le code « **BGD** » et sont présentées dans le tableau 2.

Tableau 2 : 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 ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) 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 ; ( $\alpha$ ) : échantillons sur le haut bassin de l'Yonne non considérés ; ( $\beta$ ) : 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	C	Gamme naturelle ( $\alpha$ )	Niveau de fond à Poses ( $\beta$ )
Al	45 500				33 000
Fe	18 200	4 000			15 000
Mn	400	88			
Ti	2 275	500			
P					$650 \pm 100$
Ag					$2,7 \pm 0,5$
As	5,0	1,1		3,3 – 6	$6 \pm 1$
Ba					$210 \pm 50$
Be					$1,2 \pm 0,3$
Cd	0,35	0,08	0,34	0,10 – 0,25	$0,22 \pm 0,05$
Co	4,5	1,2		4,2 – 7	$7 \pm 1$
Cr	50	10,9		28,8 – 46,6	$40 \pm 5$
Cu	12	2,6	5	7 – 17	$15 \pm 5$
Hg	0,02	0,0065	0,034	0,013 – 0,059	$0,03 \pm 0,015$
La					$20 \pm 2$
Li					$38 \pm 4$
Na					$17\ 000 \pm 300$
Ni	20	4,5		8,6 – 26,4	$16 \pm 2$
Pb	24	5,3	27	10,8 – 22	$20 \pm 3$
Sb				0,32 – 0,53	$0,5 \pm 0,1$
Se				0,10 – 0,64	$0,7 \pm 0,05$
Sr					$220 \pm 30$
V					$50 \pm 5$
Zn	100	22,0	34	25,5 – 69,2	$60 \pm 10$

### 3.3.3.2 Bruit de fond par bassin versant unitaire

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 3 présente les valeurs moyennes de référence par combinaison de tous les bassins monolithologiques.

Tableau 3 : 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 3.1.4.). 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 ( $\beta$ ). 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 4 renseigne sur les concentrations moyennes de référence en métaux particuliers utilisé pour le calcul du bruit de fond.

Tableau 4 : Concentrations moyennes de référence en métaux particuliers (ppm) des sept classes lithologiques

(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.  
 □ : 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)
$\beta$	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

### 3.3.3.3 Bruit de fond d'échantillons

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).

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:

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

SiO<sub>2</sub>\*; 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 SiO<sub>2</sub>)

- 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 5.

Tableau 5 : 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

### 3.4 Les indicateurs de contamination métallique

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.

#### 3.4.1 Indicateurs mono-élémentaires

##### 3.4.1.1 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 6.

Tableau 6 : 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

##### 3.4.1.2 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'autres 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...).

### 3.4.1.3 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 :

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

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 7 :

Tableau 7 : 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

### 3.4.2 Indicateurs pluri-élémentaires

#### 3.4.2.1 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 ( $I_k$ ) 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 ( $I_{pAESN}$ ) est défini sur six métaux Zn, Pb, Cu, Cr, Cd et Hg de la façon suivante :

$$I_{pAESN} = \left( \frac{[Cd]_{mes}}{[Cd]_{Th}} + \frac{[Cr]_{mes}}{[Cr]_{Th}} + \frac{[Cu]_{mes}}{[Cu]_{Th}} + \frac{[Hg]_{mes}}{[Hg]_{Th}} + \frac{[Pb]_{mes}}{[Pb]_{Th}} + \frac{[Zn]_{mes}}{[Zn]_{Th}} \right) \times \frac{1}{6}$$

Dans SequaMet, 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 Pêreira-Ramos sont très différentes de celles calculées par SequaMet à l'aide de la lithologie et de l'assemblage minéralogique. Les valeurs initiales de Pêreira-Ramos sont rappelées dans le tableau 8 et sont à comparées à celle du PIREN-Seine du tableau 2.

Tableau 8 : Valeurs de référence utilisée pour le calcul de l'IPP de l'AESN  
(Pêreira-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 9 en fonction de la valeur de l'indice :

Tableau 9 : Classes de contamination des sédiments utilisés par l'AESN  
(Pêreira-Ramos, 1988 et 1989).

Classes				
1		$I_p\text{AESN} < 2$		fois la teneur naturelle
2	2	$I_p\text{AESN} \leq 4$		fois la teneur naturelle
3	4	$I_p\text{AESN} \leq 8$		fois la teneur naturelle
4	8	$I_p\text{AESN} \leq 16$		fois la teneur naturelle
5	16	$I_p\text{AESN} \leq$		fois la teneur naturelle

### 3.4.2.2 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.

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

Le SPI s'accompagne de cinq classes renseignant sur la qualité des sédiments étudiés telle que présentée dans le tableau 10.

Tableau 10 : Classes de contamination de l'indice SPI  
(Singh et al. 2002).

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

### 3.4.2.3 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 ,
- 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 11 ci-dessous.

Tableau 11 : 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 :

$$MPI = IPCd + IPCu + IPPb + IPZn + 1/8 IPHg$$

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 suivant :

Tableau 12 : 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)

#### 3.4.2.4 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<sup>-1</sup>) affectés des coefficients de pondération ( $\alpha_{Me}$ ) 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.

#### 3.4.2.5 L'Indicateur de Toxicité Métallique (ITM)

Il s'appuie sur les métaux et leurs poids relatifs ( $\alpha_{Me}$ ) 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  $\frac{[Me]_{mes} - [Me]_{Th}}{[Me]_{Th}}$  sont calculés puis
- pondérés par les coefficients  $\alpha_{Me}$  et divisés par 100.

$$\text{ITM} = \left[ \left( \frac{[Me]_{mes} - [Me]_{Th}}{[Me]_{Th}} \right) \times \frac{\alpha_{Me}}{100} \right]$$

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).

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 3.3.2.).

#### 3.4.3 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).

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 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.

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). Un récapitulatif de ces valeurs guides est présenté dans le tableau suivant où figure également le code de couleurs arbitrairement choisi pour SequaMet (excepté dans le cas du SEQ-Eau) avec comme ordre croissant de contamination : Bleu, Vert, Jaune, Orange, Rouge et Noir.

Tableau 13 : 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). Le code de couleurs a été arbitrairement choisi pour SequaMet (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.

	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
<b>Pays-Bas</b>			9	0,25	13	55	35		0,15		41		21		106
<b>Ontario</b> no effect	B/V			0,6		22	15	20 000		400	15		23		65
<b>Ontario</b> lowest effect	V/J			1		31	25	30 000		457	31	600	31		110
<b>Ontario</b> limit of tolerance	J/R			10		111	114	40 000		1110	90	2050	250		800
<b>SEQ-Eau</b>	B/V		10	0,09		3,6	2,7		0,07		12		10		14
<b>SEQ-Eau</b>	V/J		40	0,85		36	27		0,7		20		23		140
<b>SEQ-Eau</b>	J/O		70	3		43	40		0,85		40		37		330
<b>SEQ-Eau</b>	O/R		100	5		50	110		1		200		50		1200
<b>AEAP</b>				1			15		0,2				40		100
<b>VNF 1-2</b>	B/J			2		150	100		1		50		100		300
<b>VNF 2-3</b>	J/R			6,4		250	300		3		150		367		500
<b>Marin 1</b>	B/J			1,2		90	45		0,4		37		100		276
<b>Marin 2</b>	J/R			2,4		180	90		0,8		74		200		552
<b>Dutch Circular</b> Alert Value	B/J		29	0,8		100	36		0,3				85		140
<b>Dutch Circular</b> Intervention Value	J/R		55	12		380	190		10				530		720
<b>BPO</b> 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 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 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 comprend donc **7 classes** et est défini pour chacun des métaux de la façon suivante :

Tableau 14 : 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.

## 4 LES FONCTIONNALITES DE SEQUAMET

Les fonctionnalités de Sequamet peuvent se décliner selon 4 types d'analyse :

- le bruit de fond géochimique
- la contamination métallique du réseau hydrographique
- la contamination métallique atmosphérique
- les sources de contamination métallique

Sequamet utilise 2 outils principaux d'analyse :

- les graphiques,
- la cartographie.

