

Cycle de vie du plomb dans l'anthroposphère Seine

Youcef Bouzidi¹, Cécile Goiffon², Yann Guéguen³, Laurence Lestel² et Jean-Marie Mouchel⁴

¹ CREIDD, UTT Troyes

² CDHT-CNAM, 5 rue du Vertbois, 75003 Paris

³ UMR Sisyphe, Paris VI

⁴ CEREVERE, Champs sur Marne, mouchel@cereve.enpc.fr

1.Introduction.....	1
2.L'éco-anthroposystème "plomb"	2
2.0.1Le système plomb.....	2
2.0.2Modélisation de la circulation du plomb en France.....	2
3.Etudes spécifiques.....	7
3.1.Métabolisme du plomb lors de process industriels.....	7
3.1.1Objectifs et méthodologie.....	7
3.1.2Métabolisme industriel d'une fonderie deuxième fusion.....	8
3.1.3Cristallerie.....	9
3.1.4Installation d'incinération d'ordures ménagères : UIOM	10
3.1.5Conclusion.....	13
3.2.Les rejets industriels de plomb dans le bassin de la Seine dans les trente dernières années.	14
3.2.1Inventaire	14
3.2.2Analyse de l'inventaire.....	15
3.2.3L'effet du traitement des eaux résiduaires sur la quantité de plomb rejeté.....	18
4.Conclusions et perspectives.....	21
5.Bibliographie.....	21

1. Introduction

Lors de la traversée de l'agglomération parisienne, la Seine se charge en éléments traces, sans que l'origine de tels éléments ne soit clairement comprise (Thévenot et al., 1998 et 2002). Depuis une dizaine d'années, le concept de métabolisme industriel a été appliqué à l'analyse de telles situations environnementales (Ayres 2002) : pour retrouver la source des flux conduisant à une dégradation des écosystèmes, il convient d'établir le cycle de vie de ces éléments, c'est-à-dire l'ensemble des flux les concernant depuis leur entrée dans l'espace géographique considéré par voie d'importation, leur transformation en bien d'usage, leur stockage, jusqu'à leur dispersion dans les différents compartiments environnementaux, air, eau, sol ou biomasse. C'est ce travail que nous réalisons actuellement pour le plomb.

Après un rappel du schéma général de circulation du plomb en France et de son évolution depuis 1850, allant de son importation sous forme de minerai, sa transformation en produits manufacturés, sa dispersion en milieu urbain selon ses différents usages (tuyaux, câbles, batteries, peintures, verres spéciaux, ...) et son devenir environnemental, nous décrirons la manière dont ces données ont été intégrées à un "modèle de régression non linéaire".

Le modèle en développement permet d'identifier les données les plus sensibles (qui ont le plus d'influence sur la définition des flux de plomb dans l'anthroposystème) et donc oriente la recherche de données complémentaires vers ces secteurs particuliers. Il constitue l'outil de synthèse indispensable au développement de cette action où de nombreuses données d'origine diverse. A terme il permettra d'identifier les points de stockage du plomb au fil des cent cinquante dernières années et met donc en relief les points de risque de fuites vers l'environnement.

Dans une deuxième partie, seront rapportés les résultats des études spécifiques qui ont été menées pour renseigner des activités particulières et mieux cerner les flux de plomb contemporains. Ainsi, le métabolisme du plomb a été établi pour une fonderie de plomb en 1^{ère} fusion, deux fonderies de 2^{ème} fusion (recyclage du plomb), une cristallerie, une usine d'incinération d'ordures ménagères... Dans la mesure du possible, ces métabolismes ont été rétrospectifs (5 à 10 ans). Par ailleurs, une base de données des rejets industriels de plomb dans l'hydrosphère du bassin de la Seine dans les trente dernières années a été réalisée.

2. L'éco-anthroposystème "plomb"

2.1. Le système plomb

Détecter des flux de plomb vers l'environnement nécessite de s'intéresser à plusieurs niveaux d'informations représentés sur la Figure 1 :

Il s'agit tout d'abord d'identifier les différentes formes chimiques du plomb, plomb métal ou dérivés du plomb, et leur voie de rejet vers l'environnement : ainsi par exemple du plomb tétraéthyle qui, utilisé comme additif de l'essence, est rejeté intégralement dans l'atmosphère ;

Il convient ensuite de réunir les informations relatives aux secteurs économiques concernés, afin d'évaluer à la fois l'importance de la production mais aussi les politiques mises en œuvre pour développer ce secteur ou en réduire les nuisances ; pour le plomb tétraéthyle, il convient ainsi de décrire les étapes de son interdiction progressive ;

Enfin, l'origine de ce plomb doit être explicitée, pour identifier le parcours du plomb depuis son extraction jusqu'à sa répartition entre les différents secteurs de transformation puis de ses usages.

Cette description qualitative doit être complétée par l'exploitation de statistiques de production et de consommation, pour lesquelles le contexte dans lequel elles ont été éditées doit être explicité, afin de pouvoir leur attribuer une certaine pertinence

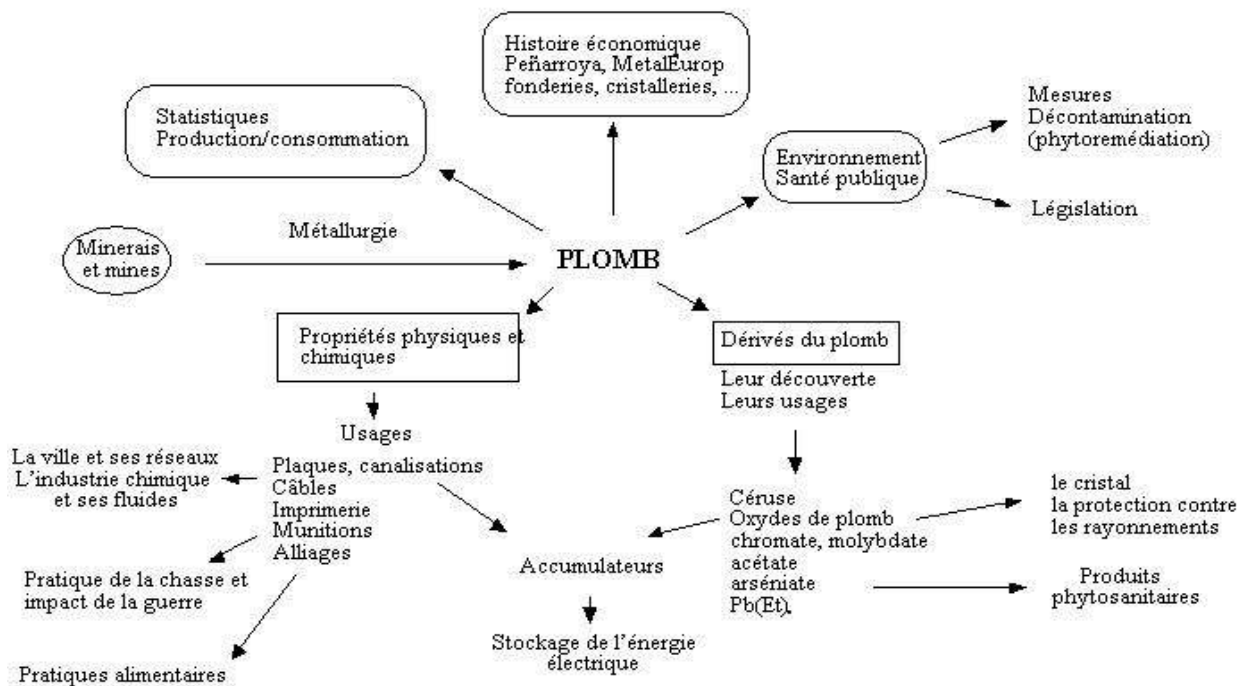


Figure 1: Niveaux d'informations relatifs au plomb

2.2. Modélisation de la circulation du plomb en France

2.2.1 Un schéma général

Pour la modélisation, nous avons défini des objets principaux comme la transformation du plomb, ses usages, ses rejets dans l'environnement, mais aussi la gestion des déchets du plomb (mise en décharge, incinération, devenir des boues des stations d'épuration des eaux usées STEP) (Figure 2). Dans ces objets, nous avons regroupé les flux de plomb entre catégories présentant un même type de profil environnemental. Ce dernier a été déterminé d'une part par la forme chimique du plomb, d'autre part par le mode de dispersion de ce plomb. Ainsi, pour les usages, nous avons distingué le plomb sous sa forme métal du plomb tétraéthyle et des oxydes de plomb, catégorie qui regroupe la plupart des dérivés chimiques du plomb. La catégorie "alliage" a été traitée indépendamment du plomb métal du fait de sa circulation non négligeable sous forme cachée, soudures dans des objets manufacturés par exemple. Des matrices, nécessitant la collecte d'une centaine de données ont été établies pour des années types (1885, 1955, 1971 et 1994). Elles servent de pivots à la validation du modèle.

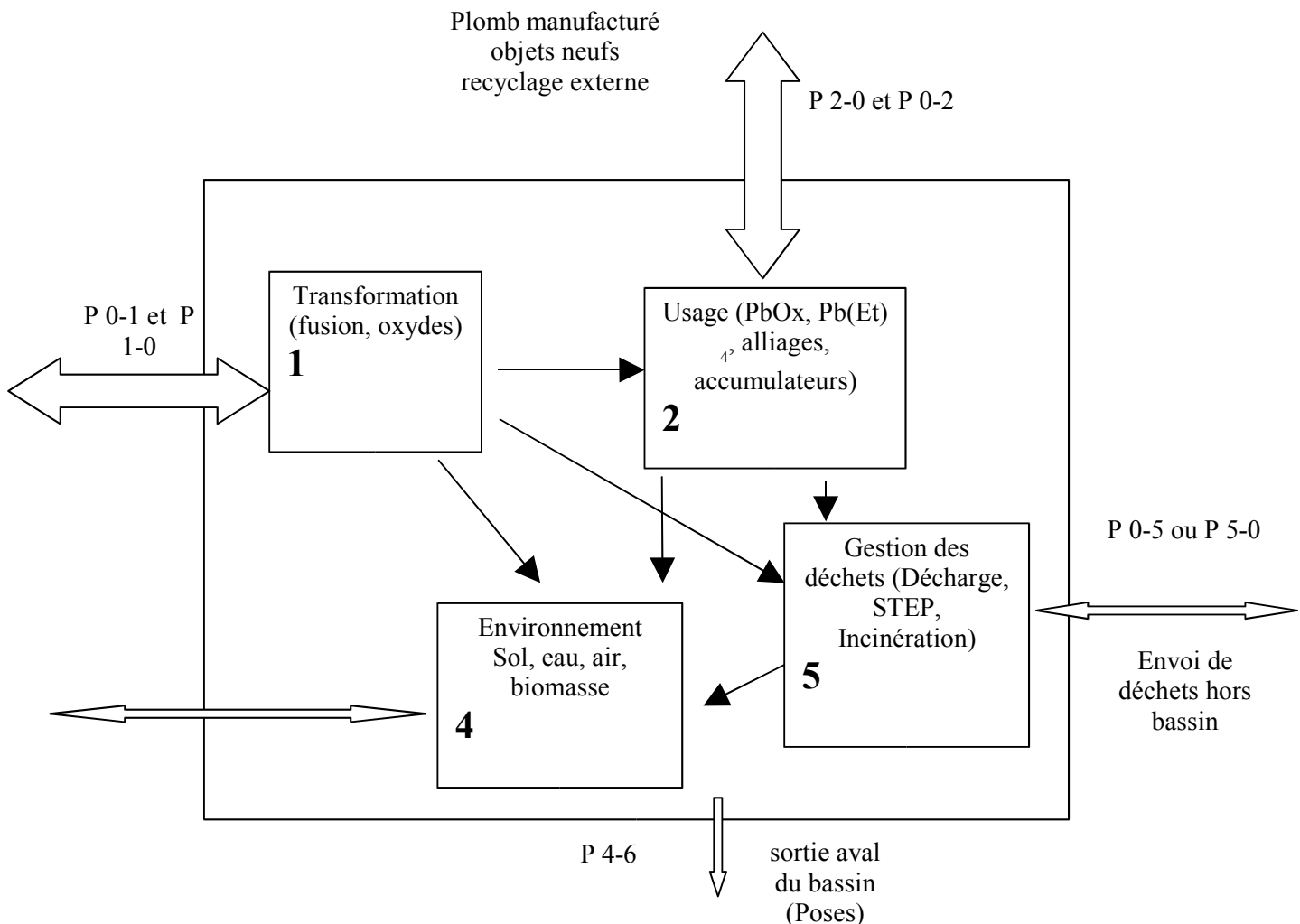


Figure 2: Schéma des flux entre objets de même devenir environnemental en vue de leur modélisation dans le bassin de la Seine

