

Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin

Sophie Ayrault ^{*1}, Philippe Bonté¹, Matthieu Roy-Barman¹, Marie-Françoise Le Cloarec¹, Irène Lefèvre¹, Cindy Priadi¹, Laurence Carbonaro-Lestel², Jean-Marie Mouchel², Joëlle Eurin ^{*3}, Fatima Tamtam³, Tuc Dinh³, Catherine Lorgeoux⁴, Sarah Jung⁴, Bruno Tassin⁴, Régis Moilleron ^{*4}, Barbara Le Bot⁵, Christa Göpel⁶

¹ LSCE, CEA-CNRS-UVSQ / IPSL, Gif-sur-Yvette

² UMR Sisyphe, UPMC, Paris

³ UMR Sisyphe, UPMC – EPHE, Paris

⁴ LEESU (Ex-Cereve), Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, Créteil

⁵ Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique, Rennes

⁶ Institut de Physique du Globe de Paris.

* sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

* joelle.eurin@upmc.fr

* moilleron@univ-paris12.fr

1 Introduction

Les archives sédimentaires, que nous appelons « carottes » sont d'incalculables témoignages de l'histoire du bassin de la Seine, pouvant remonter sur un siècle. Leur utilité est reconnue depuis le début des années 1990 (Valette-Silver, 1993) mais très peu d'études d'archives sédimentaires représentatives de l'état d'une rivière (et non de son estuaire) ont été réalisées. On en trouve sur le Rhin (Stigliani et al. 1993), la Mersey et l'Aire en Angleterre, confrontées à une forte pollution industrielle (Harland et al., 2000, Carter et al., 2006), ainsi que sur la Gironde (Grousset et al, 1999). D'autres types d'archives ont permis de reconstituer l'histoire de la contamination historique comme les glaces (Boutron et al, 2004 par exemple) ou la tourbe (Shotyk et al., 1998). La raison principale du peu d'études d'archives sédimentaires en rivière relatant l'histoire de la contamination d'un bassin versant au cours des derniers 100 ans est la difficulté de trouver des carottes à sédimentation régulière sur plusieurs décennies dans les rivières du Bassin de la Seine, comme probablement dans toute rivière fortement anthropisée. En effet, les perturbations apportées par l'homme sont nombreuses (recalibrages, dragages, navigation). Le soutien pérenne du PIREN-Seine, et une bonne connaissance du bassin, alliée à une maîtrise des techniques de datation ont permis de produire des carottes sédimentaires dont la datation est précise en différents sites du bassin. Une première étude portant sur la teneur en métaux lourds de ces carottes a été menée (Meybeck et al, 2007, Le Cloarec, 2009). Les résultats présentés ici montrent que l'on peut élargir le potentiel de ces archives à une meilleure compréhension de l'origine de ces pollutions métalliques ainsi qu'à l'étude d'autres polluants (antibiotiques, HAP).

2 Sites et datation des archives

2.1 Sites de prélèvements

2.1.1 Site de Troyes

Le site d'échantillonnage est situé sur un bras mort de l'ancien Canal de la Haute Seine construit entre 1806 et 1851. C'est un canal abandonné à 6 km en aval de la ville de Troyes. Le site est situé près du village de Barberey-Saint-Sulpice, juste avant que le Canal rejoigne la Seine. Les carottes ont été prélevées le 6 mars 2002, à 1 mètre sous la surface de l'eau à l'aide de tubes en plexiglas enfoncés dans le sédiment mou, à partir d'une embarcation légère. La carotte TR02 qui sera décrite ici mesure 80 cm de long et 10 cm de diamètre.