Une description détaillée à toutes les échelles du bassin est disponible à tout moment de l'analyse.

Par ailleurs, de nombreux outils SIG sont accessibles pour travailler au mieux sur l'ensemble du système.

Cette partie survole l'ensemble des fonctionnalités sans rentrer dans le détail, qui, lui, se trouve dans l'aide en ligne du logiciel.

### 4.1 La description du bassin

SequaMet permet d'afficher une carte d'identité précise en tout point du bassin présentant les caractéristiques suivantes :

BASSIN HYDROGRAPHIQUE	
Rivière principale :	MARNE
Strahler aval :	6
Surface (Km2) :	12 832

Lithologie	
En %	
Complexe Argileux :	1.4
Complexe Calcaire :	39.6
Complexe Carbonaté :	20.7
Complexe Sableux :	4.6
Complexe Cristallin :	0
Complexe Marneux :	14.3
Complexe Crayeux :	18.7
Indéterminée :	0.3

Figure 20 : la fiche d'information de SequaMet

#### 4.1.1 Caractéristiques générales

Bassin hydrographique	<p style="text-align: center;"><b>BASSIN HYDROGRAPHIQUE</b></p> <p>Rivière principale : <b>MARNE</b></p> <p>Strahler aval : <b>6</b></p> <p>Surface (Km2) : <b>12 832</b></p>
Lithologie	<p style="text-align: center;"><b>Lithologie</b>    Occupation sol</p> <p>En %</p> <p>Complexe Argileux : <b>1.4</b></p> <p>Complexe Calcaire : <b>39.6</b></p> <p>Complexe Carbonaté : <b>20.7</b></p> <p>Complexe Sableux : <b>4.6</b></p> <p>Complexe Cristallin : <b>0</b></p> <p>Complexe Marneux : <b>14.3</b></p> <p>Complexe Crayeux : <b>18.7</b></p> <p>Indéterminée : <b>0.3</b></p>
Occupation du sol	<p style="text-align: center;">Lithologie    <b>Occupation sol</b></p> <p>En %</p> <p>Zones urbaines : <b>4</b></p> <p>Terres arables : <b>51.9</b></p> <p>Cultures permanentes : <b>1.3</b></p> <p>Prairies : <b>6.8</b></p> <p>Zones Agri. hétérogènes : <b>8.2</b></p> <p>Forêts : <b>26.5</b></p> <p>Surfaces en eau : <b>0.5</b></p> <p>Zones humides : <b>0.3</b></p>
Démographie (V2)	<p style="text-align: center;">Lithologie    Occupation sol    <b>Démographie</b></p> <p><b>10 premières communes (incluses et adjacentes) :</b></p> <p>1 - PARIS-20E-ARRONDISSEMENT</p> <p>2 - PARIS-12E-ARRONDISSEMENT</p> <p>3 - MONTREUIL</p> <p>4 - CRETEIL</p> <p>5 - CHAMPIGNY-SUR-MARNE</p> <p>6 - SAINT-MAUR-DES-FOSSES</p> <p>Σ10 : <b>856 100</b></p> <p>Σ20 : <b>1 253 800</b></p> <p>Σ50 : <b>1 923 200</b></p> <p>Σ100 : <b>2 281 200</b></p> <p>Population totale (1999) : <b>2 208 899</b></p>

Figure 21 : Informations sur le bassin hydrographique : Lithologie, Occupation du sol, Démographie

#### 4.1.2 Stations de mesures métaux

Cet onglet récapitule le nombre de stations de mesures sur les différents médias, et selon les 3 organismes (PIREN, RNB et DRASS).

En sélectionnant l'un des 3 précédents, l'onglet suivant affiche la liste des stations de mesures appartenant à l'organisme sélectionné et les échantillons associés.

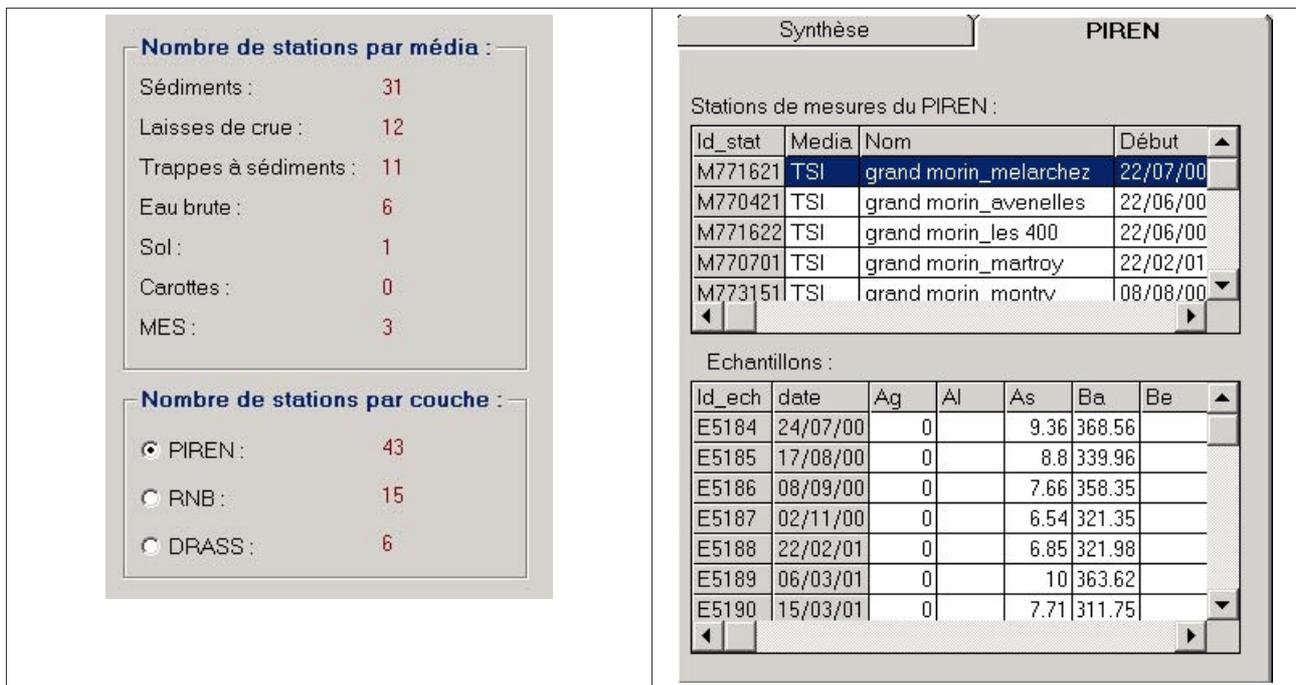


Figure 22 : Informations sur les stations de mesures de la qualité de l'eau

#### 4.1.3 Répartition des activités industrielles (V2)

Cet onglet renseigne d'une part sur les rejets de METOX total (kg/j) au point du bassin sélectionné, et d'autre part la répartition des activités industrielles (en kg de METOX) dans le bassin amont. Il est possible de visualiser cette même répartition, en ne considérant que les rejets raccordés à une station d'épuration urbaine ou que les rejets directs dans le milieu ou encore de détailler une des activités.

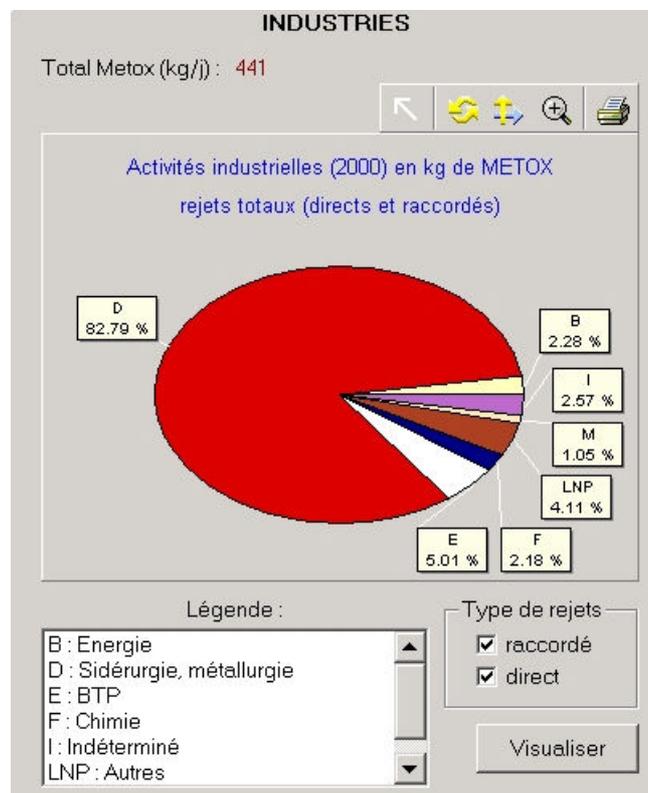


Figure 23 : Informations sur les sources de pollution

## 4.2 Le bruit de fond géochimique

En tout point du bassin, on peut obtenir le bruit de fond géochimique sur la lithologie et sur l'assemblage minéralogique.