Les données de flux de plomb connues ont été intégrées au "modèle de régression non linéaire" établi à partir de ce schéma général de circulation du plomb. Le modèle est évolutif car il peut être aisément enrichi par des données complémentaires, et progressif dans la mesure où la rentrée de ces nouvelles données conduit le modèle à affiner la représentation fournie par le modèle.

En effet, une des problèmes majeurs de l'étude que nous avons entreprise est que les données collectées demeurent parcellaires. Certains stocks ou flux demeurent totalement hors de portée pour le moment, alors qu'aucune série de données, pour quelque flux ou quelque stock que ce soit ne couvre complètement la période étudiée. Un des enjeux du travail est donc de réussir à intégrer cet ensemble de

données parcellaires pour former une image cohérente et complète du devenir du plomb sur la période considérée (1850-2000) même si certaines parties de l'image demeurent incertaines faute de données suffisantes. En particulier, nous avons aujourd'hui une assez bonne idée des flux de plomb au sein de la boîte n°1, soit en ce qui concerne la production de plomb en deuxième fusion après recyclage. Par contre, les informations concernant la production de biens de consommation utilisant du plomb sont moins complètes, certaines productions étant bien documentées (la production d'accumulateurs par exemple), et d'autres beaucoup moins. Dans la boîte n°2, certains usages sont bien connus également, comme l'utilisation d'accumulateurs au plomb, celle du plomb tétraéthyle de l'essence ou encore l'utilisation de câbles à gaine de plomb. Cependant d'autres usages sont totalement non documentés, et surtout, nous sommes très ignorants concernant les importations et exportations de produits finis contenant du plomb. La boîte n°5 est plutôt bien connue pour la période actuelle où des statistiques sur les déchets commencent à être disponibles, mais les données pour le passé font défaut. Il en est à peu près de même pour la boîte n°4.

2.2.2 Méthodes pour la mise en oeuvre

Le principe de modélisation adopté est le suivant. A partir d'un schéma de circulation du plomb dans l'anthroposystème, dont un exemple est donné sur la Figure 3, on considère comme inconnus tous les flux de plomb entre deux compartiments du système et tous les stocks de plomb dans le système, année après année. Même en faisant le choix de travailler avec des pas de temps pluri-annuels, la dimension du schéma de circulation est tel que le nombre d'inconnues du problème se compte en milliers. Si N est le nombre de boîtes et P le nombre de pas de temps, on compte en effet $N \times N \times P$ stocks et flux. Une simplification importante peut être faite en imposant un certain nombre de stocks et flux comme nuls, suivant le schéma de circulation prévu. Par exemple le flux qui va du stock de plomb tétraéthyle dans l'essence au stock des plombs de chasse est nul par hypothèse. De nombreux stocks également sont nuls, il s'agit par exemple des boîtes de transformation (le plomb recyclé par exemple, voir Figure 3) ou encore une usine dont les stocks peuvent être considérés comme négligeables au pas de temps considéré par rapport aux flux qui la traversent. Le nombre des stocks et flux nuls dépasse largement le nombre des stocks et flux non nuls. En les supprimant de l'ensemble des inconnues, on diminue très significativement le nombre des variables qui sera compté en centaines et non plus en milliers.

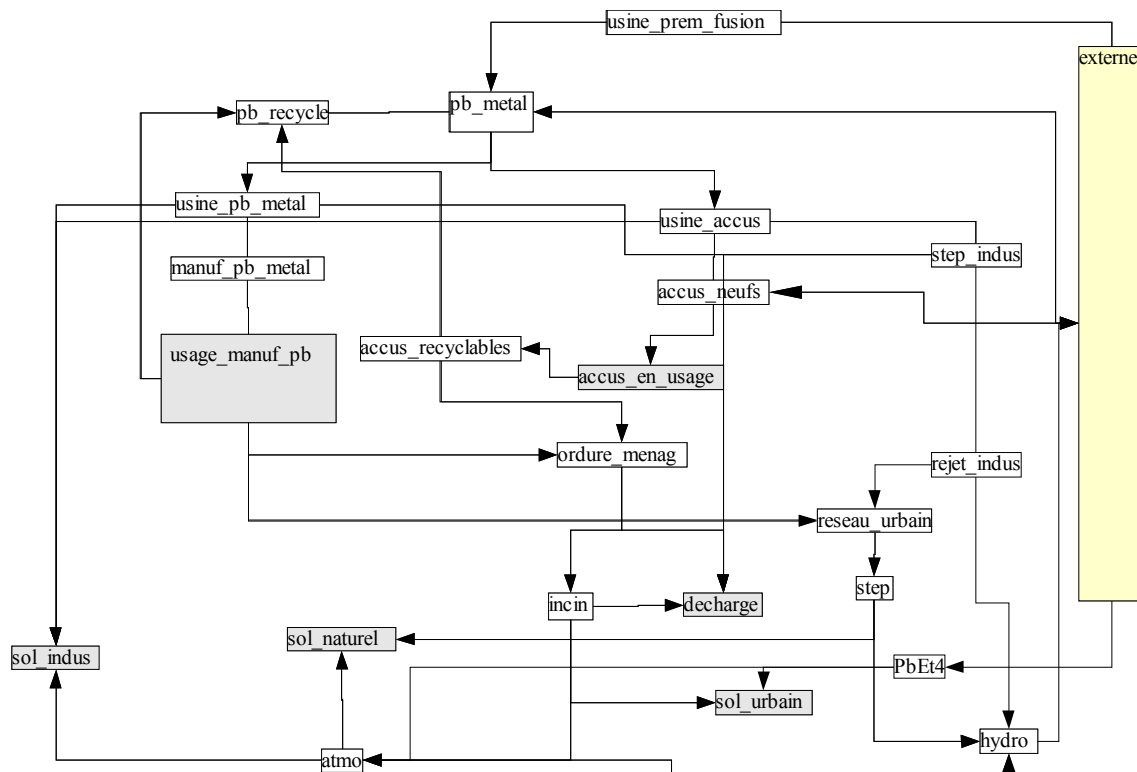


Figure 3: Exemple de schéma de circulation du Plomb. Les boîtes grises représentent les stocks non nuls. Tous les flux pris en considération dans cet exemple n'ont pas pu être représentés sur la figure ; en particulier, les flux de rejets des industries. Le stock externe est particulier, il n'est ni nul ni calculable.

Le problème est cependant encore loin d'être résolu. Parmi l'infinité des choix possibles de stocks et flux non nuls, on va choisir celui qui se rapproche le plus des connaissances acquises tout en respectant quelques contraintes de base.

La première contrainte de base est que toutes les variations de stocks, qu'ils soient nuls ou pas, résultent des flux entrant et sortant. Pour chaque stock i , et pour chaque pas de temps k , on écrit donc que :

$$S_{i,k+1} - S_{i,k} - \sum_j \frac{1}{2} (F_{j,i,k+1} + F_{j,i,k}) + \sum_j \frac{1}{2} (F_{i,j,k+1} + F_{i,j,k}) = 0 ,$$

où $S_{i,k}$ est le stock présent dans la boîte i à l'instant k , et $F_{i,j,k}$ est le flux qui va du stock i au stock j au pas de temps k .

Il faut ensuite prendre en compte les données acquises. On le fera sous forme de nouvelles contraintes à imposer à la solution optimale. Dans la version actuelle du modèle, nous avons distingué 5 types de contraintes.

Les contraintes de type 1 sont de la forme flux connu ou somme de flux connue. Par exemple on connaît l'utilisation de plombs de chasse pour une année donnée, ou encore la production totale le plomb qui est la somme du plomb de première fusion et de deuxième fusion. La contrainte est simplement mise sous la forme :

$$\sum_{a_n} F_{i(a_n),j(a_n),k(a_n)} - C_n = 0 ,$$

où l'indice a_n porte sur le nombre de flux à prendre en compte dans la somme, et C_n est la donnée. L'indice n porte sur les données acquises.

Les contraintes de type 2 sont de la forme flux proportionnel à stock. Par exemple, si on suppose connue la durée de vie moyenne des batteries, le flux de batteries à recyclées sera proportionnel au stock de batteries en usage. La donnée est la proportion, on la notera ici encore C_n . L'expression mathématique pour chaque contrainte, indiquée par n est :

$$F_{i_{n,1},j_{n,1},k_{n,1}} - C_n \times S_{i_{n,2},k_{n,2}} = 0 ,$$

en pratique, $k_{n,1}$ sera le presque toujours égal à $k_{n,2}$ car ce type de contrainte doit s'appliquer à un instant donné, mais d'un point de vue formel des contraintes s'appliquant sur plusieurs pas de temps sont possibles.

Les contraintes de type 2 sont de la forme flux proportionnel à flux. Par exemple, les flux rejetés pas une usine sont proportionnels à sa production. L'expression de chaque contrainte est alors :

$$F_{i_{n,1},j_{n,1},k_{n,1}} - C_n \times F_{i_{n,2},j_{n,2},k_{n,2}} = 0 .$$

Les contraintes de type 4 sont de la forme flux proportionnel à l'ensemble des flux entrant dans un stock. Cette contrainte est similaire aux contraintes de type 2, mais elle doit être appliquée aux cas où l'activité d'une usine n'est pas définie par une seule entrée. Ces contraintes s'expriment par l'équation.

$$F_{i_{n,1},j_{n,1},k_{n,1}} - C_n \times \sum_i F_{i,j_{n,2},k_{n,2}} = 0 .$$

Parce qu'elle ne s'est pas encore avérée nécessaire, n'a pas été implémentée aujourd'hui la contrainte inverse où un flux serait supposé proportionnel à la somme des flux sortant d'une boîte, mais elle pourra l'être sans aucune difficulté si nécessaire.