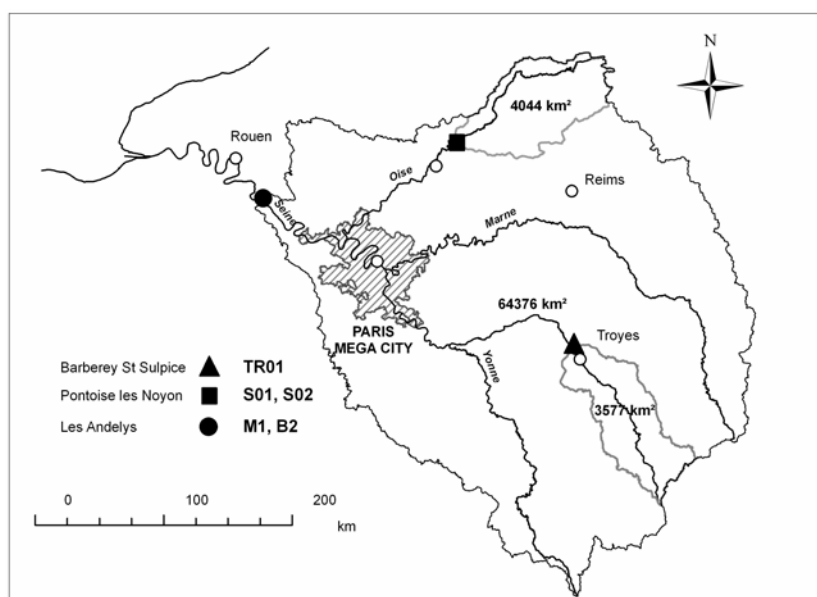


Figure 1 : Carte des carottes

2.1.2 Sites aval : Bouafles et Muids

Les sites de Bouafles et Muids sont situés dans la dernière boucle de la Seine avant le barrage de Poses, près de la ville Les Andelys. Prélevées le 9 avril 2003 à l'aide d'un carottier motorisé, les carottes de sédiments durcis des plaines d'inondation mesurent 1 mètre de long et 10 cm de diamètre. Elles ont été immédiatement transférées dans des chemises en PVC. Les deux sites sont situés sur d'anciens canaux qui passaient entre le cours principal et des îles qui sont aujourd'hui reliées au fleuve. Ces deux sites sont situés sur la rive droite. Une enquête auprès des riverains a été menée pour le site de Bouafles, elle a montré que le site était régulièrement inondé, tous les ans à plusieurs fois par an jusqu'en 2004. Il semble qu'aucun sédiment nouveau n'ait été apporté depuis 2004.

2.1.3 Site de l'Oise

Les carottes, prélevées au carottier motorisé le 23 mars 2005, sur une plaine d'inondation située sur la rive gauche de l'Oise en aval de la ville de Chauny, mesurent 1 mètre et 10 cm de diamètre.

2.2 Datation des carottes

Au laboratoire, les carottes sont découpées en tranches de 2 cm d'épaisseur. Le sédiment est pesé puis mis à sécher à 105°C jusqu'à poids constant. Il est pesé, broyé et tamisé à 2 mm, puis conditionné pour les mesures par spectrométrie gamma. Ces mesures durent 24 heures par échantillon. Les spectres obtenus permettent la détection de tous les émetteurs gamma dans la zone d'énergies comprises entre 40 et 1800 keV. Les rendements sont établis à partir de standards internationaux certifiés (AIEA-375, AIEA RGU-1, AIEA RGTh-1 et AIEA sol chinois) de façon hebdomadaire. Les bruits de fond et la résolution sont contrôlés tous les deux mois.

Le césium-137 (^{137}Cs) est un radio-isotope artificiel (émetteur gamma, période de 30,2 ans) créé lors de fissions d'atomes d'uranium-235 ou de plutonium-239, que ces fissions résultent de l'explosion d'une bombe nucléaire ou de l'exploitation d'un réacteur nucléaire. Le ^{137}Cs n'existait pratiquement pas sur Terre avant l'exploitation de l'énergie nucléaire, et n'a été répandu que lors des premiers essais atmosphériques de bombes thermonucléaires (bombes « H »), en 1952, assez puissantes pour contaminer la stratosphère. C'est en 1963 qu'ont eu lieu le plus grand nombre de ces essais dans le monde. Les derniers essais ont eu lieu en 1965. Le ^{137}Cs ainsi injecté dans l'atmosphère contamine les sols lors des épisodes de précipitation. En domaine continental, la fixation du ^{137}Cs sur les particules de sols les plus fines (ayant la plus grande surface d'adsorption spécifique et qui sont aussi les plus nombreuses) est rapide et très robuste. La seconde période d'injection de ^{137}Cs dans l'atmosphère de l'hémisphère nord correspond à l'accident de Chernobyl (avril

1986). En pratique la datation des archives sédimentaires par les profils de radioactivité en ^{137}Cs s'appuie sur ces différentes dates.