Bruit de fond géochimique	<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Bruit fond géoch.</th> <th>Eau-Sol</th> <th>Sources</th> <th>Atmosphère</th> </tr> <tr> <th>Element</th> <th>Valeur à la station</th> <th>E108</th> <th>E197</th> <th>E109</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ID station</td> <td></td> <td>S940021</td> <td>S940021</td> <td>S940021</td> </tr> <tr> <td>Date</td> <td></td> <td>14/01/1994</td> <td>01/01/1995</td> <td>18/12/1995</td> </tr> <tr> <td>Ag</td> <td></td> <td>ND</td> <td>ND</td> <td>ND</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>38661</td> <td>ND</td> <td>ND</td> <td>ND</td> </tr> <tr> <td>As</td> <td>8.347</td> <td>4.676</td> <td>4.714</td> <td>4.676</td> </tr> <tr> <td>Ba</td> <td>324</td> <td>ND</td> <td>ND</td> <td>ND</td> </tr> <tr> <td>Be</td> <td>1.159</td> <td>ND</td> <td>ND</td> <td>ND</td> </tr> <tr> <td>Ca</td> <td></td> <td>ND</td> <td>ND</td> <td>ND</td> </tr> <tr> <td>Cd</td> <td>0.283</td> <td>0.176</td> <td>0.177</td> <td>0.176</td> </tr> <tr> <td>Co</td> <td>10.5</td> <td>5.218</td> <td>5.281</td> <td>5.19</td> </tr> <tr> <td>Cr</td> <td>56.4</td> <td>35.9</td> <td>37.0</td> <td>36</td> </tr> </tbody> </table>	Bruit fond géoch.		Eau-Sol	Sources	Atmosphère	Element	Valeur à la station	E108	E197	E109	ID station		S940021	S940021	S940021	Date		14/01/1994	01/01/1995	18/12/1995	Ag		ND	ND	ND	Al	38661	ND	ND	ND	As	8.347	4.676	4.714	4.676	Ba	324	ND	ND	ND	Be	1.159	ND	ND	ND	Ca		ND	ND	ND	Cd	0.283	0.176	0.177	0.176	Co	10.5	5.218	5.281	5.19	Cr	56.4	35.9	37.0	36
	Bruit fond géoch.		Eau-Sol	Sources	Atmosphère																																																													
Element	Valeur à la station	E108	E197	E109																																																														
ID station		S940021	S940021	S940021																																																														
Date		14/01/1994	01/01/1995	18/12/1995																																																														
Ag		ND	ND	ND																																																														
Al	38661	ND	ND	ND																																																														
As	8.347	4.676	4.714	4.676																																																														
Ba	324	ND	ND	ND																																																														
Be	1.159	ND	ND	ND																																																														
Ca		ND	ND	ND																																																														
Cd	0.283	0.176	0.177	0.176																																																														
Co	10.5	5.218	5.281	5.19																																																														
Cr	56.4	35.9	37.0	36																																																														
Bruit de fond géochimique en fonction de la lithologie du bassin versant	<p><b><u>SUR LA LITHOLOGIE (%) :</u></b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Echelle d'érodabilité mécanique</th> <th>Valeur théorique de l'élément</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Complexe Argileux :</td> <td>1</td> <td>45</td> </tr> <tr> <td>Complexe Calcaire :</td> <td>40</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Complexe Carbonaté :</td> <td>21</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>Complexe Sableux :</td> <td>5</td> <td>0.8</td> </tr> <tr> <td>Complexe Cristallin :</td> <td>0</td> <td>0.6</td> </tr> <tr> <td>Complexe Marneux :</td> <td>14</td> <td>4.5</td> </tr> <tr> <td>Complexe Crayeux :</td> <td>19</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Indéterminée :</td> <td>0</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>		Echelle d'érodabilité mécanique	Valeur théorique de l'élément	Complexe Argileux :	1	45	Complexe Calcaire :	40	1	Complexe Carbonaté :	21	3	Complexe Sableux :	5	0.8	Complexe Cristallin :	0	0.6	Complexe Marneux :	14	4.5	Complexe Crayeux :	19	1	Indéterminée :	0																																							
	Echelle d'érodabilité mécanique	Valeur théorique de l'élément																																																																
Complexe Argileux :	1	45																																																																
Complexe Calcaire :	40	1																																																																
Complexe Carbonaté :	21	3																																																																
Complexe Sableux :	5	0.8																																																																
Complexe Cristallin :	0	0.6																																																																
Complexe Marneux :	14	4.5																																																																
Complexe Crayeux :	19	1																																																																
Indéterminée :	0																																																																	
Bruit de fond géochimique sur l'assemblage minéralogique de l'échantillon analysé	<p><b><u>SUR L'ASSEMBLAGE MINÉRALOGIQUE :</u></b></p> <p>Echantillon : E108  Code initial : CSD028  Média : LAISSES DE CRUES  Commune : ALFORTVILLE  Lieux : RG MARCHÉ D'ESCALIER  Date : 14/01/1994</p> <p>Mesure d'Aluminium (ppm) : 25000</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>Alumino-Silicates (%)</td> <td>24</td> </tr> <tr> <td>Carbonates (%)</td> <td>44</td> </tr> <tr> <td>Matière Organique (%)</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Quartz (%)</td> <td>28</td> </tr> </tbody> </table>	Alumino-Silicates (%)	24	Carbonates (%)	44	Matière Organique (%)	5	Quartz (%)	28																																																									
Alumino-Silicates (%)	24																																																																	
Carbonates (%)	44																																																																	
Matière Organique (%)	5																																																																	
Quartz (%)	28																																																																	

Figure 24 : Bruits de fond géochimique

### 4.3 La contamination métallique du réseau hydrographique

Cette partie d'analyse est basé sur les mesures des métaux obtenus lors d'échantillonnage sur différents médias (laisses de crues, sédiments, eau brute, trappes à sédiments).

#### 4.3.1 Fonctionnalités graphiques

##### 4.3.1.1 les variations temporelles

Il est possible de représenter :

- ✓ les évolutions temporelles d'éléments métalliques, combinées avec les seuils des valeurs guides.

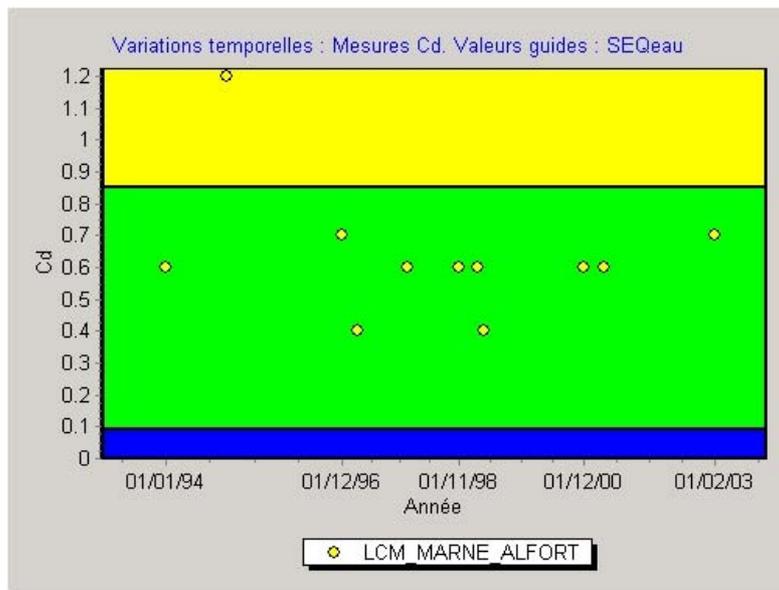


Figure 25 : Variation temporelle du Cadmium à la station de Marne\_Alfort

Mesures sur laisses de crues entre 1993 et 2003. Valeur guides du SEQeau.