Enfin les contraintes de type 5 sont de la forme stock connu ou somme de stocks connus. On les écrit :

$$\sum_{a_n} S_{i(a_n),k(a_n)} - C_n = 0 ,$$

comme pour les contraintes de type 1, les a_n permettent de caractériser les termes de la somme, en cas de somme de flux.

Enfin, deux autres contraintes sont ajoutées au système. L'une est évidente, elle impose que tous les stocks et flux sont positifs ou nuls.

La dernière contrainte est plus technique, elle permet d'éviter la sous-détermination. En effet, d'une manière générale, l'information risque de demeurer trop lacunaire, et le nombre de contraintes imposée ne sera pas suffisant pour définir de manière unique tous les stocks et flux inconnus. On introduit donc une contrainte supplémentaire, qui s'applique à tous les flux, et qui consiste à dire que la variabilité des flux doit être faible. On l'écrira :

$$F_{i,j,k} - F_{i,j,k+1} = 0 \text{ ,}$$

Elle s'applique à tous les triplets i,j,k .

Pour pouvoir trouver un jeu optimal de valeurs de stocks et flux, il faut pouvoir associer un intervalle de confiance à chacune des contraintes imposées, faute de quoi, en cas de contraintes incompatibles, il deviendrait numériquement impossible de trouver un optimum. Chacune des contraintes décrites ci-dessus doit donc être accompagnée d'une variable aléatoire, supposée gaussienne, dont l'écart-type doit être donné. Ainsi, chaque contrainte est donnée à plus ou moins quelque chose près.

L'optimisation vise à minimiser la somme des carrés des contraintes, chacune affectée d'un poids égale à l'inverse de sa variance. L'hypothèse implicite qui est faite en choisissant cette fonction objectif pour l'optimisation est que toutes les mesures sont entachées d'erreurs indépendantes.

Plusieurs méthodes ont été essayées pour procéder à cette assez vaste optimisation. Une méthode de type Newton-Raphson appliquée directement sur les dérivées de la fonction objectif par rapport à toutes les variables n'a pas donné les résultats escomptés, faute de pouvoir prendre en compte correctement les contraintes de positivité des variables. Nous avons finalement opté pour une méthode dite quasi-Newton dans laquelle des bornes sur les variables peuvent être imposées. On utilise le programme L-BFGS-B (Byrd et al., 1995, Zhu et al., 1994). Les contraintes décrites ci-dessus sont toutes linéaires, et il est donc assez facile de calculer les gradients et les dérivées secondes (qui sont constantes) de la fonction à optimiser (on l'a mis en pratique pour la méthode Newton). Cependant, pour plus de généralité, et pour pouvoir prendre en compte simplement dans le futur des contraintes non linéaires (par exemple en considérant les rendements d'épuration comme des variables également), on a fait appel au logiciel de dérivation automatique Odyssee (Faure et Papegay, 1998) pour calculer les gradients nécessaires à l'application de l'algorithme L-BFGS-B.

2.2.3 *Un exemple*

Dans l'exemple utilisé pour valider l'optimisation (Figure 3), le temps de calcul était de plusieurs heures. Il est probable que la présence qu'une dizaine de valeurs propres positives mais de très faibles amplitude, qui signifient que la fonction à minimiser est très plate dans plusieurs directions, a ralenti le processus itératif d'optimisation. Il n'est pas possible généraliser à ce stade à propos de la vitesse de convergence car elle dépend beaucoup de la quantité de données utilisée pour contraindre le modèle et de leur degré de pertinence (i.e. de la quantité d'information qu'elles sont capables de fournir pour estimer les variables).

Les graphes présentés dans la Figure 4 illustrent des résultats proposés par le modèle pour un calcul démarré en 1940 avec un pas de temps de 10 ans. A ce stade, de nombreuses données utiles sont encore manquantes, et l'illustration proposée n'a pour objectif que de montrer que le modèle est effectivement capable de produire un ensemble cohérent de résultats, qui demeurent cependant dépendants des données fournies.

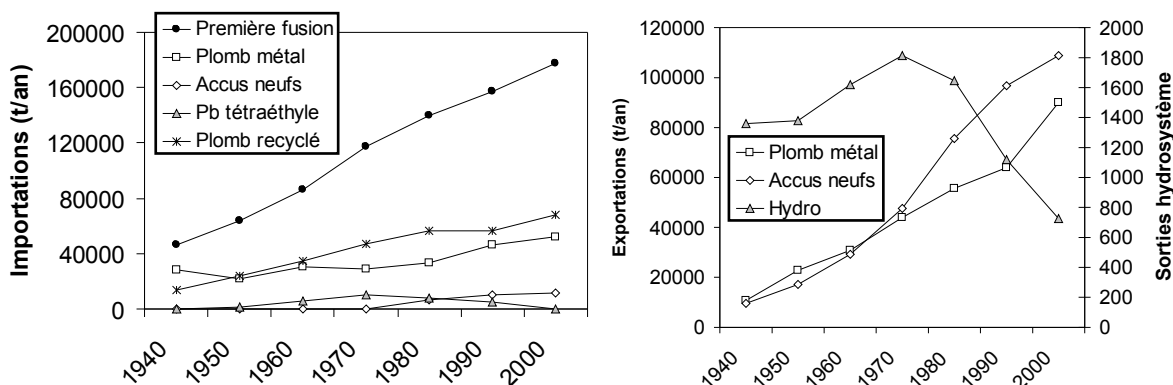


Figure 4 : Exemple de calcul des flux de plomb après optimisation pour un problème à 413 inconnues, sources et flux a priori non nuls. Ces résultats sont purement indicatifs et destinés à illustrer que le modèle est capable de produire une image cohérente en fonction des données qui lui ont été injectées, on ne saurait les considérer comme une réelle estimation. En particulier, les données d'exportations de produits finis contenant du plomb sont complètement manquantes, alors qu'il est probable qu'elles compensent au moins en partie les importations de minerai pour la première fusion. De même, nous ne disposons pas de données pour les exportations d'accumulateurs neufs pour les années récentes. Ces forts biais entachent de toute évidence de réalisme des résultats.

2.2.4 Futurs développements

Une prochaine étape de développement consistera à calculer également les dérivées secondes par une autre application du même logiciel de dérivation automatique. En effet, l'inverse de la matrice des dérivées secondes permet de calculer les variances et covariances des variables estimées. Bien que tout à faisable en théorie, ces calculs peuvent être rendus caducs par des erreurs d'arrondi numériques, en particulier dans le cas où des valeurs propres très petites existent. Une période de développement significative doit donc encore être prévue pour atteindre cet objectif.

A l'heure actuelle le modèle fonctionne à l'échelle de la France car c'est à cette échelle qu'un nombre suffisant de données économiques cohérentes peut être collecté. Il est apparu trop hasardeux de transposer les données statistiques nationales à l'échelle du bassin en considérant d'une part l'importance relative de l'industrie du bassin par rapport à celle du reste de la France en ce qui concerne la transformation du plomb en objets manufacturés, ou le rapport de population pour les données d'usages, l'erreur introduite étant démesurée par rapports aux résultats attendus. Cependant, des données concernant l'utilisation du plomb dans le bassin de la Seine sont en cours de collecte, elles sont de plus spatialisées dans les principaux sous bassins versants. Tous les interfaces avec le milieu (rejets liquides, gazeux et déchets) pourront ainsi spatialisés en fonction de la localisation des activités polluantes. Un certain nombre de données spécifiques au bassin de la Seine ont déjà été relevées, notamment en ce qui concerne les données hydrographiques de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie.

3. Etudes spécifiques.

Afin de valider le modèle et de faciliter son futur développement au niveau de la spatialisation des données, il est nécessaire de comparer les résultats issus de la simulation à des valeurs expérimentales situées à l'échelle du bassin versant durant la période considérée. Des études spécifiques ont été menées pour renseigner des activités particulières et mieux cerner les flux de plomb contemporains. Ainsi, le métabolisme du plomb a été établi pour une fonderie de plomb en 1^{ère} fusion, une fonderie de 2^{ème} fusion (recyclage du plomb), une cristallerie, ... Dans la mesure du possible, ces métabolismes sont rétrospectifs (5 à 10 ans). D'autre part une base de données des rejets industriels de plomb vers l'hydrosphère dans les trente dernières années a été réalisée.

3.1. Métabolisme du plomb lors de process industriels

3.1.1 Objectifs et méthodologie

Des visites ont été réalisées dans quelques entreprises faisant partie de la liste établie précédemment (Lestel et al, 2003). Celles-ci avaient pour objectif la réalisation du métabolisme du plomb du système « usine » en s'appuyant sur la méthode dite SFA ou analyse des flux de substances. Autrement dit, de recréer l'itinéraire des flux de plomb en mettant en évidence les vecteurs de transport, les principales sources et cibles du plomb et les divers procédés de fabrication ou de transformation. Nous présentons ici le métabolisme industriel du plomb d'une fonderie de deuxième fusion, d'une cristallerie et d'une installation d'incinération d'ordures ménagères. Pour des raisons de confidentialité, les usines concernées ne seront pas nommées mais affectées d'une lettre pour les différencier. Dans le même objectif, les métabolismes présentés dans cette partie le sont sur une base de 100 t/an de la matière première principale.

Le choix des sites a d'abord été guidé par la localisation géographique de l'Université de Technologie de Troyes mais surtout par les entreprises ayant donné leur accord à cette étude. En effet, il est important de souligner les difficultés rencontrées lors des contacts avec ces entreprises qui neuf fois sur dix ont opposé une fin de non recevoir à toute visite et/ou entretien. Quand bien même, une réponse favorable nous était accordée, un délai d'un à plusieurs mois est nécessaire pour des raisons de disponibilité, d'autorisations et de vérifications. A ce jour, les usines ayant fait l'objet ou en cours de visite sont deux fonderies, l'une de première fusion et l'autre de deuxième fusion, d'une cristallerie, d'une fabrique et recyclage d'accumulateurs et de deux incinérateurs, l'un d'ordures ménagères et l'autre de déchets spéciaux. Ce panel d'entreprises font partie des trois catégories (Transformation, Usages et Gestion des déchets) qui représentent les principaux échanges de plomb dans l'anthroposphère Seine.

Ces visites sur site et les entretiens réalisés sous formes de questionnaires écrits et oraux doivent permettre dans la mesure du possible de renseigner les points suivants :

- Identification de manière précise des entrants, sortants et stocks de plomb,
- Quantification des flux et rejets de plomb induits par la fabrication ou la transformation au sein du système industriel,
- Evolution temporelle des imports, exports et rejets,
- Qualité des données : mesures, estimation, littérature, simulation,
- Indication des technologies employées lors des procédés de transformation du plomb en mettant en avant celles qui vont dans le sens des meilleures technologies disponibles (BAT),
- Les changements principaux des procédés de fabrication, des modes de contrôle et des technologies mises en œuvre pour le traitement des rejets,
- La forme sous laquelle est réceptionné et revendu le plomb ou ses dérivés,

De manière générale, les données détenues par les entreprises ne répondaient que rarement à cette attente. Mais les données récoltées ont permis de construire des flux de matière premières et de plomb ainsi que les consommations énergétiques de chaque entreprise que nous avons représentés par un schéma synthétique faisant apparaître les flux entrants et sortants.

