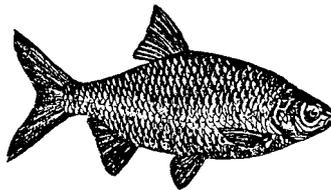
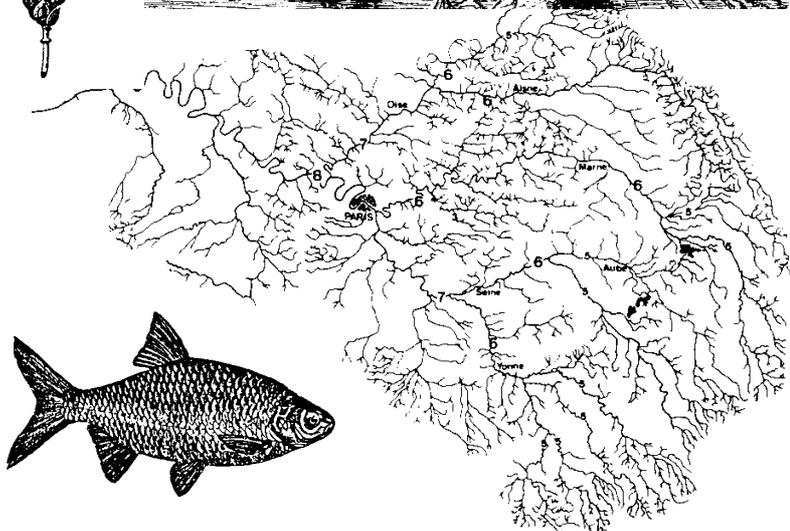
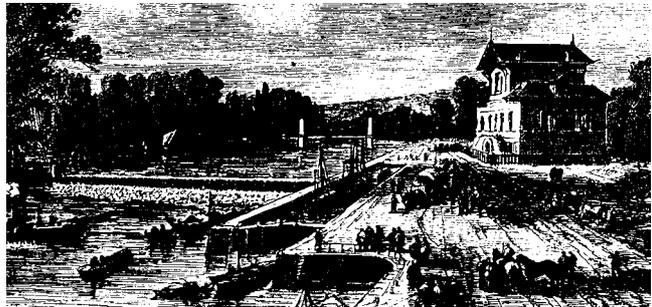
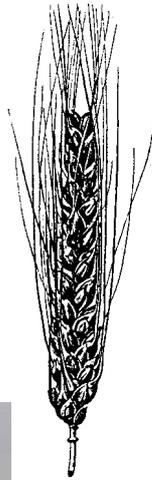


Programme PIREN-Seine 1998-2001

Métaux lourds : des bilans en mutation

Direction et secrétariat:
UMR CNRS 7619 Sisyphe
Université P. & M. Curie
Tour 26, 5^{ème} étage, boîte 123
4, place Jussieu
75005 Paris



Rapport de Synthèse, Février 2002

Métaux lourds : des bilans en mutation

Daniel R. THÉVENOT ¹, Michel MEYBECK ² et Laurence LESTEL ³

1. Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil,
2. UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie, Paris,
3. Centre d'Histoire des Techniques, CNAM, Paris. ¹

Métaux lourds : des bilans en mutation.....	2
1. Introduction.....	4
1.1. Schéma général des flux de métaux particuliers dans la Seine.....	4
1.2. Choix des éléments métalliques.....	5
2. Voies de transport : caractéristiques.....	5
2.1. Apports atmosphériques (S. Azimi, S. Garnaud & D. Thévenot).....	5
2.1.1 Mesures des retombées atmosphériques métalliques.....	5
2.1.2 Caractéristiques des retombées atmosphériques métalliques.....	7
2.2. Érosion des sols et transport fluvial : niveau de fond géochimique (M. Meybeck).....	8
2.2.1 Niveau de fond dans les échantillons.....	8
2.2.2 Niveau de fond aux stations.....	9
2.2.3 Niveau de fond général du bassin.....	10
2.2.4 Niveau de métaux en milieu agricole et rural.....	10
2.3. Le réseau fluvial et sa contamination progressive (M. Meybeck).....	12
2.3.1 L'indicateur de pollution métallique (MCI).....	13
2.3.2 Contamination générale du bassin basée sur le MCI.....	14
2.3.3 Contamination du cours navigué de la Seine, de la Marne et de l'Oise.....	17
2.4. Assainissement et rejets urbains de temps de pluie (S. Garnaud, A. Estèbe, M.-C. Gromaire, G. Chebbo & D. Thévenot).....	17
2.4.1 Cycle de l'eau en milieu urbain et hydrologie urbaine.....	17
2.4.2 Bassin versant urbain expérimental du Marais, à Paris.....	18
2.4.3 Caractéristiques des métaux présents dans les eaux pluviales urbaines.....	19
2.4.4 Spéciation géochimique des métaux particuliers en milieu urbain.....	22
2.4.5 Impact des rejets urbains de temps de pluie sur les matières en suspension et sédiments fluviaux.....	24
2.5. Sédiments fluviaux avant dragage (S. Carpentier, R. Moilleron & D. Thévenot).....	26
2.5.1 Importance et conditions de réalisation du dragage fluvial.....	26
2.5.2 Distribution géographique des contaminations métalliques des sédiments fluviaux.....	28
2.5.3 Corrélations entre les teneurs métalliques des sédiments fluviaux avant dragage.....	30
2.6. Co-évolution à long terme des métaux (1983 - 1999) (M. Meybeck).....	30
3. Flux métalliques actuels.....	34
3.1. Atmosphère (S. Azimi, D. Thévenot, R. Losno & J.-L. Colin).....	34
3.2. Flux des eaux pluviales urbaines (S. Garnaud, M.-C. Gromaire, M. Saad, G. Chebbo & D. Thévenot).....	38
3.2.1 Contribution des retombées atmosphériques aux contaminations métalliques des eaux de ruissellement urbain.....	38
3.2.2 Contribution des différentes sources à la pollution mesurée à l'exutoire.....	41

¹ Avec la contribution de : Sam AZIMI, Sonia CARPENTIER, Régis MOILLERON, Alexandrine ESTEBE, Stéphane GARNAUD, Marie-Christine GROMAIRE, Mohamed SAAD et Ghassan CHEBBO (Centre d'Enseignement et de Recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil et ENPC, Marne-La-Vallée), Cécile GROSOBOIS (UMR Sisyphe 7619, Université P. et M. Curie, Paris), Alexandre LUDWIG, Rémi LOSNO et Jean-Louis COLIN (Laboratoire Inter universitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS, Université Paris XII-Val de Marne, Créteil), Anne-Marie CARRU et Marc CHEVREUIL (Laboratoire Hydrologie et Environnement, Ecole Pratique des Hautes Etudes – UMR Sisyphe 7619, Paris) et Arthur HOROWITZ (U.S. Geological Survey, Atlanta, USA).

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

3.3.	Impact de l'agglomération parisienne et rejet à Poses (M. Meybeck)	43
3.3.1	Composition chimique des particules.....	44
3.3.2	Flux métalliques	45
3.4.	Impact des dragages fluviaux et mise en dépôt (S. Carpentier, R. Moilleron & D. Thévenot) 47	
3.4.1	Quantités de métaux prélevées par dragage fluvial.....	47
3.4.2	Impact des mises en dépôt des matériaux de dragage	48
4.	Évolution récente : 1980 à 2000.....	48
4.1.	Flux de retombées atmosphériques (S. Azimi & D. Thévenot).....	48
4.2.	Flux métalliques de la Seine à Poses (M. Meybeck).....	49
4.3.	Flux métalliques en entrée et sortie de la station d'épuration Seine - Aval (Achères) (M. Meybeck).....	53
5.	Cycle des métaux et métabolisme industriel	55
5.1.	Bilan annuel du Pb (L. Lestel & M. Meybeck)	55
5.2.	Bilan de l'évolution des usages du Pb de 1955 à 2000 (L. Lestel)	57
5.2.1	Impact du plomb tétraéthyle.....	58
5.2.2	La métallurgie du plomb	58
5.2.3	Oxydes de plomb et cristalleries.....	58
5.2.4	Les munitions	59
5.2.5	Autres usages du plomb	59
6.	Conclusion et perspectives	60
6.1.	Évolution temporelle de la contamination : des améliorations significatives (M. Meybeck).....	60
6.1.1	Évolution des contaminations métalliques à Poses	60
6.1.2	Évolution des flux de métaux et de carbone organique particulaire à Poses.....	62
6.1.3	Évolution du MCI à Poses.....	63
6.2.	Charges unitaires de rejets métalliques et importance de l'agglomération parisienne (M. Meybeck).....	65
6.2.1	Charge unitaire moyenne et densité de population.....	65
6.2.2	Charges unitaires aux stations clés du bassin	67
6.2.3	Origines des métaux lourds et du phosphore particulaire.....	68
6.3.	Quels enjeux, quelle surveillance pour quels objectifs ? (D. Thévenot et M. Meybeck).....	69
6.3.1	Quels enjeux pour limiter les rejets de métaux lourds ?.....	69
6.3.2	Quels axes de recherche ?.....	71
6.3.3	Quels suivis pour quels objectifs ?	71
7.	Bibliographie.....	75

1. Introduction

1.1. Schéma général des flux de métaux particuliers dans la Seine

Comme l'illustre la Figure 1, les apports naturels proviennent de l'érosion naturelle des sols (E_N) caractérisés par leur niveau de fond géochimique. Ils s'y ajoutent l'érosion des sols agricoles (E_A) déjà contaminés par des retombées atmosphériques (A_1), des intrants agricoles (I_1), par exemple dans les fertilisants et dans les boues urbaines épandues (U_0). Dans les ordres hydrologiques de Strahler 2 à 6 les rejets des villages et des villes moyennes (R_4) accroissent la contamination. De l'amont de l'agglomération parisienne (stations de surveillance fluviale Q_{3M} et Q_{3S} , sur la Marne et la Seine) à Poses (Q_6) la contamination des particules s'accroît considérablement par les rejets, ici différenciés par temps humide (R_1) et par temps sec (R_2), ces derniers étant injectés à Achères, juste avant la confluence avec l'Oise (Q_5) et les autres affluents ou tributaires (Q_T). De l'amont à l'aval de Paris le bassin versant s'accroît de l'Oise et de petits tributaires comme l'Epte dont la composition des MES est réputée semblable à celles de l'amont, Q_{3S} , Q_{3M} et Q_5 . Tout au long du transfert dans le système fluvial les particules sont soumises à des couples érosion – dépôt ($E - D$), aux champs ($E_1 - D_1$, non figuré), dans les têtes de bassins ($E_2 - D_2$), dans les ordres moyens ($E_3 - D_3$) et surtout dans le dernier tronçon fluvial navigué ($E_4 - D_4$). Le bilan net des couples $E - D$ dépend des conditions hydrologiques et peut être examiné à des échelles de temps variables : épisode pluvieux et crue, saison, variation inter annuelle... Les contaminations de l'atmosphère en métaux (A_{2A} et A_{2B}) proviennent en grande partie des activités urbaines et industrielles, ici confondues, dont une partie importante (A_3) retombe en milieu urbain et participe aux rejets de temps de pluie (R_1). Aujourd'hui une très grande partie des métaux non ferreux, comme le plomb, est recyclée (C) lors de deuxième refonte. Les stockages de métaux dans le système sont nombreux et schématisés ici par la rétention des sols (S_0), la sédimentation dans les réservoirs (S_1) et le lit fluvial (S_2), la mise en dépôt des matériaux de dragage (D_G), enfin et surtout la mise en dépôt des déchets urbains solides et liquides après incinération et/ou traitement, l'accumulation dans les sols industriels et urbains, l'accroissement du stock de métaux dans les constructions et infrastructures (ensemble S_3).

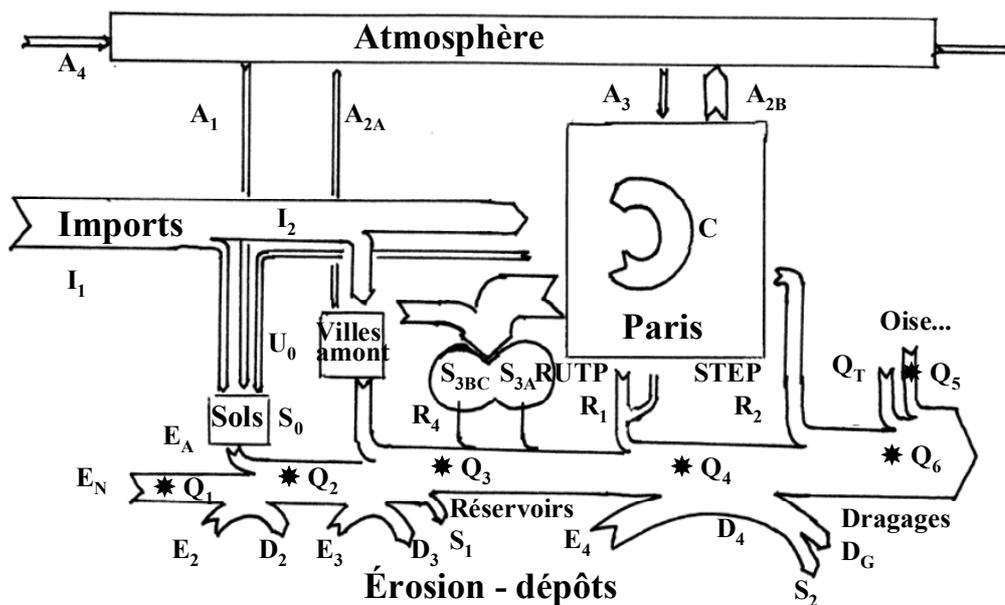


Figure 1. Schéma général des flux de métaux dans le bassin de la Seine : (A) entrées-sorties du compartiment atmosphérique, (E & D) érosion et dépôt dans le lit fluvial, (I & U) intrants et sortie du métabolisme agricole, urbain et industriel, (C) recyclage industriel et urbain, (R)

rejets urbains, stockage (S) dans les sols agricoles (S₀), les réservoirs (S₁), le lit fluvial (S₂) et les sols urbains, industriels et les décharges (S₃)

1.2. Choix des éléments métalliques

Le bassin de la Seine, soumis à des pressions démographiques et industrielles particulièrement élevées, présente une gamme, hélas, étendue de sources potentielles de métaux toxiques. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés ici aux principaux d'entre eux : cadmium (Cd), cuivre (Cu), mercure (Hg), plomb (Pb), zinc (Zn), nickel (Ni), souvent étudiés avec le fer (Fe), l'aluminium (Al) et le manganèse (Mn) qui caractérisent le fond géochimique naturel. Le travail du PIREN-Seine concernant ces métaux s'est porté sur l'étude des niveaux et des comportements des métaux dans le milieu aquatique, depuis les ruisseaux jusqu'à l'estuaire, en particulier dans l'agglomération parisienne, et à certains processus de transfert (échanges eau - sédiment, transport par les suspensions, contamination d'organismes aquatiques cibles). Les variations temporelles à des échelles diverses (crues, saison, épisodes d'orages en milieu urbain) sont également prises en compte.

Les métaux présentent des propriétés et en particulier des toxicités qui dépendent avant tout de l'élément considéré. Ainsi, en prenant comme critère de leur toxicité leur concentration maximale admise dans une eau potable (Tableau 1), il apparaît que le mercure et le cadmium sont considérés comme 1 000 fois plus toxiques que d'autres métaux de transition, comme le cuivre ou le zinc. D'autres métaux sont plutôt générateurs de goûts (Na, K, Mg) ou de couleurs (hydroxydes de Fe ou Mn).

Tableau 1. Comparaison des toxicités et des indices de contamination des métaux : normes françaises des concentrations totales ($\mu\text{g.L}^{-1}$) pour l'eau potable distribuée (décrets 95-363 du 5 avril 1995 et 89-3 du 3 juin 1989) et rapports des teneurs métalliques des matières en suspension à Poses et des teneurs en milieu non contaminé (valeurs de référence)

Indice de contamination des éléments à Poses	Concentration maximale admise pour chaque élément ($\mu\text{g.L}^{-1}$)											
	1	5	10	50	200	1 000	5 000	200	12 000	50 000	150 000	
50	Hg											
20												
10			Ag				Cu	Zn				
5	Cd		Pb									
2												
1			Se, Sn	As, Cr, Mn, Ni	Al							
	<i>Très toxiques</i>				<i>Peu toxiques</i>			<i>Posant des problèmes à forte concentration</i>				

2. Voies de transport : caractéristiques

2.1. Apports atmosphériques (S. Azimi, S. Garnaud & D. Thévenot)

2.1.1 Mesures des retombées atmosphériques métalliques

L'atmosphère est un compartiment essentiel du cheminement de l'eau. Il constitue un récepteur géochimique et un milieu de transport préférentiel pour de nombreux éléments traces, faisant par ailleurs partie intégrante du cycle biogéochimique des métaux et des polluants organiques persistants (POP) (Galloway *et al.*, 1982). La présence des divers éléments dans l'atmosphère (aérosols, métaux traces, anions, cations, micro-organismes) résultent de deux types de processus. Les processus naturels se composent principalement de la remise en suspension des particules par le vent, des émissions foliaires, de l'activité volcanique, des aérosols marins. Les processus anthropiques sont à l'origine d'importantes émissions de polluants dans l'environnement et prennent progressivement le pas sur ceux d'origine naturelle. Cette évolution a été mise en évidence grâce à la réalisation de carottes tout

autour du globe. Ce phénomène est bien entendu accentué aux endroits où l'industrialisation et l'urbanisation sont le plus développées (Azimi, 2000 ; Rocher, 2000).

D'après une étude sur les émissions de ces éléments traces en Europe (Pacyna, 1984), les sources anthropiques majeures sont les usines thermiques, la combustion de fioul, la combustion d'essence, la production primaire de métaux non ferreux et l'incinération d'ordures ménagères. La majeure partie des polluants émis par ces sources, notamment les métaux traces, est transportée par les aérosols qui sont leur vecteur privilégié (Koutrakis, 1984) et regagnent la surface terrestre par l'intermédiaire des dépôts atmosphériques, se produisant par temps sec ou par temps de pluie. En milieu urbain, l'intérêt de l'étude physico-chimique des retombées atmosphériques est particulièrement grand car les sources de pollution locales ponctuelles et diffuses jouent sans doute un rôle prépondérant dans les apports de métaux traces à l'atmosphère (Person *et al.*, 1993). En milieu rural, l'étude de ces types de retombées permet de connaître l'influence des sources urbaines sur les niveaux de fonds.

Ces apports métalliques par voie atmosphérique ont été souvent estimés, donnant des résultats très hétérogènes. La plupart s'attachent à la mesure de flux totaux (Granier, 1991), de flux secs et/ou humides (Kozak *et al.*, 1993), ou encore de concentrations dans les eaux de pluie (Galloway *et al.*, 1982 ; Grange et Deutsch, 1986). Les flux atmosphériques métalliques apparaissent être un phénomène très variable (Kozak *et al.*, 1993), dont il est nécessaire d'estimer distinctement la contribution par temps sec et par temps de pluie. En effet, la contribution du dépôt atmosphérique sec au dépôt atmosphérique total varie de 30 à 60% (Galloway *et al.*, 1982). De plus, l'estimation de ces retombées est essentielle car un événement pluvieux peut à lui seul représenter 12 % de la charge polluante annuelle (Montrejaud-Vignoles *et al.*, 1996).

L'objectif général du PIREN-Seine est d'évaluer les flux de retombées atmosphériques sèches (RS), humides (RH) et totales (RT) sur plusieurs sites du bassin de la Seine. Ainsi, l'obtention de flux de métaux traces (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb & Zn) permet de comparer les retombées atmosphériques métalliques urbaines et rurales et donc de visualiser l'impact des sources urbaines sur les milieux ruraux. Pour atteindre cet objectif, les programmes 2000 & 2001 de collecte des retombées atmosphériques métalliques ont été réalisés conjointement par deux équipes, le Centre d'Enseignement et de recherche sur l'Eau, la Ville et l'Environnement (Cereve), et le Laboratoire Inter universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA).

Par ailleurs nous avons procédé à la validation des protocoles de collecte et d'analyse des retombées totales en milieu rural et urbain. Pour parvenir à cet objectif, nous avons comparé deux techniques analytiques la spectrophotométrie d'absorption atomique à four électrothermique (SAA-ET) et la torche à plasma à détection optique (ICP-AES) ainsi que deux protocoles de collecte et effectué des inter comparaisons avec deux types d'échantillons : des échantillons collectés par nos deux laboratoires et des échantillons certifiés en métaux (SRM, NIST & SLRS). Dans le cadre de ce projet, des collaborations ont été initiées. Nous avons utilisé un site rural du réseau national de mesure des retombées atmosphériques (MERA) dirigé par P. Coddeville de l'École des Mines de Douai, en collaboration avec l'Ademe (L. Galsomiès).

Le Cereve et le LISA ont équipé le toit de l'université Paris XII - Val de Marne à Créteil et un site dans le Morvan avec 4 collecteurs de retombées totales de novembre 1999 à avril 2000 (Créteil) et de mai à juillet 2000 (Morvan). Ce site de St Brisson a été retenu pour évaluer la faisabilité de la mesure du niveau de fond. Pour tous les types de retombées, à savoir sèches, humides ou totales, la période de collecte a été fixée à 7 jours. Comme pour les mesures de métaux dissous de grandes précautions de prélèvement et de traitement des échantillons sont nécessaires comme le port de gants de protection lors des campagnes d'échantillonnages. Depuis l'été 2001, 7 sites ont été équipés de collecteurs de retombées atmosphériques métalliques en région parisienne, avec une collecte hebdomadaire ou mensuelle, en milieu urbain (Paris, Thiais, Créteil), périurbain (Versailles, Chatou) et rural (Coulommiers, Sologne) (Figure 2).

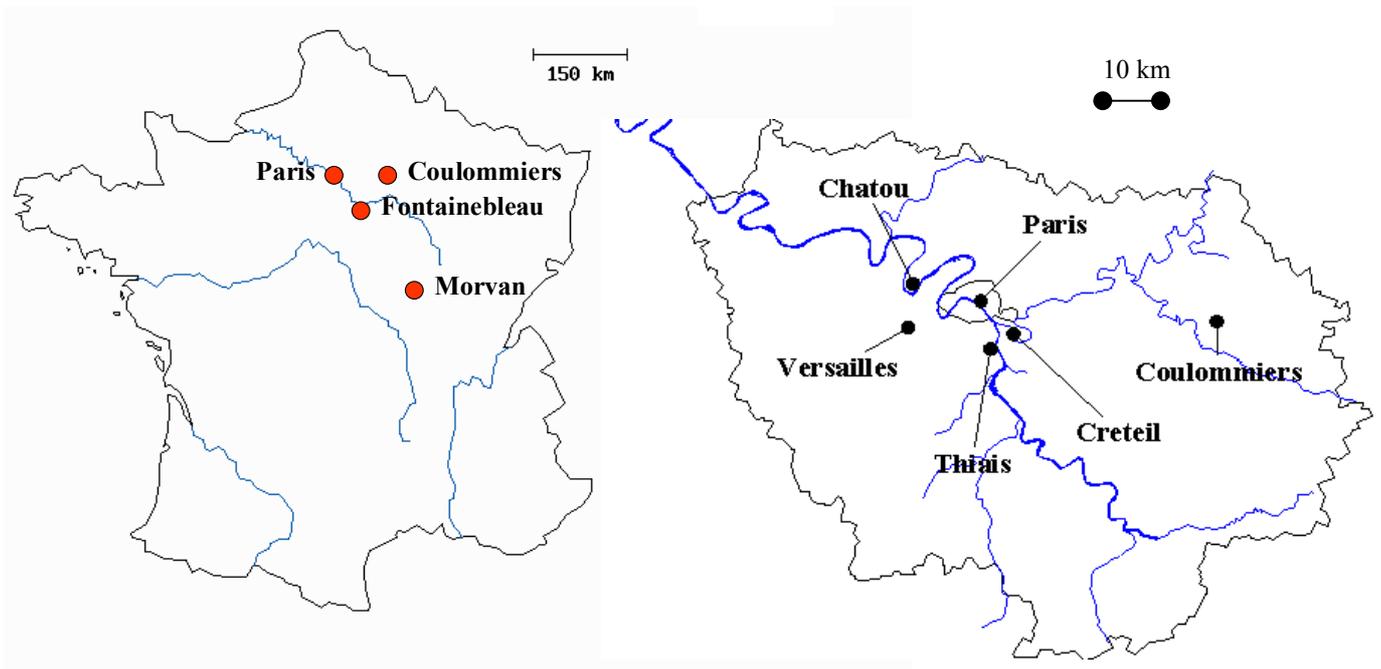


Figure 2. Sites d'implantation des collecteurs de retombées atmosphériques : plan général et détail des sites en région parisienne

2.1.2 Caractéristiques des retombées atmosphériques métalliques

Les flux métalliques de retombées atmosphériques totales (RT) présentent parfois des corrélations intermétalliques indicatrices de sources homogènes. Ainsi la Figure 3 différencie nettement les corrélations entre flux hebdomadaires de Cd et Pb en milieu urbain, observées à Créteil en 1994-95 et à Paris en 1996-97. Par contre peu de corrélation significative entre les flux de Cd et de Pb apparaissent en milieu rural (Figure 3). Les flux hebdomadaires de RT de Zn et de Cu sont également assez bien corrélés aux flux de Pb (Figure 4), différenciant également le site de Créteil de celui de Paris. Enfin, la mesure séparée des retombées atmosphériques sèches (RS) et humides (RH) à l'aide d'un collecteur à couvercle basculant par temps de pluie permet, même en milieu rural, de distinguer les corrélations entre flux hebdomadaires de Cd et de Pb pour ces 2 modes de dépôt (Figure 5). Ceci montre que malgré les fortes variations de flux moyens hebdomadaires, les modes de transport à longue distance et surtout de retombées présentent des caractéristiques assez homogènes.

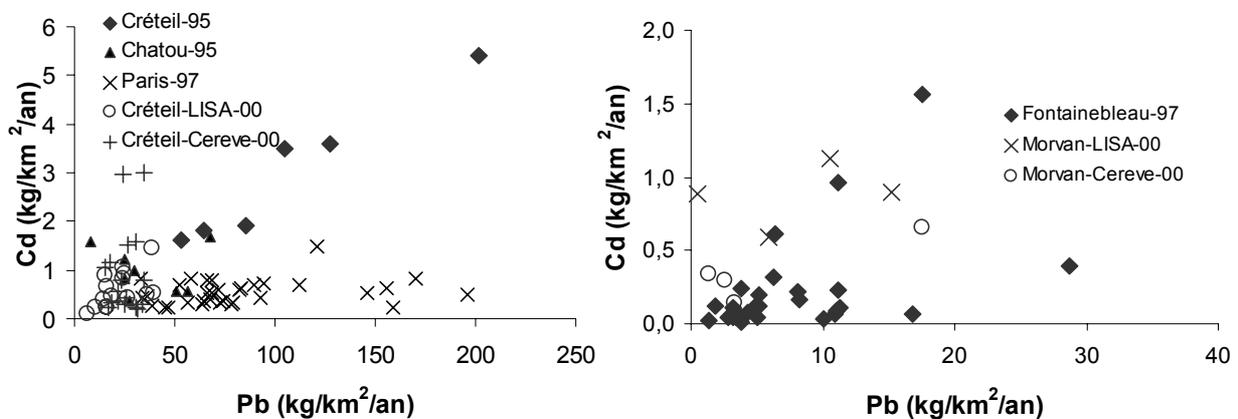


Figure 3. Corrélation entre les flux de cadmium et plomb de retombées atmosphériques totales en milieu urbain (gauche) et rural (droite) de 1995 à 2000

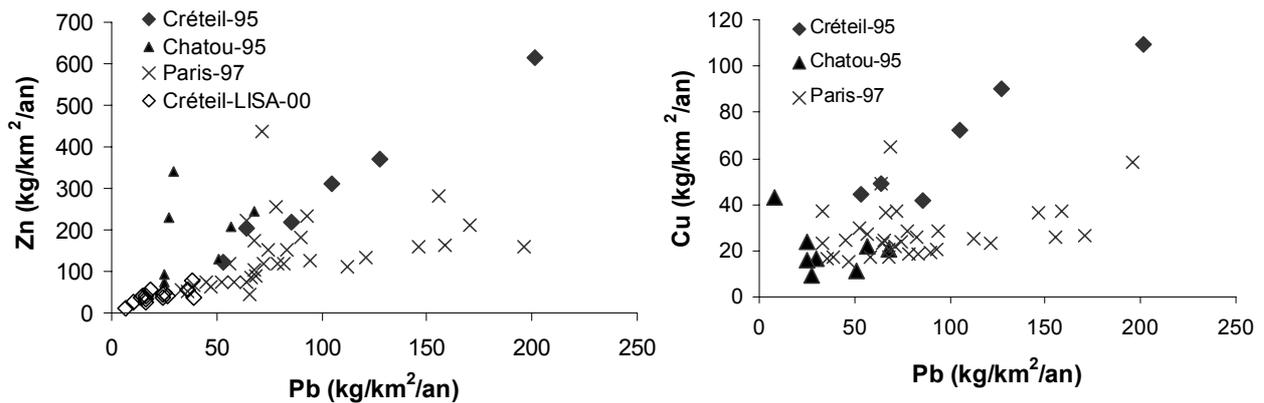


Figure 4. Corrélation entre les flux de zinc et plomb (gauche) et de cuivre et plomb (droite) des retombées atmosphériques totales en milieu urbain de 1995 à 2000

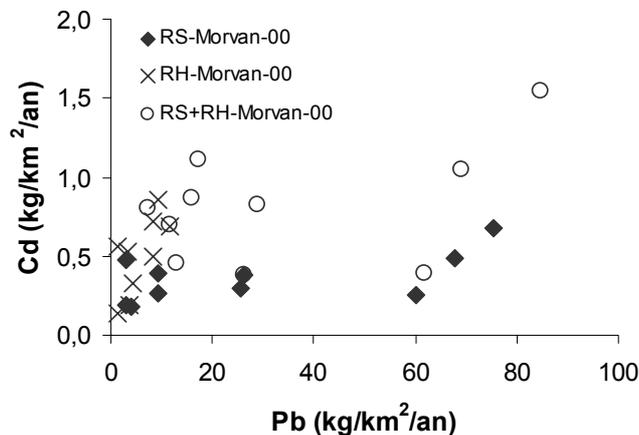


Figure 5. Corrélation entre les flux de retombées atmosphériques de cadmium et de plomb en distinguant les retombées sèches (RS), humides (RH) et totales (RT) en 1999-2000

2.2. Érosion des sols et transport fluvial : niveau de fond géochimique (M. Meybeck)

La composition chimique naturelle des particules transportées dans la Seine est liée à l'érosion des sols et des roches affleurantes, à plus de 95% d'origines sédimentaires. Elle dépend beaucoup de l'assemblage minéralogique des échantillons prélevés : matrice organo-détritique provenant des horizons supérieurs des sols (riche en carbone et en azote organique, en phosphore), matrice carbonatée (carbone inorganique, Sr ; comportant aussi un peu de zinc, du plomb, du cuivre), minéraux lourds (Ti, Fe, Cr ; Sb, V, Co, Ni), et matrice argileuse (Al, Fe, Mn ; As, Li, Be, B, Ba, V, Zn, Pb, Cu). Le mercure et l'argent n'ont pu être reliés à une catégorie bien définie de minéraux. Trois approches pour déterminer le bruit de fond du bassin ont été tentées ici : (i) par échantillons, (ii) par station et (iii) pour tout le bassin.

2.2.1 Niveau de fond dans les échantillons

L'approche par échantillon est basée sur une reconstitution de l'assemblage minéralogique propre à chaque échantillon et le calcul de la teneur théorique qui en découle (Horowitz et al., 1998). Lors des analyses de laisses de crues, toutes effectuées à l'U.S. Geological Survey d'Atlanta par A. Horowitz, nous avons pu identifier des échantillons particulièrement riches en matières organiques

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

(jusqu'à 50%), en carbonates (jusqu'à 73%), en argiles (plus de la moitié) et en quartz (plus de 80% dans certains dépôts de l'Oise et de l'Aisne). Tous ces échantillons ont été pris dans les parties amont du bassin les moins contaminées et nous ont permis, après une confrontation avec la littérature scientifique, d'établir une composition moyenne des minéraux qui composent les particules naturelles de la Seine. Les minéraux lourds ont été associés aux argiles dans une large catégorie d'alumino silicates. Ces teneurs spécifiques en métaux lourds des minéraux du bassin sont présentées au Tableau 2. Les teneurs de la matière organique des sols ne sont pas encore déterminées avec une grande précision, les échantillons qui nous ont servis de base étant prélevés dans des forêts, Compiègne et Rambouillet, potentiellement soumises aux apports atmosphériques de la région parisienne, notamment en mercure. On remarque que c'est la matrice alumino silicatée qui est en général la plus riche.

Tableau 2. Teneurs en métaux particuliers théoriques (mg.kg^{-1}) de 4 assemblages minéraux

	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

Les proportions des minéraux dans chaque échantillon sont déterminées à partir des analyses d'éléments majeurs : carbone organique (COP) pour la matière organique, carbone inorganique (CIP) pour les carbonates et Al, Fe, Mn, Na, K, Mg et Ti pour les alumino silicates avec une silice associée déterminée par un rapport Al/Si = 2,7 considéré comme constant (la silice n'ayant pas été analysée directement). Les pourcentages de ces minéraux sont reconstitués puis le quartz est assimilé au complément à 100% : il varie de 0,4 à 87 % dans nos échantillons. Sa teneur a été vérifiée par quelques analyses minéralogiques directes.

À partir de la composition minéralogique des échantillons et des teneurs théoriques en métaux qui leur sont associées, on peut ainsi reconstituer les "teneurs naturelles" des échantillons. Celles-ci varient dans une gamme étendue (Tableau 3) variant de moins d'un facteur 2 à plus d'un facteur 5, principalement en raison des teneurs en alumino silicates, bien décrites dans nos échantillons par les teneurs en Fe et Al. Les niveaux naturels sur les bassins cristallins du Morvan ne sont pas présentés ici ; leurs produits d'érosion sont d'ailleurs en grande partie retenus par les barrages.

2.2.2 Niveau de fond aux stations

À une station donnée les assemblages minéralogiques sont beaucoup plus constants qu'à l'échelle de tout le bassin et l'on peut, si on dispose de suffisamment d'échantillons, déterminer une composition minéralogique moyenne de la station et donc les niveaux naturels des métaux. (Voir "Synthèse Matière Particulière" du PIREN-Seine)

Il convient de noter que nous privilégions ici les matériaux apportés en hautes eaux : ils sont caractéristiques de la grande majorité des flux annuels transportés (60 à 80%) mais pas de la composition la plus fréquente des MES qui est celle des basses eaux. Or, il y a donc ici une différence marquée entre MES de hautes eaux et de basses eaux ; ces dernières sont, d'une part, beaucoup plus contaminées, car l'apport détritique n'est que de l'ordre de 10 mg/L contre 50 mg/L en hautes eaux, et

d'autre part, plus riches en matières autochtones organiques et carbonatées qui diluent légèrement le stock argileux ; les teneurs en Al diminuent donc en été (Idlafkih et al., 1997). Les références naturelles stationnelles qu'on pourrait proposer pour les laisses de crues ne concernent que les flux de hautes eaux.

Une autre approche pour estimer les niveaux de fond stationnels a été présentée dans le rapport "PIREN-Seine" de 1998. Elle est basée sur la composition lithologique (marnes, calcaires, craie, etc.) du sous-bassin considéré, d'un indice d'érodabilité des terrains et des teneurs caractéristiques dans les ruisseaux mono lithologiques forestiers non pollués. Malheureusement la variabilité spatiale de la composition chimique des dépôts de ruisseaux est assez grande à cette échelle très fine (1 à 10 km²) et les teneurs caractéristiques ne sont pas définies avec grande précision. Nous ne développons pas cette approche ici.