- ✓ les évolutions temporelles d'indicateurs spécifiques aux métaux (METOX, MPI...) avec les classes de contamination associées.

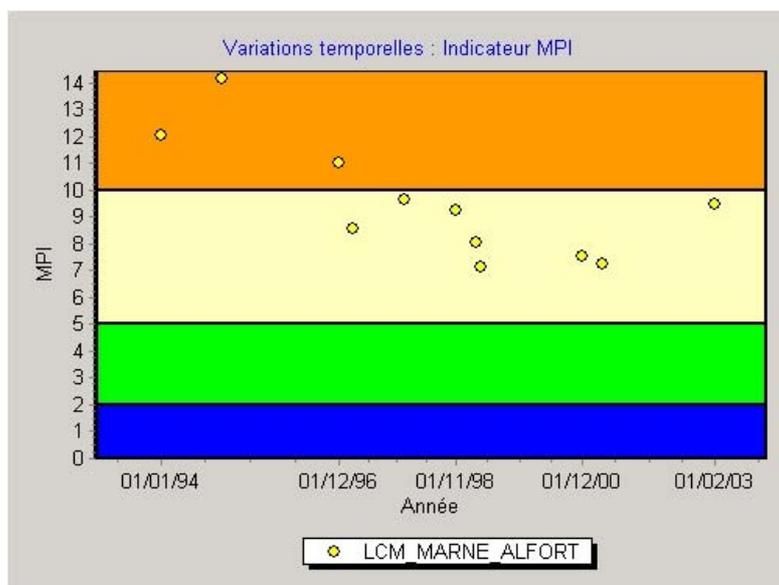


Figure 26 : Variation temporelle du MPI à la station Marne\_Alfort  
Mesures sur laisses de crues entre 1993 et 2003.

- ✓ les flux annuels par métal à Poses

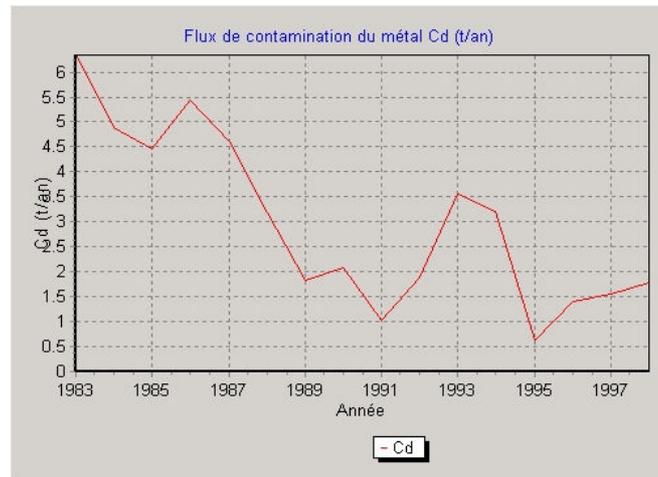


Figure 27 : Flux de contamination du Cadmium (t/an) à Poses entre 1983 et 1998

- ✓ les flux bi-mensuels par métal à Poses (V2)

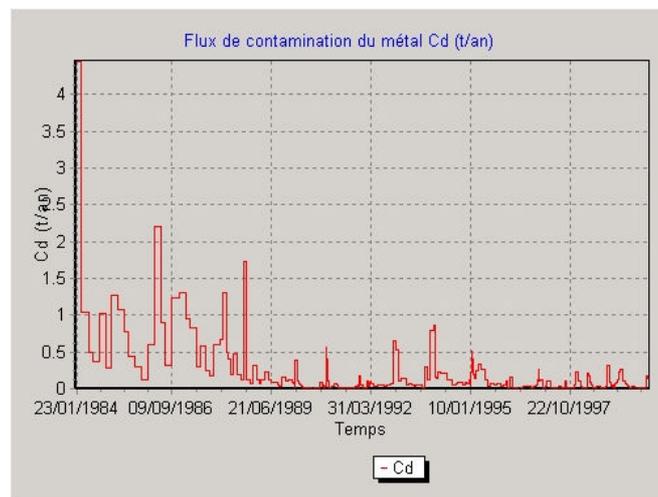


Figure 28 : Flux de contamination bimensuel du Cadmium (t/ag) à Poses entre 1984 et 1999

- ✓ les flux quinquennaux spécifiques par métal sur certaines stations (V2)



Figure 29 : Flux de contamination du Cadmium à Marne\_Alfort  
Mesures sur laisses de crues. Variation quinquennale sur la période 1995-2004.

✓ le flux de MES journalier à Poses (V2)

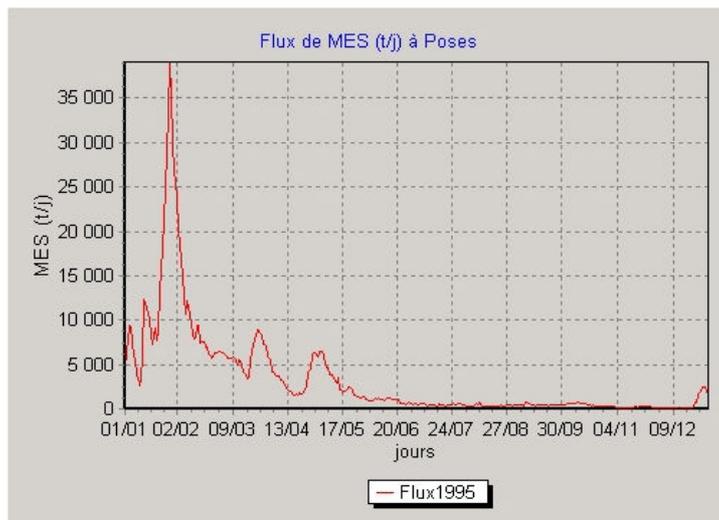


Figure 30 : Flux de MES en T/j à Poses en 1995

#### 4.3.1.2 les corrélations inter-élémentaires

Il est possible d'afficher en fond de graphique l'ensemble des stations du bassin, en distinguant les stations non contaminés (dont le MPI est inférieur à 5) ou encore les stations amont et aval de Paris.

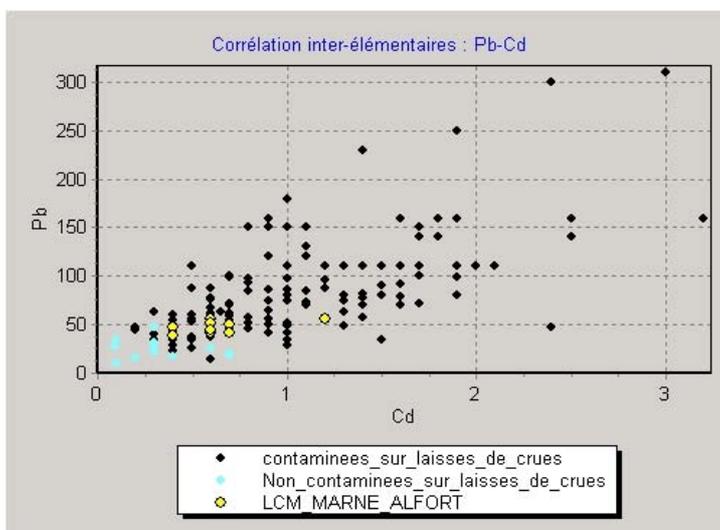


Figure 31 : Corrélation inter-élémentaire Plomb-Cadmium à Marne\_Alfort par rapport au reste du bassin

en jaune, la station Marne\_Alfort; en bleu, les stations non contaminés du bassin; en noir, les stations contaminés.