3.1.2 Métabolisme industriel d'une fonderie deuxième fusion

Dans les années 1970, cette société, spécialisée dans la récupération de métaux, a commencé à traiter des batteries usagées. L'usine reçoit des batteries plomb-acide usagées et y recycle le plomb contenu. Après extraction et neutralisation de l'électrolyte qu'elles contiennent, elles subissent 3 étapes de traitement : le broyage, la réduction et le raffinage. Cette entreprise produit des alliages de plomb conditionnés en lingots ou blocs. Sa production se décompose en 50% de plomb doux (pureté > 99.9%) et 50% de plomb antimonieux ou d'alliage à base d'étain (Kutrowski, 2003a). Il est important de souligner que cette société est en sous-production et se trouve dans l'obligation d'importer des batteries pour rentabiliser son installation. Cette situation est d'ailleurs identique chez tous les autres affineurs français. Le schéma global du métabolisme du plomb dans la fonderie est présenté ci-dessous (Figure 5).

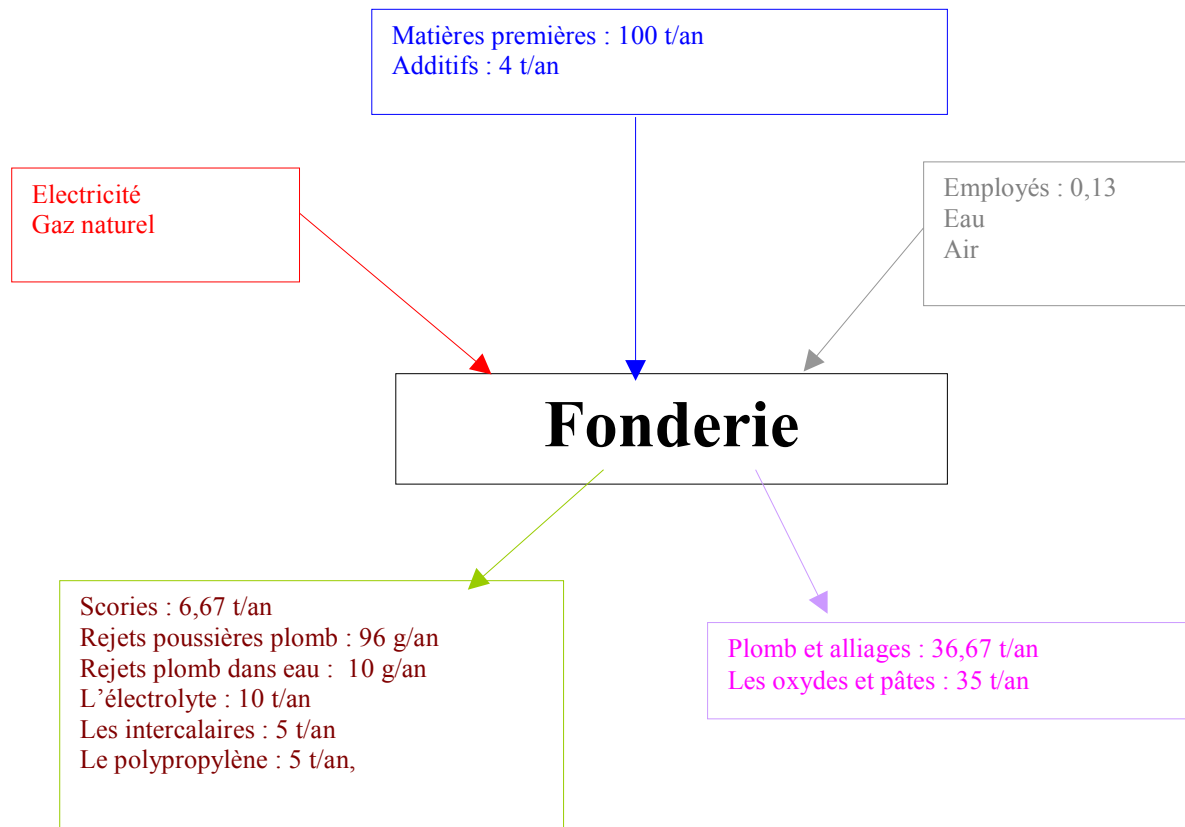


Figure 5: Métabolisme du plomb dans la fonderie.

Nous donnons à titre d'information les rejets globaux de plomb de cette usine au cours des années 2000 à 2002 (Figure 6). Les courbes des rejets au niveau des process soumis à réglementation sont disponibles auprès de la DRIRE. Les valeurs élevées des années 2000 et 2001 s'expliquent par des problèmes liés aux filtres (entre autre explosion de l'un d'eux). La valeur de l'année 2002 (0,10 kg sur une base 100 tonnes par an de matières premières) correspond au bon fonctionnement du système de filtrage.

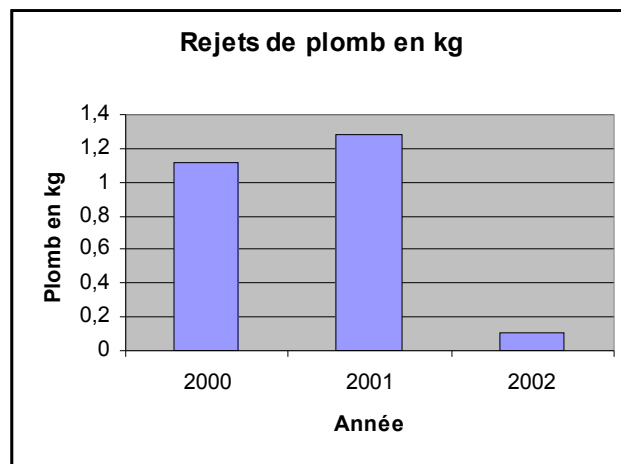


Figure 6: Calcul global des rejets de plomb de la fonderie.

3.1.3 Cristallerie

Cette cristallerie a produit en 2002 une centaine de tonnes de « bon » cristal. Cette usine rencontre depuis quelques années des difficultés économiques et sa capacité de production a été divisée par plus de cinq depuis 1998 (Kutrowski, 2003b).

Le cristal comme le verre est constitué de sable et de potasse mais contient en plus du plomb, qui lui confère ses caractéristiques spécifiques. Le véritable cristal au plomb, adopté par tous les grands cristalliers français, doit contenir 24% d'oxyde de plomb et présenter un indice de réfraction supérieur à 1,545. La fabrication du cristal se compose de 3 grandes étapes qui lui confèrent sa qualité : la préparation du mélange, le four, le soufflage. Viennent ensuite les étapes de finitions telles que l'arche de cuisson, le polissage, le traitement anti-migration...

Cette usine utilise pour la préparation du mélange les proportions suivantes (valeurs approximatives) : 25% de plomb, 25% de fondants et 50% de sable. Nous présentons ci-dessous le schéma global des flux mis en jeu dans la cristallerie en 2002 (Figure 7) ainsi que les rejets atmosphériques de la cristallerie pour l'année 2002 (Tableau 1).

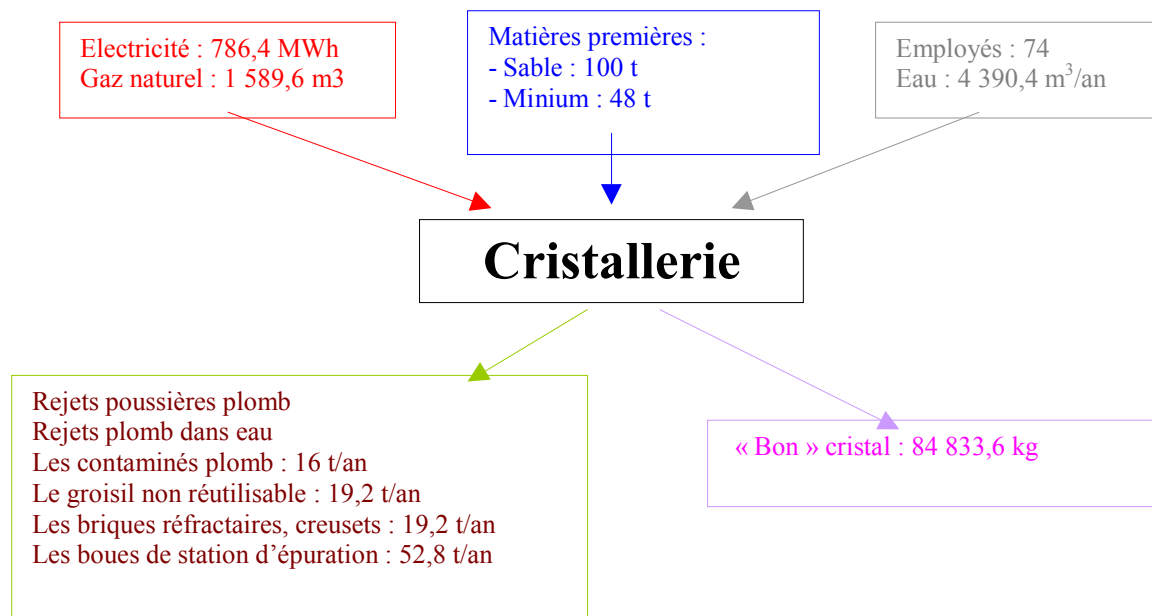


Figure 7: Schéma global des flux mis en jeu dans la cristallerie en 2002.

Remarque : La quantité totale de cristal (bon et mauvais) produite ne peut être obtenue car les quantités de groisil ne sont pas mesurées. Néanmoins, il est possible de l'estimer en tenant compte de la composition du mélange (50% de groisil pour 12.5% de minium) et de la consommation annuelle de minium.

Tableau 1. Tableau récapitulatif des valeurs des rejets atmosphériques de la cristallerie B à divers endroits d'évacuation et du traitement des fumées.

Lieux	Rejets plomb (mg/Nm ³ sec)
Cheminée du four	0.28
Tour de lavage amont	< 0.01
Tour de lavage aval	<0.01
Dépoussiéreur	0.35
Atelier de composition	0.035
Extracteur 1	0.15
Extracteur 2	0.2

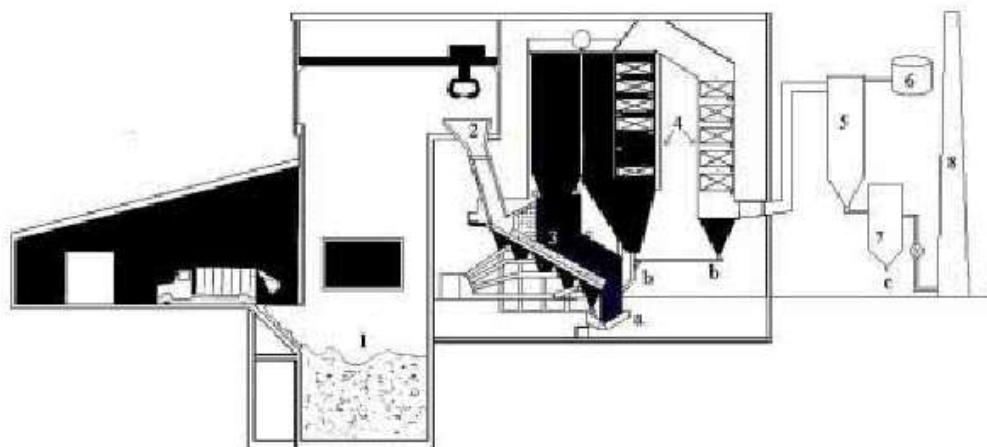
Cette cristallerie nous a autorisé à consulter toutes ses archives concernant son activité depuis sa création et nous serons amenés à exploiter toutes ces données afin d'établir un bilan sur les flux de plomb au cours des cent cinquante dernières années.