2.2.3 Niveau de fond général du bassin

Le niveau de fond général du bassin est établi à partir d'une combinaison de plusieurs approches : analyses et combinaison de petits bassins forestiers non contaminés, extrapolation des relations métaux indicateurs de pollution multi-métallique (MCI) lorsque celui-ci tend vers zéro, enfin et surtout, analyse de deux échantillons préhistoriques : l'un à Paris Bercy, à l'aval rive droite de la confluence Marne Seine, l'autre pris dans l'estuaire. Le niveau de fond général du bassin est proposé au Tableau 3 : il diffère très légèrement de celui que nous avons proposé en 1998 (Thévenot *et al.*, 1998) et, surtout, il concerne un grand nombre de métaux.

Tableau 3. Gamme de variations des teneurs naturelles (mg.kg⁻¹) des MES dans le bassin de la Seine, dépendant de l'assemblage minéralogique et niveau de fond général retenu pour l'ensemble du bassin

	Gamme naturelle ⁽¹⁾	Niveau de fond à Poses ⁽²⁾
As	3,3 – 6	6 ± 1
Cd	0,10 – 0,25	0,22 ± 0,05
Co	4,2 – 7	7 ± 1
Cr	28,8 – 46,6	40 ± 5
Cu	7 – 17	15 ± 5
Hg	0,013 – 0,059	0,03 ± 0,015
Ni	8,6 – 26,4	16 ± 2
Sb	0,32 – 0,53	0,5 ± 0,1
Se	0,10 – 0,64	0,7 ± 0,05
Pb	10,8 – 22	20 ± 3
Zn	25,5 – 69,2	60 ± 10
Ag		2,7 ± 0,5
Ba		210 ± 50
Be		1,2 ± 0,3
Fe		15 000
La		20 ± 2
Li		38 ± 4
Na		17 000 ± 300
P		650 ± 100
Sr		220 ± 30
V		50 ± 5

(1) Échantillons sur le haut bassin de l'Yonne non considérés

(2) Sur la base d'une teneur en aluminium de 33 000 mg/kg.

2.2.4 Niveau de métaux en milieu agricole et rural

Le Tableau 4 présente les teneurs moyennes en métaux et la valeur de l'indicateur de pollution métallique (MCI, voir section 2.3.1) dans les laisses de crues et les sédiments fins déposés dans le réseau fluvial depuis les têtes de bassins (BF) jusqu'aux petites rivières drainant les bassins agricoles (BA à densité faible, $d < 15 \text{ hab/km}^2$) et ruraux (BR, $15 < d < 40$).

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Les 25 échantillons de sédiments de ruisseaux (tamisés à 100 μm) provenant de bassins forestiers monolithologiques (un seul type de roche sous-jacente) sélectionnés (sur 50 échantillons) ont été regroupés et mélangés, avant analyse, pour produire des références moyennes de niveau de fond. Cet ensemble présente des teneurs très basses, notamment en Cd et Hg, très proches des échantillons pré-historiques analysés à Bercy et dans l'estuaire et a servi à proposer les niveaux de références pour l'ensemble du bassin (Tableau 3). Dans les forêts de Compiègne et de Rambouillet, proches de Paris, les teneurs de certains métaux (Cd, Zn, Hg) sont plus élevées celles dans les petits bassins forestiers monolithologiques ne provenant pas du centre du Bassin parisien. Il leur correspond un MCI de 6 à 13 assez élevé. Deux hypothèses sont possibles : une contamination atmosphérique, particulièrement pour le Hg, ou un niveau de fond élevé sur les sables tertiaires du bassin parisien.

Les bassins agricoles et ruraux typiques (Tableau 4) présentent des densités allant de 10,2 hab/km² pour la Champagne sèche proche de Vitry-le-François à 38 pour la Seine dans la Bassée et 43 pour le plateau au nord de Soissons. L'Aube et la Seine à Bar, la Vesles amont, sont caractérisées par des densités de 16 à 18 hab/km². La contamination y est perceptible sur tous les métaux présentés ainsi que sur le MCI. Une part est liée aux sources domestiques et des petits rejets dans les villages et petites villes mais, pour le cadmium, une part importante de cet excès provient de l'érosion des sols agricoles contaminés par les engrais phosphatés riches en cadmium (voir section 6.2 sur les charges unitaires) : on peut estimer que, pour une densité moyenne de 25 hab/km², 73% du Cd en excès est d'origine agricole. L'influence agricole est également bien visible pour le cuivre dans les petits bassins drainant les vignobles au nord d'Épernay où les teneurs en Cu montent à 110 mg.kg⁻¹. Mis à part cet élément et ce site il est difficile de distinguer d'autres contaminations spécifiquement agricoles.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Tableau 4. Teneurs moyennes en métaux (mg.kg⁻¹ pour les métaux lourds, % pour Al) des laisses de crues et des sédiments fins déposés en milieu forestier et rural, indice de contamination poly-métallique (MCI) et densité de population (hab.km⁻²) (Meybeck et Horowitz en préparation).

Densité de Site population		Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Al	MCI
Échantillons de bassins forestiers								
	Forêt (n=1)	5	14	34		0,02	2,1	0,20
	Forêt sur calcaire (n=1)	44	21	79	0,2	0,02	2,4	3,88
	Forêt de Compiègne (n=2)	8,4	14	53	0,6	0,12	1,5	5,89
	Forêt de Rambouillet (n=1) (Poigny la Forêt)	37	38	100	0,6	0,04	1,6	12,89
Échantillons de bassins mono lithologiques forestiers (BF)								
	Forêt sur calcaires (n=5)	7	16	72	0,2	0,02	2,1	0,76
	Forêt sur argiles (n=5)	7	19	48	0,2	0,01	2,7	1,48
	Forêt sur sables quartzeux (n=5)	6	14	28	0,1	0,05	2	0,35
	Forêt sur marnes (n=5)	15	20	56	0,2	0,02	2,9	1,30
	Forêt sur craie (n=5)	9	13	51	0,1	0,01	1,6	0,00
	<i>Moyenne BF (n=9)</i>	<i>15,4</i>	<i>18,8</i>	<i>57,9</i>	<i>0,28</i>	<i>0,03</i>	<i>2,1</i>	<i>3,0</i>
Échantillons de bassins agricoles et ruraux (BA & BR)								
35,8	Thérain (amont Beauvais)	14	32	100	0,3	0,08	3,5	4,03
	Yvette (Sablon - St. Forget)	9,2	26	65	0,3	0,05	2,2	3,84
15	Ecaillon	15	34	93	0,4	0,08	3,2	5,60
43	Plateau de Soissons (n=3)	13	17	63	0,4	0,05	2,7	3,31
(10)	Vignoble d'Épernay (n=3)	110	51	180	1	0,12	3,2	19,19
16,8	Vesles / Noblette	14	29	98	1	0,07	0,98	7,70
10,2	Plateau de Vitry le F. (Grd. Ravet + Meldançon + Puits)	17	34	67	0,5	0,28	1,4	6,07
14,5	Plateau de Tonnerre (London + Serein)	14	47	120	0,3	0,04	4,5	4,05
16,3	Aube Dienville	17	19	75	0,7	0,01	2,2	3,81
38	Seine amont Bar	14	35	93	1	0,01	1,4	6,54
38	Seine Bray	22	26	82	0,6	0,07	2,6	4,56
38	Seine Bray	46	27	76		0,1	1,2	5,66
38	Seine Romilly	20	55	82		0,14	2,6	4,40
(20)	Marne Sogny	8,7	20	73	0,7	0,01	2,4	3,59
23,8	<i>Moyenne BA + BR (n=14)</i>	<i>23,9</i>	<i>32,3</i>	<i>90,5</i>	<i>0,60</i>	<i>0,08</i>	<i>2,4</i>	<i>5,9</i>

() valeurs estimées. (n) nombre d'échantillons mélangés, en proportion égale, avant analyse.

2.3. Le réseau fluvial et sa contamination progressive (M. Meybeck)

Le laboratoire de Géologie Appliquée - UMR Sisyphe s'est associé depuis 1994 avec l'U.S. Geological Survey d'Atlanta (Dr A. Horowitz) et avec l'Ifremer de Nantes (J.-F. Chiffolleau, D. Cossa) pour étudier la contamination générale en métaux du bassin de la Seine, depuis les têtes de bassin jusqu'à Poses (Meybeck, 1998 ; Idlafkih *et al.*, 1994; Idlafkih *et al.*, 1997; Idlafkih, 1998 ; Horowitz *et al.*, 1998). Nous avons procédé par des stratégies d'échantillonnage très variées mais en conservant des méthodes d'analyses identiques qui ont en plus été inter calibrées entre Atlanta et Nantes. Nous avons systématiquement pratiqué l'analyse après digestion totale (HF/HClO₄/HNO₃ à 200°C) de la matière particulaire et les éléments majeurs permettant de reconstituer les assemblages minéraux ont presque toujours été analysés (COP, CIP ; Al, Fe, Mn). Nous disposons ainsi d'une base d'environ 220 analyses de laisses de crues prises sur tout le bassin, de 50 analyses de sédiments de ruisseaux forestiers non contaminés, de 100 analyses de trappes à sédiments et d'environ 150 analyses de MES

fluviales prises sur les stations amont et aval de Paris (voir Q₃, Q₄, Q₅ et Q₆, Figure 1). L'ajout régulier d'échantillons nouveaux jusqu'à janvier 2002 nous oblige à réactualiser en permanence les interprétations. Mais la géographie de la contamination du bassin se dessine nettement ainsi que les relations complexes entre les différents métaux.

Notre chronique ne porte que sur huit années qui sont comparées plus loin avec les chroniques plus longues des métaux dans les effluents de la station d'épuration Seine-Aval du SIAAP, très obligeamment fournies par M. Gousailles, celles des métaux sur sédiments déposés transmises par W. Thomas du SNS à Bougival et par l'Agence de l'Eau Seine Normandie, enfin celle des MES de Poses prélevées et analysées par A. Ficht du SNS de Rouen depuis 1983.

Ces diverses bases de données concernent au minimum Al, Cd, Cu, Pb, Zn, avec, pour la plupart, Fe, Mn, Cr, Ni et Hg. Les analyses effectuées par l'USGS d'Atlanta nous fournissent en plus un cortège très intéressant d'éléments traces : Ag, As, B, Ba, Be, Co, Li, Sb, Se, Sr, V et des éléments majeurs essentiels pour l'interprétation Ca, Mg, Na, K, Ti et P. Nous avons développé, testé et amélioré un indicateur de pollution métallique, le MCI, basé sur Cd, Cu, Hg, Pb et Zn qui permet de comparer dans le temps et l'espace la contamination générale de chaque échantillon prélevé.

2.3.1 L'indicateur de pollution métallique (MCI)

Présenté en détails dans le rapport "PIREN-Seine" de 1998, le MCI est déterminé pour chaque échantillon et basé sur la somme des différences en Cd, Cu, Hg, Pb et Zn entre les teneurs mesurées dans l'échantillon et les teneurs théoriques que cet échantillon aurait dans le même contexte géochimique mais en l'absence de toute contamination. Le MCI est un nombre sans dimension. Il est la somme des différences relatives observées pour chaque métal, sauf pour le mercure dont le poids relatif a été divisé par 8 en raison de sa variabilité spatiale et temporelle, de sa difficulté d'analyse et de sa sensibilité extrême aux impacts anthropiques :

$$\text{MCI} = \text{IC}_{\text{Cd}} + \text{IC}_{\text{Cu}} + \text{IC}_{\text{Pb}} + \text{IC}_{\text{Zn}} + 1/8 \text{IC}_{\text{Hg}}$$

avec $\text{IC} = (\text{métal mesuré} - \text{métal théorique de l'échantillon}) / \text{métal théorique}$.

Lorsque les indices de pollution IC sont négatifs (valeur mesurée inférieure à la valeur théorique), ce qui est possible pour les échantillons non contaminés, ces valeurs sont considérées comme nulles.

Ainsi déterminé, le MCI varie autour de 1 ± 0.3 pour les échantillons réputés absolument non contaminés (forêt et échantillons pré-historiques) (Tableau 4) et peut aller jusqu'à 130 pour l'Eure à Lery. Dans la Seine à l'aval de Paris il n'a guère dépassé 40 à 50 pendant les huit ans de suivi à Poses. Cet indicateur est reproductible (deux échantillons de la même laisse de crue, pris et analysés séparément, fournissent des MCI identiques à 10% près), et sa variation temporelle est très peu bruitée. Il peut être déterminé rétrospectivement, par exemple sur les MES de Poses ou les sédiments déposés, analysés tous deux dans le cadre du RNB. Enfin le MCI dépend peu des types de particules analysées (MES, trappes, laisses de crues, sédiments) puisque leurs variations minéralogiques et granulométriques sont prises en compte.

Le MCI moyen d'une station doit être en principe déterminé comme la moyenne pondérée ou non par les flux des MES, de MCI déterminés sur chaque échantillon. Toutefois pour Poses, le MCI annuel des particules en suspension a été déterminé *a posteriori* sur des valeurs de moyennes annuelles (pondérées) des teneurs en Al, COP, Cd, Pb, réalisées, dans le cadre du RNB, par le SNS de Rouen.. Une échelle de contamination pour la Seine est proposée au Tableau 5.

Tableau 5. Échelle de contamination du MCI et exemples

	MCI	Exemples (valeurs MCI 1998-2001)
Bruit de fond géochimique	0.5-2	Dépôts de Bercy (5 000 ans BP) (1.3 ; 1.8)
Contamination très faible	2-5	Seine à Romilly (4.5) ; Therain amont (4.1); Yvette amont (3.9);
Contamination faible	5-10	Loing à Moret (6.7); Marne à Esbly (6.0); Aisne à Compiègne (5.5) ; Oise à Longueil (4-13)
Contamination moyenne	10-20	Therain aval (13.1); Yvette aval (10.3); Seine Ivry (18); Epte (15)
Contamination forte	20-50	Seine d'Austerlitz à Poses (15-20); Brèche (32); Mauldre (40); Juine (24)
Contamination très forte	50-100	Orge aval (40-90); Vesle aval Reims (72) ; Ru de Gally (49)
Contamination extrême	> 100	Eure à Lery (85-165)

Cette échelle qualitative de contamination a été définie en tenant compte de la très forte pression humaine s'exerçant sur le bassin. Dans un autre bassin une valeur de MCI entre 10 et 20 pourrait être considérée comme une "contamination forte" (cas de la Loire) ou comme une "contamination faible" (cas d'Artois Picardie). L'outil de mesure est transportable d'un bassin sédimentaire à l'autre, mais l'appréciation du gestionnaire peut varier.

Ainsi la contamination moyenne est celle observée dans les tributaires d'ordre 3 à 5 à l'aval de villes moyennes et à l'amont de l'agglomération parisienne.

Le MCI est très sensible : les variations à long terme et même saisonnières sont très bien mises en évidence et les évolutions longitudinales sont sensibles aux villes moyennes. Ainsi le MCI du Therain passe-t-il en 1998 de 4,1 à l'amont de Beauvais à 13,1 à l'aval de cette ville, et en 2001 le MCI de la Vesles à l'amont de Reims est de 7,7 et passe à 37 juste à l'aval de cette ville.

2.3.2 Contamination générale du bassin basée sur le MCI

Le Tableau 6 présente les valeurs du MCI d'un grand nombre d'affluents (tributaires) de la Seine, de la Marne et de l'Oise. On observe que la grande partie du bassin – en superficie – correspond à une contamination faible (Tableau 6). Il s'agit de la plupart des cours d'eau d'ordre de Strahler 3 et 4. Comme pour les indicateurs de pollution basés sur les produits dissous le MCI ne se dégrade que si une pression anthropique élevée s'exerce sur un cours d'eau à capacité de dilution des particules sédimentaires faibles telles que la Vesles et le Reims, le Thérain et Beauvais. Par contre à Romilly ou Bray sur Seine l'impact de l'agglomération de Troyes reste limité. Dès qu'il existe des activités industrielles sur une rivière de taille modérée, comme la Brèche, le MCI augmente. Lorsqu'une petite rivière reçoit des effluents, même traités, son MCI devient très élevé ; c'est le cas de la Mauldre, du Ru de Gally, de la Bièvre à Buc. Les rivières présentant une forte densité de population - Orges, Yerres et, dans une moindre mesure, Eure à l'aval de Chartres – présentent également des MCI très élevés. Dans le cas de l'Orges les valeurs de MCI ont fortement décliné depuis 1996.

Le détail des analyses de métaux (Tableau 7) réalisées à plusieurs reprises de 1996 à 2001 sur les tributaires et petits ordres de Strahler met en évidence pour des bassins de densité équivalente des différences dans leur sensibilité à la contamination qui sont sans doute attribuables à diverses pressions industrielles, au sens le plus large. Ainsi l'École et l'Eure à Chartres ont-ils des contaminations en Pb, Zn, Cd très différentes pour une même densité $d = 100 \text{ hab/km}^2$. On remarque, ici ou là, des contaminations spécifiques qui demandent confirmation par d'autres analyses : Pb et Zn sur la Juine, Cu et Zn sur l'Epte proche de sa confluence. Ces stations sont nettement plus contaminées qu'elles ne le devraient vu leurs densités de population.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Tableau 6. Valeurs moyennes récentes (1997-2001) du MCI dans les tributaires du bassin de la Seine (ordre 3 à 6). Prélèvements de laisses de crues et de sédiments fins déposés (Meybeck et al., en préparation)

Tributaires	Bassin de la Seine Station	MCI
Aube	Dienville	3,8
Seine	Bar	
Seine	Bray/Romilly	5,7 ; 4,5 ; 4,4
Yonne	Montereau	14,5 ; 26,1 ; 21,5
Loing	Montereau	7,8-13,5
Essonne	Moret	6,7 ; 11,3
Juine	Saussay	9,2
École	Saint Vrain	24
Yvette	Saint Sauveur	12,5
Orges	aval Villebon	10
Yerres		40-90
Bièvre	Villeneuve	22-35 (109 ?)
	Amblainvilliers	10,5
	Buc	27,7
Bassin de la Marne		
Marne	Soigny	3,6
Grand Morin	Couilly	7,4 ; 9,7
Marne	Esbly	5,5 ; 6,4 ; 15,2
Bassin de l'Oise		
Vesles	amont de Reims	7,7
	aval de Reims	72
Aisne	Choisy	5,3 ; 5,5
Oise	Longueil	13,5 ; 4,1 ; 8,9
Therain	amont Beauvais	4,1
	aval Beauvais	13,1
Brèche	Liancourt	32,5
Tributaires aval de Paris		
Ru de Gally		49
Mauldre		40
Epte		15,2
Eure	aval Chartres	20,6
Lery		85 à 140

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Tableau 7. Contamination générale en métaux (mg.kg^{-1} pour les métaux lourds, % pour Al) du bassin dans les laisses de crues et indice de contamination poly-métallique (MCI) : bassins de densités de population (hab.km^2) moyennes et de fortes densités (Meybeck et Horowitz en préparation).

Densité de population	Site	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Al	MCI
Tributaires de densités de population moyennes								
62	Marne Esbly	31	44	120	0,2	0,17	3	5,82
68	Marne Anet	31	44	130	0,6	0,14	3,6	7,46
62	Marne Esbly	30	37	120	0,5	0,12	3,3	6,43
69	Grand Morin aval	57	48	110	0,2	0,25	3,2	9,58
69	Grand Morin aval	42	34	120	0,3	0,14	3,5	7,36
74	Essonne Ballancourt	19	26	100	0,5	0,12	1,2	8,09
100	Juine Ballancourt	40	59	450	0,7	0,24	1,6	22,73
98	Ecole St. Sauveur	28	35	140	0,4	0,22	1,7	11,75
55	Loing Moret	21	46	97	0,7	0,12	2,6	6,75
55	Loing Moret	28	58	130	0,8	0,21	2,9	10,90
65	Oise Longueil	27	53	140	0,5	0,21	3,9	8,85
65	Oise Longueil	7,3	22	75	0,3	0,15	1,8	4,06
65	Oise Longueil	16	29	74	0,4	0,11	2,3	5,18
63	Aisne Choisy	5,2	10	45	0,1	0,04	0,88	0,77
63	Aisne Choisy	18	23	81	0,4	0,11	2	5,14
100	Eure aval Chartres	44	97	300	1	0,28	4	20,57
34	Epte aval	58	41	230	0,7	0,14	2,8	14,95
51	Seine Corbeil	23	60	140	0,4	0,17	1,98	9,41
51	Seine Corbeil	26,5	52,5	120	0,6	0,165	2,15	9,28
51	Seine Corbeil	33	54	160	0,7	0,14	2,7	10,59
51	Seine Corbeil	26	62	120	0,6	0,16	2,9	8,67
65	Moyenne BDM (n=21)	29,1	44,5	143,0	0,50	0,16	2,6	9,3
Tributaires de densité de population forte								
245	Vesle aval Reims	49	68	170	0,6	0,36	2,1	19,04
245	Vesle aval Reims	68	71	450	1,6	0,23	1,1	36,71
670	Mauldre aval	65	150	400	0,8	0,84	2	38,37
341	Orge Savigny	210	310	750	3	1,07	2,92	81,75
341	Orge Savigny	250	300	770	2,4	0,94	3,8	71,45
341	Orge Savigny	200	250	630	1,9	0,69	5	51,08
341	Orge Savigny	130	150	440	1	0,45	3,6	37,29
341	Orge Savigny	140	160	480	1,6	0,54	4,3	40,18
341	Orges Savigny	95	130	340	1,1	0,62	4,5	27,51
270	Yerres Villeneuve	87	110	390	1,6	0,38	4,41	28,78
270	Yerres Villeneuve	100	100	490	1,7	0,38	5,8	28,38
270	Yerres Villeneuve	120	140	530	1,8	0,45	5,9	32,87
270	Yerres Villeneuve	82	84	380	1,1	0,42	5,2	22,29
270	Yerres Villeneuve	200	150	440	2,6	1,1	2,7	105,65
784	Ru de Gally	46	150	390	0,9	0,88	1,45	45,52
784	Ru de Gally	54	87	260	0,6	0,54	1,5	24,63
700	Maldroit	30	49	120	1,3	0,37	2,4	15,70
(1600)	Bièvre Buc	74	81	320	1	0,28	3,05	26,58
470	Moyenne BDF (n=18)	111,1	141,1	430,6	1,48	0,59	3,4	40,8

Certains sites ont été échantillonnés à plusieurs reprises. Les tributaires correspondent à des ordres de Strahler de 4 à 7 pour les densités de population moyennes et de 3 à 5 pour ceux de forte densité.

Mais le record de contamination, relative à la population est observé pour l'Eure à Léry (confluence) (Tableau 8) qui a été dans notre étude une des stations les plus étudiées. Malgré une densité de population de 65 hab./km^2 l'Eure présente toujours des contaminations extrêmes en Cu, Pb, Zn et Cd plus élevées que pour la Seine à Poses, pourtant soumises à des pressions urbaines et domestiques bien plus importantes. La cause de cette contamination que nous soupçonnons être d'origine industrielle n'a pas été recherchée ici.

2.3.3 Contamination du cours navigué de la Seine, de la Marne et de l'Oise

Une dizaine de stations clés nous permettent de décrire la contamination de la Seine sur les ordres de Strahler 7 et 8 de 1994 à 2001 (Tableau 8). L'Yonne à Montereau présente des valeurs assez élevées en Pb et Zn attribuables pour partie à des apports naturels du Morvan, pour partie à une contamination sur le Cousin en amont d'Avallon. La Seine à Montereau (MCI = 21,6) est bien plus contaminée en Cu, Pb, Zn, Hg que la Seine à l'amont de Nogent, aux stations de Bray et de Rouilly (MCI = 5) (Tableau 4). Toutefois, après la confluence avec l'Yonne, puis avec le Loing, la Seine à Corbeil présente une contamination faible à moyenne (MCI de 9,5) très comparable à celle de la Marne à Annet/Esbly (MCI = 6) et à Maison Alfort (MCI = 9,5).

Tableau 8. Moyennes 1994-2001 de la teneur en métaux (mg.kg^{-1} pour les métaux lourds et % pour Al) et contamination poly-métallique (MCI) dans les laisses de crues du bassin dans les stations clés (ordres 6-8) (Meybeck et Horowitz en préparation).

Site	n	Cu	Pb	Zn	Cd	Hg	Al	MCI
Seine : Montereau	4	80	85	220	1,10	0,77	3,0	21,6
Yonne : Montereau	6	19	70	170	0,48	0,12	3,3	9,3
Seine : Corbeil	4	27	57	135	0,58	0,16	2,4	9,5
Seine : Ivry	11	66	86	243	0,76	0,51	4,0	17,0
Marne : Maison Alfort	10	37	47	135	0,63	0,17	2,8	9,5
Seine : Paris	11	72	100	254	1,02	0,45	4,0	20,0
Oise : Cergy	4	32	51	173	0,78	0,34	2,5	13,5
Seine : Mantes	10	74	100	297	1,64	0,63	3,2	27,1
Seine : Poses	8	107	125	408	2,96	1,00	3,2	42,4
Eure : Lery	9	118	971	330	4,37	0,47	3,5	112,3

Entre Corbeil et Ivry la Seine reçoit les matériaux particuliers contaminés de l'Orge et de l'Yerres et les effluents traités de la station d'épuration de Seine-Amont à Valenton, ce qui augmente les contaminations de tous les métaux et le passage du MCI de 9,5 à 17. Les apports de la Marne pourraient améliorer la qualité des particules mais les surverses d'orage (RUTP) et les rejets résiduels ont pour effet de ré-augmenter le MCI à 20 dans Paris (basé ici sur une moyenne des échantillons pris au pont de l'Alma, à Puteaux et à Neuilly). L'impact des rejets traités de la station d'épuration de Seine-Aval à Achères est modéré par la dilution relative exercée par les particules moins contaminées – pendant la période d'étude – de l'Oise (MCI = 13,5) et la contamination à Mantes ne s'élève qu'à un MCI de 27. Par contre entre Mantes et Poses on observe encore, sur nos laisses de crues, une augmentation de tous les métaux et du MCI (MCI = 42) qui n'est pas expliquée par une augmentation de la densité de population : il faudrait alors invoquer d'autres sources entre Marne et Poses. La comparaison à Poses des analyses régulières de MES (RNB) et des laisses de crues fait apparaître une plus forte contamination de ces dernières surtout entre 1994 et 1997 : il est possible que les laisses échantillonnées soient un mélange de dépôts antérieurs plus contaminés. En l'absence de mesures directes sur les MES de Mantes nous ne pouvons lever cette ambiguïté relevée à Poses : le MCI de Mantes sur laisses de crues sont comparables à ceux de Poses sur MES.

2.4. Assainissement et rejets urbains de temps de pluie (S. Garnaud, A. Estèbe, M.-C. Gromaire, G. Chebbo & D. Thévenot)

2.4.1 Cycle de l'eau en milieu urbain et hydrologie urbaine

Lorsqu'il se dépose par temps sec (RS) ou humide (RH) en milieu urbain, les métaux suivent des modes de transport différent. Ainsi les aérosols déposés par temps sec s'accumulent sur les toitures, dans les cours et sur les trottoirs et chaussées (soumises à de fréquents lavages ou nettoyage par aspiration).

Lors des pluies, ces dépôts sont entraînés par une eau qui, en milieu urbain, est déjà contaminée par les rejets atmosphériques locaux. Cette eau de pluie fait l'effet d'une "chasse" et sa vitesse d'écoulement entraîne les particules fines et les déchets vers le réseau d'assainissement unitaire,

c'est à dire commun aux eaux usées domestiques, dans Paris *intra muros*, ou séparatif pluvial pour la banlieue parisienne. Lors d'orages ou de pluies intenses, les vitesses d'écoulement en réseau augmentent considérablement et entraînent une partie des particules déposées, dans ces réseaux, par temps sec.

C'est pour estimer, à l'échelle de l'événement pluvieux, l'importance de ces diverses sources de pollutions que Ghassan Chebbo a défini et mis en place un bassin versant urbain expérimental (BVUE) dans le quartier du Marais, dans le centre de Paris.

2.4.2 Bassin versant urbain expérimental du Marais, à Paris

Le Bassin Versant Urbain Expérimental se situe à Paris dans le quartier du "Marais" couvrant une partie des 3^{ème} et 4^{ème} arrondissements. Le choix et les caractéristiques du site ont été définis par Gromaire-Mertz (1998). C'est un bassin versant urbain de petite surface (42 hectares), constitué d'un habitat très dense (taux d'imperméabilisation de 90%) avec une population de 12 372 habitants, soit environ 29.500 hab.km⁻² (Garnaud, 1999).

L'occupation du sol reflète un centre ville urbain ancien. Les toitures représentent 54% de la surface du bassin versant avec un coefficient de ruissellement de 0,90. Les toitures se répartissent en cinq types majeurs : les tuiles plates, les tuiles mécaniques, les toitures en ardoises et en zinc et les toitures terrasses. Néanmoins, un examen précis des toitures conduit à la prise en compte de mélanges de matériaux sur certains sites. Les cours internes et les jardins occupent 23% de la surface du bassin versant avec un coefficient de ruissellement variant de 0,10 (végétation sur sol perméable) à 0,85 (surface bétonnée). Enfin, le reste de la surface, soit 23%, est constitué par la voirie (chaussées, caniveaux et trottoirs) avec un coefficient de ruissellement de 0,76. Le coefficient de ruissellement de l'ensemble du bassin est de 0,78 ; ce dernier est une moyenne pondérée calculée à l'aide de la formule suivante, où K est le coefficient de ruissellement propre à chaque surface S_i, et S_t la surface totale du

$$\text{bassin versant : } K_{bas\ sin} = \sum_{i=1}^{13} \frac{K_i S_i}{S_t}$$

Le quartier du Marais ne présente plus, actuellement, aucune activité industrielle importante et se caractérise plutôt par des commerces, des restaurants et des activités du secteur tertiaire. Ces derniers sont répartis uniformément sur l'ensemble du site avec une densité plus importante le long des axes les plus fréquentés. Le nettoyage de la voirie est réalisé par trois techniques différentes : 1) par un balayage manuel des caniveaux effectué quotidiennement, 2) par un lavage mécanique à jet d'eau (réseau d'eau non-potable constituée d'eau de Seine dégrillée) des surfaces urbaines (caniveaux, trottoirs, zones de stationnement et chaussées) deux à cinq fois par semaine et 3) par une aspiration mécanique à l'aide d'un véhicule motorisé (jet d'eau + aspiration) de façon quotidienne (sauf le samedi et dimanche) dans toutes les rues du 3^{ème} arrondissement et dans certaines du 4^{ème} arrondissement. En période de gel (température inférieure à 1°C), seul le balayage manuel à sec est réalisé.

Comme dans l'ensemble de Paris *intra muros*, ce bassin versant possède un réseau d'assainissement unitaire, ramifié et entièrement visitable, muni d'avaloirs non sélectifs pour le drainage des chaussées. Le réseau est composé de trois collecteurs à banquettes : les collecteurs Saint-Gilles et Vieille du Temple orientés nord-sud ; ces derniers se jettent dans le collecteur Rivoli qui est orienté est-ouest. Ces trois collecteurs, d'une longueur totale de 1,8 km, drainent une cinquantaine d'égouts élémentaires (antennes amont primaires et secondaires) d'une longueur totale de 5,8 km. La pente moyenne des égouts est de 0,8 %, alors que celle des collecteurs est inférieure à 0,1 % (Gromaire-Mertz, 1998).

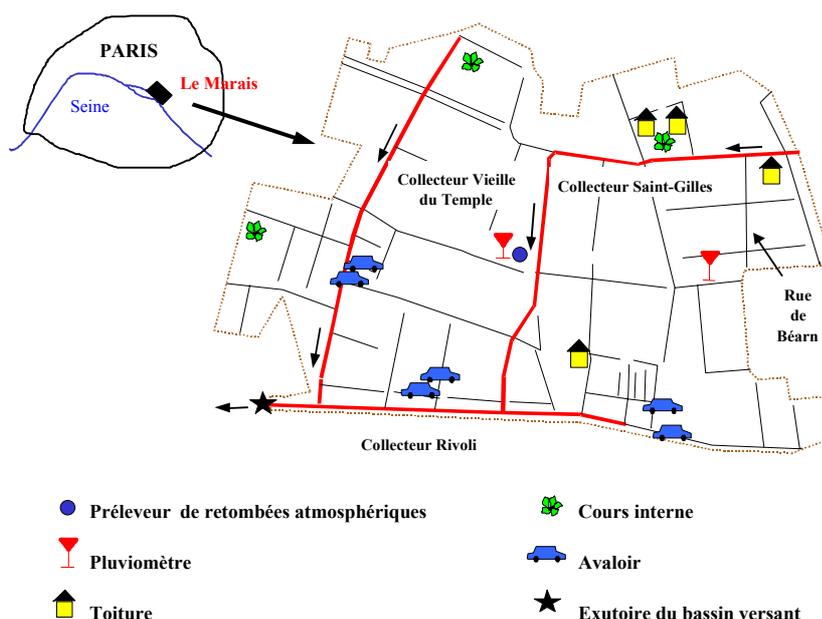


Figure 6. Emplacement des points de prélèvements sur le Bassin Versant Urbain Expérimental (selon Gromaire-Mertz, 1998)

La compréhension du transport de la pollution métallique, ainsi que l'établissement de bilans à l'échelle de l'événement pluvieux, nécessite la quantification des flux entrant et sortant du bassin versant. Pour ce faire, la mesure des concentrations et des teneurs métalliques s'avère nécessaire à plusieurs niveaux du cheminement de l'eau dans la ville. Quatre compartiments ont été distingués :

- le compartiment atmosphérique, constitué par les retombées atmosphériques sèches, humides ou totales ;
- les dépôts urbains qui, soit s'accumulent sur les différentes surfaces urbaines (Bris *et al.*, 1999), soit se forment dans le réseau d'assainissement ;
- les eaux de ruissellement comprenant les eaux pluviales ruisselant sur les surfaces urbaines (toitures, cours internes, chaussées) ;
- les eaux transitant dans le réseau d'assainissement par temps sec et par temps de pluie à l'exutoire du bassin versant urbain.

Cependant, la mise en place d'un réseau dense de prélèvements des eaux pluviales en milieu urbain pose des difficultés météorologiques importantes (emplacements des matériels de prélèvement, accessibilité aux sites, ...). Le choix des sites de prélèvements (Figure 6) des eaux de ruissellement résulte d'une étude des plans cadastraux et d'une photo aérienne, d'une enquête sur le bassin et d'un traitement statistique des données ainsi acquises (Gromaire-Mertz, 1998). Le quartier du Marais impose l'emplacement des équipements à l'intérieur du réseau d'assainissement (eaux de ruissellement de chaussées), dans des bâtiments publics ou privés (eaux de ruissellement de toitures et de cours internes, retombées atmosphériques) lorsque les autorisations ont été obtenues.

2.4.3 Caractéristiques des métaux présents dans les eaux pluviales urbaines

Par temps de pluie, la forme particulière des métaux traces devient de plus en plus prédominante au fur et à mesure que les eaux transitent vers l'exutoire du bassin versant (Figure 7) (Garnaud, 1999 ; Garnaud *et al.*, 1999). Les 4 métaux traces étudiés se distinguent par une évolution différente. En effet, le Cd et le Cu sont majoritairement sous forme dissoute dans l'eau de pluie et les eaux de ruissellement de toitures, pour ensuite s'adsorber sur les particules. Le plomb est seulement sous une forme dissoute majeure dans l'eau de pluie. Quant au zinc, il ne devient sous forme

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

particulière que lors de l'entrée des eaux de ruissellement dans le réseau d'assainissement. Ces différents comportements sont liés à trois facteurs principaux qui sont : la concentration de l'élément métallique, le pH de l'eau considérée et la teneur en MES. Les 4 métaux traces sont à 90 % sous forme particulaire à l'exutoire du bassin versant par temps de pluie, soit du fait de l'adsorption des métaux dissous lors de leur transport dans le réseau d'assainissement, soit du fait de l'apport de particules de la part des dépôts formés en réseau.