Le plomb-210 (^{210}Pb) est un radio-isotope émetteur gamma (période : 22,3 ans) ayant une grande affinité pour les particules fines et la matière organique des sols. Issu des familles radioactives du thorium et de l'uranium qui se désintègrent en radon, un gaz qui circule dans l'atmosphère. Celui-ci se désintègre à son tour en ^{210}Pb , qui retombe avec les précipitations. Le ^{210}Pb présent dans les particules exposées aux retombées atmosphériques a ainsi deux origines : une fraction est intrinsèque aux particules et en équilibre séculaire avec des parents de très longues périodes, elle ne nous donne pas d'information temporelle, et une seconde fraction, provenant du ^{222}Rn atmosphérique, qui va « vieillir » dès que les particules ne seront plus en contact avec l'atmosphère. La datation se faisant par le calcul de la différence entre le ^{210}Pb issu des constituants des particules et le ^{210}Pb issu du radon atmosphérique, les erreurs seront plus importantes que pour la technique au ^{137}Cs . Avec ce marqueur temporel très classique dans les études en lacs et rivières (Appleby et al., 1986 par exemple), on aura donc une estimation de la vitesse de sédimentation, mais on ne pourra remonter assez loin dans le temps (plus de 50 ans) que si la fraction de ^{210}Pb intrinsèque est assez faible par rapport aux retombées atmosphériques.

2.3 Carottes Bouafles 10 & 11

Cet échantillonnage a eu lieu en février 2008, dans le but de prélever des échantillons dédiés aux antibiotiques et aux polluants émergents. Le site échantillonné est situé sur le bras mort joignant l'ancienne « Grande Ile » à la berge en rive droite (Figure 2), il est identique à celui échantillonné en 2003. Deux carottes ont été prélevées, à 5 mètres l'une de l'autre et à 15 mètres de la rive. Chaque carotte mesure environ 1 mètre. Sur le terrain, les carottes ont été transférées dans des chemises en PVC pour le transport (Bonté et al., 2004).

Dans les heures qui ont suivi le retour au laboratoire, les deux carottes ont été découpées en tranches de 2 cm d'épaisseur à l'aide de disques en acier Inox. Deux aliquotes ont été prélevées dans le centre de chaque tranche (i.e. pas en contact avec les chemises de PVC). Une aliquote de 10 g env. (pour les polluants organiques) a été prélevée avec une spatule en inox et stockée dans des flacons en verre immédiatement congelés, l'autre aliquote (environ 20 g, pour les antibiotiques, les métaux et minéraux réduits) a été prélevée à l'aide d'une spatule téflonnée, conditionnée dans un tube de polyéthylène et immédiatement congelée.

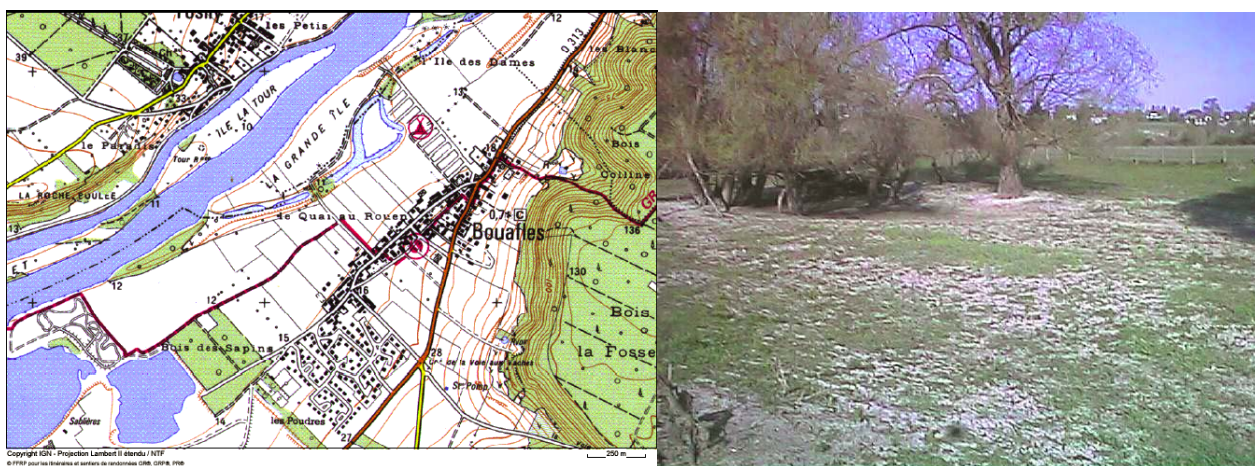


Figure 2 : situation du bras mort échantillonné à Bouafles, et vue des arbres aux racines enfouies dans les sédiments déposés lors des inondations