3.1.4 Installation d'incinération d'ordures ménagères : UIOM

Les incinérateurs : inventaire et fonctionnement

Début 2003, le parc d'usines d'incinération d'ordures ménagères en fonctionnement comportait 123 installations, représentant une capacité de traitement de 2000 tonnes/heure de déchets. Au niveau du bassin

parisien, 25 usines peuvent être dénombrées. La figure ci-dessous montre le principe de fonctionnement d'une unité d'incinération avec valorisation énergétique (Figure 8).



(1 : fosse ; 2 : trémie d'alimentation du four ; 3 : four ; 4 : chaudière et refroidisseur ; 5 : traitement des fumées ; 6 : réactif de neutralisation des fumées ; 7 : filtre ; 8 : cheminée d'évacuation des gaz ; a : récupération des mâchefers ; b : récupération des cendres sous chaudière ; c : récupération des REFIOM).

Figure 8: Principe de fonctionnement d'une unité d'incinération avec valorisation énergétique.

Les métaux hors aluminium et hors emballage représentent 1 % du poids des ordures ménagères. Les métaux lourds se retrouvent principalement dans cette fraction. Le tableau ci-dessous donne la distribution et teneurs en métaux lourds dans les diverses fractions des déchets ménagers (Ademe, 1993) (Tableau 2). Le plomb se retrouve donc majoritairement sous forme de métal (capsules), mais aussi dans les verres, les plastiques, les combustibles, les putrescibles et les papiers.

Tableau 2: Distribution et teneurs en métaux lourds dans les diverses fractions des déchets ménagers

Catégorie	plomb (%)	Cadmium (%)	mercure (%)	arsenic (%)
Teneur moyenne dans les ordures ménagères	795 mg/kg MS	4 mg/kg MS	3 mg/kg MS	5 mg/kg MS
Déchets putrescibles	4	12	7	2
Papiers	1	5	<1	<1
Cartons	<1	3	2	<1
Complexes	<1	<1	<1	<1
Textiles	<1	5	<1	<1
Textiles sanitaires	<1	<1	<1	<1
Plastiques	3	37	5	1
Combustibles	<1	13	<1	<1
Verres	11	8	<1	79
Métaux	64	10	<1	12
Incombustibles	14	5	<1	6
Déchets ménagers spéciaux	<1	1	82	<1

L'incinération des ordures ménagères (Figure 9) va générer du plomb sous une forme gazeuse : gaz de combustion, liquide ou solide : mâchefers et cendres volantes. Au cours du refroidissement, les gaz se condensent et les cendres se solidifient. Les effluents gazeux chargés de poussières passent par le système de filtration ; une partie de ce plomb se retrouve dans l'atmosphère, tandis que l'autre est dirigée vers le système de traitement des effluents liquides et solides.

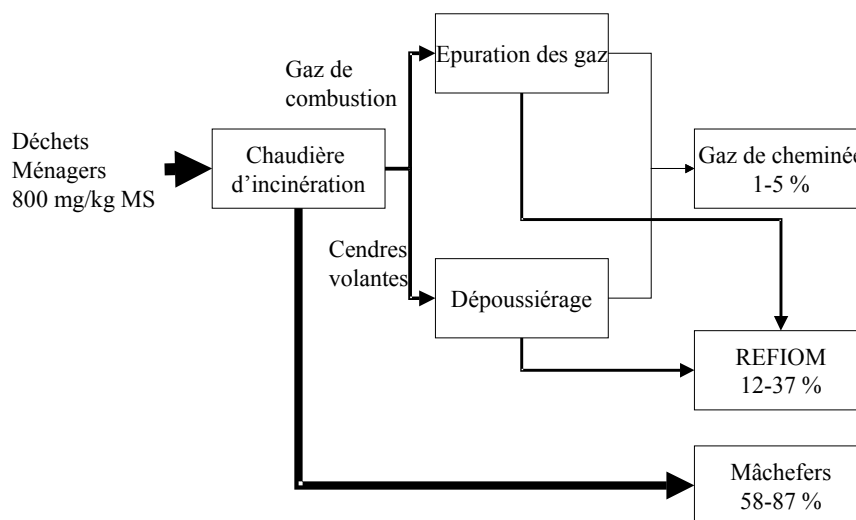


Figure 9: Principaux flux de plomb dans une unité d'incinération

Cette figure montre que la majorité du plomb se retrouve piégée dans les mâchefers et les REFIO (résidus d'épuration des fumées d'incinération d'ordures ménagères). Une minorité est libérée dans l'atmosphère. Les fluctuations observées au niveau des rejets atmosphériques et des REFIO proviennent des procédés de traitement des fumées qui sont au nombre de trois ; sec, semi-humide et humide. Quant à celles observées au niveau du mâchefer, elles dépendent du type: V (valorisable), M (maturé) et S (stockage).

L'incinérateur étudié

Cette installation est la propriété d'un syndicat Intercommunal, regroupant une dizaine de communes d'une population de 400 000 habitants. Elle permet le traitement thermique avec valorisation électrique des déchets ménagers ainsi que des DIB (déchets industriels banals). Sa capacité de traitement est supérieure à 100 000 tonnes par an et pourrait être augmentée, si besoin est, par l'adjonction d'une ligne d'incinération. De construction récente, cette unité est une « usine d'incinération modèle » en France. A titre d'exemple, il a été prévu dès sa conception, une unité de traitement des eaux de procédés permettant une réutilisation totale de ces eaux, dans une politique de zéro rejet liquide. Les mesures d'analyse en ligne des effluents gazeux sont disponibles en temps réel via internet (Asselin, 2004). Les données recueillies ont permis de définir les flux entrants et sortants globaux (Figure 10).

Le métabolisme du plomb est présenté Figure 11. La teneur en plomb des effluents gazeux nous sera communiquée début février. Pour les déchets, l'usine se réfère aux données de l'ADEME qui indique une moyenne de 800 mg/kg et pour les mâchefers, elle se fonde sur une étude qui a agrégé les données d'une quarantaine d'usines françaises et qui fait état de 2 000 mg/kg de plomb (Déchets, 2004). Pour les REFIO, les eaux de process et les boues, les données ne sont pas disponibles. En entrée, les flux de plomb contenu dans les eaux (pluviales, du réseau), de l'air, du gaz et du fioul peuvent être considérés comme négligeables. Les eaux de refroidissement des mâchefers et de lavage des fumées par le biais d'un traitement aval ont une teneur en plomb relativement faible. Les teneurs en plomb des différents résidus d'incinération allant en centre d'enfouissement n'ont pas pu être obtenues car elles ne sont pas soumises à la réglementation. Pour être complet, il faudrait effectuer sur site des prélèvements sur les mâchefers, REFIO, métaux, chlorure de calcium, eaux de process et boues pour pouvoir effectuer une analyse de la teneur en plomb de ces différents flux.

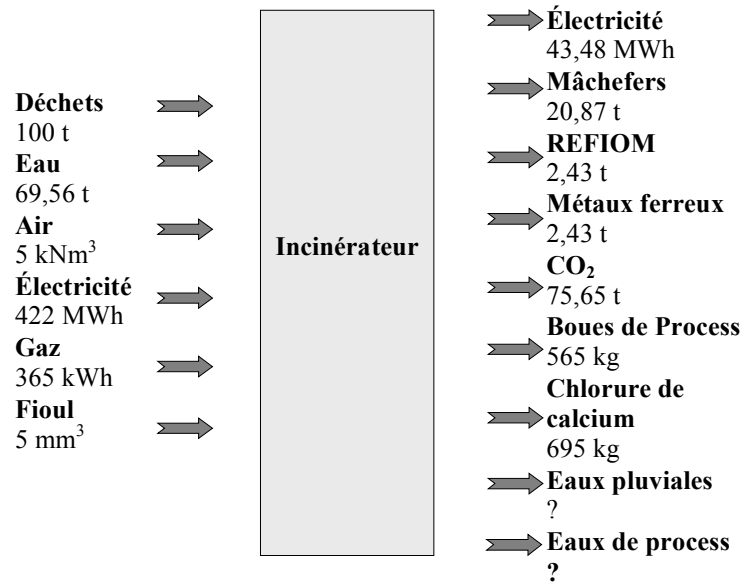


Figure 10: Métabolisme global de l'incinérateur étudié

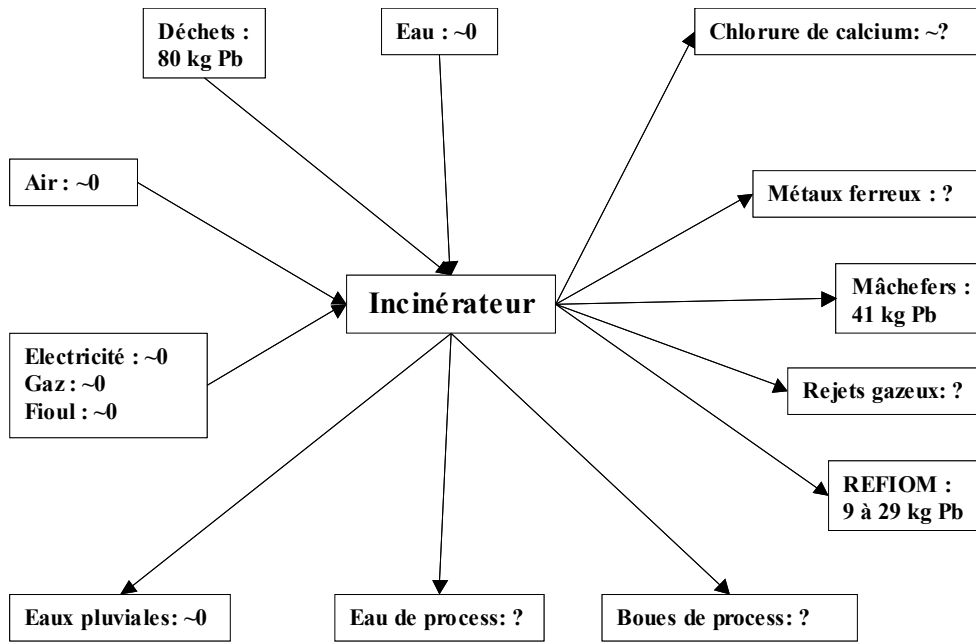


Figure 11: Métabolisme du plomb dans l'incinérateur

3.1.5 Conclusion

Le plomb étant un sujet sensible, les entreprises contactées ont préféré le plus souvent ne pas donner une suite favorable à nos demandes prétextant un manque de temps ou une méfiance à notre égard. Néanmoins au vu de ces entretiens, les données ne sont pas toujours disponibles du fait de l'aspect confidentiel de ces informations mais le plus souvent car ces entreprises elles-mêmes ne les possèdent pas.