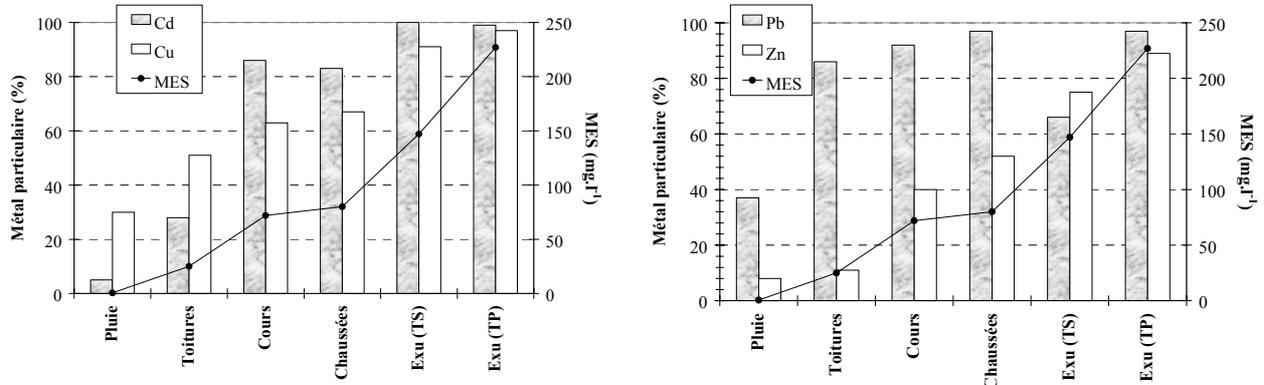


Figure 7. Évolution de la médiane de la concentration en MES (mg.L^{-1}) et du pourcentage de Cd, de Cu, de Pb et de Zn sous forme particulaire de l'amont à l'aval du bassin versant urbain expérimental du Marais à Paris (%) (Garnaud, 1999)

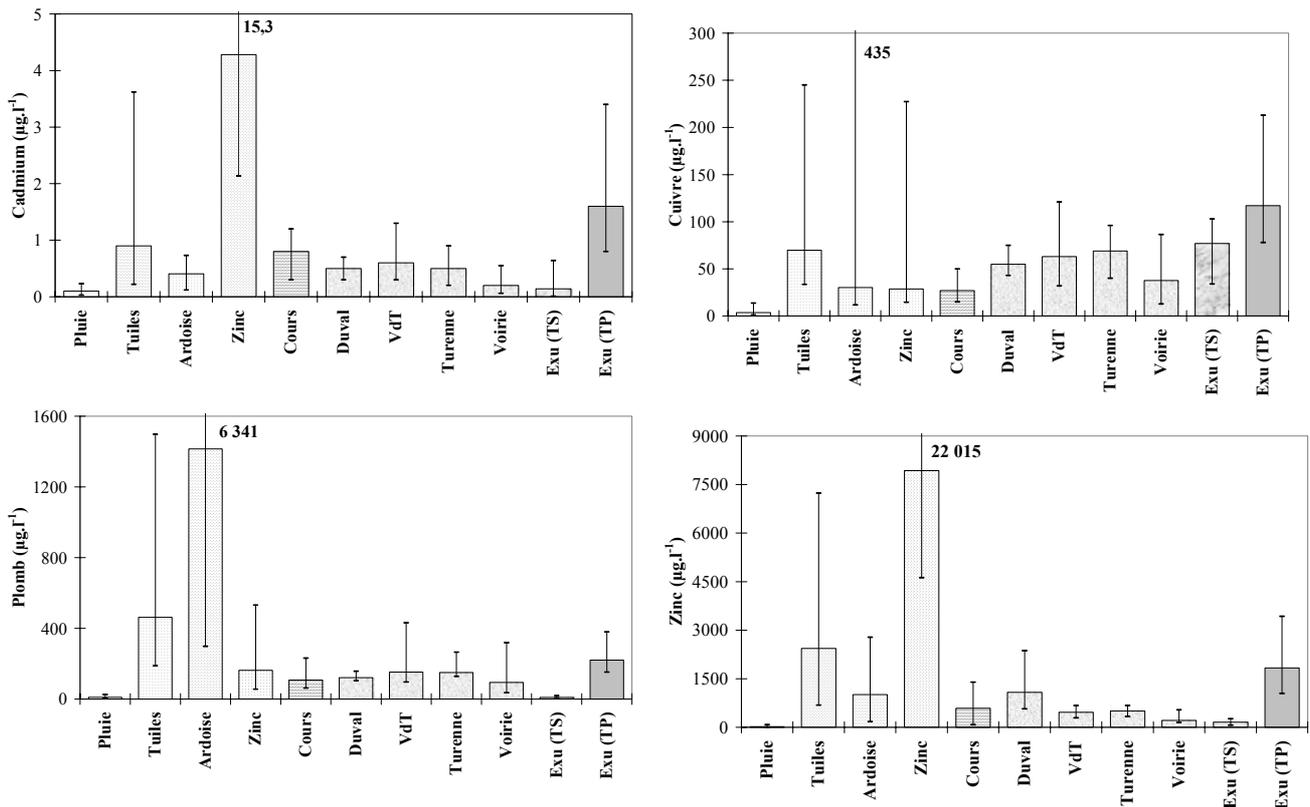


Figure 8. Concentrations totales de Cd, de Cu, de Pb et de Zn dans les eaux de ruissellement et à l'exutoire du bassin versant du Marais par temps de pluie : comparaison avec les concentrations mesurées dans la pluie, les eaux de ruissellement et les eaux usées de temps sec (médiane et déciles inférieur et supérieur ; $\mu\text{g.L}^{-1}$) (Garnaud, 1999).

Les concentrations métalliques totales (Cd, Cu, Pb et Zn) des eaux de ruissellement prélevées au niveau des diverses surfaces urbaines et des eaux transitant à l'exutoire du bassin versant par temps

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

de pluie sont représentées à la Figure 8 (Garnaud, 1999). En raison de concentrations très variables d'un événement pluvieux à un autre, les valeurs représentatives choisies sont la médiane, les premiers et derniers déciles encadrant 80 % des événements pluvieux interceptés. Les eaux de ruissellement issues de surfaces urbaines de même nature ont été regroupées, et comparées aux concentrations métalliques totales mesurées dans les eaux de pluie et dans les eaux de ruissellement prélevées par temps sec (notées voirie) et les eaux usées de temps sec à l'exutoire (notées Exu (TS)). La Figure 8 regroupe ainsi les informations suivantes permettant de suivre l'évolution des concentrations métalliques totales tout au long du cheminement de l'eau sur le bassin versant du Marais (Garnaud, 1999) :

- Pluie : 29 échantillons (prélevés du 21/05/1996 au 22/10/1997) ;
- Toitures en tuiles : les calculs ont été effectués sur les 3 toitures de surface semblable (46 échantillons) ;
- Toitures en ardoise : mêmes calculs que précédemment avec 4 toitures (39 échantillons) ;
- Toitures recouvertes de zinc : calculs réalisés sur 3 toitures (35 échantillons) ;
- Cours : les 3 cours avec des revêtements différents (béton, pavée et graviers) ont été regroupées ensemble (n = 19 échantillons) ;
- Avaloirs : les calculs ont été effectués sur chaque avaloir individuellement avec regroupement des deux types de chaussées drainées par chacun (n = 13, 12 et 13 échantillons pour Vieille du Temple, Duval et Turenne respectivement) ;
- Voirie : ces données correspondent au lavage des chaussées par la ville (n = 16 échantillons) ;
- Eaux usées de temps sec ("Exu (TS)") : les données (regroupées par tranches horaires) des campagnes de janvier et mars-avril 1997 ont été prises en compte (n = 46 échantillons) ;
- Exutoire par temps de pluie ("Exu (TP)") : 20 événements pluvieux ont été pris en compte.

En suivant la progression de l'eau dans la ville, l'évolution des concentrations métalliques totales médianes des quatre métaux traces est sensiblement différente permettant de distinguer deux groupes (Garnaud, 1999).

Cadmium, zinc et plomb

Le classement des concentrations totales médianes aboutit à l'ordre suivant : Pluie < Exu (TS) \approx Voirie < Avaloirs \approx Cours < Exu (TP) < Toitures (Garnaud, 1999). Les concentrations de ces trois métaux sont en effet très fortes dans les eaux de ruissellement de toitures (toitures en zinc pour les deux premiers et toitures en ardoise pour le second). Ces eaux possèdent des concentrations de 8 à 14 fois supérieures à celles des eaux de ruissellement des chaussées (en prenant le cas extrême des toitures en zinc et en ardoise) et surtout 40 à 400 fois supérieures aux concentrations dans l'eau de pluie. Le large usage du zinc et du plomb dans les revêtements de toitures du bassin versant du Marais, soit au niveau des tôles constituant le toit, soit au niveau des encadrements de fenêtres, soit au niveau des chéneaux, soit au niveau des gouttières, induit en liaison avec la forte acidité de l'eau de pluie à Paris (Garnaud *et al.*, 1999) une dissolution importante de ces éléments métalliques (Mottier et Boller, 1992) et explique ainsi les fortes concentrations mesurées. Le zinc et le cadmium présentent une évolution comparable du fait de leur similitude chimique et de leur liaison métallurgique, le cadmium étant une impureté du minerai de zinc (AFEE, 1978). La pollution métallique issue de ces toitures en zinc doit être prise en considération car ces toitures représentent 30 % de la surface globale du bassin versant du Marais et un rejet direct éventuel de telles eaux dans le milieu récepteur engendrerait des effets toxiques importants.

Cuivre

Le classement des concentrations totales médianes est différent de celui des 3 métaux précédents : Pluie < Cours \approx Toitures < Avaloirs \approx Voirie \approx Exu (TS) < Exu (TP) (Garnaud, 1999). Les concentrations de cet élément sont beaucoup plus homogènes sur l'ensemble des eaux prélevées

sur le bassin versant. Les eaux de ruissellement des toitures présentent des valeurs médianes semblables à celles sur les autres sites, mais aussi des concentrations très élevées lors de certains événements. Le niveau de contamination de l'eau de pluie croît significativement lorsqu'elle ruisselle. Ceci est lié à la corrosion des gouttières et du matériel urbain (Mottier et Boller, 1992) au contact de l'eau de pluie.

Sur l'ensemble des différents types d'eaux de ruissellement, le zinc est l'élément métallique majeur, devant le plomb, le cuivre et le cadmium. Les valeurs médianes des concentrations métalliques totales mesurées à l'exutoire sont plus fortes par temps de pluie que par temps sec d'un facteur 16, 2, 24 et 11 pour le Cd, le Cu, le Pb et le Zn respectivement. Cette hausse significative pour le Cd, le Pb et le Zn est clairement due à l'apport par les eaux de ruissellement (toitures, cours et chaussées).

2.4.4 Spéciation géochimique des métaux particuliers en milieu urbain

La toxicité des métaux, ainsi que leurs modalités de transport et de bio-accumulation, sont contrôlées par leurs états physique (forme dissoute ou particulaire) et chimique (Donard et Astruc, 1997). Dans les eaux de ruissellement urbaines, les métaux sont majoritairement adsorbés sur les particules, les matières en suspension (MES) ou les dépôts (Harrison et Johnston, 1985). Mais, la mesure seule des métaux particuliers totaux n'est pas suffisante pour comprendre leur impact sur l'environnement (Salomons et Förstner, 1980). Ainsi, des extractions successives des métaux particuliers, communément dénommées schéma de spéciation, permettent d'apprécier la capacité de désorption d'un métal et ainsi de comprendre sa mobilité et sa bio-disponibilité (Brennan, 1991 ; Tessier *et al.*, 1979 ; Lake *et al.*, 1984). De nombreux schémas de spéciation ont été proposés (Tessier *et al.*, 1979 ; Salomons et Förstner, 1980 ; Meguellati, 1982 ; Quevauviller *et al.*, 1994) et discutés notamment pour le manque de sélectivité des réactifs employés (Tipping *et al.*, 1985 ; Rapin *et al.*, 1986) et la possibilité de ré-adsorption des métaux relargués (Kheboian et Bauer, 1987 ; Martin *et al.*, 1987). Néanmoins, la répartition géochimique des métaux traces a été étudiée sur divers échantillons urbains, à savoir les aérosols (Lebreton et Thévenot, 1992), les eaux de ruissellement (Lara-Cazenave, 1994 ; Flores-Rodriguez *et al.*, 1994), les dépôts (Fergusson et Ryan, 1984 ; Stone et Marsalek, 1996), les sols à proximités des autoroutes (Lee et Touray, 1997) et les effluents ou les boues de stations d'épuration (Brennan, 1991 ; Vanni *et al.*, 1997). Le schéma de spéciation proposé par Tessier *et al.* en 1979 est le plus fréquemment employé et paraît être le protocole standard pour des échantillons prélevés en milieu urbain.

Des travaux antérieurs en milieu urbain ont montré une baisse de la mobilité des métaux particuliers lors du transport des solides de l'atmosphère jusqu'aux eaux usées (Flores-Rodriguez, 1992). A l'inverse de cette précédente étude qui comparait des échantillons prélevés au niveau de différents bassins versants, ce rapport présente les résultats de spéciation d'échantillons collectés en 1997-1998 sur le même bassin versant urbain expérimental "Le Marais" à Paris (Gromaire-Mertz *et al.*, 1996). Les distributions de 4 métaux particuliers (Cd, Cu, Pb et Zn) ont été réalisées sur des dépôts de rue (trottoir, caniveau et chaussée), sur des particules contenues dans les eaux de ruissellement de chaussée (avaloir), sur des dépôts en réseau d'assainissement unitaire et sur des particules transportées à l'exutoire du bassin versant par temps sec ou par temps de pluie. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus précédemment en région parisienne sur des aérosols et des particules prélevées dans la Seine. Ces comparaisons confirment la diminution de la mobilité des métaux traces durant le transport des particules de l'atmosphère jusqu'à la rivière.

Afin de suivre l'évolution de la mobilité des métaux pendant le transport des particules urbaines depuis l'atmosphère jusqu'au milieu aquatique récepteur, les résultats des extractions séquentielles sont présentées pour 7 catégories d'échantillons en utilisant les valeurs moyennes des distributions métalliques (Figure 9) (Garnaud *et al.*, 2001) :

1. Aérosols collectés sur le boulevard périphérique de Paris : Porte d'Asnières, 1989 (Lebreton et Thévenot, 1992),

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

- Dépôts urbains : moyenne des échantillons prélevés sur la rue de Béarn (chaussée, caniveau et trottoir) et les échantillons prélevés au niveau des avaloirs Duval et Vieille du Temple,
- Sols prélevés à proximité d'une route (Lee et Touray, 1998),
- Dépôts prélevés en réseau d'assainissement unitaire (moyenne des échantillons collectés dans les collecteurs Saint-Gilles, Vieille du Temple et Rivoli, pour les fractions fines et grossières),
- Particules prélevées à l'exutoire du bassin versant par temps sec,
- Particules prélevées à l'exutoire du bassin versant par temps de pluie,
- Matières en suspension de la Seine prélevées à l'aide de trappes dans la région parisienne : Alfortville, Suresnes et Chatou en 1995 (moyenne des 3 sites) (Taconet, 1996).

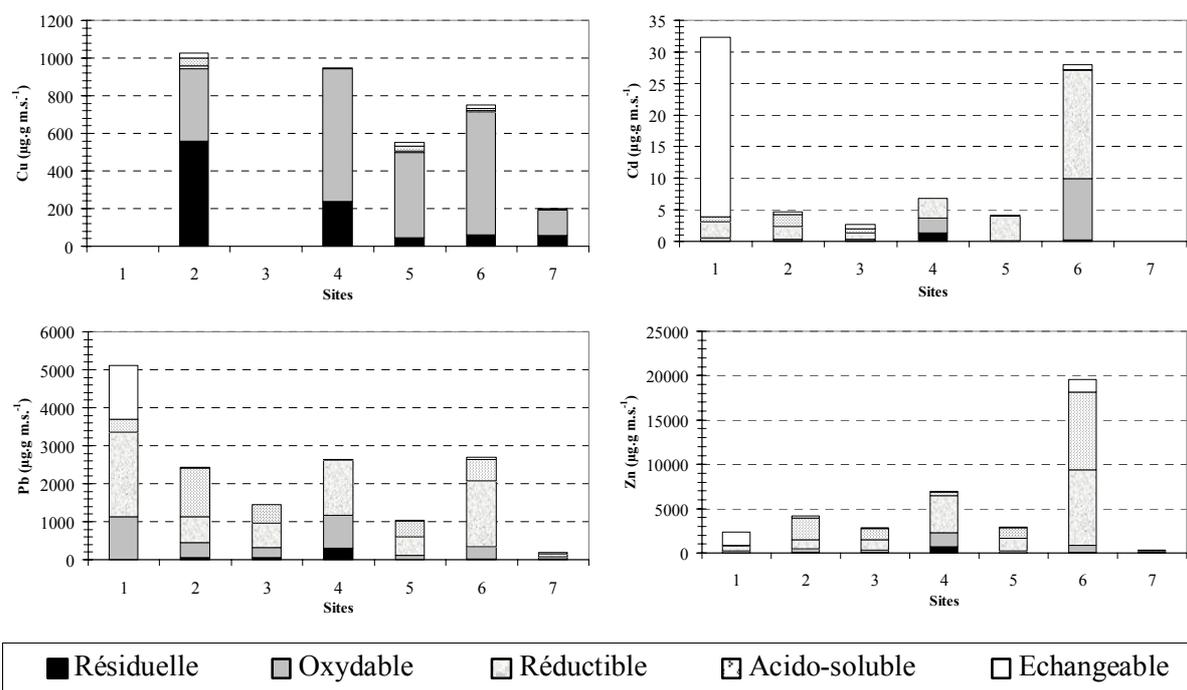


Figure 9. Distribution du Cd, du Cu, du Pb et du Zn particulaire (mg.kg^{-1}) en bassin versant urbain (voir le texte pour la signification du code des sites de collecte des échantillons)

La distribution du cuivre varie peu lors du transport des particules : des dépôts urbains jusqu'aux eaux de ruissellement et même jusqu'à la Seine, il est majoritairement contenu dans les fractions oxydable et résiduelle (Figure 9). Ce comportement particulier a souvent été observé (Lake *et al.*, 1984 ; Stone et Marsalek, 1996) ; il s'explique par la grande affinité du cuivre pour la matière organique.

Les métaux présents dans les aérosols urbains (site 1) présentent la plus forte mobilité, le cadmium et le zinc, par exemple, étant majoritairement dans la fraction échangeable (88 et 63%). Le plomb, quant à lui, présente la plus faible mobilité (fraction échangeable de 30%).

Pour les dépôts urbains et pour les particules des eaux de ruissellement (site 2), la moitié du plomb et du zinc est contenue dans la fraction acido-soluble, la moitié du cadmium étant à la fois dans les fractions échangeable et acido-soluble. Cette distribution est très voisine de celle observée par Lee et Touray (1998) (site 3). La somme de ces deux fractions est habituellement considérée comme bio-disponible (Ma et Rao, 1997) : les métaux contenus dans ces fractions peuvent en effet être facilement désorbés par un effet de sel ou une acidification du milieu.

Les dépôts prélevés en réseau d'assainissement (site 4) présentent des mobilités du Cd, du Pb et du Zn beaucoup plus faibles que celles observées pour les particules entrant dans le réseau d'assainissement (site 2). Les fractions échangeable et acido-soluble ont pratiquement disparues par suite du contact prolongé de ces particules avec les eaux usées.

La comparaison des teneurs en Cd, en Pb et en Zn des particules transitant à l'exutoire du bassin versant par temps sec (site 5) et par temps de pluie (site 6) montre clairement une augmentation de ces dernières par temps de pluie du fait des apports par les eaux de ruissellement et par le réseau. Cette augmentation apparaît comme essentiellement due à l'apparition ou à l'augmentation des métaux dans les phases réductibles et oxydables. De plus, un bilan entrées-sortie du bassin versant urbain du Marais a montré une fixation des métaux dissous sur les particules et une resuspension des métaux particulaires entraînés par les forts débits de temps de pluie (Garnaud, 1999). L'augmentation par temps de pluie des fractions réductible et oxydable dans les particules collectées à l'exutoire serait reliée à la forte teneur métallique dans ces phases des dépôts du réseau.

Les teneurs métalliques des particules prélevées en Seine (site 7) sont bien plus faibles que celles mesurées par temps de pluie du fait d'un apport en matières en suspension par les bassins versants ruraux en amont de l'agglomération parisienne. Il y a alors un relargage progressif des métaux contenus dans les fractions les plus labiles ce qui engendre une importance relative plus grande des métaux dans les fractions oxydable et résiduelle.

Enfin, le fer, qui est le métal particulaire le plus abondant, est majoritairement présent dans la fraction résiduelle dans l'ensemble des échantillons urbains (60 à 80% pour les dépôts en réseau), sa fraction réductible atteignant seulement 10 à 30%.

Les particules collectées sur le bassin versant urbain expérimental du Marais présentent une forte hétérogénéité démontrée par la dispersion importante des duplicata lors de la mesure des métaux totaux et de la spéciation. Néanmoins, la comparaison des distributions métalliques lors du transport des particules en milieu urbain, de l'atmosphère à la rivière, montre clairement une évolution de la mobilité des métaux traces. Fortement labiles (fractions hydrosoluble et échangeable) dans les aérosols atmosphériques (Lebreton et Thévenot, 1992), le cadmium, le plomb et le zinc restent bio-disponibles au niveau des dépôts de rue et des eaux de ruissellement, mais deviennent stables dans les particules du réseau d'assainissement et de la rivière. Une telle évolution est reliée au relargage des fractions mobiles des métaux lors du transport des particules par l'eau. Par ailleurs, les teneurs en matière organique varient de façon importante lors du transport des particules. Tandis que la médiane des matières volatiles en suspension (MVS) atteint 20 % au niveau des dépôts secs atmosphériques, cette dernière augmente pour atteindre respectivement 19, 54 et 68 % pour les dépôts de rue, les eaux de ruissellement et les particules transportées par temps de pluie à l'exutoire du bassin versant (Gromaire-Mertz, 1998).

En conclusion, la mobilité des métaux particuliers peut être ordonnée de la façon suivante :

- $Cu \ll Cd < Pb < Zn < Fe$
- et, dépôts en réseau < eau usée < dépôts urbains \ll aérosols (Figure 9).

2.4.5 Impact des rejets urbains de temps de pluie sur les matières en suspension et sédiments fluviaux

La Figure 10 présente un exemple de dynamique spatiotemporelle des matières en suspension en région parisienne. Elle montre tout d'abord leur contamination progressive de Bois-Le-Roi jusqu'à Chatou, d'un facteur 5 pour Zn et 16 pour Cd. D'autre part, l'existence d'une bonne corrélation générale entre les teneurs de Zn et Cd démontre l'existence de source commune, comme la corrosion des surfaces métalliques de toitures ou gouttières. Il apparaît toutefois que les échantillons de Chatou en 1991 présentent un excès de Cd, vraisemblablement dûs à des sources locales, entre Suresnes et Chatou, comme les rejets urbains de temps de pluie de Clichy ou La Briche, contaminés par des rejets industriels. Cet écart disparaît en 1992 et 1993, les teneurs en Zn et Cd apparaissant bien corrélés. Sur cette Figure 10, ainsi que les suivantes, nous avons rapporté les échelles de contamination établies par VNF pour la gestion des matériaux de dragage fluvial (Tableau 9). Il apparaît ainsi que les MES

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

collectés à l'amont de Paris, à Bois le Roi et Alfortville peuvent conduire à la formation de sédiments sans danger, ce qui n'est clairement pas le cas à l'aval. L'activité urbaine entraîne donc des contraintes aux gestionnaires du milieu aquatique fluvial.

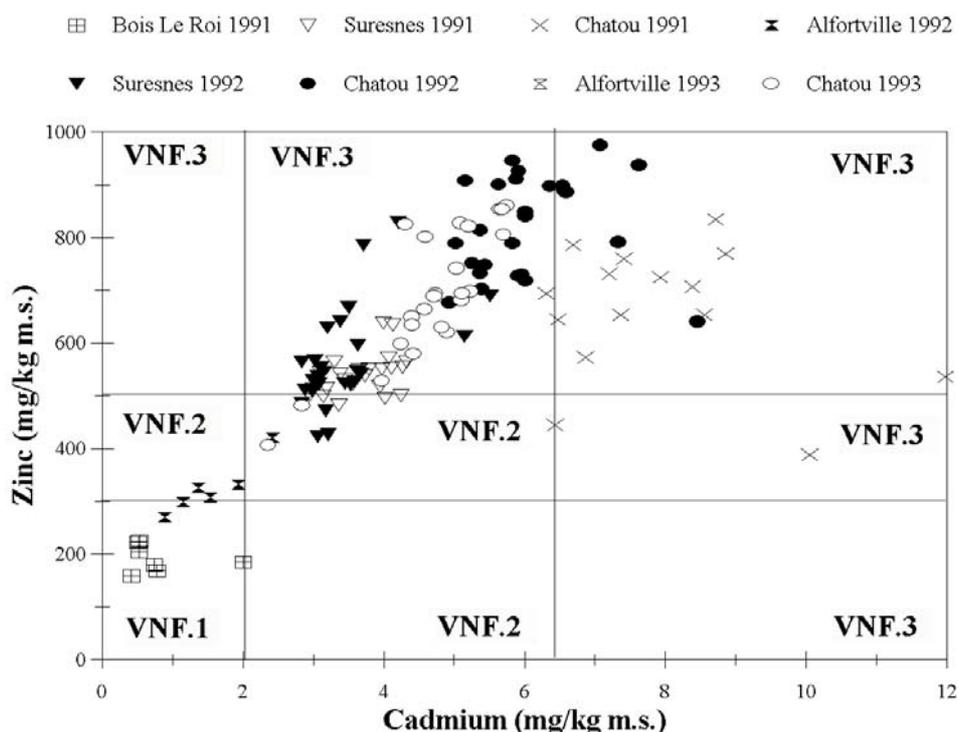


Figure 10 Corrélation entre les teneurs métalliques (mg/kg m.s.) dans les matières en suspension dans la Seine (amont et aval de Paris en 1991-1993 (Estèbe 1996).

2.5. Sédiments fluviaux avant dragage (S. Carpentier, R. Moilleron & D. Thévenot)

2.5.1 Importance et conditions de réalisation du dragage fluvial

Dragage fluvial d'entretien en France

Les rivières naviguées nécessitent des dragage d'entretien afin de maintenir la profondeur nécessaire au passage des barges. Le volume qui devrait être dragué annuellement est estimé à 9 millions de m³ pour les seules eaux douces (Babut *et al.*, 2001). D'après un rapport du Comité Technique National sur la Gestion des Sédiments, sur ces 9 millions de m³ à draguer, 6 millions sont effectivement extraits, correspondant à environ 4,5 10⁶ t/an, car ces MD ont une teneur en eau voisine de 50% et une masse volumique voisine de 1,5 t/m³. Le devenir de ces matériaux de dragage (MD) dépend de leur site d'extraction (Bogusz et Pavageau, 1999) :

- 70 % de ces matériaux sont mis en dépôt ou en cordon sur berge (technique du régilage utilisée traditionnellement dans le Nord de la France),
- 10 % sont valorisés en travaux publics,
- 7 % sont épandus sur les terres agricoles,
- le solde connaît diverses destinations comme le clapage en mer, l'utilisation comme remblais, l'inertage...

Pendant de nombreuses années en France, les connaissances fondamentales et pratiques concernant la gestion des sédiments contaminés ont été très faibles. Cette pauvreté était essentiellement due au manque de demande de la part des maîtres d'ouvrage, puisque les dragages étaient réalisés sans préoccupation environnementale. De plus, l'inexistence d'une réglementation

adaptée a scellé, dans la majorité des cas, l'échec de toute tentative de gestion raisonnée des sédiments contaminés.

Les acteurs du dragage

Les Voies Navigables de France (VNF) sont un établissement public à caractère industriel et commercial qui a la charge de la gestion du Domaine Public Fluvial ainsi que de l'exploitation, de l'extension et de l'entretien des voies navigables. VNF est donc responsables des activités de dragage des voies d'eau domaniales.

Pour ce qui concerne le bassin de la Seine, VNF délègue les travaux de dragage aux Services de Navigation de la Seine (SNS) qui confient eux-mêmes les marchés de dragage à une entreprise de travaux publics déterminée à l'issue d'un appel d'offre. L'Entreprise Morillon Corvol Courbot (EMCC) a obtenu ce marché en 1998, 1999, 2000 et 2001. L'accès des ports par le chenal et la configuration de certaines zones portuaires propices au dépôt de sédiments expliquent la contribution du Port Autonome de Paris (PAP) au dragage.

Les volumes dragués

Les volumes dragués chaque année sur le bassin de la Seine s'élèvent en moyenne à 150 000 m³ si on prend en compte les dragages effectués au cours des 10 dernières années (Figure 11).

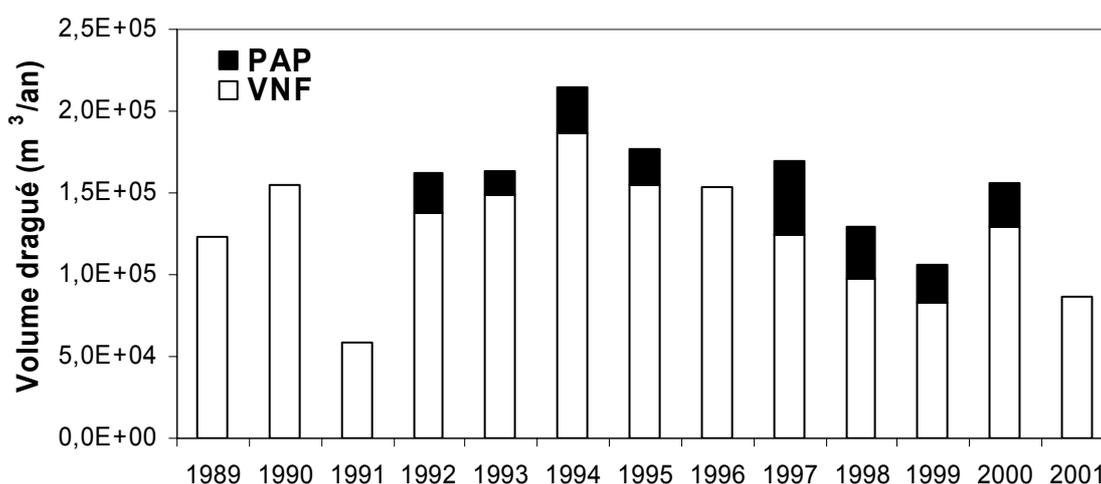


Figure 11. Volumes de matériaux dragués en Seine (entre Vitry et Bonnières), Marne (aval de Bonneuil) et Oise (aval de Compiègne) par Voies Navigable de France (VNF) et le Port Autonome de Paris (PAP) entre 1989 et 2000 (Carpentier, en préparation)

Remarque : Pour 1989, 1990, 1991 et 1996, les valeurs des volumes dragués par le PAP ne nous ont pas été fournies. L'absence de chiffre peut être liée à une absence de dragage ces années là ou à une non communication de ces données.

Les volumes annuels dragués dépendent des besoins d'entretien des rivières et sont évalués chaque année après sondages bathymétriques effectués par le service Sondage et Régulation du SNS. Ces mesures sont effectuées à l'aide de bateaux équipés d'échosondeur. Ils permettent d'obtenir un nombre très élevé de points de mesures mais nécessitent un bon positionnement du bateau (DGPS) et une vitesse constante de déplacement. Ainsi, la hauteur d'eau est obtenue (la vase fluide n'est pas prise en compte, elle représente 15 à 20% du volume à curer). Le volume des sédiments à curer est alors calculé grâce à un logiciel spécifique qui prend en compte la côte projet à atteindre après curage. Ces sondages permettent ainsi d'établir des cartes définissant avec précision les zones et les volumes à draguer. Des sondages sont également effectués après dragage afin de vérifier que les volumes indiqués ont bien été enlevés.

Quelle est la réglementation s'appliquant à cette pratique ?

L'arrêté du 14 juin 2000, relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire, a été récemment établi par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement (MATE) : c'est actuellement la seule réglementation qui prenne en compte les matériaux de dragage en tant que tels (Tableau 9). Pour ce qui concerne les matériaux de dragage en milieu continental, le contexte législatif français n'est pas clair à ce jour. Les opérations de dragage sont actuellement soumises à la fois à autorisation et déclaration au titre de la loi sur l'eau (03/01/1992), à la loi relative aux Installations Classées du 19/07/1976 dans son décret 94.485 du 19/06/94 sur les exploitations de carrières, à la loi relative aux déchets 75.633 du 15/07/1975 modifiée, à autorisation au titre du Code Rural ou du Code de l'Urbanisme ou encore à autorisation au titre de la loi 'pêche' si celles-ci ont un impact sur la vie piscicole. En conclusion, il n'existe pas une mais plusieurs réglementations visant partiellement les opérations de dragage. Dans ces conditions, il est très difficile pour le maître d'ouvrage d'une opération de curage d'y voir clair dans cette abondance de textes. De plus, l'absence de définition précise d'un matériau de dragage considéré comme toxique ou pollué rend impossible sa prise en compte dans une réglementation (Carpentier, en préparation).

En l'absence de réglementation opérationnelle, les Voies Navigables de France (VNF) ont jugé nécessaire de définir des seuils qui définissent 3 catégories (VNF 1, VNF 2 et VNF 3). Ces catégories (Tableau 9) indiquent l'usage qui peut être fait des MD. Les MD appartenant à la catégorie VNF 1 sont destinés à tous les usages, y compris l'épandage pour une culture alimentaire. Les MD appartenant à la catégorie VNF 2 ne peuvent pas être épandus pour une culture alimentaire. Les MD appartenant à la catégorie VNF 3 doivent faire l'objet d'une étude de faisabilité qui déterminera s'ils doivent être stockés en dépôt confiné, ou encore traités avant d'être valorisé (Briche *et al.*, 1998). A l'heure actuelle, ces seuils, qui n'ont aucune valeur juridique ou réglementaire, sont les seuls disponibles en France.

*Tableau 9. Critères de qualité de sédiments (mg.kg⁻¹), établis par les Voies Navigables de France, pour la gestion des matériaux de dragage continentaux (Briche *et al.*, 1998) et valeurs de référence pour la gestion des sédiments marins ou estuariens (Arrêté du 14 juin 2000).*

Polluant	VNF 1	VNF 2	VNF 3	Marin 1	Marin 2
As	< 20	20 < x < 45	> 45	25	50
Cd	< 2	2 < x < 6,4	> 6,4	1,2	2,4
Cr	< 150	150 < x < 250	> 250	90	180
Cu	< 100	100 < x < 300	> 300	45	90
Hg	< 1	1 < x < 3	> 3	0,4	0,8
Ni	< 50	50 < x < 150	> 150	37	74
Pb	< 100	100 < x < 367	> 367	100	200
Zn	< 300	300 < x < 500	> 500	276	552
Hydrocarbures totaux	< 100	100 < x < 2500	> 2500		

2.5.2 Distribution géographique des contaminations métalliques des sédiments fluviaux

Afin de déterminer le devenir des MD, les acteurs du dragage se font un devoir de connaître la qualité des sédiments à curer. Pour cela, sur une période de 3 ans, tous les points à draguer sont échantillonnés et analysés afin de classer les futurs MD dans les différentes catégories VNF –seules valeurs guides opérationnelles à ce jour en France- et ainsi de décider de leur devenir. Ainsi la qualité des sédiments collectés avant dragage pendant les années 1996 et 1999 et 2000 (1996 faisant partie d'une première période de 3 ans et 1999 et 2000 appartenant à une autre série de mesures effectuées sur une autre période de 3 ans) est disponible tant en répartition géographique (Figure 12) qu'en niveau de contamination métallique (Tableau 10).

La Figure 12 présente la distribution géographique des teneurs en zinc dans les échantillons de sédiments prélevés en Seine, Yonne, Marne et Oise. Elle illustre le rôle des rejets urbains dans la contamination métallique des sédiments : cette carte est en effet en bon accord avec celle des sites

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

principaux de rejets des station d'épuration, des déversoirs d'orage et des rejets industriels (Carpentier et al, 2002). Cette distribution géographique des contaminations métalliques illustre aussi l'accumulation à proximité des sites de rejet de ces particules contaminées. Celles-ci ne sont transportées vers l'estuaire que lors des périodes de hautes eaux qui présentent les forts débits nécessaires à leur remise en suspension. Une distribution géographique très voisine a été observée pour les autres éléments mesurés : As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb. Par comparaison avec les valeurs guides de contamination des sédiments mise en place par VNF (Tableau 9), ces sédiments peuvent être considérés comme peu contaminés (Tableau 10). On remarque une hétérogénéité de la contamination des sédiments fluviaux dans les profils longitudinaux : des sédiments non contaminés ne s'expliquent que par des dépôts très anciens dans des zones de forte navigation empêchant le dépôt de particules récentes contaminées.