Le matériel restant a été séché à 105°C , broyé et conditionné pour la mesure de la radioactivité présente. La datation de la carotte Bouafles 11 est présentée en Figure 3. Les profils de radioactivité en profondeur sont équivalents sur les deux carottes. Ils ne sont pas aussi nets que ceux obtenus sur les carottes précédemment échantillonnées à Bouafles (Bonté et al., 2004) pour les dernières 25 années. Le pic des bombes en 1963 est clair. La carotte débuterait en 1951, la vitesse de sédimentation serait de 1.1 cm par an, ce qui est compatible

avec ce qui a déjà été observé pour ce site. On peut considérer que, pour la période allant de 1951 à 1984, l'incertitude sur la date est faible (de l'ordre de 1 à 2 ans). Pour la période allant de 1984 à 1996, l'élargissement du pic de Chernobyl met en évidence un probable mélange des dépôts sur 20 cm (entre 14 et 34 cm de profondeur) qui pourrait être dû à un piétinement d'animaux et/ou à un travail du sol. La faible activité en ^{137}Cs des couches de surface (de 0 à 14 cm) indique qu'il s'agit bien d'un sédiment récent.

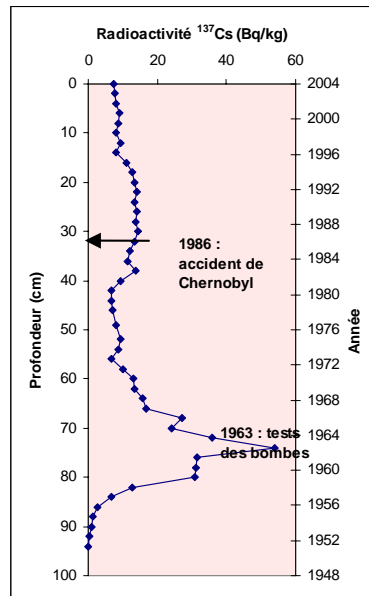


Figure 3 : Profil en profondeur de la radioactivité en ^{137}Cs dans la carotte Bouafles 11 prélevée le 27 février 2008 et mise en relation des profondeurs avec les dates déduites de la radioactivité.

3 L'histoire du plomb vue par ses isotopes stables.

3.1 Introduction

Le plomb, un métal ductile à bas point de fusion, présente quatre isotopes stables, non radioactifs. L'un de ces isotopes, le ^{204}Pb , est le 'vrai' plomb. Les isotopes 206, 207 et 208 sont radiogéniques et sont produits par la décroissance radioactive de ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th , respectivement. L'âge et la concentration en U et Th des gisements déterminent le rapport isotopique entre les différents isotopes. Ces rapports isotopiques peuvent permettre de différencier les sources de minerai utilisées pour la fabrication des objets manufacturés. Au cours de l'époque romaine, puis moyenâgeuse, les gisements proches (français voire européens) ont été privilégiés. Quand est venu l'âge de l'essence plombée, dont l'âge d'or se situe en 1970 mais qui a débuté vers 1930, les gisements australiens et canadiens, qui ont des signatures très différentes des gisements européens, ont été mis à contribution. La différence entre ces signatures permet de bien distinguer les sources de pollution, routière ou industrielle. Cependant la diversité des gisements mis en œuvre permet rarement d'attribuer une signature précise au plomb issu de l'industrie ou de l'additif 'plomb tétraéthyle' de l'essence plombée et les différentes études ont attribué à cette signature des valeurs variables (Tableau 1).

Tableau 1 : Signature isotopique du plomb de l'essence plombée

Référence	Année	Origine supposée des minerais	$^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb}$
Elbaz-Poulichet et al., 1986	~1979	Canada et Australie	1,039 – 1,16
Nageotte et Day, 1998	~ 1997	Missouri, USA	1,385
Véron et al., 1999	1980 – 1987	Australie (50 %), Maroc (15 %), divers (35 %)	$1,10 \pm 0,04$
	1987 - 1992	Australie (50 %), Maroc (15 %), Suède (15 %), divers (20 %)	$1,08 \pm 0,03$
Monna et al., 2000		Australie et Canada	1,069 – 1,094
Widory et al . 2004			1,07 – 1,12
Geagea et al . 2008			1,089