D'une manière générale, les normes environnementales et sanitaires sont bien respectées et il n'y a plus actuellement de dépassement des seuils au niveau des rejets. Il est possible à partir de ces études et moyennant quelques hypothèses de faire des extrapolations à l'ensemble du bassin de la Seine et d'avoir ainsi un flux global qui serait le cumul des différentes installations d'une même activité utilisatrices de plomb. Cette extrapolation sera entreprise au cours de l'année 2004.

Une des grosses difficultés de ces missions est la recherche de données historiques. Au-delà d'une période très récente, il est toujours impossible d'avoir une quelconque valeur sur les flux de plomb.

Dix autres usines feront l'objet d'une visite et d'un entretien au cours de l'année 2004. Le choix sera élargi aux départements de l'Oise, des Yvelines de la Seine-et-Marne et de l'Essonne. Les industries concernées seront outre les fonderies, verreries, fabricants de peinture (pigments), industries plastiques et électroniques, une STEP et un centre d'enfouissement de classe 1.

3.2. Les rejets industriels de plomb dans le bassin de la Seine dans les trente dernières années.

A la suite de Stigliani (1993), nous avons privilégié le milieu hydrologique comme espace de mesure où peut être réalisé le lien entre contamination de l'environnement et activité humaine. Ainsi la validation du modèle passe par une corrélation des valeurs simulées avec les mesures de plomb récoltées sur le terrain depuis maintenant une vingtaine d'années : mesures atmosphériques du CITEPA mais surtout mesures de plomb rassemblées par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie. Le but du travail présenté ici était de contribuer à la réalisation du modèle décrivant la circulation du plomb dans le bassin de la Seine, par la détermination de l'évolution des rejets industriels de plomb vers l'hydrosphère de 1970 à nos jours. Il a permis d'établir une liste de 147 entreprises du bassin de la Seine rejetant du plomb, à partir de données détenues par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN) et les Services d'Assistance Technique aux Exploitants de Stations d'Épuration (SATESE) des départements 77, 92, 93 et 94. Pour ces usines, ont été établis la chronologie de la mise en place des systèmes de dépollution de leurs rejets industriels, et les quantités de plomb rejetées.

3.2.1 Inventaire

La Direction des Actions Industrielles de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie ne dispose de fichiers informatiques d'entreprises rejetant des métaux dans l'hydrosphère que sur la base de son indicateur METOX. Pour repérer les entreprises émettrices de plomb, il convenait d'établir un inventaire préliminaire, avant de consulter, un par un, les dossiers correspondants de l'Agence de l'Eau. Ce pré-inventaire a été réalisé par trois voies différentes:

Une étude du CDHT établissant une liste des lieux de transformation du plomb: métallurgie des métaux non ferreux (fonderie de plomb, fabrique et recyclage des accumulateurs, fabrique de câbles), industrie chimique (minium, dérivés du plomb comme les acétates, chromates, le plomb tétraéthyle, etc. , raffineries et entreprises de conditionnement des produits pétroliers), cristallerie et fabrique de verres spéciaux (Lestel et al., 2003). Il n'a été gardé de cette liste que les usines qui existaient encore après 1970, soit 104 entreprises.

Dans le cadre de leur mission de conseil et d'assistance aux industriels qui sont équipés d'un dispositif d'épuration de leurs eaux, les SATESE réalisent auprès de ces industriels des visites sur rendez-vous. Il s'agit d'effectuer des observations, des mesures et des prélèvements (instantanés ou de longue durée), des analyses faites sur place puis par un ou des laboratoires agréés par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Les rapports de visite contenant les résultats des mesures de terrain et d'analyses de laboratoire ainsi que les commentaires associés sont envoyés au gestionnaire du réseau départemental, aux services d'installations classés, à l'AESN où les données sont utilisées pour calculer les primes et les aides. Les SATESE réalisent ensuite des rapports ou bilans d'activité où toutes les valeurs annuelles de toutes les entreprises visitées sont regroupées. A partir des rapports d'activité des SATESE des départements 77, 92, 93 et 94 et des dossiers individuels des rejets de polluants avant et après le système de traitement, nous avons sélectionné les entreprises pour lesquelles une mesure de plomb avait été effectuée, que cette quantité rejetée soit nulle ou élevée. Le SATESE du département de Seine-Saint-Denis n'avait que peu de documents. Le département des Hauts-de-Seine est bien documenté depuis 1994. Le département du Val-de-Marne est le plus documenté et permet de remonter jusqu'en 1989 pour la majorité des entreprises et jusqu'en 1978 pour certaines d'entre elles ayant été recensées dans le cadre d'enquêtes de pollution industrielle réalisées en 1981. Le département de Seine-et-Marne est lui aussi bien renseigné, les bilans d'activité permettent de remonter jusqu'en 1990 avec fiabilité. Des rapports antérieurs sont également présents mais l'on ne peut y trouver de valeurs de plomb.

Le fichier des 5068 entreprises suivies par la Direction des Actions Industrielles (DAI) de l'AESN a permis de sélectionner les 334 entreprises responsables de 80% des rejets de METOX. Parmi celles-ci, ont

été retenues les 75 entreprises effectuant leurs rejets en milieu naturel. La consultation des dossiers à l'AESN a permis de repérer les 40 d'entre elles qui rejetaient du plomb.

Quelques données de rejets de plomb ont par ailleurs été récoltées auprès du Réseau National de Données sur l'Eau (RNDE), qui assure une gestion cohérente des données sur l'eau dans le cadre d'un réseau de partenaires (Ministère de l'Ecologie et de Développement Durable, le Ministère de la Santé, les Agences de l'Eau, le Conseil Supérieur de la Pêche, l'Institut Français de l'Environnement (IFEN), l'Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer (IFREMER), Electricité de France (EDF), Météo-France, le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM)). Le RNDE s'appuie sur le Service d'Administration National des Données et des Références sur l'Eau (SANDRE), qui est le langage commun aux producteurs et utilisateurs de données. Ses fichiers contiennent les valeurs des rejets de certains composés dont le plomb pour les entreprises soumises à auto-surveillance (données de 1995, 1996, 1997 et 1998) (RNDE, 1997, 1998, 1999, 2000).

L'ensemble des inventaires a permis de repérer 264 entreprises susceptibles d'avoir manipulé du plomb dans le bassin de la Seine depuis 1970. Sur ces 264 entreprises, l'AESN détenait un dossier, plus ou moins complet, sur 198 d'entre elles. Après avoir regroupé les données SATESE, AESN et RNDE, il n'a été retenu finalement que 147 dossiers pour lesquels existaient des valeurs de rejets de plomb.

3.2.2 Analyse de l'inventaire

Sur la Figure 12, sont représentées les valeurs moyennes de flux de plomb (en g/j) pour la période 1995-1999 de l'ensemble des usines rejetant leurs eaux résiduaires dans le milieu naturel, au nombre de 66. Les 81 entreprises raccordées au réseau d'égouts sont présentées sur la Figure 13. Dans les deux cas, les eaux résiduaires ont généralement été traitées dans le cadre de l'usine avant leur rejet hors de l'usine.

Les usines raccordées sont reliées aux stations d'épuration communales ou départementales de la commune où elles sont situées, à la station d'épuration d'Achères, à la Compagnie des Eaux de la Banlieue de Paris, etc. On constate que les usines raccordées au réseau sont regroupées pour la majorité dans la région Ile-de-France, alors que les entreprises rejetant directement dans le milieu naturel sont dispersées sur l'ensemble du Bassin de la Seine.

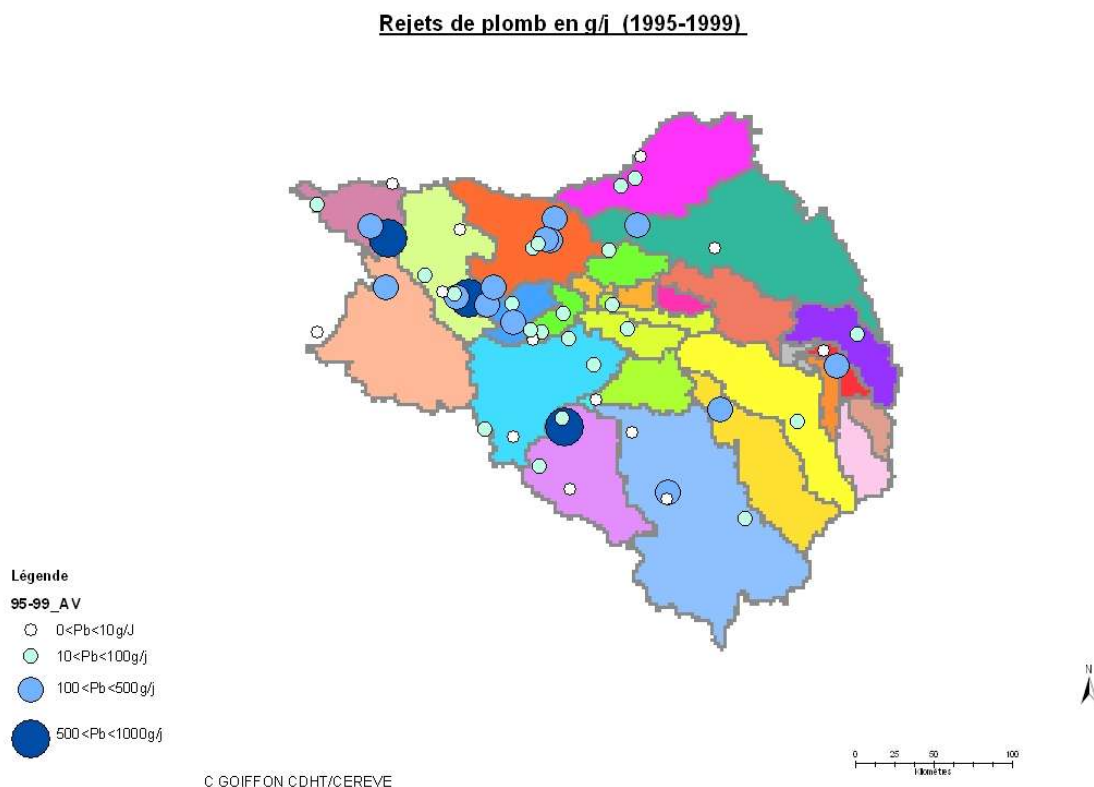


Figure 12. Rejets de plomb en g/j d'usines rejetant directement dans le milieu naturel dans les années 1995-1999