Tableau 10. Teneurs métalliques (mg.kg^{-1}) des sédiments collectés avant dragage dans le bassin de la Seine en 1996, 1999 et 2000 ; nombre d'échantillons (n), médiane (d_{50}), premier et dernier décile (d_{10} , d_{90}) et maximum (Carpentier et al., 2002).

Paramètre	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Al	Fe	Mn
n	41	42	32	50	50	50	50	50	33	33	33
d_{10}	0	0	10,1	0	0,15	3,6	23,1	79,9	2280	5360	18
d_{50}	0	0,8	32	31,5	0,45	17	52	189	6100	15100	50
d_{90}	11	2,0	61,6	120,2	3,06	24	152,6	382	32126	36503	479
maximum	13	6	78	172	24	30	278	563	36148	39859	509

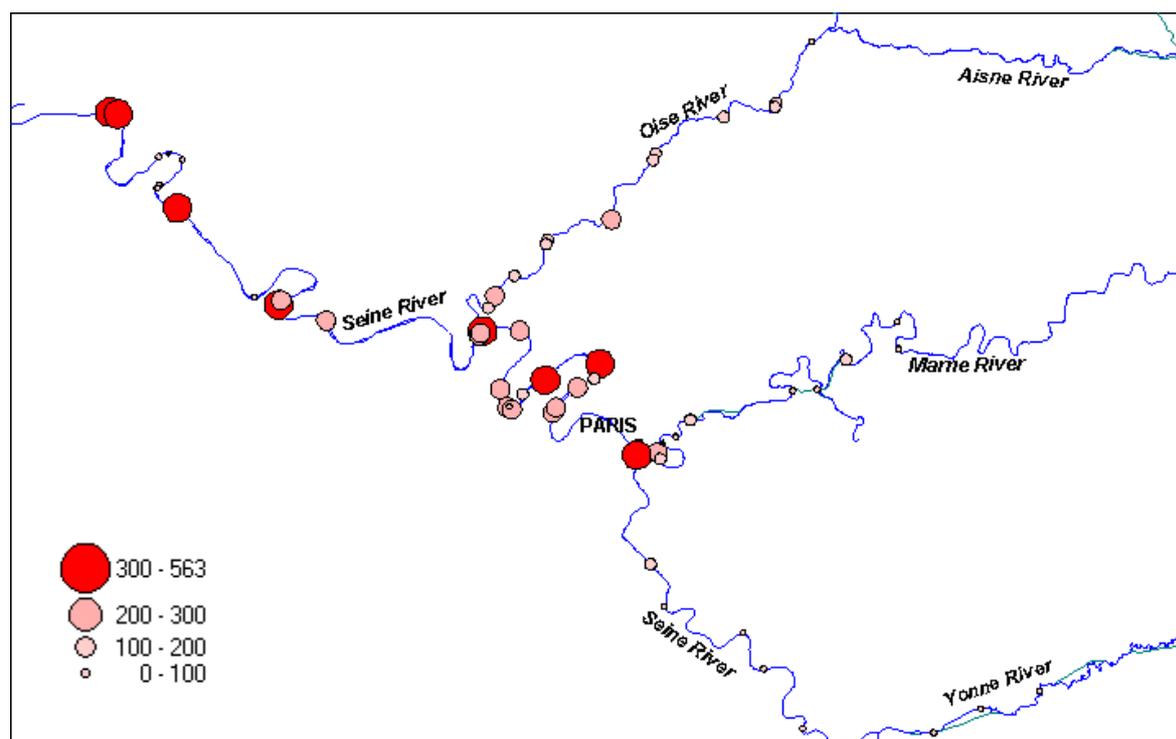


Figure 12. Distribution géographique des teneurs en Zn (mg.kg^{-1}) dans les sédiments collectés avant les dragages effectués sur le bassin de la Seine en 1996, 1999 et 2000 (Carpentier et al., 2002).

Ces teneurs métalliques ne contraignent donc pas VNF à traiter leurs MD avant la mise en dépôt, réalisée, depuis plusieurs années dans d'ancienne gravières remplies d'eau. Toutefois un tri granulométrique permettrait de limiter considérablement les apports de métaux dans les sites de dépôt (Carpentier et al, 2002).

2.5.3 Corrélations entre les teneurs métalliques des sédiments fluviaux avant dragage

Alors que les corrélations linéaires entre les teneurs en matière organique ou en particules fines et les teneurs métalliques sont assez fortes ($r > 0,7$), les corrélations intermétalliques sont limitées ou faibles (Figure 13), démontrant ainsi la diversité des rejets urbains et industriels. Dans le cas du Cd ou du Hg la mauvaise corrélation observée est probablement liée au fait que beaucoup de teneurs sont inférieures aux limites de détection du laboratoire chargé de ces analyses.

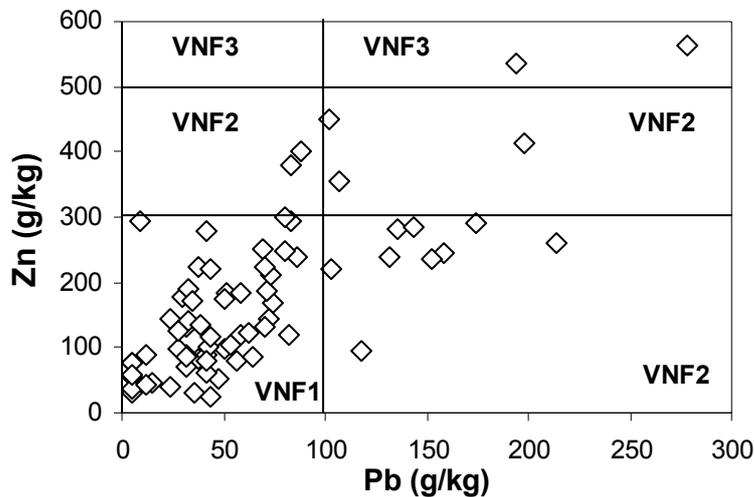


Figure 13. Corrélations entre zinc et plomb dans les sédiments avant dragage et comparaison avec les critères de qualité des sédiments de VNF (Tableau 9).

2.6. Co-évolution à long terme des métaux (1983 - 1999) (M. Meybeck)

Les métaux, à l'exception notable du mercure, sont très corrélés entre eux pour de multiples raisons : origines naturelles communes, voies de transport identiques et surtout origines anthropiques partagées. Ces corrélations sont observées sur les échantillons les moins contaminés jusqu'aux plus contaminés. Le Tableau 11 présente la matrice des corrélations des logarithmes des teneurs des principaux métaux étudiés à l'aval de Paris. Les distributions des teneurs métalliques sont généralement log-normales, sauf Al, Fe et COP : ceci nous conduit à calculer les corrélations entre les logarithmes des teneurs. Certains d'entre eux y restent liés à Al, Fe et Ti comme Co, V, Li, Be et même Ni. Il s'agit des métaux les moins sensibles à la contamination, d'autres représentent les métaux les plus sensibles : il s'agit de Cd, Hg, Pb, Zn et Cu que nous avons sélectionnés dans l'indicateur de contamination métallique (MCI voir section 2.3.1) auxquels sont associés d'autres métaux très sensibles comme Sb et P. Certains métaux possèdent une sensibilité moyenne à la contamination comme Ba. Les corrélations élevées trouvées entre le phosphore, le carbone organique (COP), et les métaux sensibles reflètent leurs origines communes dans les effluents urbains et non des affinités géochimiques particulières, ce qui n'est pas le cas pour Fe et Mn liés à la fois par leurs origines naturelles et leur dépendance vis-à-vis des conditions géochimiques du milieu fluvial. En été des excès relatifs de Fe et surtout de Mn, par rapport à Al, sont effectivement observés.

Tableau 11. Matrice des coefficients de corrélations inter élémentaires (r^2) entre les logarithmes des teneurs élémentaires des laisses de crues à l'aval de Paris ($n = 60$) (Meybeck, Horowitz et al., en préparation)

	MCI	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Co	Ni	Ba	V	Li	Be	P	Sr	As	Sb	Se	Hg	Fe	Mn	Al	Ti	COP
MCI	1																						
Cu	0,839	1																					
Pb	0,876	0,876	1																				
Zn	0,902	0,934	0,857	1																			
Cd	0,883	0,719	0,664	0,811	1																		
Cr	0,241	0,456	0,161	0,471	0,471	1																	
Co	0,018	0,297	-0,02	0,257	0,131	0,766	1																
Ni	0,353	0,635	0,357	0,579	0,406	0,795	0,808	1															
Ba	0,477	0,628	0,532	0,558	0,599	0,687	0,405	0,562	1														
V	-0,233	0,168	-0,146	0,069	-0,058	0,774	0,814	0,715	0,464	1													
Li	-0,24	0,206	0,012	0,052	-0,171	0,589	0,49	0,515	0,436	0,808	1												
Be	-0,187	0,236	0,053	0,109	-0,199	0,548	0,593	0,622	0,312	0,772	0,915	1											
P	0,777	0,78	0,598	0,851	0,831	0,547	0,3	0,542	0,576	0,141	-0,016	-0,021	1										
Sr	0,535	0,531	0,524	0,495	0,609	0,27	-0,155	0,202	0,522	0,022	0,139	-0,015	0,618	1									
As	-0,219	0,112	-0,097	0,042	-0,154	0,534	0,743	0,641	0,202	0,757	0,682	0,791	-0,073	-0,305	1								
Sb	0,597	0,684	0,612	0,66	0,592	0,474	0,31	0,458	0,58	0,171	0,133	0,114	0,51	0,282	0,099	1							
Se	0,342	0,514	0,266	0,519	0,327	0,476	0,702	0,736	0,212	0,421	0,141	0,357	0,465	-0,093	0,612	0,334	1						
Hg	0,739	0,531	0,551	0,59	0,667	0,296	0,031	0,26	0,486	-0,04	-0,087	-0,112	0,577	0,496	-0,183	0,37	0,101	1					
Fe	-0,057	0,254	-0,081	0,219	0,144	0,829	0,875	0,794	0,481	0,914	0,6	0,618	0,331	0,016	0,742	0,221	0,627	0,042	1				
Mn	-0,106	0,127	-0,156	0,115	-0,034	0,564	0,755	0,651	0,187	0,65	0,415	0,575	0,178	-0,293	0,748	0,056	0,703	-0,068	0,798	1			
Al	-0,249	0,2	-0,071	0,052	-0,103	0,692	0,596	0,572	0,514	0,922	0,932	0,812	0,089	0,159	0,631	0,17	0,18	-0,035	0,74	0,448	1		
Ti	-0,37	0,03	-0,232	-0,126	-0,195	0,645	0,6	0,495	0,445	0,908	0,837	0,71	-0,014	0,109	0,547	0,091	0,103	-0,079	0,713	0,417	0,947	1	
COP	0,439	0,573	0,349	0,605	0,379	0,423	0,605	0,668	0,127	0,31	0,085	0,295	0,459	-0,127	0,551	0,419	0,902	0,161	0,506	0,592	0,098	-0,03	1

Les corrélations peuvent être étudiées par groupe de stations (amont vs aval de Paris), sur des stations particulières, sur des formes d'échantillonnage différents (MES vs sédiments vs trappes vs laisses de crues). Nous avons choisi ici de les présenter sur les moyennes annuelles (teneurs pondérées par les flux des MES correspondant à chaque échantillon) relevées à Poses depuis l'année hydrologique 1983-1984 dans le cadre du RNB (analyses de A. Ficht, SNS Rouen). La Figure 14 permet également de visualiser la variabilité inter annuelle des métaux à cette station critique.

Le fer et l'aluminium annuels sont faiblement corrélés, contrairement aux échantillons pris individuellement, montrant une grande stabilité malgré des conditions hydrologiques annuelles variables sur cette période. Le manganèse présente une variabilité plus grande que celle du fer, qui ne doit rien à la contamination : il s'agit de la précipitation de Mn part. en été aux pH très élevés, que nous supposons être liée à celle des carbonates bien démontrée par les suivis de CIP.

Pour les métaux lourds tous les cas sont possibles. Le Ni et le Cr, par exemple, sont faiblement corrélés sur ces échantillons annuels et les tendances à long terme (mises en évidence par la comparaison de trois périodes de cinq à six ans) ne sont pas visibles. Le mercure et le cadmium sont mieux corrélés, mais on observe une valeur extrêmement élevée en mercure dans la période intermédiaire. Cette valeur nous semble suspecte car les relations cadmium - mercure sont bien établies dans tout le bassin. Le mercure reste l'élément le plus variable, de plus une contamination des échantillons est toujours possible, et la représentativité des analyses de MES faites sur filtres est limitée. On touche là les difficultés des suivis de métaux, même effectués avec une grande rigueur. Une valeur très forte en plomb, par rapport au zinc, est aussi remarquée, enfin la corrélation Cu - Zn est ici bien marquée.

On observe sur tous ces diagrammes que, les teneurs les plus faibles en métaux correspondent à la période 1993-1999, c'est-à-dire aux teneurs les plus faibles également observées dans les échantillons de boues de la station d'épuration Seine-Aval à Achères. Par contre les teneurs de 1983-1989 et de 1989-1994 ne sont pas bien différenciées. On peut y voir l'effet important des reprises de dépôts anciens plus contaminés (effet mémoire) : on observe encore des pics de contamination dans la période intermédiaire alors qu'à la station d'épuration Seine-Aval la décontamination des boues de la station est continue depuis 1983 (voir section 6.1).

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

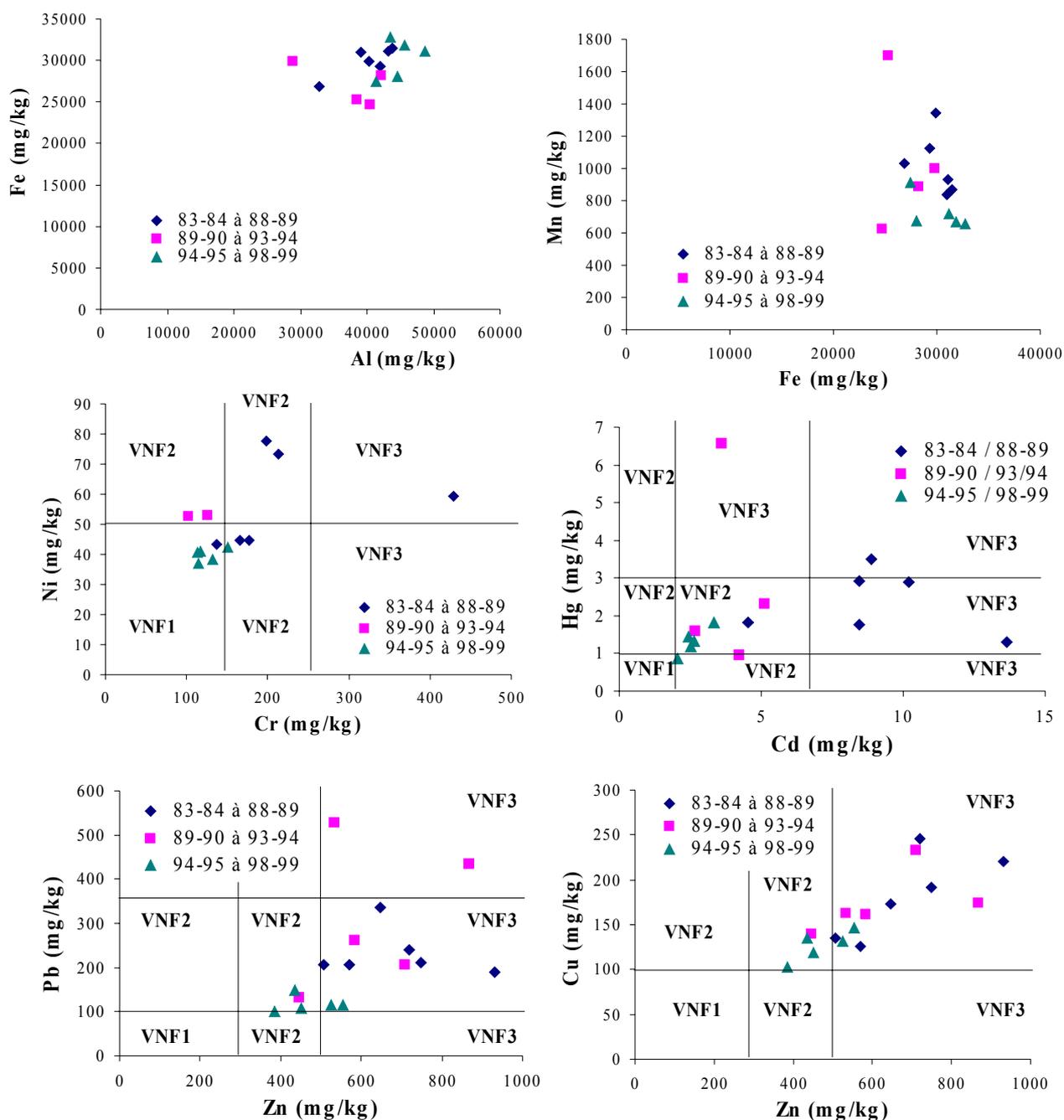


Figure 14. Évolution à long terme (1983-1999) des teneurs moyennes en métaux des matières en suspension à Poses (analyses du SNS de Rouen pour le RNB) : moyennes annuelles pondérées par les flux de matières en suspension et comparaison avec les critères de qualité des sédiments de VNF (Tableau 9).

3. Flux métalliques actuels

3.1. Atmosphère (S. Azimi, D. Thévenot, R. Losno & J.-L. Colin)

Afin de déterminer les caractéristiques des retombées atmosphériques métalliques, nous avons évalué la part des retombées sèches (RS) dans les retombées totales (RT), puis nous avons comparé

cette fraction en milieu urbain et rural. Ainsi, la Figure 16 présente les flux de retombées sèches (RS) et humides (RH), dans le Morvan, pour Cd et Pb, ainsi que la pluviométrie moyenne pendant chaque collecte hebdomadaire. Nous pouvons constater que cette fraction est loin d'être négligeable dans le cas du cadmium et qu'elle est même prédominante pour le plomb. Dans ce dernier cas, nous observons que cette fraction (RS) est le plus souvent comprise entre 80 et 100%. Elle diminue parfois jusqu'à 25% mais sans corrélation apparente avec la pluviométrie. La comparaison des résultats obtenus au cours de 2 campagnes consécutives conduites en milieu urbain (Créteil) et rural (Parc Régional du Morvan) montre que la part des retombées sèches est importante dans les 2 sites et, selon les éléments, importante (Cd, Cu) ou essentielle (Pb) (Figure 17). Cette prépondérance des RS est observée malgré la grande différence de pluviométrie observée, sur les 2 sites, pendant les campagnes de collecte.

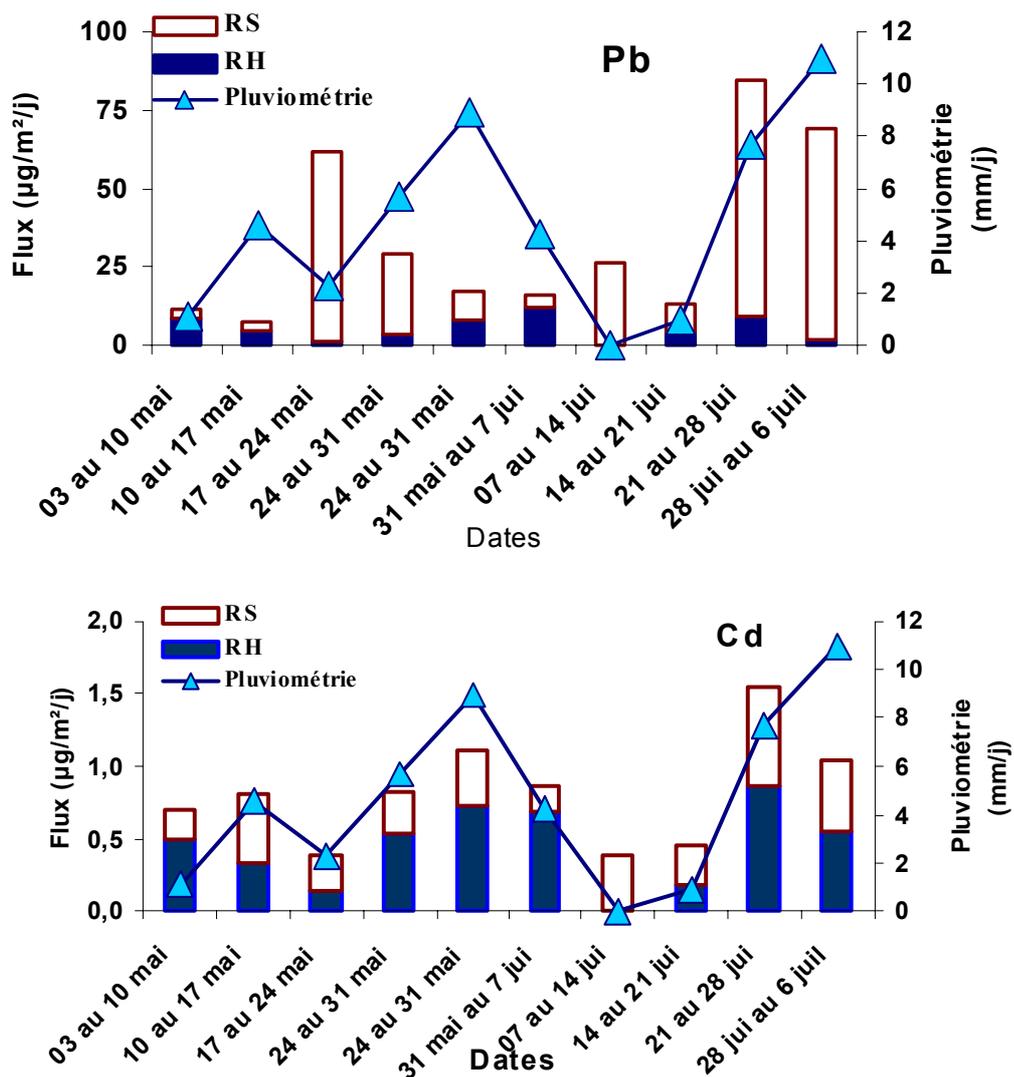


Figure 15. Flux quotidiens (intégrés pendant chaque semaine de collecte) de retombées sèches et humides ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$) dans le Morvan pour le Cd et le Pb et pluviométrie moyenne hebdomadaire du site

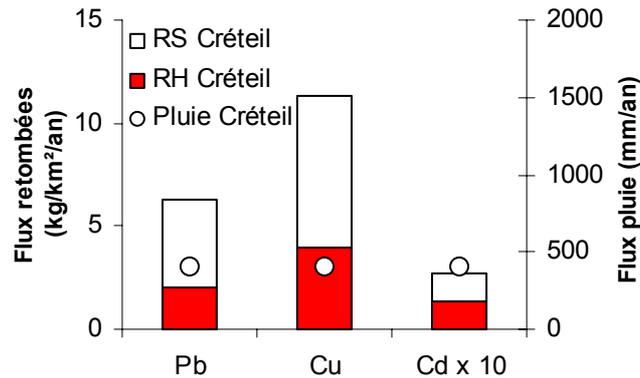


Figure 16. Comparaison des contributions des retombées atmosphériques sèches et humides intégrées pendant la campagne conduite en 1999-2000 en milieu urbain (Créteil) et extrapolées à l'année ; pluviométrie moyenne sur ce site, pendant la campagne.

Afin d'évaluer les flux de retombées atmosphériques, nous avons comparé des flux cumulés de retombées atmosphériques totales (RT) de plusieurs métaux en milieu rural et urbain. Nous constatons une très large influence des sources polluantes sur les zones urbaines en ce qui concerne Pb, Cu, Na, Al et Fe (Figure 16). Cette influence est moins nette en ce qui concerne Cr. Par contre, le cas du Zn est préoccupant : en effet, les flux cumulés sont supérieurs en milieu rural. Ceci doit provenir d'une contamination locale à Saint Brisson : lors des 10 semaines de collecte, la maison du parc du Morvan était en rénovation et une entreprise de remettait à neuf toute la toiture en tôle zinguée du bâtiment principal situé à une centaine de mètres de l'emplacement du collecteur.

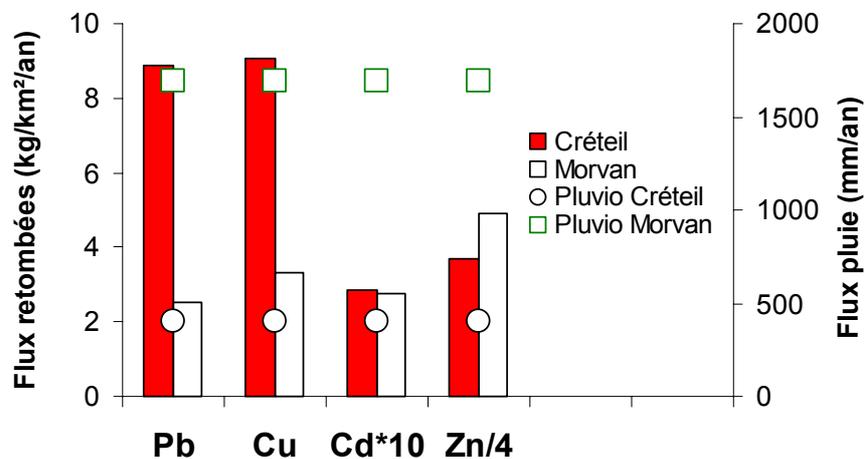


Figure 17. Comparaison des retombées atmosphériques métalliques totales collectées en 1999-2000 sur un site urbain (Créteil) et un site rural (Parc Régional du Morvan) et pluviométrie mesurée sur chaque site : extrapolations à l'année.

Les premiers résultats des campagnes de mesures de retombées atmosphériques totales, conduites pendant 2 à 5 mois du deuxième semestre 2001 sur 5 des 6 sites présentés sur la Figure 2, permettent de préciser l'hétérogénéité spatiale des flux mensuels, intégrés pendant la durée totale de collecte (Tableau 12). La grande variabilité temporelle des flux de retombées atmosphériques limite la portée de ces résultats préliminaires, les campagnes devant se poursuivre pendant encore un an. Toutefois, il apparaît que les flux intégrés de RT de métaux lourds ne sont pas significativement différents pour Cd, Pb, Sn, Sn, et V. Ils apparaissent par contre plus élevés en Cu à Thiais et Créteil en proche banlieue, respectivement au sud et à l'est de Paris (Figure 18).

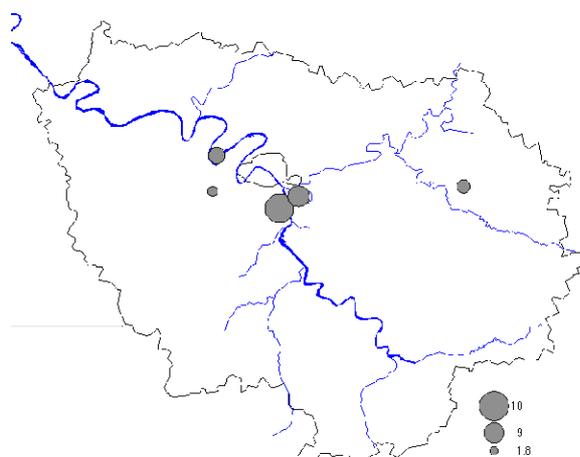


Figure 18. Carte de distribution géographiques des flux de retombées atmosphériques totales ($\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) en cuivre de juillet à novembre 2001 (Figure 2)

Tableau 12. Flux de retombées atmosphériques totales ($\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) intégrés sur les 2 à 5 mois (n) de collecte mensuelle et hebdomadaire (Versailles, Créteil et Coulommiers) en 2001, pour 5 sites de la région parisienne : sites indiqués sur la Figure 2.

	n	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sn	Sb	Ti	Zn	V
Versailles	2	0,20	0,32	0,45	3,1	2,62	2,71	2,18	1,11	1,45	11,2	0,72
Chatou	5	0,21	0,28	0,51	6,3	4,76	3,52	1,54	0,81	1,90	18,8	0,59
Thiais	3	0,37	0,37	1,55	17,4	3,02	3,72	1,98	0,86	2,73	226	0,70
Créteil	5	0,21	0,39	0,68	7,96	1,78	3,15	2,12	1,26	2,44	22,6	0,68
Coulommiers	5	0,25	0,31	0,45	3,45	2,36	2,81	2,17	0,91	1,19	18,9	0,62

En exploitant les valeurs de flux de retombées atmosphériques totales mesurés, en quelques sites de la région parisienne, pendant des campagnes de 3 à 16 mois, il est possible d'estimer grossièrement les flux de retombées métalliques sur le bassin de la Seine (Tableau 13). Ce calcul distingue seulement 2 zones dans le bassin : une zone urbaine ou périurbaine de 2 500 km^2 , pour laquelle les flux de RT moyens, minimaux ou maximaux ont été extrapolés, et une zone rurale pour laquelle les quelques flux de RT mesurés en zone rurale (Fontainebleau, Morvan et Coulommiers) ont été également extrapolés. Il apparaît ainsi que quelques dizaines (Cd, Cr, Co, Sb, V) à quelques centaines de tonnes (Cu, Pb, Ni, Sn, Ti) se déposent annuellement sur le bassin de la Seine, le flux métallique le plus important étant celui du Zn (environ 1300 t/an). Comme ces campagnes se sont échelonnées depuis 1994, il est possible, pour les métaux lourds mesurés depuis le début de ces collectes, d'estimer les tendances d'évolution de ces flux. Ainsi la masse de Pb déposée annuellement est passée de 2.000 t en 1994-1995 à environ 180 t en 2000-2001. L'estimation du flux annuel de Pb et de Cd en 2001 doit être utilisé avec prudence car le seul site pour lequel les mesures sont actuellement disponibles est Coulommiers, probablement fréquemment soumis au panache des émissions atmosphériques de l'agglomération parisienne.

L'ampleur et l'importance des flux de retombées atmosphériques totales sur le bassin de la Seine (Tableau 13) apparaît clairement lorsqu'ils sont comparés aux flux métalliques de la Seine à Poses (Tableau 21) : les retombées atmosphériques apparaissent ainsi 2 (Pb) à 10 fois (Cd) plus élevées que les flux rejetés annuellement par le bassin versant. Bien évidemment ces flux sont essentiellement déposés sur les sols, puisque la surface des rivières ne représente qu'environ 0,5% de la surface du bassin : ils s'y accumulent et contribuent ainsi à la contamination des particules érodées, rejetées en rivière, mais aussi à celle des eaux de ruissellement.

Tableau 13. Estimation des quantités de métaux déposés, par retombées atmosphériques totales, sur le bassin versant de la Seine, à partir des campagnes ponctuelles réalisées en région parisienne en milieu urbain ou périurbain (2500 km²) ou rural (62500 km²).

Année	Agglomération parisienne				Bassin de la Seine hors agglomération parisienne				Total bassin Seine			
	1994-95	1997	2000	2001	1994-95	1997	2000	2001	1994-95	1997	2000	2001
Cd	2,72	0,49	0,71	0,58	21,3	4,94	17,3	15,6	24	5,4	18	16
Cu	62	23	23	19,08	483	147	207	216	544	170	230	235
Pb	98	73	22	7,90	1911	191	158	176	2010	263	180	184
Zn	280	111	37	129	4750	1140	1220	1180	5030	1250	1260	1310
Cr			2	1,80			33,7	28			35	30
Co				0,85				19				20
Ni				6,90				148				154
Sn				5,05				136				141
Sb				2,68				57				60
Ti				5,18				74				80
V				1,70				39				40

3.2. Flux des eaux pluviales urbaines (S. Garnaud, M.-C. Gromaire, M. Saad, G. Chebbo & D. Thévenot)

3.2.1 Contribution des retombées atmosphériques aux contaminations métalliques des eaux de ruissellement urbain

L'étude de l'apport des retombées atmosphériques à la charge métallique des eaux de ruissellement en milieu urbain s'est développée depuis une dizaine d'années (Ebbert et Wagner, 1987 ; Granier *et al.*, 1990 ; Laurensot, 1998), mais les travaux complets sur ce sujet restent rares. Une meilleure connaissance de cette "participation atmosphérique" est importante pour diversifier, intensifier, et valider l'intérêt de telles mesures en centre ville, mais aussi pour orienter des actions préventives. Pour l'étude menée sur le bassin versant urbain du Marais à Paris, la mesure de la contribution de l'atmosphère à la pollution des eaux de ruissellement (toitures, cours internes et chaussées) a été entreprise sur 11 événements pluvieux pour lesquels les données concernant les eaux de ruissellement étaient les plus complètes. Les retombées atmosphériques sèches et humides ont été considérées distinctement, et les apports métalliques issus de ces deux modes de déposition ont été calculés selon des principes différents. Les données atmosphériques mesurées en un seul point ont été extrapolées à l'ensemble du bassin versant. Ainsi, la plus grande prudence est à observer dans l'interprétation des résultats obtenus. Malgré tout, le bassin versant est de petite taille, réduisant ainsi les effets de variabilité dans l'espace, les ordres de grandeur doivent être représentatifs d'un milieu urbain dense tel que la ville de Paris.

Apport par l'eau de pluie stricte

L'expression utilisée est : $Apport_{Pluie} = [Me]_{Pluie} \times H \times Surface \times K \times 10^{-6}$ (g), où :

- $[Me]_{Pluie}$ = concentration métallique dans l'eau de pluie ($\mu\text{g.l}^{-1}$) ;
- H = hauteur d'eau précipitée pendant l'événement pluvieux (mm) ;
- $Surface$ = surface du matériel urbain considéré (toitures, cours internes, chaussées) (ha) ;
- K = coefficient de ruissellement, fonction de la surface (pour les toitures, $K = 0,90$; pour les cours internes, il s'agit d'une moyenne pondérée par la surface respective des trois cours intérieures)

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

($K_{\text{béton}} = 0,85$; $K_{\text{gravier}} = 0,31$ et $K_{\text{pavés}} = 0,67$), soit $K_{\text{moy}} = 0,61$; pour les chaussées, $K = 0,75$; coefficients tirés de Gromaire-Mertz, 1998).

Par ailleurs, les pluies n'ont pas été échantillonnées individuellement lors de cette étude, mais sur un pas de temps de 1 à 2 semaines (dans ce cas précis). La concentration métallique considérée dans les divers calculs est celle qui a été mesurée durant la période à laquelle s'est produit l'événement pluvieux. Le nombre de pluies survenues pendant ces périodes varie de 3 à 12, avec une période (du 9 juin au 1^{er} juillet 1997) avec 21 pluies mais de faibles intensité et hauteur.

Apport par les retombées sèches

L'expression employée est : $Apport_{\text{sec}} = F(Me)_{\text{sec}} \times DTS \times Surface \times 10^{-6}$ (g), où :

- $F(Me)_{\text{sec}}$ = flux atmosphérique de déposition sèche ($\mu\text{g}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) ;
- DTS = durée de temps sec précédant la pluie (j) ;
- $Surface$ = surface du matériel urbain considéré (toitures, cours internes, chaussées) (ha).

Dans ce mode de calcul, on suppose que l'ensemble des particules déposées avant la pluie sont entraînées par celle-ci et que ces dernières sont restées sur les surfaces urbaines après leur dépôt (cette dernière hypothèse est liée au mode d'échantillonnage des particules se déposant par temps sec sur un film d'eau empêchant la remise en suspension naturelle par le vent). Les particules déposées par temps sec sont de petite taille facilitant ainsi leur transport par l'eau. Ainsi, ce calcul ne doit que légèrement surestimer la réalité. La valeur de flux de retombées sèches qui a été utilisée est celle durant laquelle l'événement pluvieux s'est produit. Les contributions relatives des pluies et des retombées sèches dépendent du métal et de la nature de la surface urbaine considérés, les origines ne pouvant être attribuées aux retombées atmosphériques étant qualifiées d'autres sources (Figure 19). Le point commun entre ces différents éléments est la grande variabilité d'une pluie à une autre. L'étude au cas par cas est donc nécessaire.