3.2 Matériel et méthodes

Les teneurs en plomb ont été mesurées après digestion totale de 100 mg de matériel par un mélange $\text{HNO}_3 / \text{HCl}$, HF et HClO_4 (Le Cloarec et al., 2005). La plupart des échantillons ont été traités entre 2003 et 2005 et leur teneur en métaux (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Sb ...) par AAS et ICP-AES (Le Cloarec et al., 2009). En 2008, 15 échantillons supplémentaires de la carotte de Bouafles 02 ont été digérés pour augmenter la résolution sur cette carotte. Les résultats présentés ici (teneurs en plomb et rapports isotopiques) ont été obtenus par spectrométrie de masse quadrupolaire couplée à une torche à plasma (ICP-QMS). Les résultats de teneurs existants ont servi à ajuster les dilutions. Les éléments Rh et Re ont été utilisés comme standards internes ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$). Le matériau de référence SL-1 (sédiment de lac, AIEA) a été mis en solution et analysé dans les mêmes conditions que les échantillons. La teneur mesurée en plomb est : $38,7 \pm 2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ (certifiée : $37,7 \pm 7,4 \text{ mg.kg}^{-1}$). Les conditions de mesures des rapports isotopiques ($^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) sont les suivantes : dilution des solutions pour atteindre une concentration en plomb de 7 à $15 \mu\text{g.L}^{-1}$, 5 répliqués, 300 balayages, dwell time : 30 ms, 3 canaux par pic). Les matériaux de référence NBS-981 et NBS-982 (NIST) sont utilisés pour corriger les biais de masse pour le premier, et contrôler la qualité de la correction de ce biais. Une aliquote de NBS-981 est ainsi analysée tous les trois échantillons. Une aliquote de NBS-982 est analysée en début et en fin de série analytique. La précision obtenue est de 0.2 % max. sur le rapport

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et 0.25 % max sur le rapport $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ (2 sigma, 95 %).

Pour valider la procédure développée pour l'analyse des rapports isotopiques du plomb, les résultats obtenus par ICP-QMS ont été comparés avec des résultats obtenus par TIMS sur trois échantillons de la carotte Bouafles02. Il est à noter que les échantillons soumis à l'analyse TIMS, méthode qui fait référence pour l'analyse des rapports isotopiques, proviennent d'une aliquote (50 mg) différente de celle analysée en ICP-QMS (100 mg) : une hétérogénéité des signatures à cette échelle est possible. Les résultats montrent un accord satisfaisant (Tableau 2).

Tableau 2 : Rapport isotopique $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ dans la carotte Bouafles 02.
(Incertitude = 2 sigma)

Profondeur (cm)	TIMS	ICP-QMS
30-32	2,1135 ± 0,0015	2,1168 ± 0,0058
68-70	2,0997 ± 0,0015	2,1031 ± 0,0050
88-90	2,1000 ± 0,0015	2,1006 ± 0,0045

3.3 Résultats

Trois signatures de référence sont utilisées. La première est la signature des eaux usées parisiennes. Représentée par une barre jaune sur les diagrammes concernant l'aval de Paris ($^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} = 1,1542 \pm 0,0019$), elle est supposée moyenner les sources de plomb dans Paris. Les échantillons de MES en sortie de la STEP de Seine aval ont été prélevés (2006) lors des campagnes BIOMET (Pernet-Coudrier et al., 2008).

La signature du bruit de fond géochimique est issue d'un échantillon (8000 ans BP) d'une carotte datée au ^{14}C (Elbaz-Poulichet et al, 1986) et prélevée dans l'estuaire de la Seine ($^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} = 1,2007 \pm 0,0011$). Le niveau naturel en plomb dans le bassin de la Seine est issu d'une large compilation de données (Meybeck et al., 2007). Ces deux signatures sont symbolisées par une barre verte.

Pour la signature routière, nous avons choisi une signature étendue issue des compilations des données françaises sur les rapports isotopiques présents dans l'essence (Elbaz-Poulichet et al., 1986 ; Nageotte et al, 1998 ; Véron et al., 1999 ; Monna et al., 2000 ; Widory et al., 2004 ; Geagea et al., 2008), à savoir 1,08-1,12 pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Elle est symbolisée par un rectangle rose.