#### 4.3.1.3 les matrices de contamination (V2)

- ✓ Temporelles : à une station de mesure, sur n éléments, sur une période donnée

Matrice de contamination (1994 - 2003) station LCM_MARNE_ALFORT, valeur guide : SEQeau										
	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Cd	0.6	1.2	0.7	0.4	0.6	0.5	0.6	0.6		0.7
Cr	46	44	43	39	44.5	51	38	61		56
Cu	41	41	37	37	38.5	33.5	31	34		42
Hg	0.29	0.21	0.21	0.15	0.13	0.16	0.13	0.16		0.25
Ni	16	15	17	19	17.5	22	13	24		21
Pb	56	56	50	48	48.5	40.5	42	44		41
Zn	190	160	160	120	130	140	81	98		120

Afficher les valeurs de contamination

Figure 32 : Matrice de contamination sur la station Marne\_Alfort sur les éléments Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, entre 1994 et 2003, valeur guide SEQeau.

- ✓ Spatiales : à n stations (d'amont en aval), sur un indicateur de contamination

Matrice de contamination (1994 - 2001) Indicateur de contamination : MPI								
Amont	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
lcm_vignoble_epernay1								19.19
lcm_marne_esbly	4.685				6.43			
lcm_marne_alfort	12.05	14.15	11.04	8.56	9.43	7.61	7.55	7.26

Avant  Afficher les valeurs de contamination

Figure 33 : Matrice de contamination, indicateur MPI, d'Eprenay à Maison-Alfort entre 1994 et 2001, sur 3 stations de laisses de crues (Vignoble\_Epernay, Marne\_Esbly,, Marne\_Alfort)

### 4.3.2 Fonctionnalités cartographiques (V2)

#### 4.3.2.1 les cartes de contamination

Elles peuvent porter sur la moyenne (sur la période proposée) des mesures brutes, sur les indicateurs mono-élémentaires ou sur les indicateurs polymétalliques pourvu qu'ils possèdent des classes de couleur de contamination.

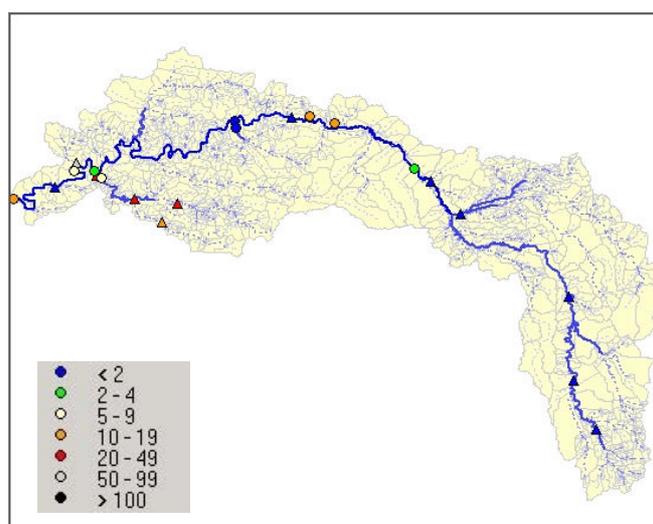


Figure 34 : Carte de contamination du bassin de la Marne, indicateur MPI sur les stations de mesures du PIREN (rond) et du RNB (triangle)

#### 4.3.2.2 Les cartes de flux

Le flux spécifique métallique aux stations de mesures : la taille des stations varie suivant la valeur du flux spécifique

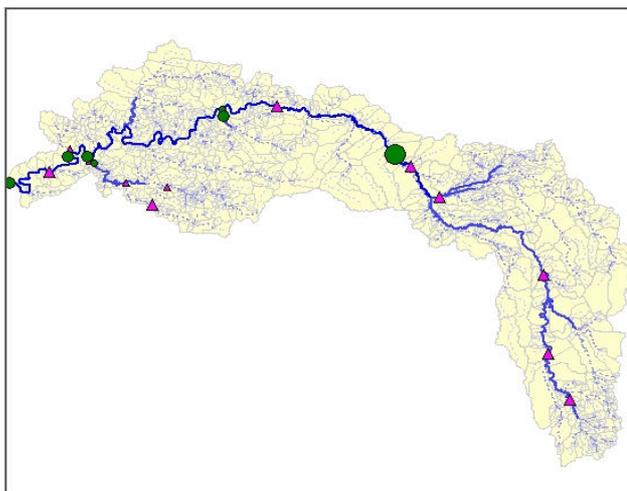


Figure 35 : Carte des flux spécifiques ( $\text{g.km}^{-2}\text{.an}^{-1}$ ) du Fer aux stations de mesures de la Marne

#### 4.4 La contamination métallique atmosphérique (V2)

Quelques stations sont disponibles principalement en île de France, mesurant sur quelques campagnes les retombées atmosphériques métalliques.

Graphiquement, Il est possible de manipuler ces quelques mesures :

##### 4.4.1 Variations temporelles du flux de retombées métalliques

On peut choisir uniquement les retombées sèches ou humides.

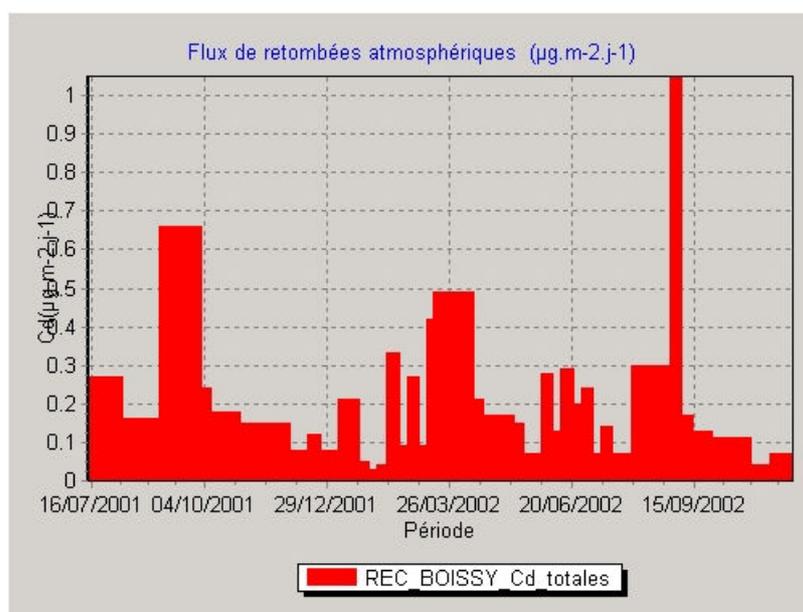


Figure 36 : Flux de retombées atmosphériques totales du Cadmium sur la station de Boissy

#### 4.4.2 Comparaison annuelle des flux de retombées totales métalliques.

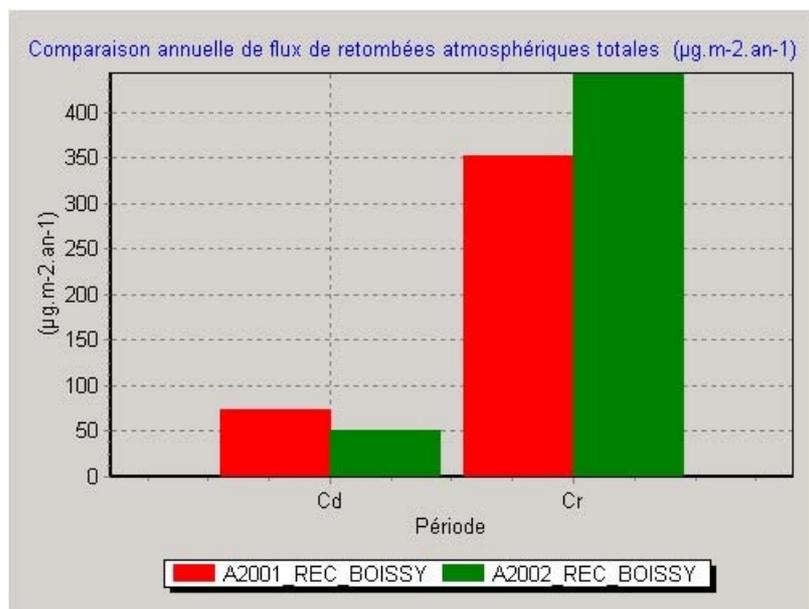


Figure 37 : Flux annuel (2001,2002) de retombées totales de Cd et du Cr à la station de Boissy

## 4.5 Les sources de contamination métallique (V2)

### 4.5.1 Fonctionnalités graphiques

Pour certaines industries, les concentrations totales en métaux (mesurés à chaque contrôle inopiné ou autocontrôle) ont été fournis. On peut visualiser ces valeurs théoriques sur un graphique temporelle.