Cas des eaux de ruissellement des toitures

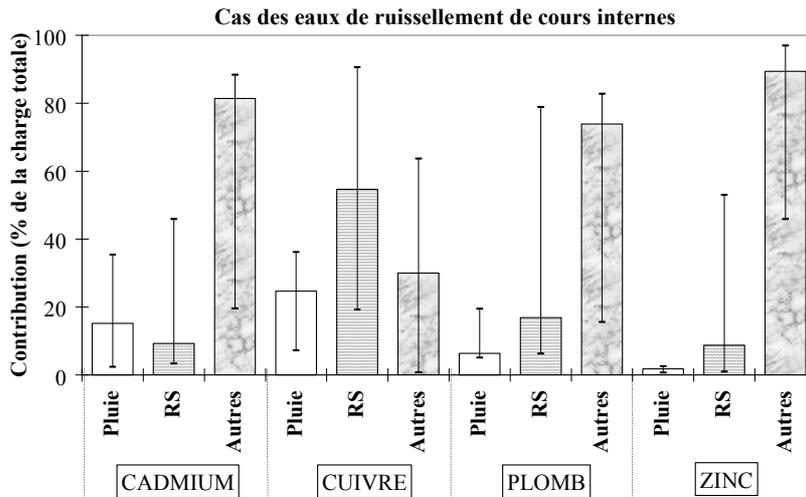
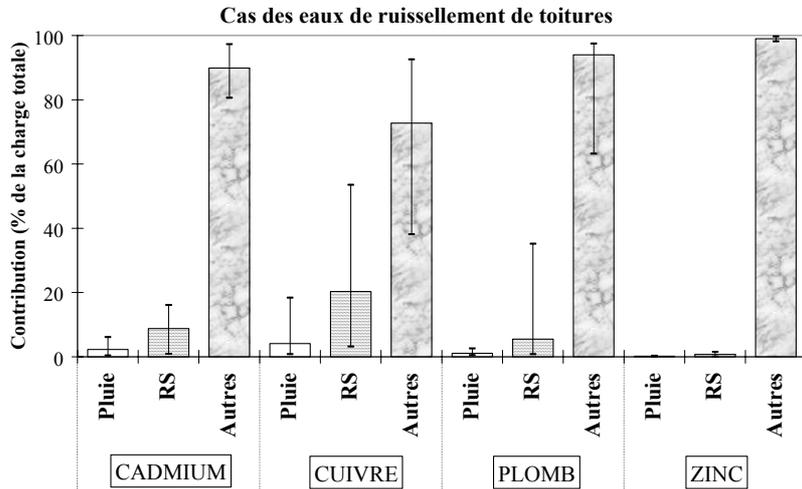
Pour le Cd, le Pb et le Zn, la contribution des retombées atmosphériques est négligeable, surtout en ce qui concerne l'eau de pluie (valeurs médianes de 0,2 à 4 % de la charge véhiculée par les eaux de ruissellement des toitures). L'origine atmosphérique du cuivre s'élève à 25 %, notamment à travers les particules qui sédimentent par temps sec. Cette constatation du faible apport par l'atmosphère confirme le fait que la participation de la surface du toit et de la descente de gouttière est majeure (Quek et Förster, 1993). La dissolution des métaux traces contenus dans ces matériaux est la source principale de la pollution métallique des eaux de ruissellement de toitures. Par ailleurs, une variabilité peut exister d'un toit à un autre du fait des caractéristiques propres à chacun (inclinaison, type de matériau, âge) (Mottier et Boller, 1992). Ces facteurs jouent un rôle dans l'accumulation par temps sec (tout comme le vent), les particules issues de ce mode de déposition semblant être la source atmosphérique qui participe le plus aux charges des eaux de ruissellement des toits.

Cas des eaux de ruissellement des cours internes

Les contributions du compartiment atmosphérique sont non négligeables pour ce type d'eau de ruissellement. En effet, elles varient de 11 à 80 % suivant le métal considéré, la source majeure de cuivre étant les retombées atmosphériques sèches (RS). Pour le Cd, le Pb et le Zn, l'apport par la surface (arrachement de particules sous l'action de la pluie) ou par l'entraînement des particules apportées par les activités sur ces dernières (piétons, végétation ...) restent généralement les sources majeures de ces métaux. Mais, pour certains événements pluvieux, la pluie et les particules sédimentant préalablement par temps sec peuvent être responsables de la totalité des charges véhiculées par les eaux de ruissellement des cours internes.

Cas des eaux de ruissellement des chaussées

Le cas des chaussées est intermédiaire entre les deux cas précédents, avec des contributions atmosphériques sèches et humides variant de 7 à 31 %, la retombée atmosphérique sèche étant toujours majoritaire. Malgré tout, les sources majeures des eaux de ruissellement des chaussées semblent être les activités anthropiques et notamment le trafic automobile qui est très dense sur le site de cette étude.



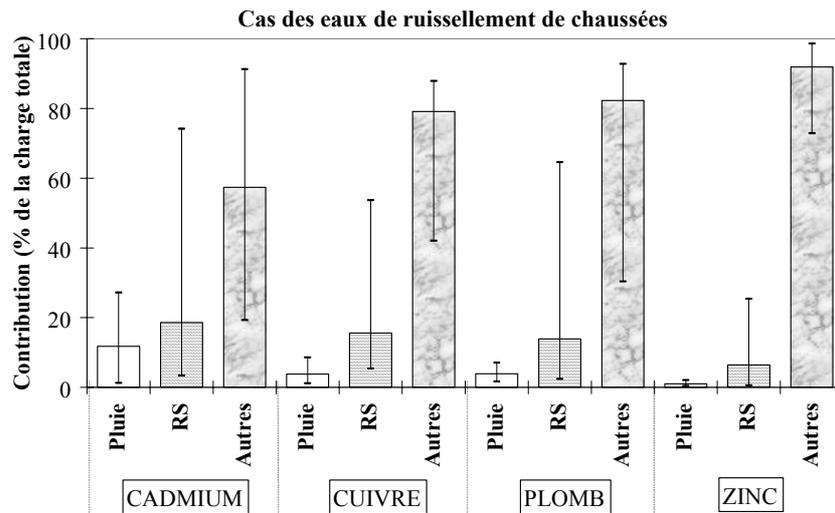


Figure 19. Contribution des retombées atmosphériques à la pollution métallique des trois types d'eau de ruissellement sur le bassin versant urbain du Marais à Paris (médiane et déciles inférieurs et supérieurs)

Les ordres de grandeur laissent apparaître une contribution variable des retombées atmosphériques en fonction des surfaces de ruissellement considérées et en fonction de l'événement pluvieux. Pour les 3 surfaces urbaines étudiées (chaussées, toitures et cours internes), les contributions moyennes des retombées sèches et humides varient respectivement de 0 à 91% et de 0 à 40%. Les apports atmosphériques ne peuvent être négligés, notamment dans le cas des eaux de ruissellement des cours internes, et du cuivre de manière générale (le zinc étant l'exemple inverse). Pour les toitures parisiennes, la dissolution des métaux contenu dans le matériaux constitutifs du toit et de la descente de gouttière reste la source majeure, le trafic automobile étant probablement la source métallique majeure pour les eaux de ruissellement des chaussées.

3.2.2 Contribution des différentes sources à la pollution mesurée à l'exutoire

Sur le bassin versant urbain expérimental (BVUE) du Marais, les trois sources de pollution considérées (eaux usées, eaux de ruissellement et dépôts en réseau) ont été déterminées à l'aide de bilans de masse entrées - sortie. La description précise de la méthode de calcul ainsi que les résultats obtenus pour différents paramètres (métaux traces, matière organique) sur 11 à 31 événements pluvieux ont été détaillés et interprétés récemment (Gromaire et al, 2001) (Tableau 14).

Dans le cas du site du Marais, à l'échelle de l'événement pluvieux, les eaux de ruissellement des toitures sont la principale source de métaux des eaux de ruissellement globales (Figure 20). Pour les quatre métaux traces cette contribution varie de 34 à 93% (valeurs médianes). Ces résultats sont liés à la forte utilisation de revêtement en zinc (le cadmium y étant associé), et en plomb, mais aussi à la nature des gouttières et descentes d'eaux pluviales (cuivre et zinc essentiellement).

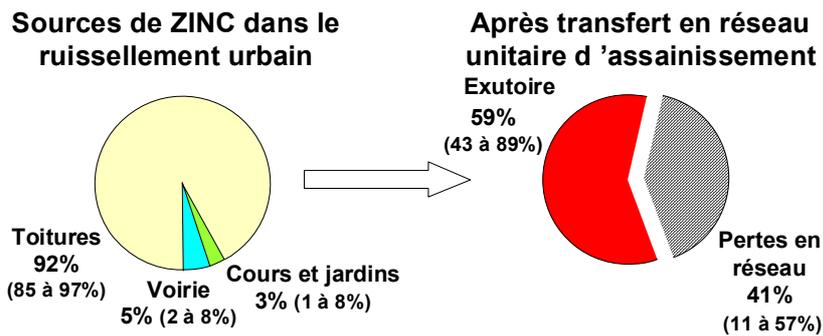


Figure 20. Proportions des masses de zinc transférées dans les eaux de ruissellement pluvial du bassin versant urbain expérimental du Marais et des masses fixées sur les dépôts du réseau d'assainissement unitaire : valeurs médianes et déciles inférieurs et supérieurs (Gromaire et al., 2001)

Pour le cuivre, l'apport des eaux usées équivaut à 17 % de la charge à l'exutoire, et celui des eaux de ruissellement à 34 % (valeurs médianes). Les stocks en réseau sont la source principale de cet élément par temps de pluie à l'exutoire (45 %).

Pour le cadmium, le plomb et le zinc, les masses issues des eaux de ruissellement sont (sauf lors de quelques pluies pour le cadmium) nettement supérieures aux masses sortantes du bassin versant, la contribution des eaux usées étant négligeable, et la contribution des dépôts en réseau apparaissant, par cette méthode de calcul, négative (Tableau 14). Le réseau d'assainissement se comporte dans ce cas comme un puits à métaux traces (Figure 20 et Figure 21).

Le calcul de bilans entrées - sortie (selon cette même méthode) pour les métaux dissous et particuliers montre que s'il y a une participation du dépôt en réseau à la charge particulière mesurée à l'exutoire, 93 à 99% des métaux dissous disparaîtraient lors de leur transport dans le réseau d'assainissement. Ces résultats suggèrent qu'il y aurait un changement de la forme (dissoute ou particulière) prise par les métaux traces pendant la pluie (par exemple, une fixation sur les MES) (Tableau 14 et Figure 21).

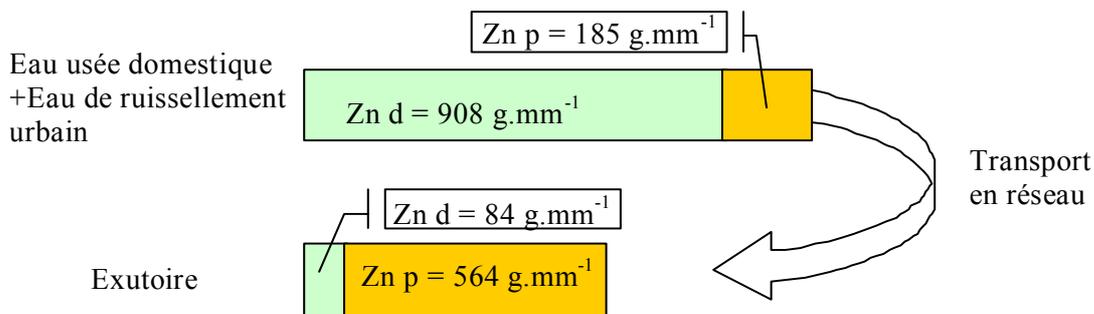


Figure 21. Bilan des masses de zinc dissous (d) et particulaire (p) entrant et sortant du réseau d'assainissement unitaire : moyenne de 11 événements pluvieux (les masses sont exprimées en gramme par millimètre de pluie) (Gromaire et al., 2001)

La Figure 21 présente les moyennes de zinc dissous et particulaire à l'entrée du réseau (eaux usées domestique + eau de ruissellement pluvial) et en sortie (exutoire) pour 11 événements pluvieux. En moyenne, Zn est donc à 83% sous forme dissoute avant son transit en réseau. A l'exutoire 87% est, en moyenne, sous forme particulaire. La diminution moyenne de 40% du Zn total, entre l'entrée et la sortie du réseau est donc probablement liée à la fixation de Zn dissous sur les dépôts en réseau, non entraînés par temps de pluie. Un tel stockage du Zn en réseau est bien entendu temporaire, le réseau étant régulièrement curé et les métaux particuliers pouvant repasser en solution, par temps sec, du fait de la diagenèse des particules organiques sur lesquels ils sont fixés.

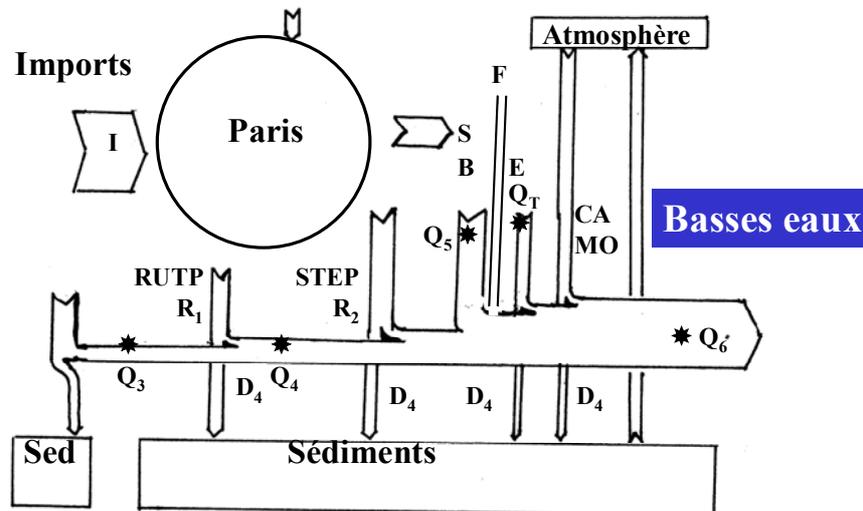


Figure 22. Bilans des flux métalliques à Poses : hautes et basses eaux.

3.3.1 Composition chimique des particules

Aux stations fluviales (Q_{3s} , Q_{3M} , Q_5 et Q_6) les analyses moyennes résultent d'une pondération par le flux de MES (flux de métaux particuliers divisés par les flux de MES) pour les deux périodes de hautes eaux (153 j) et de basses eaux (212 j) (Idlafkih, 1998) (Figure 22).

La composition des effluents traités d'Achères (R_2) est une moyenne tirée de la surveillance du SIAAP pour les années 1994 et 1995 ; celle des RUTP (R_1) est basée sur des relevés du SIAAP, et pour le carbone organique particulaire sur des études de Servais *et al.* (1998). Nous avons assimilé les teneurs mesurées du SIAAP à l'entrée de Seine-Aval comme étant identiques à celles rejetées ($\pm 10\%$) après traitement. Les valeurs moyennes annuelles sont lissées à partir des mesures à hautes fréquences fournies par le SIAAP. Les mesures choisies pour les RUTP sont du même ordre que celles effectivement mesurées par Estèbe *et al.* (1998) en 1991-93, mais les fluctuations inter annuelles des teneurs à Seine-Aval restent importantes : comme les flux R_1 et R_2 sont des termes majeurs du bilan, nous avons privilégié les mesures réelles effectuées par le SIAAP en 1994-1995, en particulier pour le zinc. Nos hypothèses de calcul incluent aussi les points suivants.

- Les matériaux autochtones, calcite et matière organique phytoplanctonique (CA + MO), sont réputés avoir une teneur nulle en métaux.
- Les tributaires (Q_T) ont une composition identique à la moyenne Oise + Marne + Seine Amont ($Q_{3s} + Q_{3M} + Q_5$).
- Les particules fluviales déposées ont une composition calculée au prorata de leurs origines ($0,59 [R_1 + R_2] + 0,23 Q_T + 0,18 + (CA + MO)$). Pour les rejets en basses eaux nous avons considéré les moyennes 1995 mesurées à Seine-Aval.
- Les particules remises en suspension ont ici une composition égale à la moyenne des MES transitant à Poses en 1992, 1993 et 1994 (mesures du SNS Rouen dans le cadre du RNB, moyennes pondérées par les flux sédimentaires). On fait ainsi l'hypothèse que ces particules sont un mélange des particules susceptibles de s'être déposées pendant les trois années précédentes. Ces teneurs annuelles sont établies sur un grand nombre d'échantillons ($n \approx 24$). Elles ont été préférées ici aux teneurs mesurées dans le cadre du RNB, sur sédiments déposés, plus grossiers et seulement mesurés une à deux fois par an.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

- La teneur du plomb particulaire à Poses (Q_6) à l'étiage serait de 173 mg/kg d'après Idlafkih (1998), c'est-à-dire une valeur bien inférieure à celles mesurées en amont de l'agglomération parisienne sur la Marne, la Seine et l'Oise. Cette valeur nous semble douteuse : en appliquant le même facteur d'augmentation aval / amont observé à l'étiage pour les autres métaux on obtient 300 mg/kg pour cet élément, valeur retenue ici, et analogue à celle mesurée sur les MES par A. Ficht.

Tableau 15. Teneurs moyennes en métaux et carbone organique particulaire ($mg \cdot kg^{-1}$) dans les sources et puits de matières particulaires de l'amont de la région parisienne à Poses en 1994/95 pour 153 jours de hautes eaux (C1, 30 déc. 1994 – 31 mai 1995) et 212 jours d'étiages (C2).

	$Q_{3S} + Q_{3M} + Q_5$ (3)	R_2 (2)	R_1 (1)	Q_T (5)	E ou D (4)	CA + MO (7)	Q_6 (3)
Hautes eaux (C₁)							
Al	55700	17500	17500	55000	51000		53700
Cd	1,1	11	11	1,1	4,5		2,59
Hg	0,45	4,1	4,1	0,45	1		0,87
Pb	62,3	300	300	62,3	160		103
Cu	44,2	575	575	44,2	120		83
Zn	315	1650	1600	315	600		382
COP	78000	450000	400000	78000	50000		70500
Basses eaux (C₂)							
Al	43500	17500	17500	43500	13000	0	41700
Cd	1,69	13	13	1,7	8	0	3,98
Hg	0,55	4	4	0,55	2,5	0	1,39
Pb	262	320	320	260	250	0	300 ⁽⁶⁾
Cu	92	650	650	92	404	0	138
Zn	455	1800	1600	455	1170	0	595
COP	84000	450000	400000	84000	350000 ou 310000	250000	120500

Q_{3M} : Marne à Annet ; Q_{3S} : Seine à Morsang ; Q_5 : Oise à Mery ; R_2 effluents urbains temps sec ; R_1 effluents de temps de pluie ; Q_T tributaires ; E, resuspension (+), ou D, dépôt (-) ; CA : apports de calcite précipitée et MO : apports de matière organique autochtones ; Q_6 : Seine à Poses.

Mesures du SIAAP à l'entrée de Seine-Aval. (2) Mesures du SIAAP. (3) D'après Idlafkih (1998). (4) E : Moyennes 1992-1993-1994 des MES à Poses (SNS Rouen pour le RNB) ; D : moyennes pondérées des différentes sources en 1995. (5) Comme $Q_{3S} + Q_{3M} + Q_5$. (6) Valeur rectifiée. (7) Matériaux autochtones.

3.3.2 Flux métalliques

Les flux de métaux par périodes, hautes eaux et basses eaux, sont calculés par le produit des teneurs moyennes correspondantes et des flux de MES établis par ailleurs (Tableau 16). Rappelons que le bilan pour l'année hydrologique du 1^{er} octobre 1994 au 31 septembre 1995 fait apparaître pour 152 jours de hautes eaux ($Q > 8 \text{ L/s/km}^2$) une resuspension nette d'environ 209 000 t et pour les 212 jours de basses eaux un dépôt net de 83 000 t de particules. (Voir "Synthèse Métaux Particulaires" du PIREN-Seine)

Le bilan d'aluminium est équilibré à 2 % près pour les hautes eaux et à 16 % pour les basses eaux (Tableau 15). On considère donc que les hypothèses considérées sont validées et que les calculs de resuspension et de dépôt sont bien compatibles avec le bilan de l'aluminium. Au vu de l'incertitude (15 à 20 % au moins) commise sur la mesure des flux de MES en milieu fluvial on doit se satisfaire de cette approximation.

Le bilan des métaux particuliers (Tableau 16) est, dans l'ensemble, remarquablement satisfaisant avec des équilibres entrées/sorties venant de - 25 à + 27% suivant les métaux et les périodes.

En hautes eaux, le bilan montre un excédent des entrées en Cd, Hg et Pb de 10 à 15%. Le bilan de Cu est équilibré et nous surestimons les entrées en Zn de 14% par rapport au bilan sédimentaire. En

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

basses eaux, l'ensemble des entrées en métaux est sous estimé de 5 à 15% par rapport au bilan de l'aluminium.

Sur l'ensemble de l'année hydrologique nous estimons les entrées, directes ou par suspension, de 1 à 20 % suivant les métaux : Cu : - 1.2 %, Zn : - 8 %, Pb : - 14 %, Hg : - 17 %, Cd : - 20 %. Il peut s'agir d'une légère sous-estimation des teneurs dans les apports, notamment dans les rejets domestiques de l'agglomération parisienne, ou d'une non-comptabilisation de sources industrielles. De toutes façons nous sommes ici aux limites de l'établissement des bilans de métaux particuliers.

Les flux du carbone organique particuliers (COP) appellent quelques remarques. En hautes eaux les flux entrants (105 000 t) dépassent largement les flux sortants (82 000t) ; ce déséquilibre (28 %) est nettement supérieur à celui des métaux. Dans cette période le milieu fluvial reçoit 24 000 t de COP d'origine urbaine qui n'est pas supposé se déposer. Pour équilibrer le bilan il faudrait donc qu'une bonne partie soit dégradée avant son passage à Poses, ce qui est tout à fait compatible avec la proportion de COP labile à 5 jours en provenant des effluents de temps sec (58 % du COP) ou des RUTP (43 % du COP) (Servais *et al.*, 1998). En basses eaux le bilan du COP est également déséquilibré mais dans l'autre sens: nous avons surestimé les dépôts sans doute à cause d'une trop forte teneur en COP dans les MES déposées : une teneur de 31.5 % au lieu de 35 % calculée originellement suffit pour équilibrer parfaitement le bilan de carbone. Une telle teneur peut s'expliquer facilement par la dégradation dans la colonne d'eau de 10 % du COP (effluents + petits tributaires + COP algal) avant son dépôt où se produira l'essentiel de la dégradation finale du COP labile.

Tableau 16. Flux de métaux et de carbone organique particulière dans les sources et puits de matières particulaires de l'amont de la région parisienne à Poses 1^{er} octobre 1994 au 30 septembre 1995 pour 153 jours de hautes eaux (F1, 30 déc. 1994 – 31 mai 1995) et 212 jours d'étiages (F2) (t/période et % des sorties à Poses, Q₆).

		Q _{3S} + Q _{3M} + Q ₅	R ₂	R ₁	Q _T	E ou D	CA + MO	Q ₆	Σ Q _{3S} à Q ₆
Hautes eaux									
F1	t/période	46000	175	875	3960	10600		62800	61500
Al	%	73,2	0,3	1,4	6,3	16,8		100,0	
F1	t/période	0,91	0,11	0,55	0,079	0,93		3,00	2,60
Cd	%	30,0	3,6	18,2	2,6	30,8		100,0	
F1	t/période	0,37	0,041	0,205	0,032	0,21		1,02	0,86
Hg	%	36,5	4,0	20,2	3,2	20,4		100,0	
F1	t/période	51,4	3,0	15	4,5	33,1		120	107
Pb	%	42,7	2,5	12,5	3,7	27,5		100,0	
F1	t/période	36,5	5,75	28,8	3,2	24,8		97	99
Cu	%	37,6	5,9	29,6	3,3	25,6		100,0	
F1	t/période	260	16,5	80	22,7	124		447	503
Zn	%	58,2	3,7	17,9	5,1	27,8		100,0	
F1	t/période	64350	4500	20000	5600	10400		82400	105000
COP	%	78,1	5,5	24,3	6,8	12,6		100,0	
Basses eaux									
F2	t/période	3850	245	700	335	-1080	0	4080	4060
Al	%	94,7	6,0	17,2	8,2	-26,5		100,0	
F2	t/période	0,15	0,18	0,52	0,013	-0,665	0	0,39	0,20
Cd	%	38,6	46,8	133,6	3,4	-170,6		100,0	
F2	t/période	0,049	0,056	0,16	0,0042	-0,207	0	0,136	0,0616
Hg	%	35,9	41,2	117,7	3,1	-153		100,0	
F2	t/période	23,3	4,5	12,8	2,0	-20,7	0	29,3	21,8
Pb	%	79,3	15,3	43,6	6,8	-71		100,0	
F2	t/période	8,17	9,1	26	0,71	-33,5	0	13,5	10,4
Cu	%	60,5	67,4	192,6	5,2	-248		100,0	
F2	t/période	40,4	25,2	72	3,5	-97	0	58,2	44
Zn	%	69,4	43,3	123,7	6,0	-167		100,0	
F2	t/période	7450	6300	16000	650	-25700	7500	11800	12200
COP	%	63,3	53,5	135,8	5,5	-218		100,0	

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Q_{3M} : Marne à Annet ; Q_{3S} : Seine à Morsang ; Q₅ : Oise à Mery; R₂ effluents urbains temps sec; R₁ effluents de temps de pluie; Q_T tributaires; E, resuspension (+), ou D, dépôt (-); CA : apports de calcite précipitée et MO : apports de matière organique autochtones; Q₆ : Seine à Poses; Δ (Somme des apports / Sortie à Poses) * 100.

Ces bilans appellent plusieurs remarques.

Il faut tout d'abord noter la très grande sensibilité du bilan de basses eaux aux teneurs de rejets (R₁ et R₂) : une différence de 20 % sur ceux-ci entraînera une variation presque analogue du bilan général puisqu'ils en sont le terme principal. L'impact de l'agglomération parisienne (2 500 km²) est énorme. Dans le bilan 1994/1995 les rejets traités (R₁ + R₂) correspondent à 39 % des sorties à Poses pour Cd, 43 % pour Hg, 23.5 % pour Pb, 63 % pour Cu et 38 % pour Zn.

La resuspension des dépôts des années précédentes assez contaminés, correspond à une partie importante (25 à 35 %), de l'ensemble des apports des métaux en cette année de forte crue. Ce bilan montre que les rejets nets du Francilien moyen sont du même ordre de grandeur que ceux des habitants du reste du bassin, alors que l'activité industrielle en Ile de France est énorme. On mesure là l'efficacité remarquable du traitement et de la prévention en Ile de France dès 1994-1995.

On note enfin un déficit significatif à la sortie de Poses pour le bilan du COP qu'on peut attribuer à une minéralisation partielle dans la colonne d'eau de la matière organique associée aux rejets. Une fois déposée, la matière organique restante sera elle aussi soumise à une dégradation bactérienne importante.

En basses eaux, les rejets urbains représentent une part prépondérante des flux en Cd, Cu, Hg, Zn reçus par le système, nettement supérieurs aux flux amont. Cela ne serait pas le cas pour le plomb. Ces flux de métaux des rejets en étiage sont stockés en grande partie par les sédiments. Ils ne seront remobilisés que lors des crues significatives des années hydrologiques suivantes.

3.4. Impact des dragages fluviaux et mise en dépôt (S. Carpentier, R. Moilleron & D. Thévenot)

3.4.1 Quantités de métaux prélevées par dragage fluvial

A partir des volumes de sédiments dragués en Seine, Marne et Oise et de la teneur métallique d'échantillons prélevés avant dragage, il est possible d'évaluer les masses de métaux retirées du milieu fluvial pour l'entretien des chenaux de navigation (Tableau 17) (Carpentier *et al.*, 2002). Ces estimations montrent que les quantités de métaux lourds ainsi retirés représentent 5 à 8% des flux métalliques annuels à Poses (1999-2000).

Tableau 17. Quantités métalliques (t/an) prélevées pendant les années 1999 et 2000 pour les volumes dragués sur le bassin de la Seine par Voies Navigables de France et le Port Autonome de Paris (ceci ne prend pas en compte les volumes dragués dans les canaux), en utilisant les teneurs métalliques médianes ou les déciles inférieur ou supérieur mesurées avant dragage

Élément	Masses métalliques prélevées (t.an ⁻¹)	
	1999	2000
As	0,00	0,00
Cd	0,07	0,1
Cr	2,7	3,9
Cu	2,7	3,9
Hg	0,04	0,06
Ni	1,4	2,1
Pb	4,4	6,4
Zn	16	23
Al	510	760
Fe	1300	1900
Mn	4,2	6,2

3.4.2 Impact des mises en dépôt des matériaux de dragage

L'impact de la mise en dépôt dans l'ancienne gravière du Rouillard (78) des sédiments de la Seine (aval de Paris), Marne aval et Oise, est suivi depuis 1999 dans le cadre d'une collaboration avec VNF, SNS (Bougival) et EMCC (Carpentier, en préparation). Le suivi de la qualité des échantillons d'eau de surface et d'eau de la nappe phréatique, en période de remplissage comme en période de repos, a permis d'évaluer l'impact de cette mise en dépôt. Nous avons tout d'abord constaté des effets occasionnels de contamination liés à la qualité du matériau introduit dans l'étang (cas des HAP totaux et des métaux, en particulier du zinc). Nous avons également observé des apports notables en ammonium et carbone organique dissous : ils proviennent à la fois de la dilution des eaux interstitielles lors du refoulement des matériaux remblayés et du relargage par les matériaux constituant le dépôt. Le phosphore et les nitrates seraient, quant à eux, apportés par l'eau de Seine utilisée lors du refoulement. Les concentrations en nitrates plus faibles observées dans l'étang par rapport à la Seine seraient dues à l'action dénitrifiante des dépôts dans le bassin. En conclusion, pendant ces 3 années de suivi de ce site réel, nous n'avons pas observé de relargage significatif de métaux ni vers la colonne d'eau ni vers la nappe phréatique. Il est toutefois important de pouvoir suivre, pendant plusieurs années après l'arrêt des dépôts (septembre 2001), l'évolution de la qualité physico-chimique et écologique de cet étang.

4. Évolution récente : 1980 à 2000

4.1. Flux de retombées atmosphériques (S. Azimi & D. Thévenot)

Dans le but d'étudier la variation des flux de retombées atmosphériques métalliques sur un même site, nous avons effectué la comparaison de nos résultats de retombées totales (RS + RH) avec ceux de S. Garnaud (Garnaud, 1999) qui avait fait un travail similaire avec le même équipement (ARS 1000) sur plusieurs sites de la région parisienne à des périodes différentes comprises entre 1994 et 1997. Nous constatons que les flux de retombées totales ont diminué sur le site de Créteil entre 1994-1995 et 1999-2000 (Figure 23), d'un facteur 5 pour le plomb et le cadmium et d'un facteur 2,5 pour le cuivre. La pluviométrie durant ces deux périodes étant voisine, ce paramètre peut être exclu dans l'interprétation de cette baisse. Celle-ci est probablement due à un meilleur traitement des effluents gazeux des différentes industries (centrales thermiques et usines d'incinération d'ordures ménagères ou de boues de station d'épuration) qui se trouvent non loin de ce site ainsi qu'à la disparition du plomb tétra éthyle dans les essences.

En prenant en compte les valeurs de ces estimations de flux en 2000-2001, il apparaît ainsi que les dépôts métalliques issus des retombées atmosphériques sont 2 (Pb) à 10 (Cd) fois supérieurs aux flux annuels à Poses : ces métaux s'accumulent sur les sols ruraux et les forêts, transitant très lentement vers le milieu aquatique, ou sont lessivés rapidement des surfaces imperméables urbaines en produisant des rejets importants dans les réseaux d'assainissement unitaires ou séparatifs pluviaux (3.2).

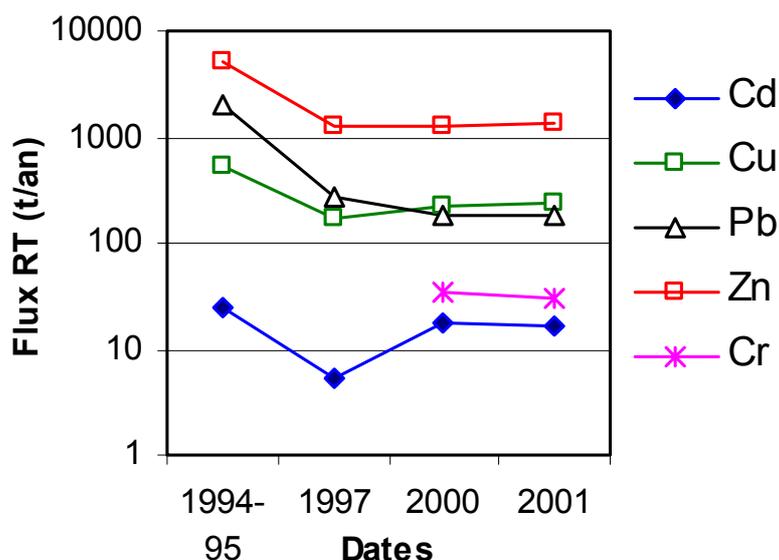


Figure 23. Évolution entre 1994-95 2001 des flux de retombées atmosphériques totales ($t.an^{-1}$) sur le bassin de la Seine (Tableau 13)

4.2. Flux métalliques de la Seine à Poses (M. Meybeck)

L'évolution des teneurs et des flux de métaux de 1983 à 1999 à Poses d'après la surveillance régulière effectuée dans le cadre du RNB est illustrée par l'ensemble Figure 24 à Figure 26 pour le Cd, Cu, Pb et Zn. On observe d'une part (i) la grande variabilité des flux de MES très liée aux débits moyens annuels (ii) la correspondance générale entre les flux de MES et les flux de métaux polluants (iii) la diminution générale des teneurs moyennes en métaux dans les MES, pondérées par les flux de MES calculées sur un pas de temps annuel. On notera que nous avons utilisé ici les années hydrologiques définies de septembre à août afin de ne pas couper les crues turbides souvent à cheval sur décembre - janvier si on considère les années civiles.

On note ainsi que les plus forts flux de cadmium se sont produits pendant les années hydrologiques 1993-1994 et 1994-1995 alors que la contamination en ce métal est quatre fois moindre que celle en 1983-1984 ! Il y a donc séparation presque totale entre les flux métalliques et la contamination particulaire. La même observation peut être faite Cr, Cu, Hg, Pb et Zn.