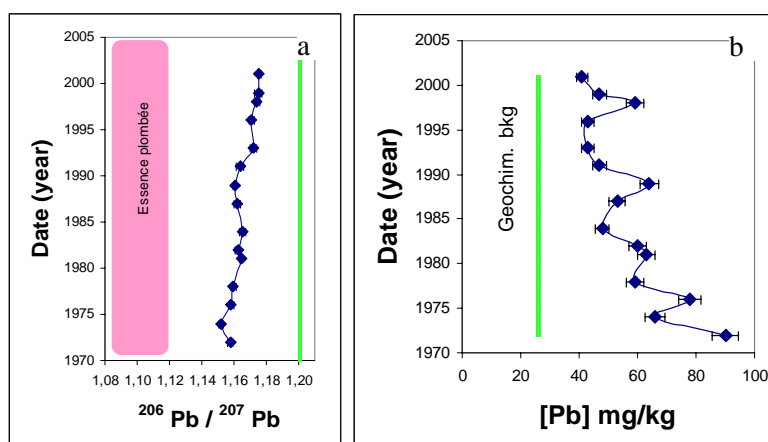


Figure 4 : Variation de la signature isotopique en plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) (a) et de la concentration en plomb (b) en fonction de la profondeur pour la carotte TR02 (Troyes).

3.3.1 Site de Troyes

La vitesse de sédimentation rapide (2,6 cm par an) et la longueur de la carotte (70 cm) détermine une période d'étude assez courte : 1970 – 2002. La concentration atteinte en 2002 est de 41 mg.kg^{-1} , au-dessus du bruit de fond du bassin parisien de 26 mg.kg^{-1} (Meybeck et al., 2007).

3.3.2 Sites aval : Muids et Bouafles

La sédimentation de Muids01 est irrégulière : $0,8 \text{ cm.an}^{-1}$ entre 2003 et 1986, $1,3 \text{ cm.an}^{-1}$ entre 1986 et 1964 et $2,5 \text{ cm.an}^{-1}$ avant 1964. La sédimentation de Bouafles 02 est plus régulière ($1,8 \text{ cm.an}^{-1}$), c'est pourquoi elle a été étudiée plus en détails. Cependant, malgré des profils de sédimentation différents, les deux carottes de l'aval du bassin de la Seine montrent le même profil de variation des signatures isotopiques en fonction de la profondeur (Fig. 5). Cette synchronicité des variations isotopiques confirme la datation.

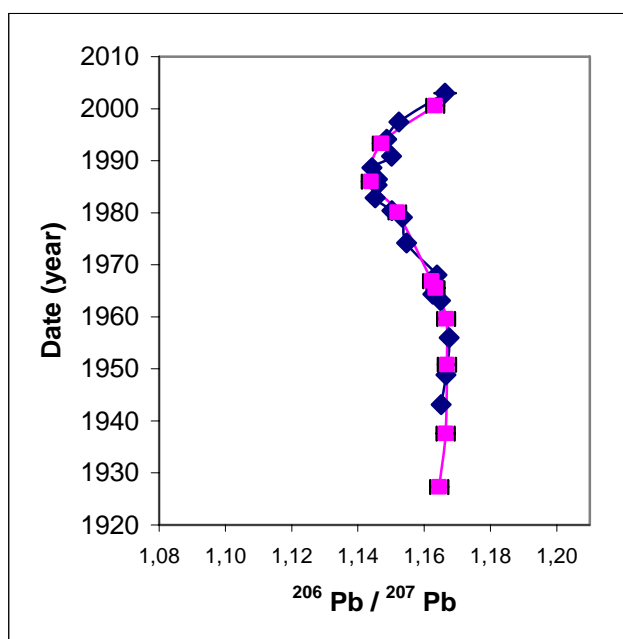


Figure 5 : Variation de la signature isotopique en plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) en fonction de la profondeur pour la carotte Bouafles 02 (◆) et la carotte de Muids 01 (■).