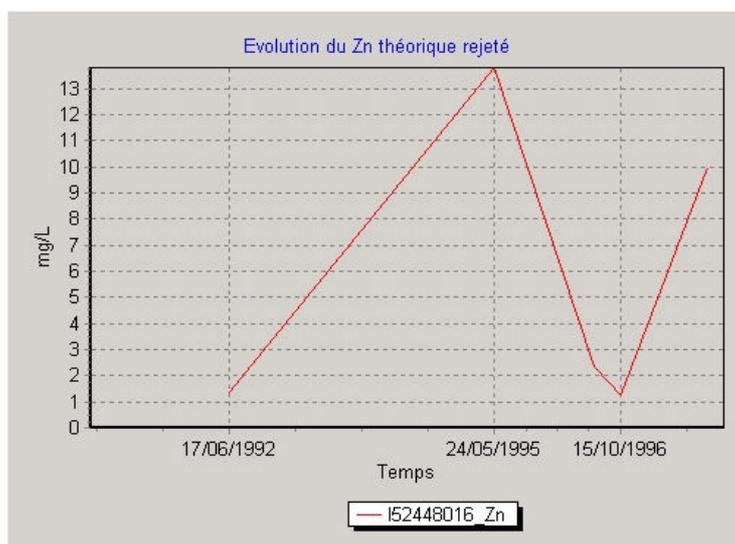


Figure 38 : Evolution du Zinc rejeté par l'usine (I52448016) à St Dizier

### 4.5.2 Fonctionnalités cartographiques

#### 4.5.2.1 Historique du plomb

Voir paragraphe 3.2.4.2

#### 4.5.2.2 Flux de METOX

Pour chaque bassin versant unitaire, le flux de METOX (1994 et 2000) a été calculé en sommant l'ensemble des flux de METOX des industries présentes sur le bassin amont de ce BVU. On peut donc représenter, par une épaisseur de trait relative, la carte des flux de METOX dans le réseau hydrographique.

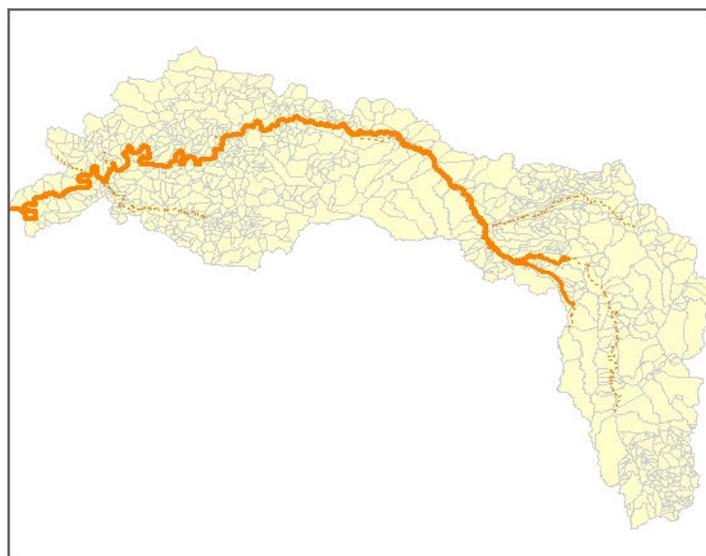


Figure 39 : Carte des flux de METOX (kg/j) sur la Marne en 2000

## 4.6 Les outils SIG

SequaMet est avant tout un outil SIG, qui intègre l'ensemble des outils de base d'un SIG, permettant d'une part de manipuler et de travailler sur les données spatialisées de la base de données et d'autre part, de communiquer ces résultats.

### 4.6.1 *les outils cartographiques*

Sur la fenêtre cartographique, divers outils permettent de zoomer à une échelle adaptée, se déplacer dans un territoire intéressant, de sélectionner un tronçon de rivière, une industrie, ou une station de mesures.

Les couches suivantes sont disponibles dès l'ouverture du logiciel : Lithologie, Bassins versants unitaires, réseau hydrographique, station PIREN, RNB et DRASS et sites industriels. Il est possible de les rendre visibles ou non, de les situer l'une sous l'autre ou inversement. Par ailleurs, on peut aussi rajouter des couches tels que les retombées atmosphériques, les limites communales...

Ces couches contiennent des informations, qui sont disponibles de différentes façons :

- ✓ en passant avec la souris sur un objet (un tronçon, une usine, une station de mesure), une info-bulle s'affiche en jaune sur la carte, indiquant la valeur du champ présélectionné auparavant.
- ✓ En cliquant sur un point de la carte, une fiche d'information s'affiche indiquant toute les caractéristiques de ce point, prenant en compte toutes les couches. (voir paragraphe 4.1)

### 4.6.2 *les outils d'export et d'impression*

Une fois la carte de contamination ou le graphique de corrélation inter-élémentaire réalisé, une sortie fichier ou papier est possible :

- ✓ Les cartes sont exportés au format BMP avec un fichier associé (légende de la carte).
- ✓ Les graphiques sont exportés
  - sous différents formats image (emf, bmp, jpeg, png, gif, pcx, pdf, eps)
  - en format texte (txt, xml, excel)
- ✓ Les graphiques peuvent aussi être imprimés avec mise en page.

## 5 Travaux en cours

### 5.1 Distribution spatiale de la contamination dans les mousses terrestres

A partir des sites de mesures (une centaine sur le bassin de la Seine) des mousses terrestres (voir section 3.3.2.), des interpolations par krigeage peuvent être réalisées. Le krigeage réalisé actuellement est un krigeage simple circulaire pris par défaut. Une recherche plus approfondie d'un krigeage plus adapté doit être faite.

On réalise donc un krigeage pour les métaux suivants : As, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Zn. Les cartes suivantes sont issues de ce krigeage :