Le stock de sédiments contaminés dans le lit fluvial doit être élevé car on n'observe aucune relation de dilution sur les moyennes annuelles pondérées de MES et de métaux particulières : les années très turbides ne sont pas moins contaminées que les autres. La seule exception est notée pour le carbone organique particulaire (COP) qui décroît de 12% à près de 4% des MES entre les années de faibles (MES* = 20 mg/L) et de fortes hydraulicités (MES* = 60 mg/L) (Figure 27). On note, de plus, une légère décroissance, de 10 à 7%, des teneurs en COP entre les années hydrologiques 1983-1984 et 1998-1999 pour des MES* moyennes de 40 mg/L. Le stock déposé de COP est donc limité, sans doute en raison de la dégradation bactérienne : sur une période d'une année plus de la moitié du COP d'origine urbaine est dégradée (Servais *et al.*, 1998). Le COP détritique provenant des sols est, lui, beaucoup moins facilement dégradable.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

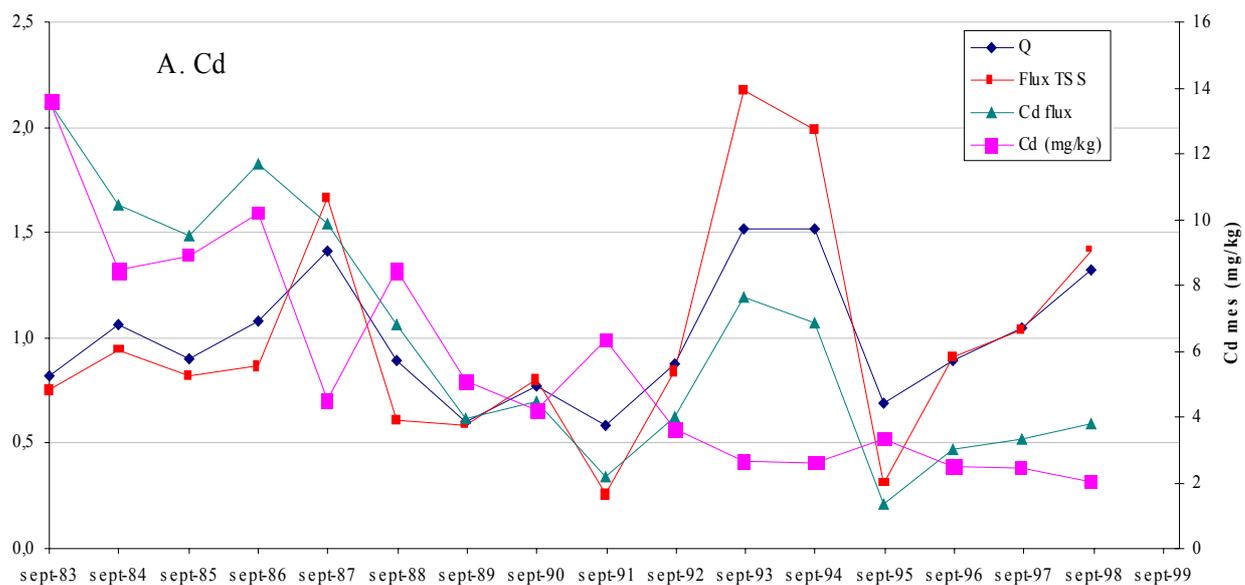


Figure 24. Évolution des années hydrologiques 1983-84 à 1998-99 des teneurs moyennes en cadmium particulaire (mg.kg^{-1}), pondérées par les flux de MES lors des périodes de prélèvement) et des flux correspondant dans la Seine à Poses. Les débits (Q), flux de MES (TSS) et de métaux sont normalisés aux valeurs moyennes de la période septembre 1983 – août 1999. Données RNB du SNS Rouen (Meybeck, Ficht et al. en préparation)

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

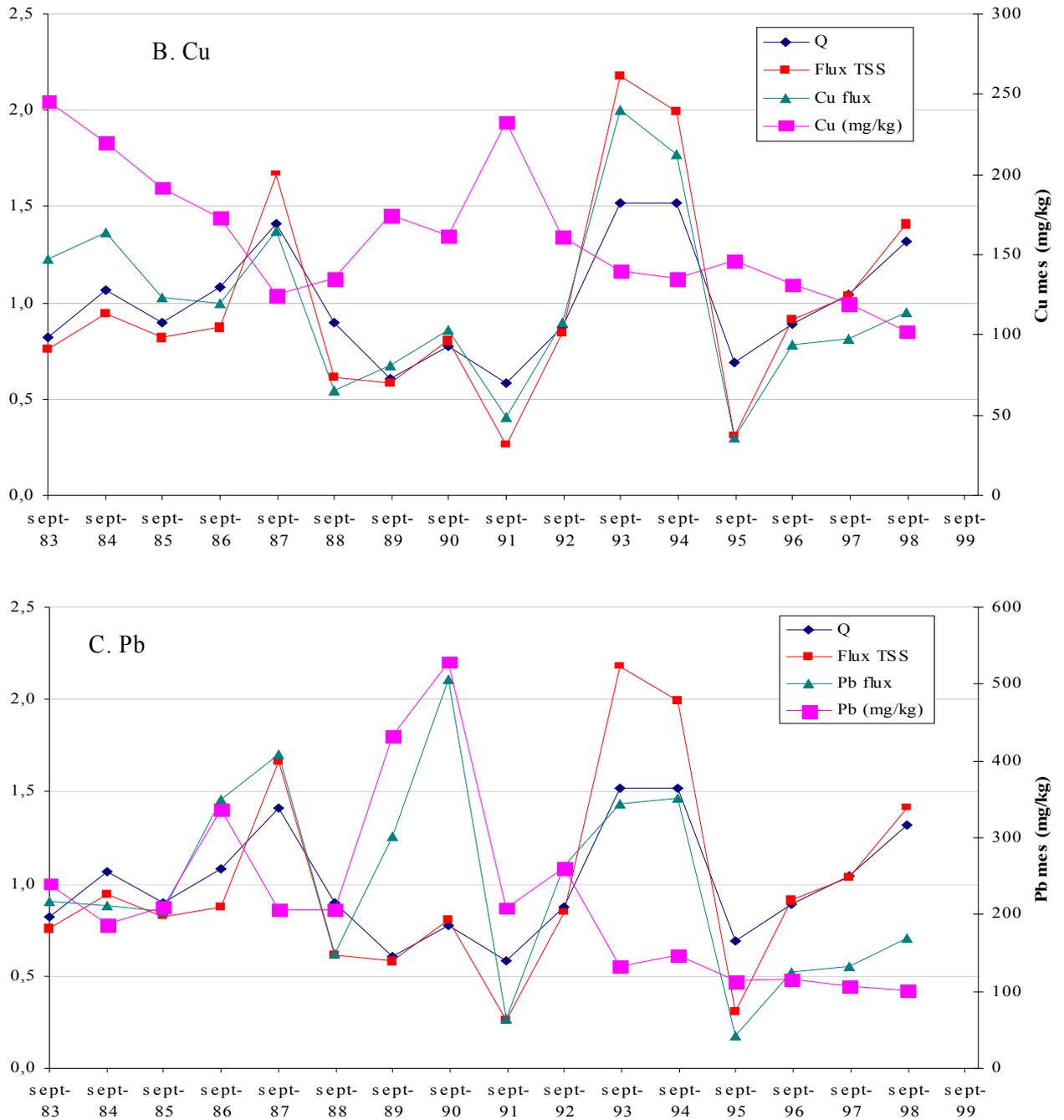


Figure 25. Évolution des années hydrologiques 1983-84 à 1998-99 des teneurs moyennes en cuivre et plomb particulaires (mg.kg^{-1}) pondérées par les flux de MES lors des périodes de prélèvement) et des flux correspondant dans la Seine à Poses. Les débits (Q), flux de MES (TSS) et de métaux sont normalisés aux valeurs moyennes de la période septembre 1983 – août 1999. Données RNB du SNS Rouen (Meybeck, Ficht et al. en préparation)

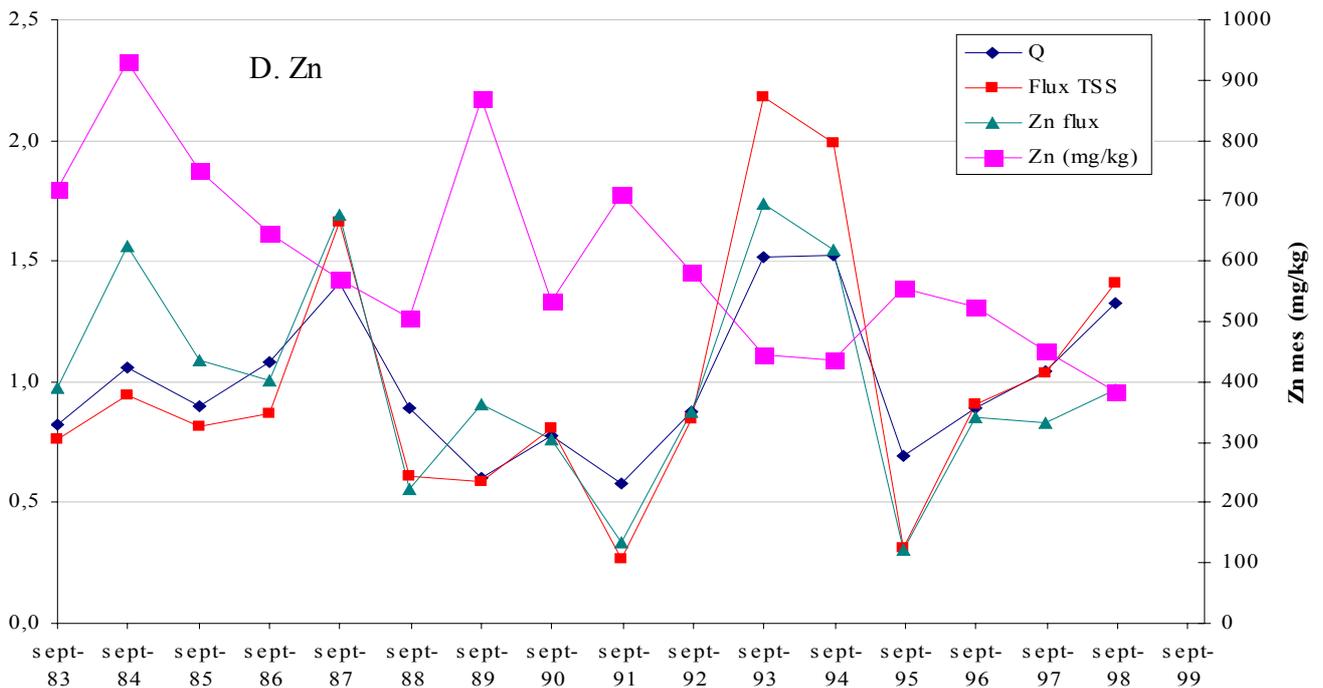


Figure 26. Évolution des années hydrologiques 1983-84 à 1998-99 des teneurs moyennes en zinc particulaire (mg.kg^{-1}) pondérées par les flux de MES lors des périodes de prélèvement) et des flux correspondant dans la Seine à Poses. Les débits (Q), flux de MES (TSS) et de métaux sont normalisés aux valeurs moyennes de la période septembre 1983 – août 1999. Données RNB du SNS Rouen (Meybeck, Ficht et al. en préparation)

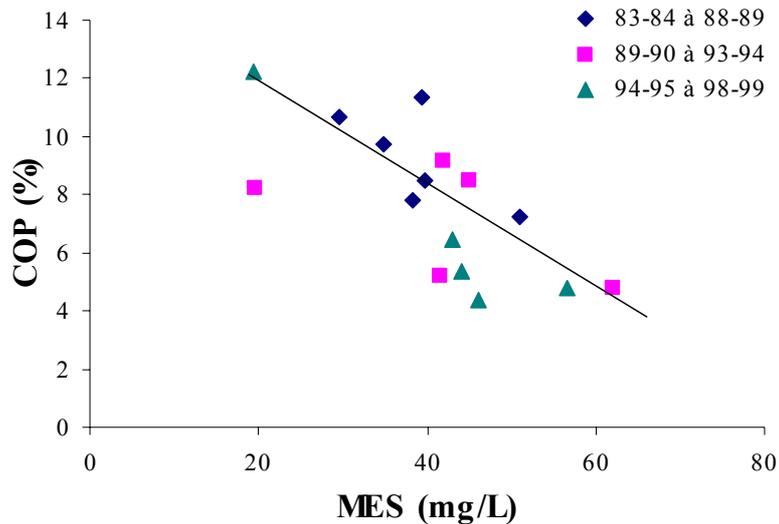


Figure 27. Décroissance générale des teneurs moyennes annuelles en carbone organique particulaire (COP) (%), pondéré par les flux de MES) et les MES* moyennes annuelles.

4.3. Flux métalliques en entrée et sortie de la station d'épuration Seine - Aval (Achères) (M. Meybeck)

La composition chimique des boues déshydratées de la station Seine Aval à Achères est suivie par le SIAAP depuis 1979 pour les métaux suivants : Al, Fe, Mn ; Cd, Pb, Cr, Hg, Cu, Ni, Co et Zn. Cette chronique à long terme qui est, à notre connaissance, exceptionnelle, nous a été communiquée par M. Gousailles du SIAAP. On observe les points suivants (Figure 28 & Figure 29).

Aluminium

Les teneurs sont faibles, 1 500 mg/kg contre 45 000 à 55 000 dans les MES fluviales ; c'est le résultat de la dilution des matériaux détritiques résultant de l'érosion limitée en milieu urbain, par la matière organique d'origine urbaine. On remarque une augmentation par palier jusqu'à 22 500 mg.kg⁻¹ en raison d'une utilisation des sels d'aluminium dans les processus de traitement.

Fer

Les teneurs sont également faibles de 20 000 mg/kg en 1980 à 12 000 mg.kg⁻¹ en 1990-1997. Depuis avril 2000 un changement de processus dans la clarifloculation utilisant des sels de fer est noté et les teneurs montent à 60 000 mg.kg⁻¹ contre 8 000 à 25 000 mg.kg⁻¹ pour les particules fluviales.

Manganèse

Les teneurs sont relativement faibles de 350 à 250 mg.kg⁻¹ actuellement ; elles sont assez bien corrélées à celle du fer.

Cobalt

Il n'est mesuré que depuis 1987. Les niveaux sont très bas, très proches des niveaux naturels. On note cependant une chute de 12 (1987-1988) à 7 mg.kg⁻¹ (1997-2000) attribuable à des changements dans les sources de ce métal.

Nickel

Les niveaux originels (1979-1985) étaient légèrement supérieurs au niveau guide de 200 mg/kg pour les boues déshydratées. Depuis le niveau a considérablement diminué et ne dépasse plus guère 40 mg.kg⁻¹, une valeur qui indique encore une légère contamination par rapport à un niveau de fond géochimique évalué à 16 mg.kg⁻¹ (Tableau 3).

Cuivre

Les niveaux d'origine dépassent nettement la valeur guide de 1000 mg/kg (moyenne de 2 000 mg.kg⁻¹ en 1979-1981) jusqu'en 1992. La chute s'est prolongée jusqu'en 1994-1995 (400 mg.kg⁻¹) pour remonter depuis autour de 800 mg.kg⁻¹, une valeur cinquante fois plus élevée que le bruit de fond (15 mg.kg⁻¹).

Mercurure

La chronique n'est pas complète mais on observe un maximum de teneurs entre 1984 et, sans doute, 1991 ; pendant cette période les teneurs dépassent 10 mg/kg, la valeur guide. Depuis 1991 les valeurs sont descendues à 4 mg.kg⁻¹ (1994-1995) pour remonter à 8 mg.kg⁻¹ en 1997 et redescendre à 4 mg.kg⁻¹ en 2000-2001. Les sources de mercure dans les effluents sont variables dans le temps même si une diminution nette a été notée. Il faut observer aussi que, dans le milieu naturel, la contamination en mercure a pu être énorme en dehors de l'impact des effluents parisiens puisqu'on observe des moyennes autour de 5 mg/kg dans les sédiments déposés du bassin de "storage" de l'usine de production d'eau potable de Mery sur Oise en 1982 (Dessery, 1983). Rappelons que le mercure est extrêmement sensible aux activités humaines puisque le niveau de fond naturel est estimé à 0,030 mg/kg dans les particules de la Seine.

Le chrome

La décroissance est remarquable de 550 mg.kg⁻¹ en moyenne pour 1980-1983 à 100 mg.kg⁻¹, des valeurs bien inférieures à la valeur guide, qui restent supérieures à la valeur de fond naturel (40 mg.kg⁻¹), mais égales, voire inférieures, à celles observées dans les régions volcaniques du Massif Central.

Plomb

Jusqu'en 1989 les teneurs dépassent celles de la valeur guide (800 mg.kg⁻¹) et ont atteint alors 1 500 mg/kg. On note depuis une décroissance très marquée allant jusqu'à 250 mg.kg⁻¹ en 1994-1995, valeur observée également en 2000-2001 après une légère augmentation de la mi 1995 jusqu'en 1998. Le niveau de fond naturel du plomb est évalué, à Poses, autour de 20 mg.kg⁻¹.

Cadmium

Cet élément présente la décroissance la plus spectaculaire puisqu'on passe de valeurs autour de 150 mg.kg⁻¹ (niveaux observés uniquement pour des rejets miniers) à des valeurs inférieures à 5 mg.kg⁻¹ ces dernières années. Malgré cette chute les niveaux sont restés longtemps, jusqu'en 1993, au-dessus des valeurs guide de 25 mg.kg⁻¹. Le niveau de fond naturel du cadmium est estimé à 0,22 mg.kg⁻¹.

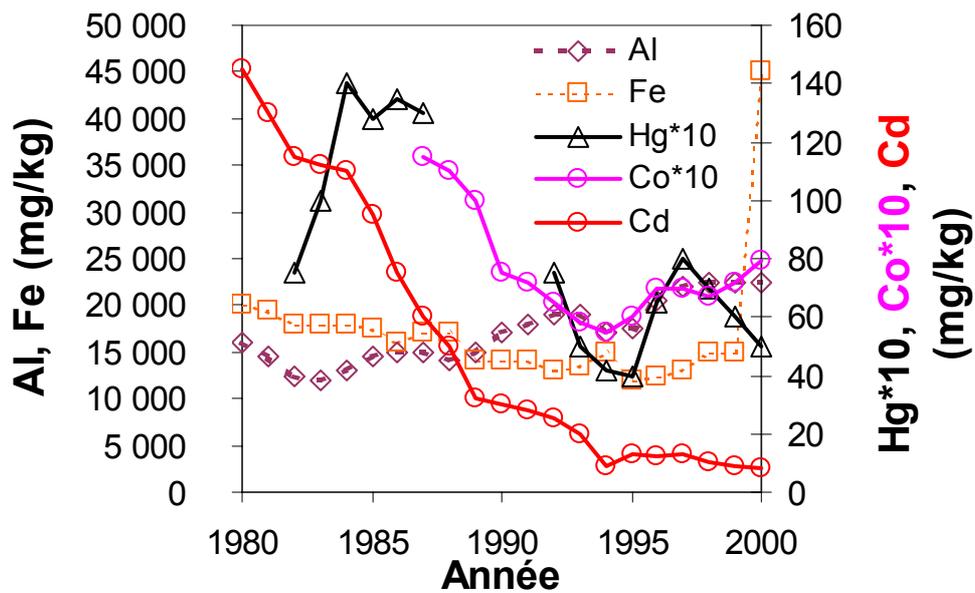


Figure 28. Usine d'épuration Seine Aval : teneurs en métaux (mg.kg⁻¹) dans les boues déshydratées (SIAAP, Michel Gousailles, nov. 2001, moyennes lissées Meybeck)

Zinc

Son évolution suit d'assez près celle du cadmium et du plomb et du mercure, métaux caractéristiques de l'agglomération parisienne. Jusqu'en 1992 il reste supérieur à la valeur guide de 3 000 mg.kg⁻¹ pourtant largement plus élevée que le niveau de fond (60 mg.kg⁻¹). Le minimum est observé, comme pour la plupart des métaux, en 1994-1995 puis remonte à la mi 1995 ; il atteint actuellement 2 000 mg.kg⁻¹.

Dans l'ensemble les métaux lourds les plus contaminants Hg, Cd, Pb, Zn, ont considérablement diminué dans les effluents de Seine Aval. La plupart des teneurs ont atteint un minimum à la mi-1995, puis elles ont ré augmenté en 1996-1998 en restant en dessous des valeurs

guides. Cette évolution ne correspond pas à une diminution des flux de métaux dans les réseaux d'effluents en 1994-1995 ni à une contamination plus élevée mais à une dilution relative des effluents par la bentonite, un produit utilisé dans les grands chantiers urbains, Éole et Météor, de 1994 et 1995 (M. Gousailles, com. pers.). Depuis 1998 on note une reprise de la décroissance pour la plupart des métaux, sauf le cuivre.

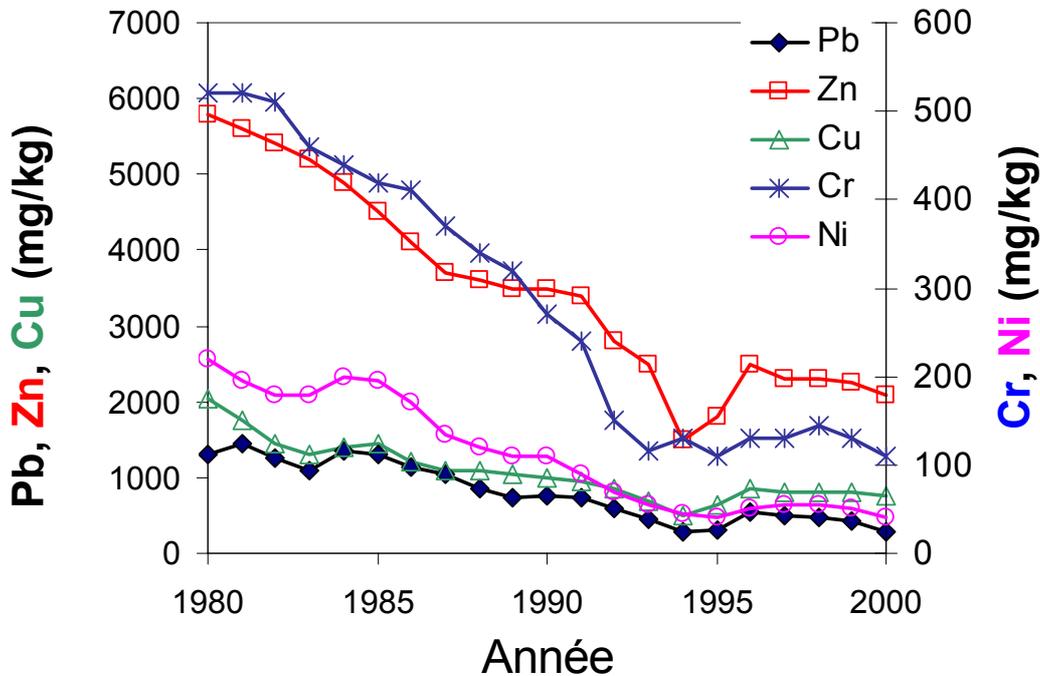


Figure 29. Usine d'épuration Seine Aval : teneurs en métaux (mg.kg^{-1}) dans les boues déshydratées (SIAAP, Michel Gousailles, nov. 2001, moyennes lissées Meybeck)

5. Cycle des métaux et métabolisme industriel

5.1. Bilan annuel du Pb (L. Lestel & M. Meybeck)

Le métabolisme du plomb pour l'année 1994 est présenté Figure 30. Le plomb neuf provient de l'extérieur du bassin de la Seine (N) où il est transformé pour être utilisé suivant trois grands catégories : les batteries d'automobiles (I_{2A}), la fabrication des câbles et autres produits en plomb – métal (I_{2B}) et l'utilisation sous forme oxydes (pigments, cristallerie, PVC) (U_{2C}). Batteries et plomb – métal sont largement recyclés (C_{2A} , C_{2B}) après une deuxième fusion effectuée pour un tiers dans le bassin de la Seine (C_1) et pour le reste à l'extérieur de celui-ci (C_E). Une petite partie de l'utilisation du métal est encore liée à la combustion des carburants au plomb (A_{2E}) et à l'utilisation des plombs de chasse (I_1). Ces utilisations et ces transformations génèrent de nombreuses fuites dans l'environnement atmosphérique (A_{2A} , A_{2E}) et vers les sols industriels (U_{3C}) et urbains (U_{3A}). Les déchets solides et liquides contenant du plomb sont traités dans les incinérateurs et les STEP puis mis en dépôt (U_{3B}) ou valorisés en boues de STEP épandues sur les terres agricoles (U_0). Le stock de plomb des sols agricoles (S_0), des sols industriels (S_{3C}), des bâtiments et des infrastructures (S_{3A}) et des décharges (S_{3B}) continue à s'accroître. Les fuites nettes vers le milieu fluvial sont très limitées par rapport au cycle général : érosion des sols agricoles (E_A), rejets urbains par temps de pluie (R_1) et par temps sec (R_2), rejets industriels directs (R_{3C}). Les produits au plomb transformés sur le bassin et exportés (P_1) sont des flux mineurs par rapport au plomb collecté sur le bassin (batteries et plomb – métal) mais transformé à l'extérieur de celui-ci générant une contamination environnementale délocalisée (A_E , F_E) externe au bassin de la Seine mais liée à l'activité économique de celui-ci. La contamination différée,

générée par l'érosion des stocks anciens hérités (S_{3A} , S_{3B}) reste mal connue. Les valeurs utilisées pour la construction de ce schéma sont rassemblées dans le Tableau 18 (nombreuses sources).

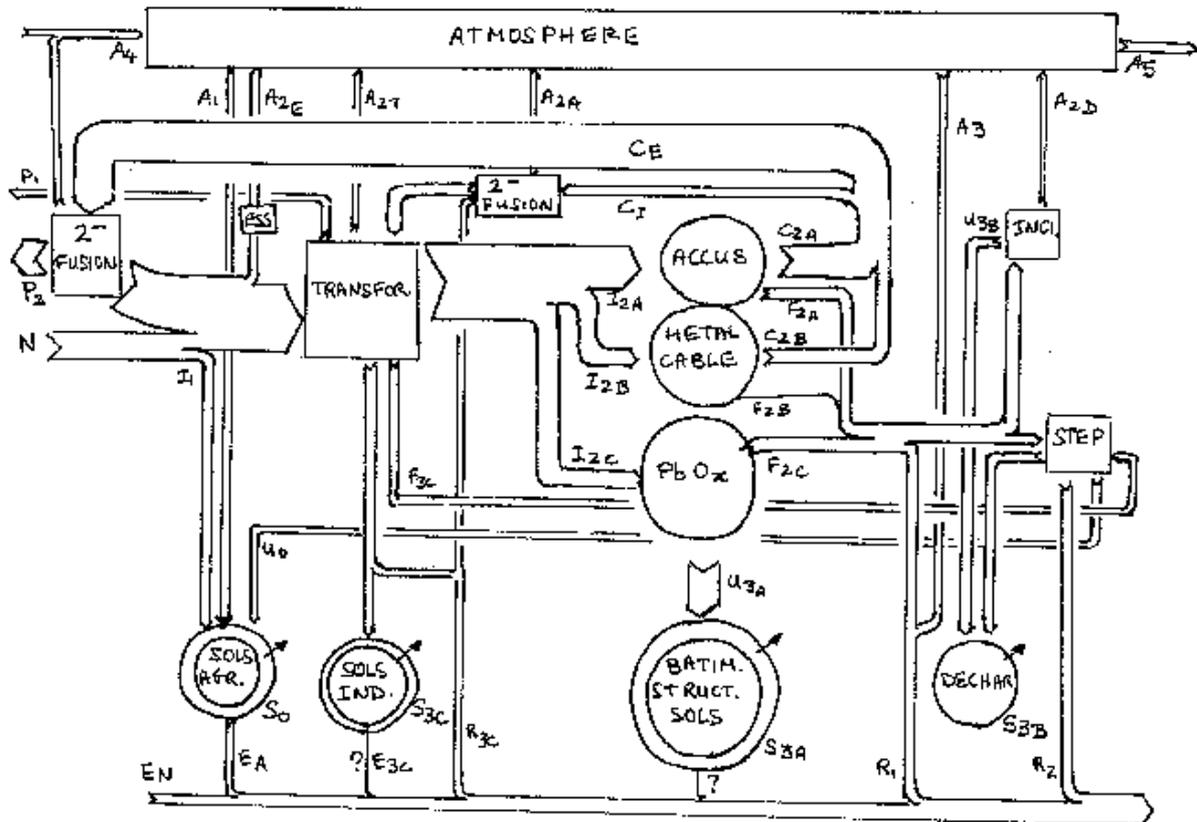


Figure 30. Bilan annuel des importations, usages, flux et exportation de plomb dans le bassin de la Seine : cycle du plomb en 1994

Tableau 18. Flux de plomb dans le bassin de la Seine en 1994 (CITEPA, 2001; Vignes, 1998)

Sigle	Description	Bassin de la Seine (t/an)
A	Flux atmosphérique	
A1	Retombées vers les sols agricoles	2.000
	Retombées vers les sols urbains et péri-urbains	100
A2A	Émissions liées aux usages du Pb	
A2E	Émissions liées aux transport routier (essence)	260
A2T	Émissions liées aux transformations du Pb	100
A3	Retombées atmosphériques vers les rivières	10
C	Recyclage	
CE	Recyclage externe	105.000
CI	Recyclage interne	50.000
I	Intrants	
I1	Plomb de chasse	2.040
I2A	Batteries	34.000
I2B	Plomb métal (câbles, plaques ..)	7.000
I2C	PbOx	6.000
I4	Pb(Et) ₄	260
N	Plomb neuf	< 28.000
U	Déplacement vers stocks	
U0	vers sol agricole à partir des STEP et autres rejets (engrais, déchets agricoles)	35
Q₆	Flux à Poses	180

5.2. Bilan de l'évolution des usages du Pb de 1955 à 2000 (L. Lestel)

Les usages du plomb sous sa forme métal diminuent tout au long du XXe siècle. La consommation de plomb ne redémarre que lentement après la deuxième guerre mondiale, le plomb étant progressivement détrôné par d'autres métaux non ferreux, remplacé par l'acier ou les matières plastiques, par exemple dans l'industrie de la câblerie. A partir de 1968, l'imprimerie développe le procédé offset, provoquant la disparition des caractères au plomb, effective en 1980. La période après-guerre est également marquée par une consommation croissante de plomb tétraéthyle comme additif de l'essence et tenu comme principal responsable des rejets atmosphériques en plomb jusqu'à son interdiction depuis le 1er janvier 2000. A la fin du XXe siècle, subsistent essentiellement deux usages pour lesquels il n'a pas encore été trouvé de substituts satisfaisants: les accumulateurs et les verres spéciaux (cristallerie ou protection contre les rayonnements).

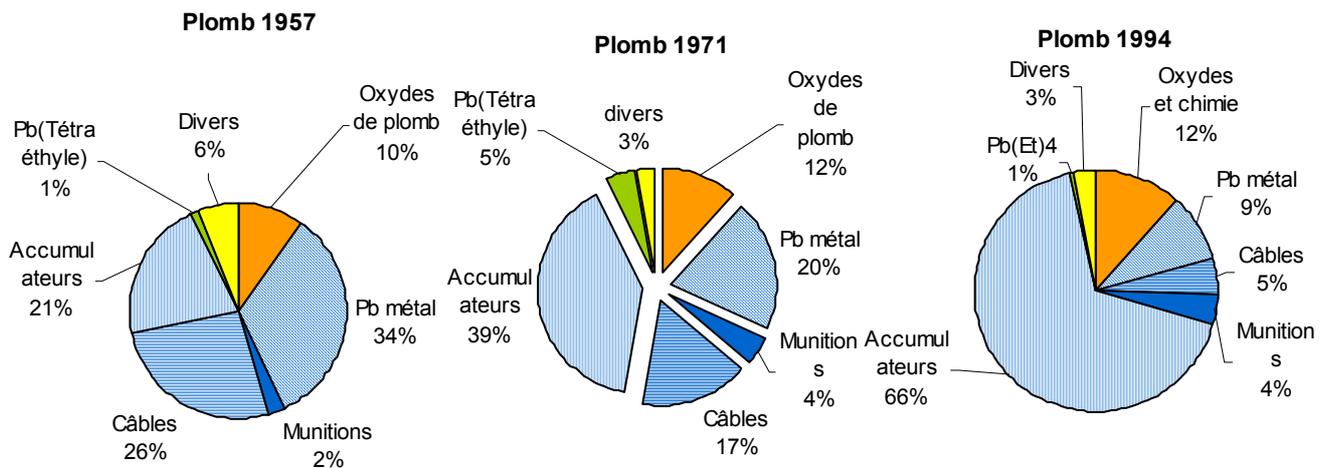


Figure 31. Répartition des usages du plomb en France pour les années 1957, 1971 et 1994.

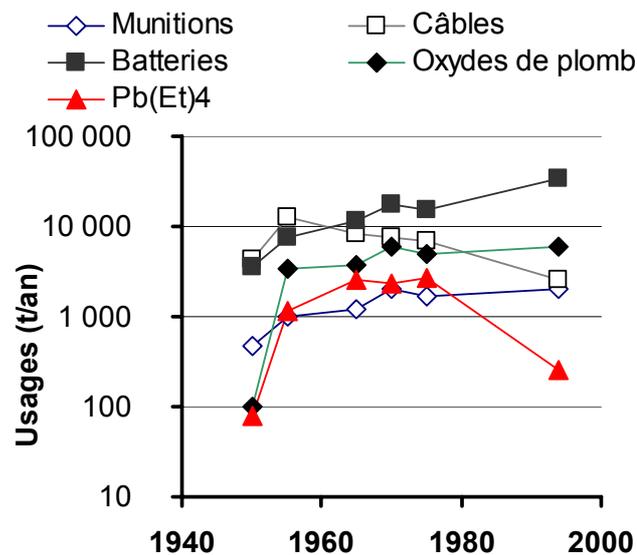


Figure 32. Consommation de plomb dans le bassin de la Seine (1950-1994) (Gadeau, 1959, Lhéraud, 1974, IMETAL, 1975, Vignes, 1998)

5.2.1 Impact du plomb tétraéthyle

Le Tableau 19 indique les rejets atmosphériques de plomb pour le secteur des "transports routiers", d'après des données du Centre Interprofessionnel Technique de la Pollution Atmosphérique (CITEPA, 2001) ramenées au bassin de la Seine en considérant une consommation d'essence proportionnelle à la population. Rappelons que la concentration de plomb tétraéthyle dans l'essence, égale à 1,3 g Pb/L dans les années 1960, a été limitée à 0,64 g/L en 1975 puis à 0,15 g/L en juin 1991. La commercialisation d'essence sans plomb a débuté en France en 1990 et a progressivement remplacé l'essence au plomb interdite depuis janvier 2000 (Miquel, 2001). Il est important de noter que ces valeurs de flux d'émission annuels de Pb sont proches de celles des retombées atmosphériques mesurées expérimentalement (Tableau 13).

Tableau 19. Rejets de plomb dans l'atmosphère dans le bassin Seine (t/an) dûs au transport routier.

Secteur	1990	1994	1999
Transports routiers	780	260	100

Dans le même temps, les rejets atmosphériques du secteur de l'industrie manufacturière sont considérés comme quasiment constants par le CITEPA : ils s'élèvent à environ 300 t/an pour toute la France de 1990 à 1999. Ces rejets proviennent de la production métallurgique du plomb (par 2ème fusion dans le bassin de la Seine), de la métallurgie d'autres métaux non-ferreux contenant du plomb (Cu-Ni et Zn-Cd) et des usines d'incinération des ordures ménagères. Nous pouvons estimer la valeur de ces rejets pour le bassin versant de la Seine à environ 100 t/an.

5.2.2 La métallurgie du plomb

Si la métallurgie 1ère fusion n'existe plus sur le Bassin depuis le début du XXe siècle, la métallurgie du plomb par deuxième fusion est, elle, bien présente (fabrique et recyclage de batteries et de câbles électriques). Avant les années 1980, d'importantes entreprises existent en proche banlieue parisienne: les Câbles Geoffroy et Delore à Clichy, la Compagnie Française des Métaux et la Société Française des Métaux et Alliages Blancs (Peñarroya) à Saint-Denis. Les accumulateurs sont fabriqués à Clichy et Nanterre (société Fulmen devenue la Compagnie Européenne d'Accumulateurs CEAC). Dans la dernière décennie, la plupart de ces entreprises ont fermés, mais le secteur de la fabrication et du recyclage des batteries n'a pas quitté le bassin de la Seine: sur les 8 principaux sites de fabrication de batteries recensés en France en 1997, 3 sont situées à Nanterre (92), Outarville (45) et Auxerre (89). Dans le même temps, parmi les 6 principales usines recyclant les batteries, on recense celles de Rieux (CEAC) et de Bazoles (Sté de Traitement chimique des métaux STCM dans le Loiret) qui couvrent environ 1/3 des capacités de recyclage du plomb français (Vignes, 1998).