Un travail plus détaillé a été fait sur la carotte Bouafles02 (Fig. 6) qui a la sédimentation la plus claire. La signature des effluents de la STEP Seine-aval, qui draine les eaux usées de Paris et sa petite couronne est symbolisée sur la Figure 6 a par une barre verticale jaune ($^{206}\text{Pb} / ^{207}\text{Pb} = 1,1542 \pm 0,0019$, 2006). La signature isotopique des carottes de Seine aval est relativement stable des années 1910 à la fin des années 1960. Cette signature est très proche de celle observée dans l'Oise jusqu'en 1950, et semble signer un plomb d'origine majoritairement industrielle. La baisse des teneurs en plomb dans les sédiments, vers 1960, est moins brutale que celle observée dans l'Oise et décalée de quelques 10 ans de retard. Cette baisse s'accompagne d'une inflexion des signatures entre le début des années 1980 et la fin des années 1990 vers un pôle routier (que l'on situe vers $1,09 \pm 0,04$), sans que les niveaux qui ont pu être observés dans les aérosols de Paris ne soient atteints (Elbaz-Poulichet et al., 1986). La contamination des sédiments circulant en Seine est donc bien réelle, elle apparaît lorsque les rejets industriels ont très sensiblement diminué mais l'impact de cette pollution sur les sédiments est bien plus faible que l'impact des pollutions industrielles ou que l'impact de la pollution routière sur les aérosols. Deux explications sont possibles: (1) l'usage de plomb pour l'essence plombée n'a jamais dépassé 5 % de l'usage global de plomb (Lestel, 2003), (2) la majeure partie du plomb routier n'a pas atteint la rivière. La contamination des sédiments par l'essence plombée se fait *via* les retombées atmosphériques qui contaminent les particules se trouvant au sol. Ces particules ont un temps de résidence très long dans le bassin (de l'ordre de 30 000 ans en moyenne pour l'ensemble du bassin) (Le Cloarec et al., 2007). Seules les contaminations ayant eu lieu sur les surfaces imperméables et sur le cours

d'eau lui-même ont pu rejoindre les plaines de dépôts. Les contaminations ayant eu lieu sur un sol perméable (agricole, forestier, etc...) qui représente plus de 90 % de la surface du bassin sont encore en place. Cette contamination a été estimée à environ 6 tonnes par km² dans les sols autour de Paris (Saby et al., 2006).

La signature et la teneur observées en 2003 convergent vers une composition en plomb de 70 % de plomb issu de Paris megacity (signature STEP Seine aval) et 30 % de plomb naturel issu de l'érosion du bassin.

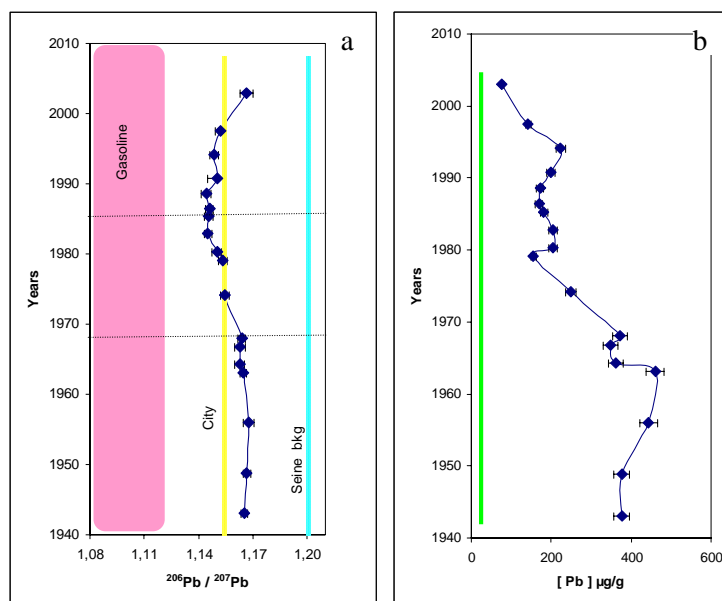


Figure 6 : Variation de la signature isotopique en plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) (a) et de la concentration en plomb (b) en fonction de la profondeur pour la carotte Bouafles 02.

3.3.3 Site de l'Oise

La vitesse de sédimentation de la carotte sélectionnée pour ce site (S01) est stable : 1,1 cm.an⁻¹. Cette vitesse relativement lente permet d'observer les concentrations en plomb et la variation des signatures isotopiques depuis le début du XX^{ème} siècle (Fig. 7).

Dès 1916, la concentration en plomb (53 mg.kg⁻¹) est déjà supérieure au bruit de fond géochimique du bassin parisien. Elle augmente progressivement jusqu'au milieu des années 30 (env. 90 mg.kg⁻¹) pour ensuite augmenter de façon très importante jusqu'en 1960 (340 mg.kg⁻¹). La diminution qui suit est encore plus abrupte. Les valeurs actuelles (36 mg.kg⁻¹) sont les plus basses enregistrées sur les trois sites étudiés.

La signature isotopique est stable sur de longues périodes. La signature enregistrée entre 1920 et 1950 (1,166 ± 0,002 en 1945) est remarquablement proche de la signature des minerais de plomb de la mine de Rio Tinto en Espagne (1,164 ± 0,004, Alfonso et al., 2001).