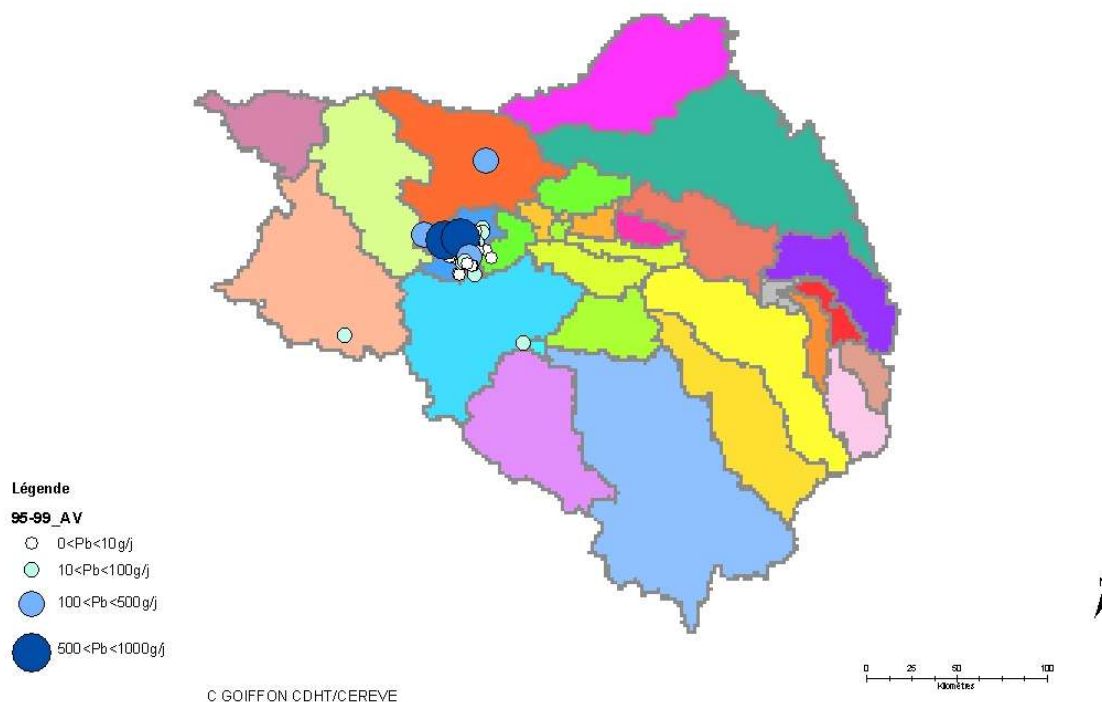
Rejets de plomb en g/j d'usines raccordées au réseau (1995-1999)

Figure 13. Rejets de plomb en g/j d'usines raccordées au réseau dans les années 1995 et 1999

Les différentes entreprises réunies dans cet inventaire peuvent être séparées en deux catégories¹:

- les usines dont le process emploie directement le plomb comme les fabriques d'accumulateurs, les fonderies de plomb, etc. Il s'agit des manipulateurs de plomb.
- les usines qui se servent du plomb comme matériau secondaire. Il s'agit des utilisateurs de plomb (Traitement de surface, circuits imprimés, plomb comme impureté de leur matériau de base, etc.).

Les courbes suivantes représentent le nombre d'usines raccordées et non raccordées suivant qu'elles manipulent directement le plomb ou bien qu'elles ne font que l'utiliser (Figure 14 et Figure 15). Les Figure 16 et Figure 17 montrent la somme des flux moyens de rejets de plomb par période dans le milieu naturel ou bien dans le réseau vers une station d'épuration. Seules sont représentées les entreprises pour lesquelles on possède des données.

¹ Une analyse plus fine de la répartition des entreprises en fonction de leur activité peut être trouvée dans Goiffon (2003).

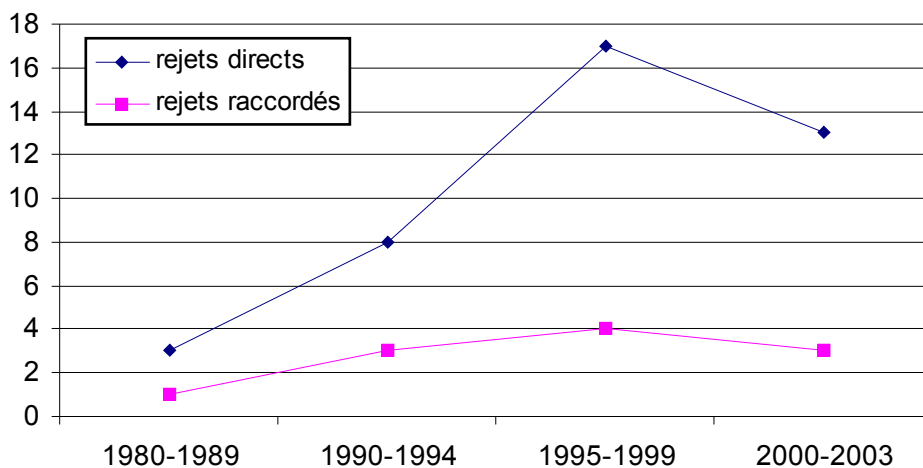


Figure 14. Nombre d'entreprises manipulant du plomb

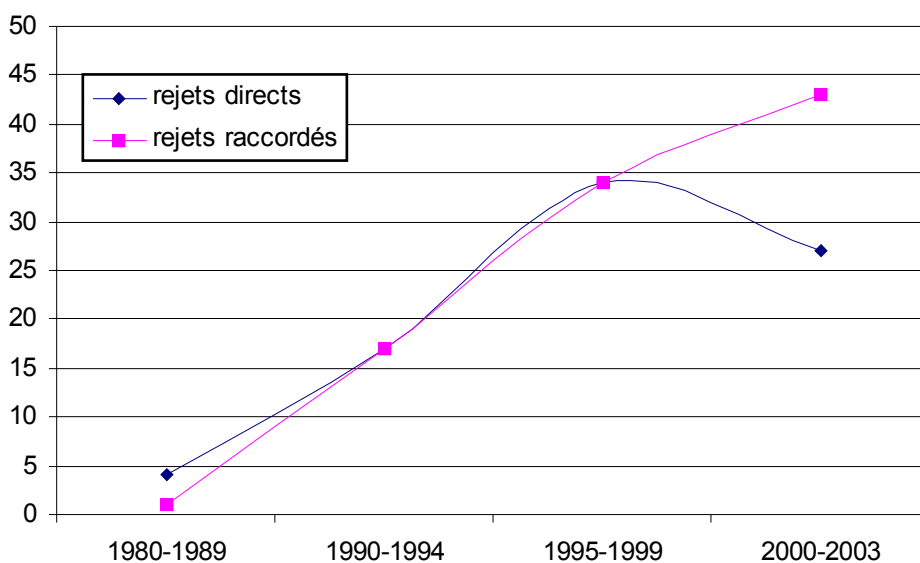


Figure 15. Nombre d'entreprises utilisant du plomb

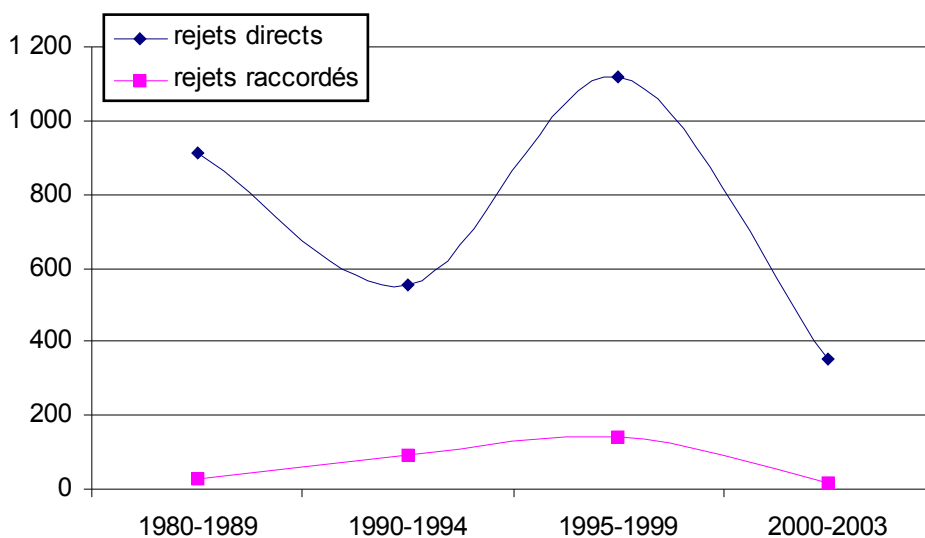


Figure 16. Quantité de plomb rejetée par des usines manipulant du plomb en t/an

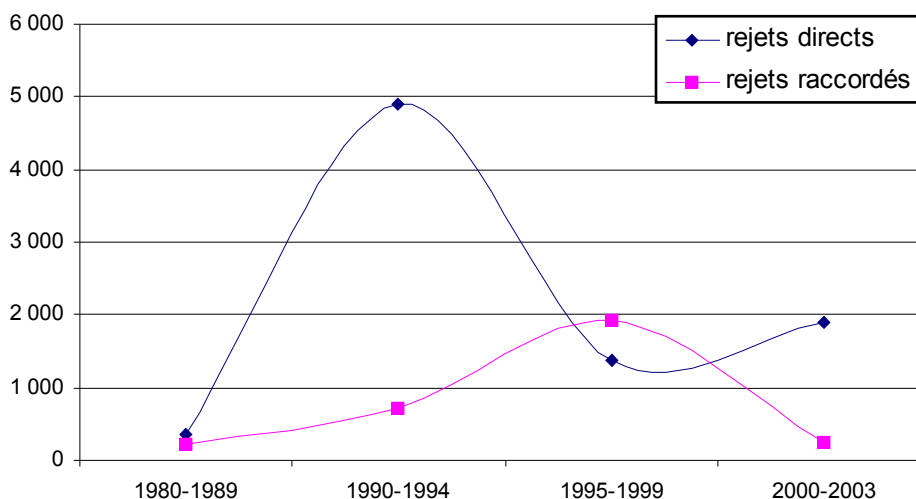


Figure 17. Quantité de plomb rejetée par les usines utilisant du plomb en t/an

La tendance des figures ci-dessus est que les rejets directs sont plus importants que les rejets raccordés. Ceci est encore plus flagrant pour les usines manipulant du plomb que pour celles en utilisant. Parmi les usines non raccordées, la quantité de plomb rejetée par les manipulateurs est plus importante que celle rejetée par les utilisateurs alors que ces derniers sont deux fois plus nombreux. A l'inverse, les rejets des usines raccordées sont plus importants du côté des utilisateurs que des manipulateurs. Le pic observé sur la Figure 17 pour les années 1990-1994, n'est le fait que d'une seule entreprise, qui a depuis diminué drastiquement ses rejets.

La diminution du nombre d'entreprises dans les années 2000-2003 pour les usines non raccordées (Figure 14 et Figure 15) n'est pas dû à la fermeture d'usines mais au manque de données qui étaient absentes des dossiers car probablement non encore archivées. Les faibles valeurs de plomb pour les années 1980-1989, elles, s'expliquent par le manque d'analyses effectuées dans ces années là.

Pour la période 2000-2003, les usines manipulatrices de plomb, très surveillées, ont diminué leurs rejets de plomb.

De manière générale, les manipulateurs sont peu raccordés, contrairement aux utilisateurs qui, installés pour beaucoup d'entre eux en Ile-de-France, sont généralement raccordés (Figure 14 et Figure 15). On peut voir une augmentation du nombre d'entreprises raccordées au cours du temps.