Rares sont les usines raccordées à un système de collecte des eaux. Les deux usines de Clichy étaient installées en bord de Seine. La CEAC à Auxerre, pratiquant l'auto-surveillance telle qu'imposée en application de la législation sur les installations classées, a diminué ses rejets dans l'Yonne de 1,63 kg Pb/ j en 1995 à 0,113 kg Pb/j en 1998 (Réseau National de Données sur l'Eau, RNDE, 1997 à 2000). Sur les 19 entreprises rejetant du plomb et recensées en 1998 dans le Bassin de la Seine (tous secteurs industriels confondus), 4 seulement sont raccordées à des stations d'épuration (3 à Achères, 1 à la SEU de Reims).

5.2.3 Oxydes de plomb et cristalleries

Le principal producteur d'oxyde de plomb français et premier producteur mondial est installé à Rieux (60). Il alimente les secteurs de la cristallerie et des verres spéciaux (33%), ainsi que tous les secteurs industriels utilisant des dérivés de cet oxyde comme opacifiant (céramiques, 19%) ou stabilisant (PVC, 23%), sans oublier les accumulateurs (18%) qui sont composés à 40% en poids de sulfate et d'oxyde de plomb. L'usage traditionnel des oxydes de plomb comme pigments (PbO litharge et Pb₃O₄ minium) perdure à 7% (Vignes, 1998). Les rejets de Peñarroya Oxyde dans l'Oise ont variés de 0,25 à 0,1 kg Pb/j entre 1995 et 1998 (RNDE, 1997 à 2000).

La production de verre spéciaux (de protection contre les rayonnements, pour les tubes cathodiques des télévisions par exemple) a considérablement augmenté depuis 1975. Un pôle de production est recensé par le RNDE à Bagneaux sur Loing,, rejetant moins de 0,15 kg Pb/j dans le Canal du Loing. Mais nous n'avons pas encore réalisé un recensement exhaustif des utilisateurs d'oxydes de plomb.

5.2.4 Les munitions

La consommation de plomb de chasse a doublé depuis 1955, malgré le fait que de nombreuses associations écologiques prônent l'utilisation de grenailles d'acier afin d'éviter le saturnisme du gibier d'eau. Ce plomb est pratiquement entièrement dispersé dans les sols non urbains.

5.2.5 Autres usages du plomb

Le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE) procède à une collecte d'information sur les sites (potentiellement) pollués nécessitant l'intervention des pouvoirs publics (BASOL, 2001). En 2001, 2.963 sites ont ainsi été répertoriés sur la France dont 301 contaminés par du plomb. Cette contamination n'est pas égale pour tous les sites, certains ne présentant que des traces de plomb. Néanmoins, cette base de donnée permet de disposer d'informations sur l'histoire des 110 sites faisant partie du Bassin Seine, que seul un travail en archives et de terrain dans les 21 départements concernés (sur 25) aurait pu permettre de rassembler.

Parmi ces 110 entreprises (Figure 33), on retrouve quelques fonderies de plomb (mais très peu par rapport à celles que les inventaires nous ont permis de recenser, voir la section de L. Lestel dans la partie "Rétrospective" de la Synthèse du PIREN-Seine), les fabriques d'accumulateurs, 2 cristalleries et 2 sites verriers, une quinzaine d'usines de produits chimiques (contenant du plomb) et deux sites de pyrotechnie. A côté de ces entreprises pour lesquelles des rejets en plomb étaient attendus, on trouve 2 sites d'incinération d'ordures ménagères et de nombreuses décharges de produits industriels ou d'ordures ménagères, dont quelques unes sont en bord de rivière, ainsi que 3 sites de stockage de boues de vidange. D'autres métiers sont largement représentés mais sans pouvoir prétendre à l'exhaustivité: beaucoup d'entreprises de traitement de surface, de traitement de l'aluminium, quelques usines à gaz ayant produit ce gaz par distillation de la houille (6), soit une fraction des usines à gaz ayant existé sur le bassin, des dépôts de ferraille ayant provoqué une nette pollution au plomb. Également 2 raffineries et une entreprise de conditionnement de produits pétroliers. L'ensemble de ces sites représentent des taches de pollution potentielles au plomb difficiles à quantifier.

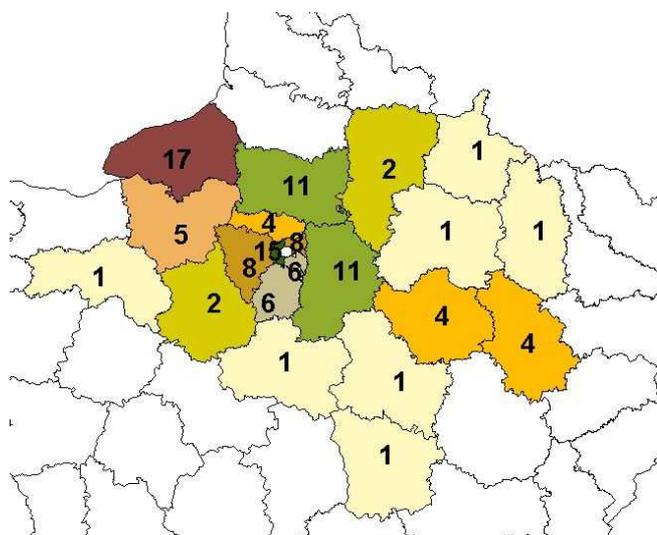


Figure 33. Nombre de sites potentiellement pollués au plomb dans le bassin de la Seine, d'après l'inventaire BASOL (BASOL, 2001)

6. Conclusion et perspectives

6.1. Évolution temporelle de la contamination : des améliorations significatives (M. Meybeck)

6.1.1 Évolution des contaminations métalliques à Poses

On observe une grande variabilité des flux de polluants particulaires d'une année sur l'autre qui résulte de la fluctuation des flux de MES, allant de 1 à 10, il semble donc inadéquat de baser l'interprétation du niveau de contamination sur des flux annuels qu'il conviendrait de grouper par période de 4 ou 5 ans. Par contre les teneurs moyennes, pondérées par les débits, nous semblent très représentatives du niveau de contamination. Une façon de représenter l'évolution comparée à long terme de plusieurs métaux est proposée ici (Figure 34). Nous avons considéré les rapports annuels [métal] / [aluminium] pour les MES à Poses en les rapportant aux valeurs établies en 1983-1984, prises à 100%. On s'affranchit ainsi de la légère variation de teneur en aluminium, donc en argiles, observée sur la période. Les comportements quasiment constants de l'aluminium et du cobalt sont à noter. Les décroissances relatives de Cd, Pb, Zn sont remarquables. La tendance générale du carbone organique particulaire (COP) est aussi à la décroissance. Le comportement du mercure est plus erratique. Les pics singuliers de certains métaux sont à confirmer (1985-1986 pour Cr ; 1986-1987, 1989-1990 et 1990-1991 pour Pb).

La contamination en métaux sur l'ensemble du bassin de la Seine peut aussi être abordée par la surveillance des sédiments déposés réalisée depuis 1983 dans le cadre du RNB ou par l'évolution plus récente des laisses de crues étudiée dans le cadre du PIREN-Seine. Cette dernière approche est développée ici : nous disposons d'un ensemble d'analyses très homogènes d'échantillons prélevés par une seule personne et analysés dans un seul laboratoire depuis 1994 sur des matériaux fins à très fins très représentatifs des flux de MES, avec d'une part les métaux toxiques, de l'autre l'ensemble des éléments majeurs (Al, Fe, Mn, COP, CIP, etc.) permettant de bien caractériser les échantillons (voir analyses générales des éléments majeurs dans la synthèse sur les matériaux particuliers).

Nous avons divisé notre échantillonnage en deux périodes : 1994-1997 et 1998-2001 (Tableau 20). Les moyennes correspondantes ont été calculées aux stations clés, puis nous avons normalisé les métaux à l'aluminium pour nous affranchir des différences de dilution par la calcite et le quartz, très pauvres en métaux, enfin calculé les rapports $\{[Me]/[Al]\}_{1998-2001} / \{[Me]/[Al]\}_{1994-1997}$ indicateurs de la tendance (Tableau 20), ainsi que les rapports des MCI moyens.

À l'amont de l'agglomération parisienne (Seine à Ivry, Marne à Maison Alfort), on observe une amélioration générale de 35 à 20 % à Maison Alfort et de 20 à 4% à Ivry. Le mercure à Ivry fait exception mais il peut s'agir d'un seul échantillon exceptionnellement plus contaminé pour la période 1998-2001. Les valeurs du MCI reflètent bien (voir section 2.3.1) cette tendance largement confirmée par les tendances observées dans Paris où le mercure présente d'ailleurs la plus forte diminution. Cette tendance doit plutôt être due aux efforts d'assainissement en banlieue car les décroissances du MCI sur la Seine à Corbeil et sur la Marne à Esbly/Annet, toutes deux à l'amont de l'agglomération parisienne, sont moins prononcées. En effet certains tributaires comme l'Orge se sont encore plus nettement améliorés, leurs contaminations ont été divisées par deux en huit ans ($MCI_{1998-01} / MCI_{1994-97} = 0,5$) : il faut sans doute y voir l'effet des raccordements des effluents à l'usine d'épuration Seine-Amont à Valenton. Par contre on observe une détérioration de l'Yerres qui mérite confirmation car pour cette rivière nous avons déplacé notre site d'échantillonnage.

À l'aval des rejets traités de la station d'épuration Seine-Aval à Achères, sur la station de Mantes, l'amélioration est du même ordre que dans Paris et le MCI a même plus diminué à Mantes qu'à Paris : l'épuration pratiquée à l'usine Seine-Aval se voit donc nettement. L'Oise s'améliore aussi, sans doute comme la Marne à Annet/Esbly, mais nous ne pouvons pas le mettre en évidence sur les laisses de crues peu nombreuses. Cependant pendant la période 1994-00 les effluents de la station d'épuration Seine-Aval n'ont pas présenté d'amélioration marquée mais nous avons vu que les fluctuations des teneurs ont été perturbées par les travaux dans Paris.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

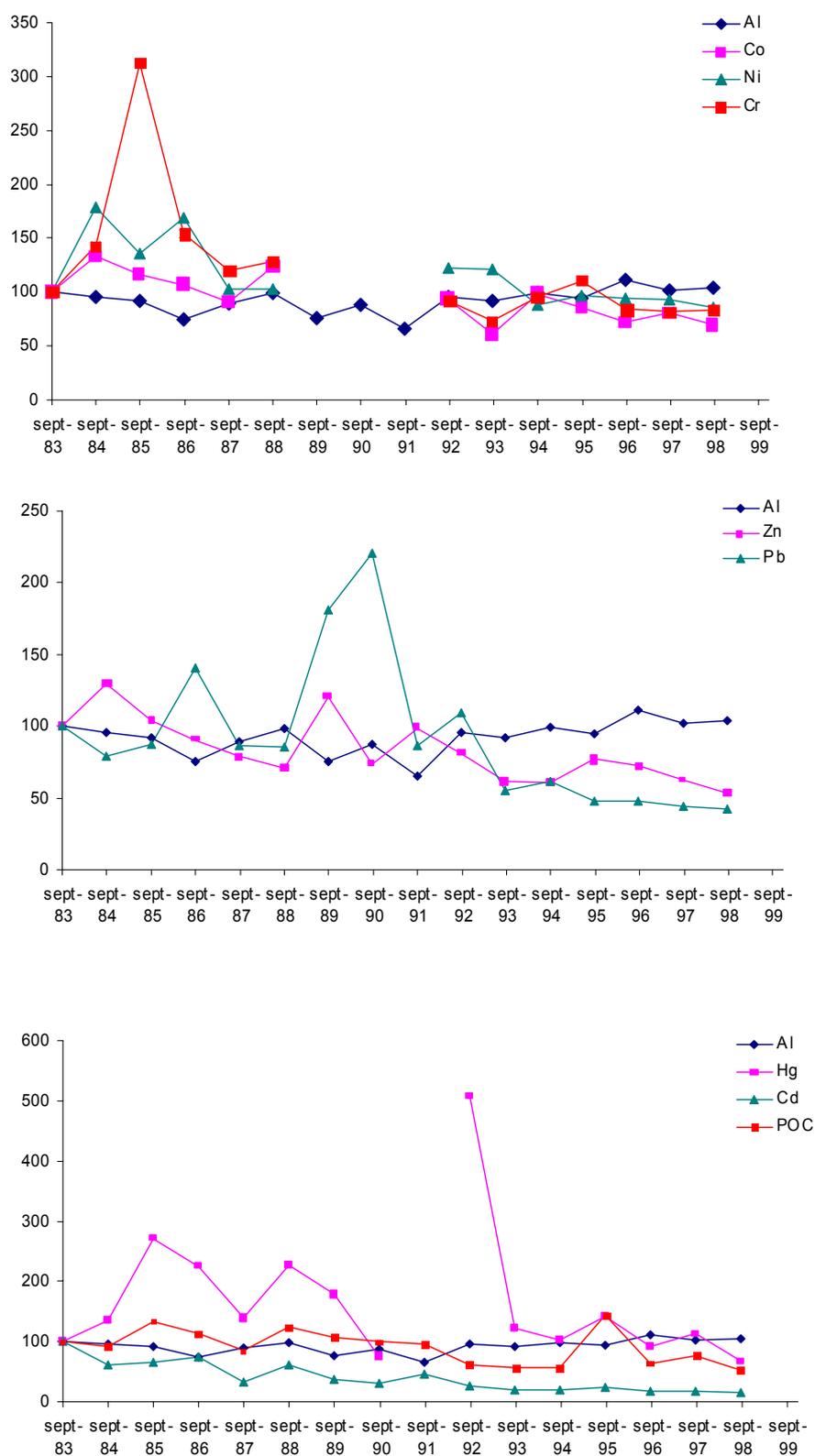


Figure 34. Évolution relative des contaminations en métaux particuliers et en carbone organique particulaire (COP), rapports $[Me]/[Al]$ rapportés à leur valeur de 1983-84 prise à 100%, de septembre 1983 à août 1999. Données RNB du SNS Rouen (Meybeck, Ficht et al. en préparation).

À Poses nous disposons, d'une part des laisses de crues qui présentent une amélioration plus faible qu'à Mantes et une détérioration du cadmium, de l'autre des mesures effectuées pour le SNS Rouen (A. Ficht) sur les MES et qui, elles, présentent des contaminations analogues à celles observées à Mantes sur les laisses de crues (Tableau 20). Ceci nous amène à penser que notre échantillonnage de laisse de crues à Poses est sans doute moins représentatif qu'à Mantes : il est possible que nos premiers échantillons aient mélangé des dépôts de l'année ce qui n'est pas le cas dans nos autres sites où les dépôts sont détruits entre deux périodes de hautes eaux. L'Eure à Léry s'est détériorée ($MCI_{1998-01}/MCI_{1994-97} = 1,18$) surtout à cause du plomb. Sur un autre site contaminé, la Seine à l'aval de Nogent, on perçoit une amélioration mais notre échantillonnage est trop limité pour la quantifier.

Dans l'ensemble le bassin s'est donc considérablement amélioré surtout entre 1983 et 1993 (Tableau 20). Cette évolution se poursuit depuis 1994, sans doute à un rythme plus lent mais on peut l'observer à la fois à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne.

6.1.2 Évolution des flux de métaux et de carbone organique particulaire à Poses

Nous avons repris les analyses des MES sur filtres effectuées à Poses par le SNS de Rouen (A. Ficht) dans le cadre du RNB, à partir de 1983. Chaque analyse a été associée à un flux de MES de part et d'autre de la date de prélèvement, reconstitué sur une base journalière en fonction des débits journaliers (Q), des MES mesurées tous les 15 j et des relations complexes MES - Q. Les flux de matériaux particuliers ont été ainsi calculés pour chaque période puis sommés par année hydrologique. Les teneurs moyennes annuelles pondérées ont été calculées par le rapport [flux annuel de l'élément] / [flux annuel des MES] (Tableau 21 et Figure 24 à Figure 26). Les flux particuliers correspondants sont également calculés (Tableau 21) et rapportés aux flux en 1983-84 (Figure 24 à Figure 26). Pour le carbone organique particulaire (COP) nous distinguons (Tableau 22) la valeur calculée à partir des analyses directes de COP sur les filtres (COP total) et la valeur calculée à partir des différences $COT - COD = COP_{RNB}$ où COT et COD sont respectivement analysés sur eau brute et eau filtrée. Les modes de calculs des 2 bilans sont également différents. Le COP total moyen (mg/L) résulte du rapport entre les flux annuels de COP et le volume d'eau écoulé de l'année. Cette dernière approche est à préférer. On observe également une décroissance générale du COP exprimé en % des MES, avec l'augmentation des MES. Cette décroissance est quasi-universelle et est observée depuis l'échelle de la crue jusqu'à l'échelle interannuelle (Figure 27).

Tableau 20. Évolution de la contamination générale du bassin de la Seine: Rapport des moyennes des teneurs normalisées à l'aluminium 1998-2001 à 1994-1997 soit $[Me]/[Al]_{1998-01} / [Me]/[Al]_{1994-97}$

	Cu/Al	Pb/Al	Zn/Al	Cd/Al	P/Al	Hg/Al	COP/Al	MCI
Laisses de crues								
Seine Ivry	0,80	0,92	0,90	0,96	1,02	1,92	0,91	0,85
Marne Maison Alfort	0,79	0,76	0,66	0,71	0,80	0,60	0,94	0,71
Seine Paris	0,79	0,66	0,76	0,91	0,86	0,53	0,92	0,74
Seine Mantes	0,72	0,69	0,71	0,82	0,83	0,80	0,73	0,66
Seine Poses	0,85	0,93	0,77	1,23	0,80	1,09	0,84	
Eure Lery	0,87	1,45	0,86	0,85	0,87	0,75	0,95	1,18
Orge Savigny ²	0,47	0,43	0,47	0,38	0,44	0,43	0,39	0,50
Yerres Villeneuve ²	1,99	1,51	1,26	1,50	2,28	2,48	1,13	1,90
Matières en suspension (RNB SNS Rouen)	0,77	0,78	0,82	0,77		0,75		
Rejets de la station Seine Aval (SIAAP)¹	1,12	0,95	1,09	0,77		1,06		

¹ Valeurs non-normalisées à l'aluminium.

² Sédiment déposé.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Tableau 21. Seine à Poses (1983-1999) : débit Q (10⁹ m³/an), flux annuels en MES (10³ t/an), métaux (t/an) et carbone organique particulaire mesurés sur MES (données RNB) (t/an) (Piren Seine et AFICO-LITEAU) en fonction des années hydrologiques

Date	Q	MES	COP	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	Pb	Fe	Mn
83-84	11,7	465	39535	20411	6,3	6,1	64	114	0,6	20	335	111	14636	403
84-85	15,1	577	44980	24248	4,9	10,1	114	127	1,0	45	537	109	16929	649
85-86	12,7	502	56967	20200	4,5	7,6	215	96	1,8	30	376	105	15020	673
86-87	15,3	534	51854	17567	5,4	7,4	114	93	1,5	39	346	180	14366	552
87-88	20,0	1021	73694	39890	4,6	12,0	169	128	1,9	46	582	210	31619	858
88-89	12,7	376	40003	16259	3,2	6,1	66	51	1,1	17	190	77	11687	351
89-90	8,6	359	32905	11942	1,8	n.a	n.a	63	0,8	n.a	312	156	n.a	n.a
90-91	11,0	495	42009	19048	2,1	n.a	n.a	80	0,5	n.a	263	261	12489	842
91-92	8,3	161	13224	4644	1,0	n.a	n.a	38	n.a	n.a	114	33	4814	162
92-93	12,4	517	27030	21774	1,9	6,3	65	83	3,4	27	301	135	14575	459
93-94	21,5	1335	63943	54105	3,6	10,6	136	186	2,1	70	596	177	32967	834
94-95	21,6	1221	58253	53115	3,2	15,7	161	165	1,6	47	532	181	40010	799
95-96	9,8	190	23194	7858	0,6	2,1	29	28	0,3	8	105	22	5206	173
96-97	12,6	557	29831	27188	1,4	5,3	65	73	0,7	23	293	64	17357	400
97-98	14,8	637	40968	28455	1,5	6,7	72	76	0,9	26	287	68	17870	430
98-99	18,8	866	37937	39499	1,8	7,9	100	89	0,8	32	333	87	27608	576

Tableau 22. Seine à Poses (1983-1999) : teneurs moyennes annuelles des MES (mg/L), métaux (mg.kg⁻¹) et du COP (mg/L) et COP/MES (%) pondérées par les flux de MES (Piren Seine et AFICO-LITEAU)*

Date	MES*	COP /MES	COP total	COP RNB	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Zn	Pb	Fe	Mn
83-84	39,8	8,50	3,38	4,12	43881	13,6	13,1	138	246	1,3	43	720	240	31465	867
84-85	38,3	7,79	2,98	2,63	41999	8,5	17,4	198	220	1,8	78	930	188	29321	1124
85-86	39,4	11,36	4,47	4,66	40269	8,9	15,1	429	191	3,5	59	749	210	29941	1341
86-87	34,8	9,71	3,38	3,68	32895	10,2	13,9	213	173	2,9	73	647	337	26901	1034
87-88	51,0	7,22	3,68	3,07	39074	4,5	11,8	166	126	1,8	45	570	206	30972	840
88-89	29,6	10,65	3,15	3,34	43272	8,4	16,1	177	135	2,9	45	507	205	31104	934
89-90	42,0	9,16	3,84	5,22	33227	5,1			175	2,3		869	433		
90-91	45,0	8,49	3,82	5,74	38505	4,2			162	1,0		532	528	25246	1703
91-92	19,5	8,20	1,60	2,35	28789	6,3			233			709	208	29840	1002
92-93	41,6	5,23	2,18	2,34	42133	3,6	12,2	126	161	6,6	53	582	262	28203	887
93-94	62,0	4,79	2,97	2,67	40517	2,7	8,0	102	140	1,6	53	446	132	24688	625
94-95	56,6	4,77	2,70	2,78	43513	2,6	12,8	132	135	1,3	38	436	148	32777	655
95-96	19,4	12,22	2,37	3,03	41416	3,3	11,1	151	147	1,8	42	554	115	27438	910
96-97	44,1	5,35	2,36	2,91	48778	2,5	9,5	117	131	1,2	41	525	115	31140	718
97-98	42,9	6,43	2,76	3,07	44656	2,4	10,6	114	119	1,5	41	450	107	28045	675
98-99	46,1	4,38	2,02	2,64	45619	2,0	9,1	115	103	0,9	37	384	100	31886	666

6.1.3 Évolution du MCI à Poses

Le MCI est un instrument de mesure de la contamination générale en métaux qui peut être utilisé rétroactivement sur des analyses anciennes pour autant qu'on dispose des informations minimales pour établir l'assemblage minéralogique et par là les teneurs de références naturelles. C'est le cas de la station de Poses où on dispose des analyses de métaux sur sédiments depuis 1981 (RNB), sur MES depuis 1983 (RNB), sur trappes et MES (Idlafkih, 1998) et sur laisses de crues depuis 1994 (PIREN-Seine). Pour reconstituer le MCI nous disposons en général des mesures de COP ou perte au feu et d'Al (à défaut celui-ci a été reconstitué à partir du Fe) et quelquefois du CIP. La plupart de ces éléments majeurs ne sont d'ailleurs guère variables d'une année sur l'autre.

L'évolution du MCI depuis 1981 (Figure 35) présente une remarquable décroissance sur vingt ans tant sur les sédiments que sur les MES filtrées (TSS ici) ou les laisses de crues. Ce graphique

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

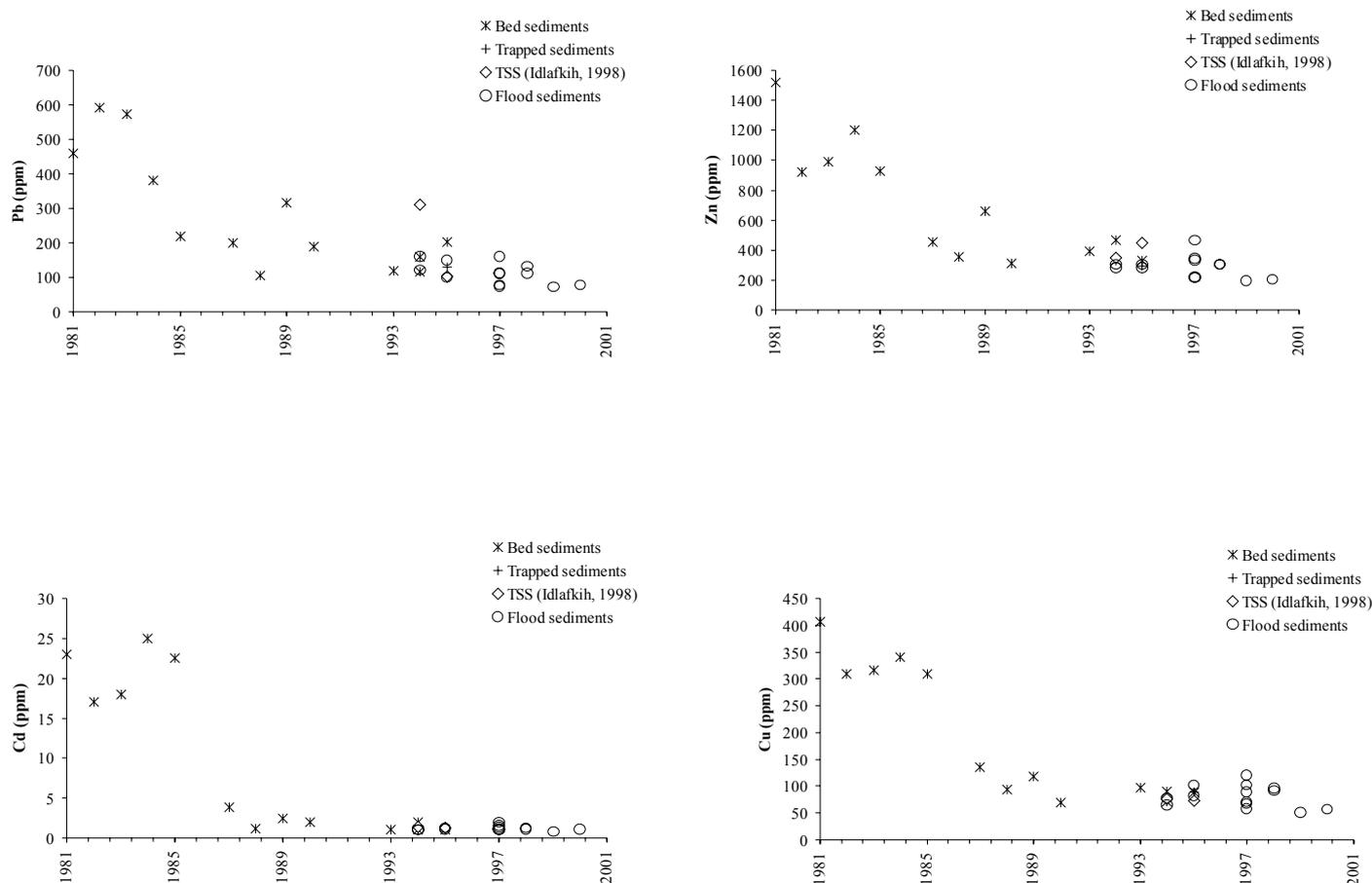


Figure 36. Évolution des teneurs en Pb, Zn, Cd et Cu dans Paris du Pont de Tolbiac à Chatou (mg/kg) sur les sédiments déposés ('bed sediments', Pont de Tolbiac), les laisses de crues ('flood sediments', Ile de la Jatte, Puteaux, Pont de l'Alma) et les MES et les trappes ('trapped sediments') d'Idlafkih toutes les deux prises à Chatou (1994/1995) (Meybeck, Horowitz et al. en préparation).

6.2. Charges unitaires de rejets métalliques et importance de l'agglomération parisienne (M. Meybeck)

La contamination actuelle en métaux lourds du bassin de la Seine est liée en premier lieu à la pression démographique exprimée par les densités de population, puis pour certaines stations spécifiques aux "apports industriels", c'est-à-dire non corrélés à la densité. Enfin pour certains métaux, à la contamination diffuse des sols agricoles. Cette dernière n'est mise en évidence que pour le phosphore et le cadmium – dont on sait qu'ils proviennent tous deux des engrais phosphatés – et dans certains cas pour le cuivre. Mais la contamination purement agricole du cuivre n'est pas mise ici en évidence à l'échelle de tout le bassin. Notre approche a suivi deux phases.

6.2.1 Charge unitaire moyenne et densité de population

Le niveau de fond des métaux a été considéré, dans cette première approche, comme constant sur tout le bassin, à l'exception du Morvan, et a été soustrait pour mettre en évidence un excès théorique de métal. A ce niveau d'analyse générale nous n'avons pas calculé pour chaque échantillon les niveaux naturels basés sur l'assemblage minéralogique, comme nous l'avons fait pour le MCI.

Quatre échantillons moyens de laisses de crues et de sédiments caractéristiques ont été sélectionnés et moyennés pour des bassins forestiers (BF), des bassins de faibles densités de population (BR, d moyenne = 23 hab/km²), des bassins de densité de population moyenne (BMM, d moyenne = 65 hab/km²), des bassins suburbains de fortes densités de population (BDF, d moyenne = 470 hab/km²). Dans les échantillons BR, BDM et BDF nous n'avons pas considéré les stations pour lesquelles nous suspectons l'existence d'"apports industriels" importants telles que la Seine à Montereau, l'Eure à Léry, la Seine à Cergy-Pontoise. Les moyennes des teneurs sont présentées aux Tableau 4 et Tableau 7. Lorsqu'on reporte les excès de métaux moyens en fonction des densités moyennes de population, on observe une remarquable relation entre BF, par nature très proche du zéro excès, BR, BDM et BDF (Figure 37).

Le cadmium est le seul métal à présenter une anomalie de comportement : les charges *per capita* des échantillons BA + BR ($d \approx 25$ hab/km²) sont nettement plus élevées que celles calculées pour les bassins de moyennes ($d = 65$) et fortes ($d = 470$) densités. Le comportement du phosphore est similaire. Nous interprétons cette augmentation comme un apport direct de l'érosion des sols agricoles pour des densités de population nulles. Il en résulte, pour les bassins ruraux, des charges *per capita* en Cd et phosphore particuliers plus élevés que les autres types de bassins (Tableau 23). Les valeurs des rejets *per capita* pour les échantillons moyens BDM et BDF sont reportés au Tableau 23.

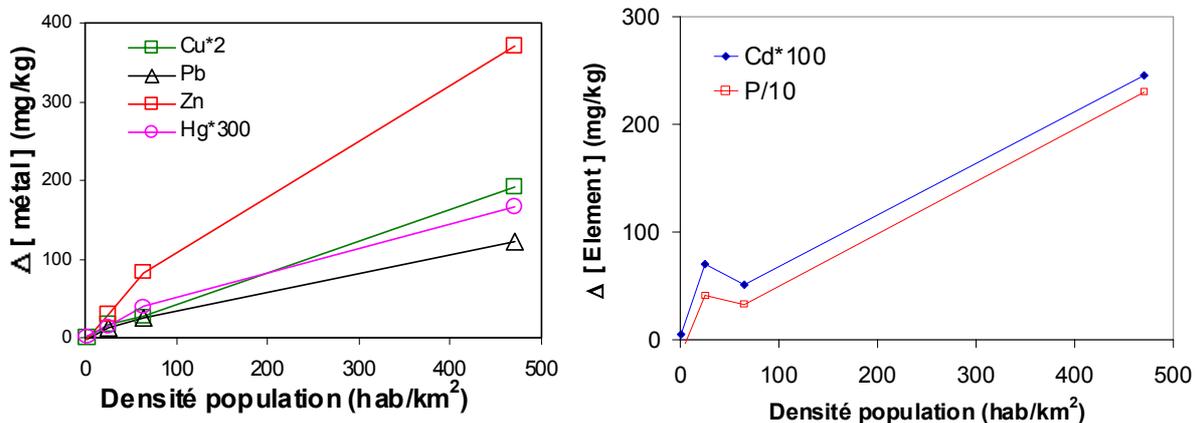


Figure 37. Excès de métaux (1996-2001) par rapport au bruit de fond naturel vs. densité de population (hab.km²). Bassins forestiers ($d = 1$), agricoles et ruraux ($d = 25$), moyenne densité ($d = 65$), forte densité de population ($d = 470$).

Tableau 23. Charges *per capita* moyenne de métaux particuliers en excès ($g \cdot hab^{-1} \cdot an^{-1}$) en fonction de la densité de population (d) (hab.km²) (1996-2000)

	d	Cu	Pb	Zn	Cd	P	Hg
Bassins ruraux (BR)	23	3,5	4,9	12,2	0,140	163	0,020
Bassins densité moyenne (BDM)	65	2,2	3,8	12,8	0,039	50	0,020
Bassins forte densité (BDF)	470	2,0	2,6	7,9	0,026	48,9	0,012
Rejets traités (SAR) Seine-Aval 1994-00 ⁽¹⁾	4000	2,4	1,3	7,0	0,035	59,4	0,019
"Apports domestiques" types		1,9	2,6	7,7	0,035	45	0,015

⁽¹⁾ Sur la base de 28 m³/s rejetés, 30 mg MES/L, teneurs dans les boues traitées, et 8 M habitants raccordés pour 2.000 km² drainés.

Pour calculer les rejets *per capita* nous avons considéré une érosion uniforme sur l'ensemble des stations des bassins de la Seine de 10 t • km⁻² • an⁻¹, soit 650 000 t de MES transportées en moyenne à Poses. Le produit des teneurs en excès par l'érosion spécifique correspond à l'excès de métal transporté (kg • km⁻² • an⁻¹) qui est alors divisé par la densité de population pour donner les charges *per capita*. La variabilité des charges *per capita* calculées pour ces regroupements de bassins est faible par rapport à la variabilité des densités de population.

6.2.2 Charges unitaires aux stations clés du bassin

Lorsqu'on considère toutes les stations de notre étude individuellement les charges *per capita* sont bien sûr plus variables et les excès dûs à des "apports non domestiques" sont très bien mis évidence (Figure 38).