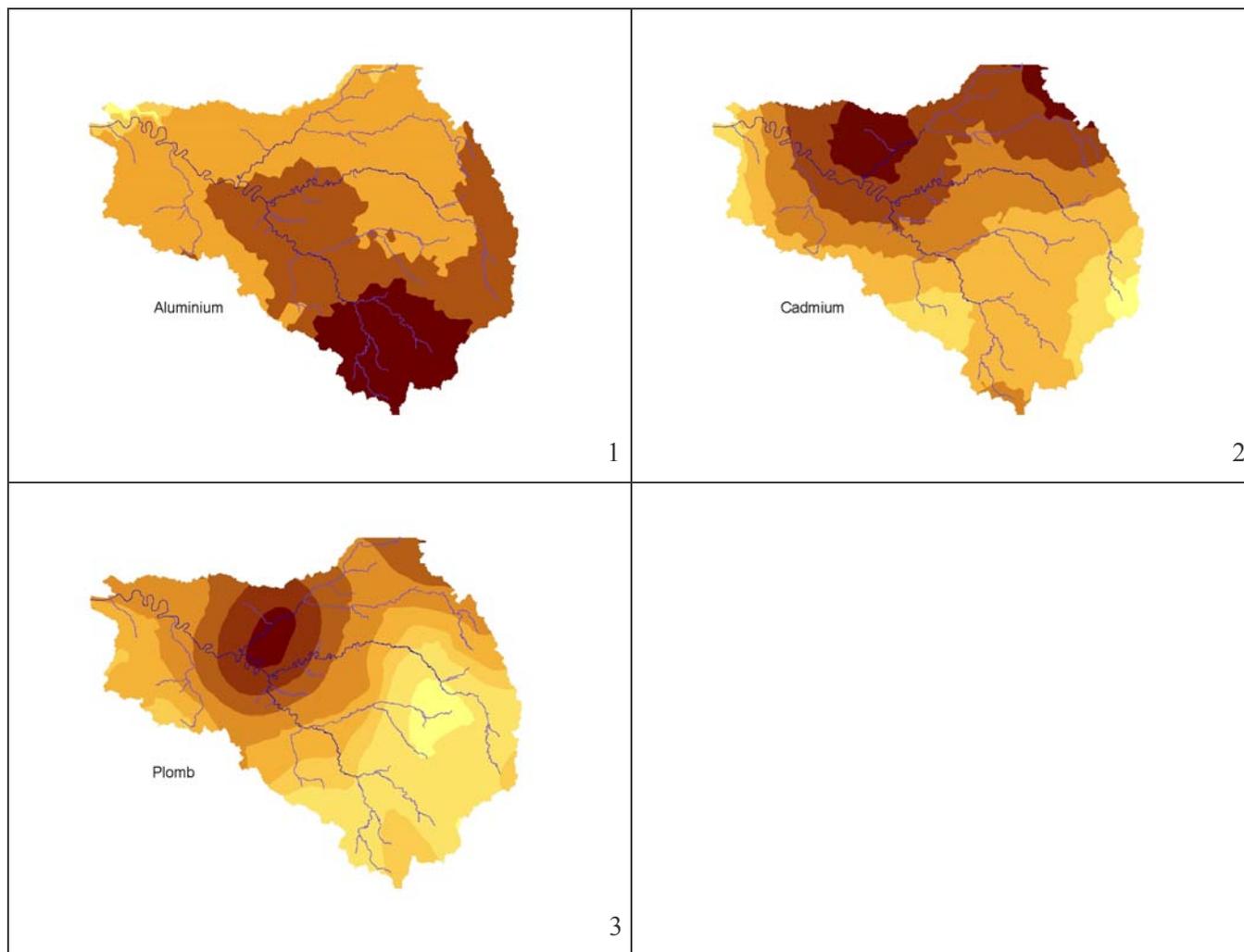


Figure 40 : Cartes de contamination dans les mousses terrestres.

Carte 1 : Aluminium ; carte 2 : Cadmium ; carte 3 : Plomb

La distribution montre :

- ✓ Un gradient général de contamination NNO-SSE,
- ✓ Une source très importante de certains métaux vers Creil/Oise (Plomb par exemple)
- ✓ Une présence plus élevée de Al dans les mousses du Morvan c'est-à-dire sur substrat cristallin.

Vu l'apport naturel de l'Aluminium assez remarquable dans les mousses, une normalisation des autres métaux par l'aluminium est nécessaire. Par ailleurs, la confection d'un indicateur polymétallique permettrait de visualiser une contamination globale des métaux sur le bassin de la Seine.

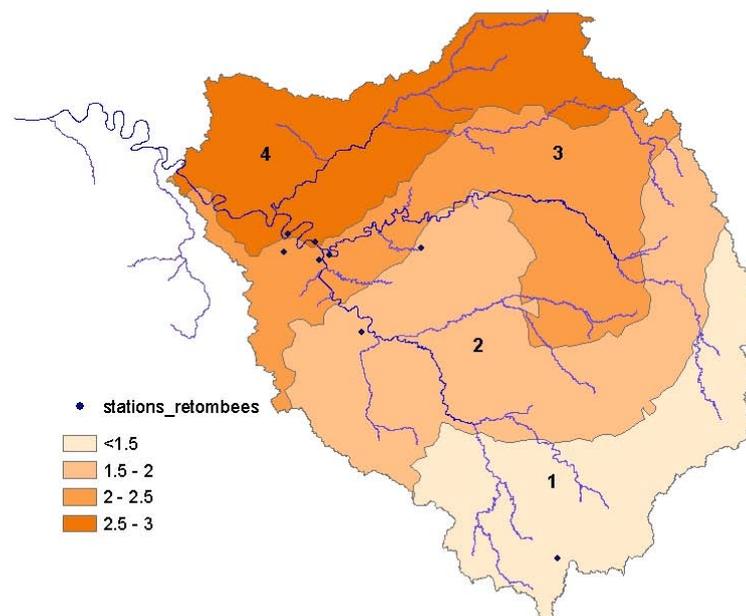
On confectionne donc cet indicateur basé sur les rapports  $(Me/Al)_{mousses}$  et normalisé à un bruit de fond de référence du bassin constitué du **quartile inférieur** des rapports  $(Me/Al)_{mousses}$  pour chaque métal appelé  $(Me/Al)_{réf}$ .

L'indicateur polymétallique est basé sur As, Cr, Cu, Cd, Hg, Pb, Zn :

$$IPM = \sum_{i=1}^7 \frac{1}{7} \frac{(Me/Al)_{station}}{(Me/Al)_{réf}}$$

On réalise une nouvelle carte par krigeage à partir de cet indicateur (figure 41)

**Contamination polymétallique (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) relative dans les mousses terrestres.**



*Figure 41 : Contamination polymétallique relative dans les mousses terrestres*

L'indicateur varie

- ✓ de 1 (sud du Bassin) : contamination minimum équivalente à celle du bruit de fond référence »
- ✓ à 5 (vallée de l'Oise) : l'ensemble des éléments est enrichi en moyenne d'un facteur 5 par rapport au bruit de fond de référence .

## 5.2 Distribution spatiale de la contamination dans les retombées atmosphériques

A partir de l'indicateur polymétallique calculé précédemment, on extrapole la mesure des retombées atmosphériques (Azimi, 2004) dans l'ensemble du bassin.

On attribue à chaque station une superficie équivalente à celle de la gamme de l'Indicateur polymétallique.

Dans la zone 1, on affecte les mesures de retombées de Vouzon situé au sud-ouest en bordure du bassin de la Seine, la station du Morvan étant polluée fortement.

La station de Paris est à la marge de la plus forte gamme de l'indicateur. En effet, la contamination maximale est située vers Creil, et non centrée sur Paris. En utilisant les retombées de Paris comme représentation des retombées maximales, on les sous-estime en fait.

	1	2	3	4	
Secteur	Vouzon	Coulommiers	Paris + Chatou	Créteil + Thiais + Versailles	Total
Représentativité (%)	20.75	32.9	22.2	24.2	100%
Surface (Km <sup>2</sup> )	13380	21200	14315	15580	64500

Tableau 15 : Représentativité des stations de retombées (extrapolation des mousses)

Le bilan des retombées sur le bassin est donc basé sur les quatre secteurs auxquels sont attribuées les superficies ci-dessus.

Flux (t/an)	Cd	Cu	Cr	Pb	Zn
Flux déposé (mousses)	3.3	304	27	202	1072
Flux de sortie particulaire	>0.7	102	>5.9	69	432
Flux déposé (population)	1.8	89	100	87	333

Tableau 16 : Comparaison des retombées atmosphériques sur le bassin (t/an) et des sorties à Poses

L'extrapolation des stations de retombées n'est pas triviale et peut conduire à des valeurs du simple au double sur l'ensemble du bassin. L'approche mousse semble la plus logique pour les retombées, plus que « l'approche population » qui postule des retombées proportionnelles à la densité, c'est à dire que les sources sont purement domestiques et non industrielles.

Ce bilan montre que les apports atmosphériques excèdent les sorties actuelles. Comme il y a bien d'autres sources de métaux sur la Seine (effluents, érosion des roches), on voit que le « réservoir sol » n'est pas à l'équilibre mais s'enrichit lentement en métaux.

Typiquement le bassin versant de la Seine s'enrichit chaque année de 1.5 t Cd, 200 t Cu, 70 t Cr, 100 t Pb et 700 t Zn. Toutefois ces apports pourraient en fait être simplement liés aux retombées de poussières (ex Sahara ou champ voisin) sur le bassin.