L'ordre de grandeur des rejets des usines manipulatrices non raccordées est de 500 à 1500 t/an. Pour la période 1995-1999, la quantité de plomb rejetée est de 140 t/an pour les usines manipulatrices raccordées et de 1900 t/an pour les usines utilisatrices raccordées, ce qui est une valeur proche de celle de rejet de plomb par les usines en rejet direct pour la même période de temps signifiant qu'alors, les stations d'épuration communales et départementales étaient en charge d'environ la moitié des rejets totaux de plomb, l'autre moitié se retrouvant dans le milieu naturel. Ce n'est plus le cas pour les années 2000-2003, les rejets de plomb des usines raccordées ayant beaucoup diminué et ne représentant plus que 10% des rejets industriels totaux de plomb.

On ne peut évaluer l'évolution des chiffres dans une même série car l'on ne possède pas le même nombre d'usines pour chaque période de temps.

3.2.3 L'effet du traitement des eaux résiduaires sur la quantité de plomb rejeté

Il nous a paru important de déterminer l'époque où ces entreprises ont commencé à réduire leurs rejets de plomb vers le milieu hydrique en s'équipant de système de dépollution. Nous n'avons pas trouvé d'articles de synthèse dans la littérature sur ce sujet et avons donc réalisé une analyse sur 121 de nos 147 usines.

La Figure 18 indique le nombre d'entreprises s'équipant d'un type de traitement de dépollution des eaux à une date donnée. Il s'agit soit de bassins de décantation, soit de traitement physico-chimique de l'eau soit de multitraitements (résines, filtres à sable, etc.). On peut voir sur cette figure deux maxima, correspondant à deux périodes de temps où un nombre important d'entreprises se sont équipées de systèmes

de dépollution des eaux. Ces périodes se situent à la fin des années 70 (1977 à 1980) et au début des années 90 (1993). Le deuxième pic en 1993 correspond souvent à une amélioration du traitement existant par ajout d'un procédé supplémentaire. Par comparaison des valeurs de flux de plomb dans les eaux résiduaire en amont et en aval des systèmes de dépollution des usines, on constate, logiquement, une amélioration de la qualité des rejets en plomb.

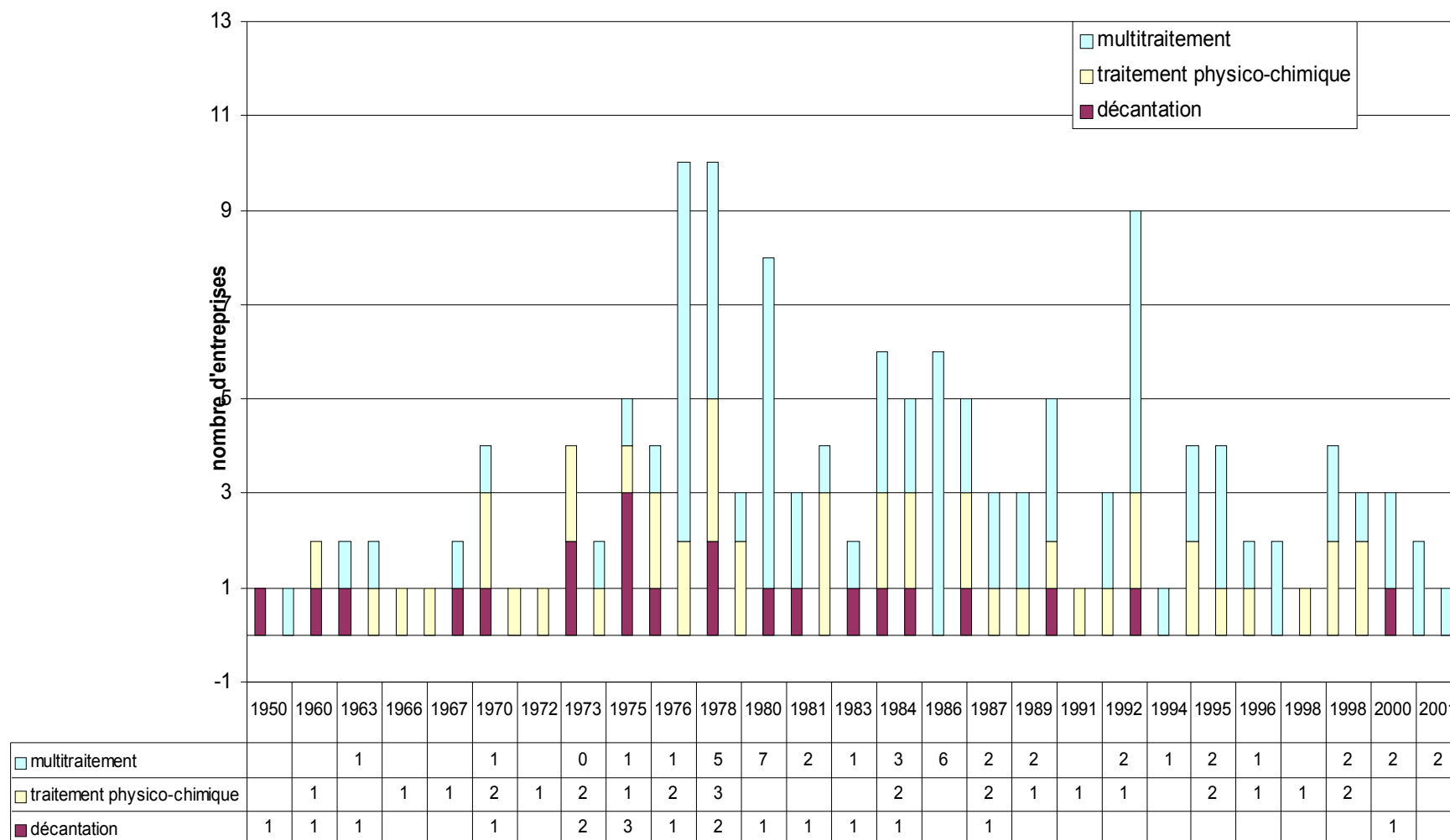


Figure 18 : Nombre d'entreprises s'équipant d'un type de traitement au cours du temps

4. Conclusions et perspectives

Le modèle a permis tout d'abord d'identifier les données les plus sensibles (qui ont le plus d'influence sur la définition des flux de plomb dans l'anthroposystème) et a donc orienté la recherche de données complémentaires vers ces secteurs particuliers. Il permet ensuite d'identifier les points de stockage du plomb au fil des cent cinquante dernières années et met donc en relief les points de risque de fuites vers l'environnement. Etant donné les options de spatialisation retenues, le modèle peut être utilisé tel que dans les autres bassins hydrographiques par simple saisie des données de rejets vers les écosystèmes comme le milieu hydrographique.

Malgré la difficulté de cette approche, le métabolisme (entrées, sorties) de plomb a été établi pour différents établissements. Enfin, la base de données des rejets industriels de plomb dans l'hydrosphère du bassin de la Seine dans les trente dernières années a permis de cerner l'importance relative des rejets par les industries bien identifiées qui manipulent spécifiquement du plomb (fonderies, fabriques d'accumulateurs...) et des rejets dus à des activités connexes (peinture dans l'industrie automobile, traitement de surface,...).

La méthodologie de modélisation ayant été mise au point, les perspectives de ce travail sont d'une part d'affiner les données en contactant les organisations professionnelles auxquelles le modèle sera présenté. Ainsi, les informations nécessaires à la validation seront complétées sur des points bien précis: impact des incinérateurs, évolution de la teneur en plomb des boues de STEP, etc. Dans un deuxième temps, nous souhaitons caler le modèle avec les données de terrains issues d'une part des observations des retombées atmosphériques de D. Thévenot (action 4.1.3), et d'autre part de l'analyse des carottes sédimentaires de P. Bonté (Action 4.1.4). Outre la teneur en plomb dans les carottes, le LSCE déterminera les rapports isotopiques des différents isotopes de plomb afin de caractériser la provenance de ce plomb. En parallèle seront réalisés des analyses isotopiques de plomb sur des objets particuliers appartenant à l'ensemble de la période couverte par les carottes sédimentaires (anciens tuyaux, batteries contemporaines,...). Enfin nous intégrerons la spatialisation des données en tenant compte des inventaires industriels spécifiques au plomb déjà réalisés, ainsi que des données démographiques ou économiques concernant les caractéristiques de la population ou les transports.

5. Bibliographie

- Ademe (1993). Composition des ordures ménagères en France. Campagne de caractérisation des ordures ménagères.
- Ayres R.U. & Ayres L.W. (2002). *A Handbook of Industrial Ecology*. Edward Elgar, Cheltenham, UK, Northampton MA, USA, 680 p.
- Asselin C., Junqua G. et Bouzidi Y. (2004). Le métabolisme de l'incinérateur d'ordures ménagères ... (anonymat requis). *Mémoire de l'Université de Troyes*.
- Byrd R.H., Lu P., Nocedal J. et Zhu C. (1995). A limited memory algorithm for bound constrained optimization. *SIAM journal of Scientific Computing*, 16(5):1190-1208.
- Déchets (2004). La valorisation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères. Numéro spécial de *Déchets, Sciences et Techniques* (Revue Francophone d'Ecologie Industrielle).
- Faure C. et Papegay Y. (1998). *Odyssee user's guide*. Version 1.7. Rapport Technique n°0224, INRIA, 81 pages.
- Goiffon C. (2003). Les rejets industriels de plomb dans le bassin de la Seine dans les trente dernières années. Mémoire du DEA "Sciences et Techniques de l'Environnement" de l'université Paris XII - ENGREF -ENPC.
- Kutrowski K. (2003a). Compte-rendu de l'étude du métabolisme du plomb dans l'usine de ... (anonymat requis: fonderie de plomb type 2^{ème} fusion). Mémoire de l'Université de Troyes.
- Kutrowski K. (2003b). Compte-rendu de l'étude du métabolisme du plomb dans la cristallerie ... (anonymat requis). Mémoire de l'Université de Troyes.
- Lestel L., Goiffon C., Mouchel J.M., Julian R., Bouzidi Y. (2003). Cycle de vie du plomb dans le bassin de la Seine. *Rapport PIREN Seine 2002*.
- 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 1998*. MATE, Paris.

Stigliani W.M., Jaffe P.R. (1993). *Industrial metabolism and river basin studies: a new approach for the analysis of chemical pollution*. Princeton University, International Institute for Applied Systems Analysis, 45 p.

Thévenot D., Meybeck M., Chetérkoff A. & Chevreuil M. (1998). Métaux : sources multiples et accumulation. In Meybeck M., de Marsily G. & Fustec E., *La Seine en son bassin*, Elsevier, Paris, 749 p.

Thévenot D. Meybeck M., et Lestel L (2002). La contamination métallique dans le bassin de la Seine. *Rapport Piren 3^{ème} phase (1998-2001)*.

Zhu C., Byrd R.H., Lu P. et Nocedal J. (1994). L-BFGS-B: a limited memory FORTRAN code for solving bound constrained optimisation problems. Tech. Report, NAM-11, EECS Department, NorthWestern University.