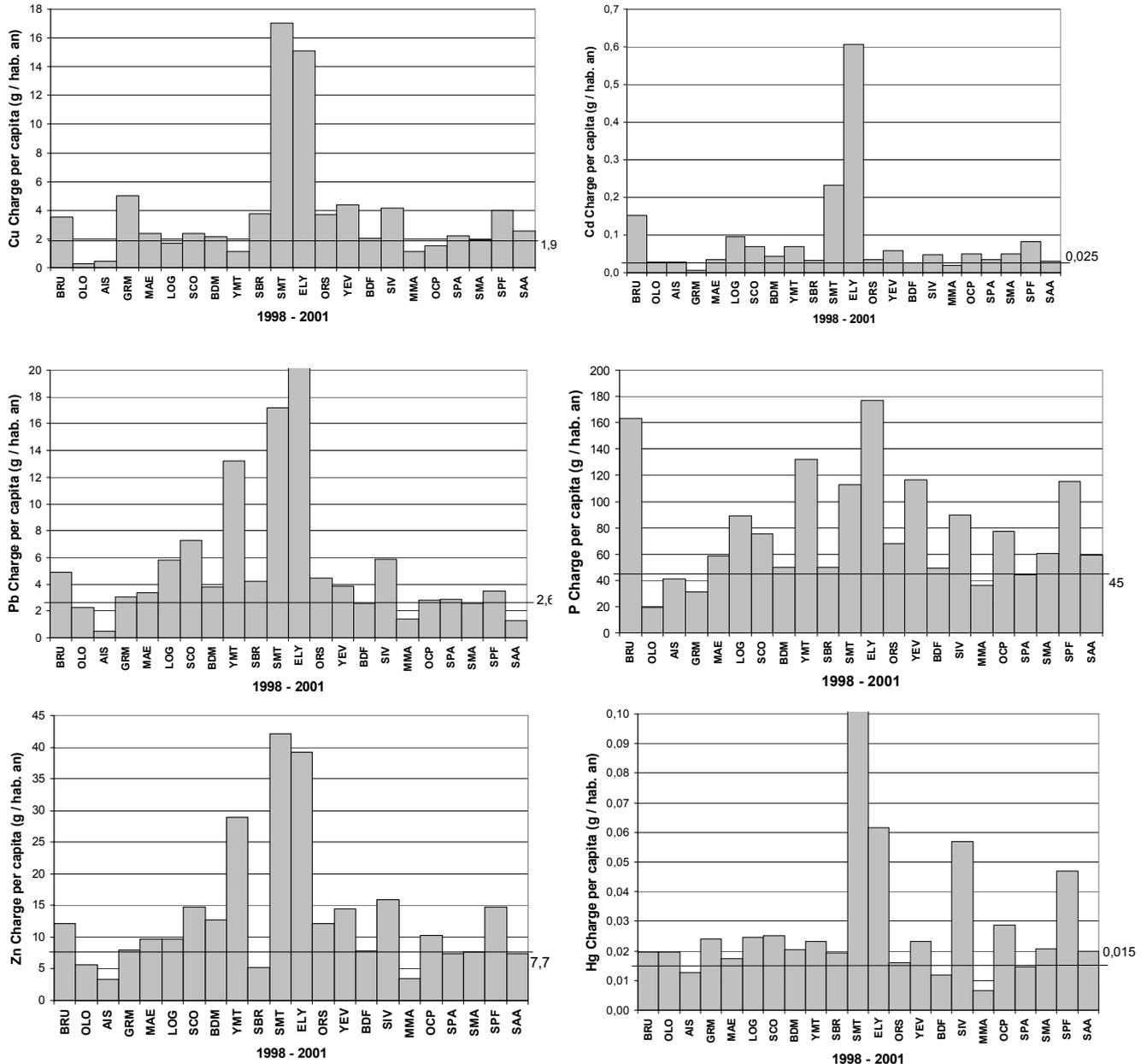


Figure 38. Charges per capita (1996-2001) des métaux particuliers en excès dans les stations du bassin ($g\ hab^{-1}\ an^{-1}$). BRU = Bassins ruraux $d=25$, OLO = Oise Longueil, AIS = Aisne Choisy, GRM = Grand Morin, MAE = Marne Annet Esbly, LOG = Loing, SCO = Seine Corbeil, BDM = Bassins à densité de population égale à $65\ hab.km^2$, YMT = Yonne Montereau, SBR = Seine Bray/Romilly, SMT = Seine Montereau, ELY = Eure Lery, ORS = Orge Savigny, YEV = Yerres Villeneuve, BDF = Bassins à densité de population égale à $470\ hab.km^2$, SIV = Seine Ivry, MMA = Marne Maison Alfort, OCP = Oise Cergy, SPA = Seine Paris, SMA = Seine Mantes, SPF = Seine Poses Ficht, SAA = station d'épuration Seine Aval à Achères. La barre horizontale correspond à la moyenne choisie pour les rejets domestiques et reportée au Tableau 23.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

À côté des stations qui sont très proches des valeurs moyennes comme le Grand Morin (GRM), la Marne à Annet/Esbly (MAE), l'Oise à Cergy (OCP), la Seine à Paris (SPA) et à Mantes (SMA) on remarque les stations que nous avons déjà signalées pour leurs excès en métaux, en particuliers la Seine à Montereau (SMT) et l'Eure à Léry (ELY) pour tous les métaux, mais aussi l'Yonne à Montereau (YMT) pour Pb et Zn, la Seine à Ivry (SIV) pour Hg.

On remarque également que l'Oise à Longueil (OLO) et l'Aisne à Choisy (AIS) sont systématiquement en dessous des moyennes. Ces deux stations sont caractéristiques par une abondance de quartz dans les échantillons dont la capacité de rétention des métaux est très faible. Les faibles valeurs de la Marne à Maison Alfort sont aussi à remarquer, d'autant plus que les valeurs des charges de la Marne à Annet/Esbly (MAE) sont plus fortes alors que la densité de population est cinq fois plus faible ! Nous ne pensons pas que les habitants de la partie aval de la Marne, entre Esbly et Maison Alfort, soient particulièrement soucieux de ne pas rejeter de métaux dans les effluents ; on doit plutôt voir ici l'effet remarquable de la collecte des effluents entre ces 2 sites et leur transfert à la station d'épuration Seine-Aval où ils sont traités, les rejets des habitants de la Marne Aval ne se font donc sentir qu'à l'aval d'Achères et la densité de 170 hab•km⁻² à Maison Alfort doit sans doute être divisée par deux pour le calcul des charges *per capita*. En éliminant ces stations, qui nous paraissent peu représentatives dans un sens ou dans l'autre, nous arrivons à des charges minimum par habitants qu'on pourrait qualifier de "domestiques" ou urbaines au sens le plus large, c'est-à-dire bien liées à la population. Ces charges théoriques sont présentées au Tableau 23, elles serviront dans le calcul du bilan général du bassin. Les charges *per capita* rejetées par la station d'épuration Seine-Aval, après traitement, sont du même ordre de grandeur que celles résultant de l'analyse des laisses de crues en amont du bassin (Tableau 23) mais elles ne prennent pas en compte les apports des rejets urbains par temps de pluie. Si on considère ces dernières les charges réelles seraient multipliées par un facteur 3 à 5 à déterminer.

6.2.3 Origines des métaux lourds et du phosphore particulaire

En considérant une charge domestique de 0,035 g Cd • hab⁻¹ • an⁻¹, un niveau de fond général de 0,22 mg/kg d'un excès de Cd de 0,37 mg/kg pour les terrains agricoles purs et, pour les bassins de faible et moyenne densité, une proportion de terres agricoles de 66% des bassins versants, on peut reconstituer les origines du cadmium en excès. Cette méthode est également applicable pour le phosphore particulaire en excès (Tableau 24) sur la base d'un rejet de 45 g•hab⁻¹•an⁻¹ de P particulaire, d'un niveau de fond de 650 mg/kg et d'un excès de phosphore pour les terrains agricoles purs de 420 mg/kg.

Tableau 24. Modèle des proportions des origines du cadmium et du phosphore particuliers excédentaires dans les sédiments de bassins de densités de population croissantes (base des charges "domestiques" : 0,035 g Cd • hab⁻¹ • an⁻¹ et 55 g P • hab⁻¹ • an⁻¹) (période 1996-2000)

Densité (hab•km ⁻²)	Teneurs particulières (mg.kg ⁻¹)	% naturel	% anthropiques		
			% agriculture	% "domestiques"	
1	Cd	0,22	100	0	0
	P	650	100	0	0
25	Cd	0,54	42	42	16
	P	1060	61	26	13
65 ⁽¹⁾	Cd	0,585	38	40	22
	P	10,25	50	24	18
470 ⁽²⁾	Cd	1,25	6	5,5	88,5
	P	3080	21	2	77

⁽¹⁾ 66 % du bassin en SAU ⁽²⁾ 20 % en SAU

Les valeurs obtenues par ce modèle sont très proches des valeurs moyennes observées sur la plupart des bassins (hors rejets industriels) (Tableau 4 et Tableau 7).

Cette approche a également été utilisée pour les autres métaux lourds (Figure 39). Il ne nous a pas été possible de mettre en évidence, à l'échelle du bassin, un apport significatif de l'érosion des sols agricoles pour Cu, Pb, Zn et Hg, même si localement la contamination en Cu est avérée. Nous distinguons alors 3 sources principales : l'érosion des sols naturels du bassin, les apports "domestiques" proportionnels aux densités de population, et d'autres apports non reliés à celles-ci que l'on peut assimiler à des rejets industriels particuliers. Les sources "domestiques" comprennent, très probablement, des petits rejets industriels, en voie de décroissance sur tout le bassin.

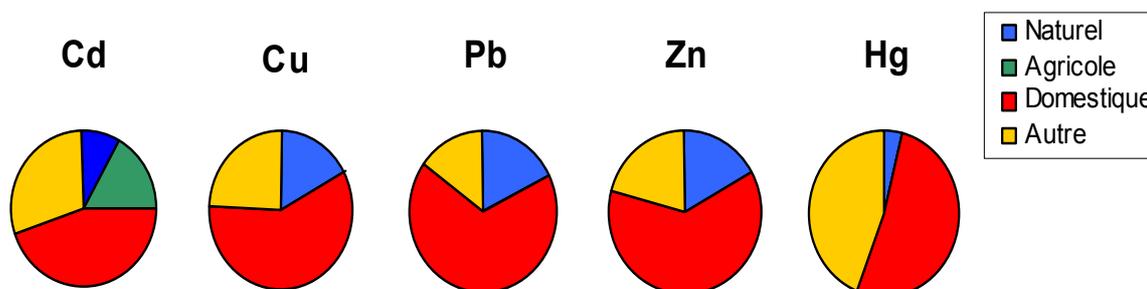


Figure 39. Proportion des principales origines des métaux lourds exportés par le bassin versant de la Seine, à Poses.

6.3. Quels enjeux, quelle surveillance pour quels objectifs ? (D. Thévenot et M. Meybeck)

A l'issue de cette synthèse sur les bilans de métaux lourds dans le bassin de la Seine, il nous est possible d'identifier les principaux enjeux de limitation des rejets de métaux lourds dans l'estuaire de la Seine, mais aussi de proposer les principaux axes de recherche pour les prochaines années et en particulier pour l'application de la Directive Cadre sur l'eau.

6.3.1 Quels enjeux pour limiter les rejets de métaux lourds ?

L'exploitation des campagnes spécifiquement conduites au sein du Piren-Seine, mais aussi des réseaux de surveillance du milieu naturel (RNB) et des stations d'épuration des eaux usées (Tableau 25), nous ont permis d'identifier les sources de métaux lourds sur lesquels des efforts particuliers devraient être consentis.

Rejets atmosphériques

Les premières estimations des flux de retombées atmosphériques, tant sèches qu'humides, à l'échelle du bassin de la Seine, ont permis de démontrer l'importance considérable de ces flux, même s'ils ont, pour Zn, Pb et Cu (Figure 23) significativement décliné depuis 1994-95, et la grande réactivité de ces métaux principalement sous forme dissoute. Le contrôle simultané des émissions et des retombées atmosphériques, tant en milieu rural qu'urbain, constitue donc un enjeu important de gestion de ces métaux. Il faudrait étendre au mercure les métaux ainsi suivis, même si les mesures de cet élément conduisent à l'utilisation de collecteurs et d'analyses spécifiques.

Rejets agricoles

Les bilans conduits à l'échelle de tout le bassin de la Seine montrent une origine agricole significative du Cd sans doute lié à la contamination des engrais phosphatés (Figure 39). La grande toxicité et mobilité du Cd suggèrent donc de renforcer les contrôles sur cette source et de tenter de la réduire.

Rejet domestiques

Après une très forte diminution des teneurs métalliques dans les rejets de station d'épuration parisiennes de 1980 à 1993, il apparaît, depuis 1996, que cette diminution devient beaucoup plus lente (Figure 28 et Figure 29). Les efforts de gestion des réseaux d'assainissement, de réduction des rejets industriels et de contrôle des rejets urbains par temps de pluie doivent donc être maintenus et même renforcés.

Fuites des stocks urbains

Comme le montre le bilan du Pb à l'échelle du bassin de la Seine en 1994 (Figure 30 et Tableau 18), la Somme des « intrants » est bien supérieure aux flux que nous avons pu estimer à l'aval du bassin, à Poses. Même si l'usage du plomb tétraéthyle, essentiellement rejeté dans l'atmosphère à quasiment disparu, l'accumulation de stocks sur les sols agricole (S_o), industriel (S_{3C}) et urbains (S_{3A}) ainsi que dans les décharges contrôlées (S_{3B}) ne peuvent conduire qu'à des fuites ultérieures vers le milieu aquatique, fuites qu'il est encore difficile d'estimer à l'échelle du bassin.

Devenir des matériaux de dragage fluvial

Comme le maintien de la navigation fluviale conduit à des dragages d'entretien, tant fluviaux ou de canaux que portuaires, il est important de pouvoir quantifier l'impact de la mise en dépôt de ces volumes considérables de matériaux de dragage. Le suivi du site de dépôt du Rouillard a permis de démontrer que, pendant 3 années de dépôt, aucune contamination métallique significative de l'eau de surface et de la nappe phréatique proche n'a été observé (section 3.4.2). Toutefois si cette technique de mise en dépôt dans d'anciennes gravières se poursuit et se généralise, il semble important de suivre, pendant plusieurs années après la fin de la mise en dépôt, l'évolution physico-chimique et écologique de ces bassins et d'être capable d'en prévoir leur évolution à moyen et long terme.

Transferts du fleuve à l'estuaire

Du fait de son régime hydraulique, les matières en suspension de la Seine et des principaux affluents sont faiblement diluées par les particules moins contaminées provenant des sous-bassins amont. Il en résulte une contamination élevée des particules issues des milieux urbains et industriels retrouvées à Poses, après plusieurs mois de parcours fluvial. Ainsi les indices de contamination moyens (IC) des MES à Poses entre 1998-2000 sont respectivement égaux à 10, 6, 5,5, 6 et 25 pour Cd, Cu, Pb, Zn et Hg.

Enjeux globaux de gestion des métaux lourds

Partant d'une contamination métallique extrêmement forte, le bassin de la Seine est passé, en 20 ans, à une contamination moyenne à forte, avec des différences spatiales très élevées. Nous avons observé des mécanismes de rétentions temporaires des particules contaminées, avec des échelles d'espace et des constantes de temps fort différentes :

- Rétention dans les sols agricoles (plusieurs dizaines d'années),
- Rétention dans le lit fluvial (de la saison à plusieurs années),
- Rétention dans les réseaux d'assainissement urbain (de l'événement pluvieux à quelques mois, lors des curages ou vidanges de chambres ou bassins de décantation),
- Rétention sur les surfaces urbaines imperméables des métaux issus des retombées atmosphériques sèches et ainsi que de la corrosion des matériels et mobiliers urbains (de l'événement pluvieux à quelques semaines); ces mêmes retombées atmosphériques présentent un cheminement extrêmement lent lorsqu'elles atteignent un sol non imperméabilisé en milieu péri-urbain ou rural.

Même si, masquée par d'autres sources urbaines, la contamination métallique des particules fluviales ne reflète pas encore de manière significative (sauf pour le Cd) la contamination générale des

sols, il existe très vraisemblablement une accumulation des métaux sur les sols par l'effet de 3 apports : les retombées atmosphériques, les « intrants » agricoles (engrais) et, dans certaines régions, l'épandage des boues de station d'épuration ou d'ordures ménagères compostées.

6.3.2 *Quels axes de recherche ?*

Les considérations précédentes nous conduisent à proposer 3 axes de recherche sur les métaux lourds pour la prochaine phase du PIREN-Seine de 2002-2005.

Intégration des connaissances et des réseaux de mesure sur les sources et transferts de métaux lourds dans un système expert

Nous avons, dans ce document, montré comment les résultats des réseaux de surveillance des eaux de surface (RNB) ou des stations d'épuration (Seine Aval à Achères) pouvaient utilement compléter nos propres études, tant sur les laisses de crues que sur certains sites particulièrement étudiés, comme l'aval de Paris et de ses principaux sites de rejet par temps de pluie. Après l'intégration à l'échelle du bassin d'autres produits, comme le carbone, l'azote ou le phosphore, nous proposons d'intégrer toutes ces connaissances et mesures dans un système expert permettant une vision d'ensemble géoréférencée. Sans pouvoir atteindre la finesse des modèles de qualité de l'eau de surface développés pour les nutriments, nous souhaitons regrouper et relier les résultats des réseaux de surveillance et de nos mesures en des modèles simples, comme les teneurs de métaux en excès du niveau de fond naturel aux stations de contrôles des « masses d'eau », susceptibles de faciliter la prise de décision dans la gestion des pollutions métalliques, en particulier dans les opérations destinées à mettre le bassin de la Seine en conformité avec la Directive Cadre sur l'Eau.

Rejets et retombées atmosphériques

L'embryon de réseau de collecte des retombées mis en place en 2001, nous a permis d'estimer l'ordre de grandeur des flux de retombées à l'échelle du bassin. Comme ces flux présentent de grandes variabilités temporelles et spatiales du fait de leur contrôle par les conditions météorologiques et saisonnières, nous souhaitons, avec le soutien de l'Ademe, maintenir et étendre ce réseau de collecte en prenant aussi en compte l'axe industriel de la vallée de la Seine à l'aval de Paris. Après une étude de faisabilité récemment conduite par J.-L. Colin (LISA) et D. Cossa (IFREMER), nous pensons qu'il est indispensable d'étendre la liste des métaux collectés et analysés au mercure, malgré les difficultés inhérentes au très faible niveau de concentration et à la grande volatilité de cet élément. La valeur moyenne de l'indice de contamination de Hg dans les MES à Poses de 1998 à 2000, soit 25, nous renforce dans notre conviction de l'importance des mesures.

Biodisponibilité des métaux lourds

Comme nous l'avons démontré, tant à l'échelle d'un bassin versant urbain (bassin expérimental du Marais à Paris) qu'à celle de l'exutoire du bassin versant de la Seine à Poses, l'essentiel des métaux transportés en milieu aqueux sont fixés sur les particules en suspension. Toutefois l'impact écotoxicologique des ces métaux passe par la phase dissoute ou colloïdale, extrêmement difficile à suivre du fait de leur faible niveau de concentration et de leur grande variabilité spatiale et temporelle (Tableau 25). Nous souhaitons donc évaluer la biodisponibilité des métaux présents dans le bassin de la Seine et préciser leur voie de passage dans les organismes aquatiques en utilisant des méthodologies développées au CEMAGREF à Antony (M.-H. Tusseau) et Lyon (J. Garric) : mesure des métaux dissous biodisponibles par fixation sur gel chélatant à l'aide de la « diffuseuse gel technique » (DGT), dont il existe une version spécifique au Hg, et étude des relations entre les valeurs ainsi déterminées et les tests écotoxicologiques conduits sur des espèces représentatives de la faune et de la flore aquatique.

6.3.3 *Quels suivis pour quels objectifs ?*

Le Tableau 25 issu de la conclusion du chapitre 9 du précédent ouvrage de synthèse du PIREN-Seine (Thévenot *et al.*, 1998) a été complété en indiquant à la fois l'importance (0 à ++++) des

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

divers suivis actuels du milieu (F) et des propositions (P) que nous faisons pour la prochaine phase du PIREN-Seine, de 2002 à 2005.

Méthodes à appliquer au bassin de la Seine

Outre la poursuite et l'extension du réseau de collecte des retombées atmosphériques et la mesure des métaux dissous biodisponibles par DGT et leur corrélation aux tests d'écotoxicité, nous souhaitons réaliser des campagnes de collectes de carottes sédimentaires. Ces carottes sont destinées tout d'abord à préciser les teneurs de référence indispensables à la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau dans le bassin de la Seine. D'autre part ces carottes devraient utilement compléter nos études historiques en précisant l'existence de taches de contamination, résultant d'activités industrielles passées, comme en Haute Marne ou dans la Vallée du Cousson. Ces études historiques pourraient ainsi se spatialiser de façon beaucoup plus nette.

Bilan métallique à l'échelle du bassin

Une première version du bilan de l'usage, du transfert et du rejet à l'échelle du bassin a été construit pour le plomb (Figure 30 et Tableau 18). Cette version mérite d'être validée et affinée mais aussi étendue à d'autres métaux lourds, en particulier Cd et Hg. Ce dernier élément présente, du fait de son très faible niveau et de sa grande volatilité, des difficultés de mesure considérables, pourtant résolues dans le cas de l'estuaire de la Seine (Cossa, 1999) : l'enjeu de la toxicité du Hg, et de sa facilité de transport et d'ingestion humaine constitue donc un enjeu scientifique important pour le bassin de la Seine.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Tableau 25. Stratégies de surveillance des métaux en milieu fluvial : fréquence (F) de collecte des divers types d'échantillons et proposition de développement (P) de suivis pendant la prochaine phase du PIREN-Seine (2002-2005).

Échantillons	F	P	Caractéristiques principales	Applications	Limites
Dissous			transfert avec masse d'eau		concentrations faibles
dissous vrai (< 0,003 µm)	0		biodisponibilité échanges avec particules	évaluation de toxicité échanges eau - particule	contamination facile coût élevé fonction de la porosité des filtres
colloïdal (0,003 à 0,45 µm)	0		plus concentré	évaluation de toxicité échanges eau - particule	contamination facile coût élevé fonction de la porosité des filtres
dissous total (> 0,45 µm)	+		facilité d'obtention		contamination facile coût élevé fonction de la porosité des filtres
dissous biodisponible (DGT)	+	*	intégration pendant quelques jours	évaluation des métaux dissous biodisponibles	nécessité de laisser le dispositif en place analyse sur des échantillons de très faible volume
Eau brute		+++		surveillance continue des prises d'eau	concentration métallique fonction des MES
MES isolées			concentrations plus fortes		
filtres	+++		transfert avec masse d'eau	suivis discrets du milieu mesure de flux	contamination possible représentativité temporelle limitée faible quantité de matière
trappes	++		intégration sur 3 à 10 j prélèvement autonome grande quantité matière	suivis continus du milieu	biais granulométriques diagenèse dans la trappe
Sédiments				grandes quantités disponibles	
sédiments de surface	+++		facilité d'obtention	impact de rejets profils longitudinaux gestion des dragages profils longitudinaux	hétérogénéité granulométrie et minéralogie granulométrie
dépôts ou laisses de crues	++		proches des flux reproductibilité		
carottes	+	*	mémoire de la sédimentation	échanges eau - sédiment	bioturbation discontinuité du dépôt
Organismes aquatiques				bio accumulation sur une période donnée	détoxification, influence du climat site de référence
végétaux	+		croissance rapide premier maillon de la chaîne trophique	possibilité de transplantation surveillance annuelle (mousses, macrophytes)	
crustacés	+		bio accumulation élevée	possibilité de transplantation	masse individuelle faible
lamellibranches	+		ubiquistes peu sensibles à la pollution	impacts de rejets suivis de qualité	détoxification possible
poissons	+		intégration spatiale produits consommables	suivi à long terme suivi régional	bio accumulation faible et variable pêche délicate

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

Échantillons	F	P	Caractéristiques principales	Applications	Limites
Organismes aquatiques	+	*	Relation avec métaux dissous biodiponibles (DGT)	Écotoxicité	Essais en laboratoire Organismes représentatifs
Dépôts atmosphériques					
retombées totales	+	*	grande variabilité	impact des émissions locales et lointaines	sites urbains et ruraux
retombées humides	+	*	grande variabilité	impact des eaux de ruissellement	sites urbains et ruraux
retombées sèches	+	*	grande variabilité	accumulation et lessivage impact santé humaine	sites urbains et ruraux
Effluents urbains			Eau brute et boues		concentration métallique fonction des MES
Rejets des stations d'épuration (STEP)	+++		Échantillons moyens 24 h	contrôle du fonctionnement STEP	minéralisation incomplète des eaux brutes
Rejets urbains par temps de pluie (RUTP)	+		Échantillons moyens par événement	contrôle de l'impact	minéralisation incomplète des eaux brutes dépend de la pluviométrie occasionnel

7. Bibliographie

- AFEE. (1978). Micropolluants minéraux dans les eaux superficielles continentales, le zinc, le cadmium, *Rapport n°4*.
- Azimi S. (2000). Caractérisation des retombées atmosphériques métalliques en milieu urbain : comparaison avec le milieu rural, *Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris XII - Val de Marne, 49 p.
- Babut M., Bedell JP, Bray M., Clement B., Devaux A., Delolme C., Durrieu C., Garric J., Montuelle B., Perrodin Y. et Vollat B. (2001), Évaluation écotoxicologique de sédiments contaminés ou de matériaux de dragage, Ministère de l'équipement, Voies Navigables de France, CETMEF.
- BASOL (2001). <http://basol.environnement.gouv.fr/>
- Briche N., Dufraisse C., Flacquet-Lacoux V., Geai C., Le Fur J-P., Marotta K., Pavageau P. et Sarthou J-M. . (1998), Guide d'intervention pour la pratique des dragages, *Proposition du groupe de travail sur les dragages Voies Navigables de France*, pp. 31.
- Bogusz D. et Pavageau P. (1999), État actuel de la problématique au plan français, Comité Technique National sur la Gestion des Sédiments.
- Brennan B. (1991). Chemical partitioning et remobilization of heavy metals from sewage sludge dumped in Dublin bay. *Wat. Res.*, **25** (10), 1193 – 1198.
- Bris F.-J., Garnaud S., Apperry N., Gonzalez A., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). A street deposit sampling method for metal et hydrocarbon contamination assessment. *Sci. Tot. Environ.*, **235**, 211-220.
- Carpentier S., Moilleron R., Beltran C., Hervé D. & Thévenot D. (2002) Quality of dredged material in the River Seine basin (France) II. Micropollutants, soumis.
- CITEPA (2001). *Émissions dans l'air en France*, Paris.
- Cossa D. (1999). 11. La dynamique du mercure, *Programme scientifique Seine-Aval*, ISBN 2-84433-031-2, pp. 24.
- Dessery S. (1982). Modification des caractéristiques physico-chimiques et biologiques de l'Oise lors de sa rétention dans le bassy de Méry, Thèse de l'Université P. & M. Curie, 30 juin 1982, pp. 143 et annexes.
- Donard O.F.X. et Astruc M. (1997). Spéciation des métaux et métalloïdes : mythe ou réalité ? *Analisis*, **25** (2), 14-17.
- Ebbert J. C. et Wagner R. J. (1987). Contributions of rainfall to constituent loads in storm runoff from urban catchments, *Water Resources Bulletin*, **23** (5), 867 - 871.
- Estèbe A. (1996). Impact de l'agglomération parisienne et de ses rejets de temps de pluie sur les concentrations en métaux des matières en suspension et des sédiments en Seine en période estivale. Thèse de doctorat, Université Paris XII – Val de Marne, France, 244 pp.
- Estèbe A., Mouchel J.-M. & Thévenot D.R. (1998) Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in River Seine. *Science of the Total Environment*, **108** (1-2), 83-105.
- Fergusson J.E. et Ryan D.E. (1984). The elemental composition of street dust from large et small urban areas related to city type, source et particle size. *Sci. Tot. Environ.*, **34**, 101-116.
- Flores-Rodriguez J. (1992). Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain: caractéristiques physico-chimiques. Thèse de Doctorat, Université Paris XII - Val de Marne, France, 229 pp.
- Flores-Rodriguez J., Bussy A.-L. et Thévenot D.R. (1994). Toxic metals in urban runoff: physico-chemical mobility assessment using speciation schemes. *Wat. Sci. Tech.*, **29** (1-2), 83-93.
- Gadeau R.. (1959) *Les métaux non ferreux*, Collection Armand Colin, Paris.
- Galloway J. N., Thorton J. D., Norton S. A., Volchok H. L. et McLean R. A. N. (1982). Trace metals in atmospheric deposition : a review and assessment, *Atmospheric Environment*, **16** (7), 1677 - 1700.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

- Garnaud S. (1999). Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse de Doctorat, ENPC, 396 pp. + annexes.
- Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G. et Thévenot D.R. (1999). Heavy metal concentrations in dry et wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Tot. Environ.*, **235**, 235-245.
- Garnaud S., Mouchel J.-M. & Thévenot D.R. (2001) Spéciation géochimique des métaux traces en bassin versant urbain, *TSM*, **5** (juillet), 53-59).
- Granier L. (1991). Apports atmosphériques en organochlorés à l'hydrosphère : comparaison avec les métaux lourds, *Thèse de Doctorat*, Université Paris VI, 160 p.
- Granier L., Chevreuil M., Carru A.M. et Létolle R. (1990). Urban runoff pollution by organochlorines (polychlorinated biphenyls and lindane) and heavy metals (lead, zinc and chromium), *Chemosphere*, **21** (9), 1101 - 1107.
- Grange D. et Deutsch J. C. (1986). Qualité des eaux de pluie : comparaison des flux polluants avant et après ruissellement, Société Hydrotechnique de France - *XIXèmes Journées de l'Hydraulique : L'impact des activités humaines sur les eaux continentales*, Paris (France), p II.2.1 - II.2.5.
- Gromaire-Mertz M.-C. (1998). La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire : caractéristiques et origines, *Thèse de Doctorat*, École Nationale des Ponts et Chaussées, 507 p. + annexes.
- Gromaire-Mertz M.-C., Chebbo G. et Saad M. (1996). Origins et characteristics of urban wet weather pollution in combined sewer systems : the experimental urban catchment "Le Marais" in Paris. *Wat. Sci. Technol.*, **37** (1), 35-43.
- Gromaire M.C., Garnaud S., Saad M. & Chebbo G. (2001) Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers, *Water Research*, **35** (2), 521-533).
- Harrison R.M. et Johnston W.R. (1985). Deposition fluxes of lead, cadmium, copper et polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) on the verges of a major highway. *Sci. Tot. Environ.*, **46**, 121 - 135.
- Horowitz A., Meybeck M., Idlafkih Z. et Biger E. (1998). Variation of trace elements contamination in the Seine river basin using floodplain deposits and streambed sediments. *Hydrological Processes*, **13**, 1329-1340.
- Idlafkih Z. (1998). Transport des ions majeurs, nutriments, carbone organique et métaux particuliers dans un fleuve anthropisé : la Seine. *Thèse de doctorat*. Université de Paris 6. 350 p.
- Idlafkih Z., Cossa D. et Meybeck M. (1994). Comportement des contaminants en traces dissous et particuliers (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) dans la Seine. *Hydroécologie Appliquée*, **7** (1-2), 127-150.
- Idlafkih Z., Meybeck M., Chiffolleau J.F., Cossa D. et Ficht A. (1997). Comportement des métaux particuliers (Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn) dans la Seine à Poses en période de hautes eaux (1990-95). *Int. Ass. Hydrol. Sci. Publ.*, **243**, 45-58.
- IMETAL (1979). *Le cycle du plomb*, Ministère de l'industrie, Paris.
- Kheboian C. et Bauer C.F. (1987). Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediment. *Anal. Chem.*, **59**, 1417-1423.
- Koutrakis P. (1984). Physico-chimie de l'aérosol urbain : identification et quantification des principales sources par analyse multivariable, *Thèse de doctorat*, Université Paris VII, 143 p.
- Kozak Z., Niecko J. et Kozak D. (1993). Precipitation of heavy metals in the Leczna-Wlodawa lake region, *The Science of the Total Environment*, **133**, 183 - 192.
- Lake D.L., Kirk P.W.W. et Lester J.N. (1984). Fractionation, characterization et speciation of heavy metals in sewage sludge et sludge-amended soils : a review. *J. Environ. Qual.*, **13**, 175-183.
- Laurennot F. (1998). Caractérisation de la charge métallique des eaux de temps de pluie, *Rapport final : phase II : contribution des différents réservoirs à la pollution des eaux de temps de pluie et impact du balayage mécanisé sur la qualité des eaux de ruissellement*, LHRSP - NANCIE - Communauté Urbaine du Grand Nancy - AERM - Ville de Nancy - GEMCAE, 45 p. + annexes.
- Lara-Cazenave M.-B. (1994). Spéciation des métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb et zinc) dans les eaux de ruissellement. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France, 138 pp.
- Lebreton L. et Thévenot D.R. (1992). Metal pollution release by road aerosols. *Environ. Tech.*, **13**, 35-44.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

- Lee P.-K. et Touray J.-C. (1997). Mise en solution de métaux lourds (Zn, Cd, Pb) par lessivage de sols et de sédiments pollués en domaine autoroutier : approche expérimentale. *Hydrogéol.*, (1), 3-11.
- Lee P.-K. et Touray J.-C. (1998). Characteristics of a polluted artificial soil located along a motorway et effects of acidification on the leaching behavior of heavy metals (Pb, Zn, Cd). *Wat. Res.*, **32** (11), 3425-3435.
- Lhéraud M. (1974). *Le Plomb, Que sais-je?* n°1595, PUF, Paris.
- Ma L.Q. et Rao G.N. (1997). Chemical fractionation of cadmium, copper, nickel et zinc in contaminated soils. *J. Environ. Qual.*, **26** (1), 259-264.
- Martin J.M., Nirel P. et Thomas A.J. (1987). Sequential extraction techniques : promises et problems. *Marine Chemistry*, **22**, 313-341.
- Meguellati N. (1982). Mise au point d'un schéma d'extractions sélectives des polluants métalliques associés aux diverses phases constitutives des sédiments. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France, 109 pp.
- Meybeck M. (1998). Man and river interface: multiple impacts on water and particulates chemistry illustrated in the Seine river basin. *Hydrobiologia*, **373/374**, 1-20.
- Miquel G. (2001). *Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques, Paris.
- Montrejaud-Vignoles M., Roger S. et Herremans L. (1996). Runoff water pollution of motorway pavement in Mediterranean area, *Seventh International Conference on Urban Storm Drainage*, **1**, 247 - 252.
- Mottier V. et Bollor M. (1992). Les eaux de ruissellement de toits : qualité et dynamique de la charge polluante, *Rapport bibliographique pour l'Institut Fédéral pour l'Aménagement, l'épuration et la protection des eaux*, Allemagne, 45 p.
- Pacyna J. M. (1984). Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe, *Atmospheric Environment*, **18** (1), 41-50.
- Person A., Petit-Coviaux F., Le Moullec Y. et Festy B. (1993). Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l'agglomération parisienne, *Pollution Atmosphérique*, **1993** (Juillet-Septembre), 75 - 88.
- Quek U. et Förster J. (1993). Trace metals in roof runoff, *Water, Air, and Soil Pollution*, **68**, 373 - 389.
- Quevauviller P., Rauret G., Muntau H., Ure A.M., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., Fiedler H.D. et Griepink B. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metals content in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**, 808-814.
- Rapin F., Tessier A., Campbell P.G.C. et Carignan R. (1986). Potentiel artifacts in the determination of metal partitioning in sediment by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 836-840.
- RNDE (1997). *Les principaux rejets d'eaux résiduaires industrielles, Données 1995*. MATE, Paris.
- RNDE (1998). *Les principaux rejets d'eaux résiduaires industrielles, Données 1996*. MATE, Paris.
- RNDE (1999). *Les principaux rejets d'eaux résiduaires industrielles, Données 1997*. MATE, Paris.
- RNDE (2000). *Les principaux rejets d'eaux résiduaires industrielles, Données 1997*. MATE, Paris.
- Rocher V. (2000). Identification des sources d'hydrocarbures en milieu urbain, *Rapport de DEA Sciences et Techniques de l'Environnement*, Université Paris XII - Val de Marne, 45 p.
- Salomons W. et Förstner U. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments, Part 2 : evaluation of environmental impact. *Environ. Technol. Lett.*, **1**, 506-517.
- Servais P., Billen G., Garnier J., Idlafkih Z., Mouchel J.-M., Seidl M. & Meybeck M. (1998). Chap. 11. Carbone organique : origines et biodégradabilité, in *La Seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, Meybeck M., De Marsilly G. & Fustec E. eds., Elsevier, Paris, 483-529.
- Stone M. et Marsalek J. (1996). Trace metal composition et speciation in street sediment : Sault Ste Marie, Canada. *Wat., Air, Soil Poll.*, **87**, 149-169.
- Taconet J. (1996) Métaux fixés sur les matières en suspension dans le bassin de la Seine : évolution des teneurs et des mobilités. *Rapport de Maîtrise de Science et Technique "Sanitaire et Environnement"*, Université Paris XII - Val de Marne, 73 pp.

Bilan des métaux lourds (version du 22 février 2002)

- Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, **51** (7), 844-851.
- Thévenot D.R., Meybeck M., Chesterikoff A. et Chevreuil M. (1998). Chap. 9. Métaux : sources multiples et accumulation, in *La Seine en son bassin : fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé*, Meybeck M., De Marsilly G. & Fustec E. édts., Elsevier, Paris, 391-437.
- Tipping E., Hetherington N.B. et Hilton J. (1985). Artifacts in the use of selective chemical extraction to determine distributions of metals between oxides of manganese et iron. *Anal. Chem.*, **57**, 1944-1946.
- Vanni A., Gennaro M.C., Cignetti A., Petronio B.M., Petruzzelli G. et Liberatori A. (1997). Heavy metal speciation in anaerobic municipal sludge : comparaison between single et sequential extraction. *J. Environ. Sci. Health*, **A32** (5), 1467-1489.
- Vignes J.L. (1998). *Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux*, Centre de Ressources Pédagogiques en Chimie, Union des Physiciens, Société Française de Chimie, Paris. pp. 299-305.

PIREN-Seine-Rapport-Métaux-2002-02.doc