## 6 PERSPECTIVES

Tant dans la base de données que dans les fonctionnalités propres du logiciel, de nombreuses améliorations et axes sont à développer.

### 6.1 La base de données

- Les mises à jour

Les mises à jour concernent d'une part les dernières années (2000-2004) de mesures du RNB, du PIREN et d'autre part l'approfondissement de certaines bases, comme la DRASS. Un inventaire des industries est en cours par l'AESN, qui pourrait mettre à jour la base existante et la compléter.

- Les nouvelles données
  - ✓ Une base de données sur la contamination métallique du sol
  - ✓ les ions majeurs du RNB
  - ✓ Les STEP (rejets, mesures sur les boues...)

### 6.2 Le logiciel

Grâce à l'ajout de nouvelles données ou la mise à jour des données existantes, de nouveaux outils mettant à profit cette base conséquente pourront être développés tels que :

- ✓ l'amélioration du compartiment « Sources de pollution » avec la possibilité de comparer METOX théorique et METOX mesuré
- ✓ des outils spécifiques aux ions majeurs,
- ✓ la création d'un compartiment sol grâce la base de données sur les sols, les boues de STEP, ou les dépôts de dragage,
- ✓ la prise en compte des rejets de STEP dans le calcul de flux,
- ✓ le croisement des données historique de L. Lestel avec les sites actuels répertoriés par l'AESN.
- ✓ Une approche spatialisées du bilan interannuel des MES et des sédiments (érosion / dépôt / dragage / transferts amont-aval)
- ✓ le croisement de l'ensemble de ces compartiments afin de réaliser des bilans sur l'ensemble du bassin de la Seine, notamment par la mise en place d'une spatialisation des flux annuels, et peut-être mensuels, des MES.

## 7 INDEX DES FIGURES

Figure 1 : Architecture de SequaMet.....	4
Figure 2 : les bassins versants unitaires et le réseau hydrographique générés par le PIREN-Seine.....	6
Figure 3 : Les masses d'eau et leur répartition en hydro-écorégions.....	7
Figure 4 : Carte des lithologies de surface par agrégations des classes d'Albinet (1967).....	8
Figure 5 : Carte de l'occupation des sols par agrégation des classes CORINE Land Cover.....	10
Figure 6 : Communes, cantons et départements du bassin de la Seine.....	10
Figure 7 : Carte des stations de mesures du PIREN-Seine selon les différents médias.....	11
Figure 8 : Carte des stations qualités du Réseau National de Bassin.....	14
Figure 9 : Localisation des stations DRASS.....	16
Figure 10: Localisation des sites de prélèvements des mousses.....	17
Figure 11 : Localisation des sites de prélèvements de retombées atmosphériques.....	18
Figure 12 : Carte des rejets industriels selon le type de rejet en 2000.....	19
Figure 13 : Répartition du nombre de mesures par métal sur les 1352 analyses d'eaux usées valides.....	20
Figure 14 : Evolution des sites émetteurs de Plomb de 1850 à 2000.....	20
Figure 15 : Etapes de création des plaines alluviales :.....	21
Figure 16 : Les plaines alluviales.....	21
Figure 17 : Localisation des tronçons de rivière dragués.....	22
Figure 18 : Carte des écoulements calculés à long terme.....	23
Figure 19 : Carte des flux spécifiques à long terme des matières en suspension.....	24
Figure 20 : la fiche d'information de SequaMet.....	36
Figure 21 : Informations sur le bassin hydrographique : Lithologie, Occupation du sol, Démographie.....	37
Figure 22 : Informations sur les stations de mesures de la qualité de l'eau.....	38
Figure 23 : Informations sur les sources de pollution.....	38
Figure 24 : Bruits de fond géochimique.....	39
Figure 25 : Variation temporelle du Cadmium à la station de Marne_Alfort.....	40
Figure 26 : Variation temporelle du MPI à la station Marne_Alfort.....	40
Figure 27 : Flux de contamination du Cadmium (t/an) à Poses entre 1983 et 1998.....	41
Figure 28 : Flux de contamination bimensuel du Cadmium (t/an) à Poses entre 1984 et 1999.....	41
Figure 29 : Flux de contamination du Cadmium à Marne_Alfort.....	41
Figure 30 : Flux de MES en T/j à Poses en 1995.....	42
Figure 31 : Corrélation inter-élémentaire Plomb-Cadmium à Marne_Alfort par rapport au reste du bassin.....	42
Figure 32 : Matrice de contamination sur la station Marne_Alfort.....	43
Figure 33 : Matrice de contamination, indicateur MPI, d'Épernay à Maison-Alfort.....	43
Figure 34 : Carte de contamination du bassin de la Marne, indicateur MPI.....	43
Figure 35 : Carte des flux spécifiques (g.km-2.an-1) du Fer aux stations de mesures de la Marne.....	44
Figure 36 : Flux de retombées atmosphériques totales du Cadmium sur la station de Boissy.....	44
Figure 37 : Flux annuel (2001,2002) de retombées totales de Cd et du Cr à la station de Boissy.....	45
Figure 38 : Evolution du Zinc rejeté par l'usine (I52448016) à St Dizier.....	46
Figure 39 : Carte des flux de METOX (kg/j) sur la Marne en 2000.....	46
Figure 40 : Cartes de contamination dans les mousses terrestres.....	48
Figure 41 : Contamination polymétallique relative dans les mousses terrestres.....	49

## 8 INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Campagnes de mesures du PIREN-Seine et autres laboratoires depuis 1972 à 2003.....	11
Tableau 2 : Valeurs de références naturelles.....	26
Tableau 3 : Valeurs de référence naturelle de la combinaison des petits bassins monolithologiques.....	26
Tableau 4 : Concentrations moyennes de référence en métaux particuliers (ppm) des sept classes lithologiques.....	27
Tableau 5 : Concentrations théoriques en métaux particuliers des quatre assemblages minéralogiques.....	28
Tableau 6 : Classes de contamination du facteur de contamination.....	29
Tableau 7 : Échelle de contamination du GeoAccumulation index.....	30
Tableau 8 : Valeurs de référence utilisée pour le calcul de l'IPP de l'AESN.....	31
Tableau 9 : Classes de contamination des sédiments utilisés par l'AESN.....	31
Tableau 10 : Classes de contamination de l'indice SPI.....	31
Tableau 11 : Échelle de contamination de l'IP.....	32
Tableau 12 : Échelle de contamination du MPI.....	32
Tableau 13 : Valeurs guides de métaux sur sédiments (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	34
Tableau 14 : Code de couleurs de SequaMet pour les cinq principaux métaux particuliers (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).....	35
Tableau 15 : Représentativité des stations de retombées (extrapolation des mousses).....	50
Tableau 16 : Comparaison des retombées atmosphériques sur le bassin (t/an) et des sorties à Poses.....	50

## 9 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., HERVÉ D., THÉVENOT D., 2002. Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropolluants. *The Sciences of the Total Environment*, **299**, pp 57-72.
- DESSERY S., 1982. Modifications des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'Oise lors de sa rétention dans le bassin de Méry. Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie – Paris VI.
- ESTEBE A., 1996. Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des MES et des sédiments en Seine en période estivale. Thèse de l'Université Paris XII – Val de Marne.
- FÖRSTNER U., WITTMAN G.T.W., 1981. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Second Revised Edition. Springer-Verlag. 486 p.
- GARBAN B., Ollivon D., Carru A.M., Chesterikoff A., 1996. Origin, retention and release of trace metals from sediments of the river Seine. *Water, Air, and Soil Pollution*, **87**, pp. 363-381.
- 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*, 2<sup>nd</sup> 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, VIIIe 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. 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., GROSBOIS 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. Distinguishing between natural and anthropogenic sources of metals entering 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 evaluation 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.
- TESSIER L., 2003. Transport et caractérisation des MES dans le bassin versant de la Seine : Identification des signatures naturelles et anthropiques. Thèse de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées.
- THEVENOT 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
- THÉVENOT D.R., MEYBECK M., LESTEL L., 2002. Métaux lourds : des bilans en mutation ; Rapport de synthèse PIREN-Seine 1998-2001. CNRS, 78 p.