La stabilité des signatures et la bonne définition du pic de pollution démontrent la bonne conservation de la signature des pollutions en plomb dans ces archives sédimentaires.

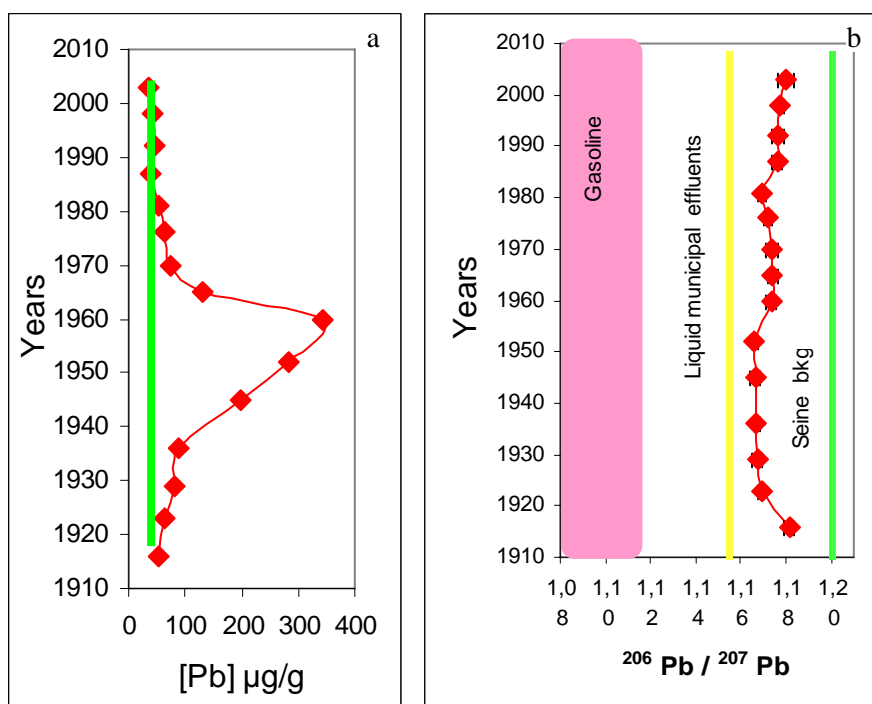


Figure 7: Variation de la signature isotopique en plomb ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$) (a) et de la concentration en plomb (b) en fonction de la profondeur pour la carotte S01 (Oise, Chauny).

3.4 Conclusion

La bonne conservation des signatures, en concentration et en isotopie, confirme la datation des strates sédimentaires. La résilience des cours d'eau : le cas de l'Oise montre qu'une rivière peut remettre d'une pollution très intense en quelques dizaines d'années. Le cas de Paris : une source diffuse de plomb. Cette source a une signature bien spécifique très bien documentée par les effluents de la STEP Seine-aval, et différente de la signature dite industrielle telle que décrite par la carotte de l'Oise. Celle-ci, prélevée dans un site de très forte industrialisation, démontre une signature industrielle bien différente de celle qualifiée de signature industrielle dans les publications sur les retombées atmosphériques dans Paris (Widory et al., 2004) et se rapportant généralement aux incinérateurs de déchets ménagers (Geagea et al., 2008). Par contre la signature des incinérateurs est très proche de celle de la STEP de Seine-Aval, démontrant ainsi que déchets ménagers et effluents urbains ont la même origine. Il conviendrait de requalifier cette signature en plomb urbain. Paris est actuellement la plus grande source de pollution en plomb des sédiments de la Seine : 70 % du plomb porté par les MES à Poses provient de Paris.

4 Les antibiotiques : persistance environnementale

L'analyse des sédiments prélevés à Bouafles a montré une contamination par plusieurs antibiotiques (Figure 8). L'acide nalidixique, la fluméquine, l'acide oxolinique (quinolones), la norfloxacine (fluoroquinolone), et le sulfaméthoxazole (sulfamide) ont été détectés à plusieurs niveaux de la carotte de sédiment. L'acide nalidixique apparaît comme la molécule la plus présente le long de la carotte de sédiment, ainsi que la fluméquine, cette dernière présentant également les plus fortes teneurs dans les sédiments, pouvant atteindre près de 35 $\mu\text{g kg}^{-1}$.

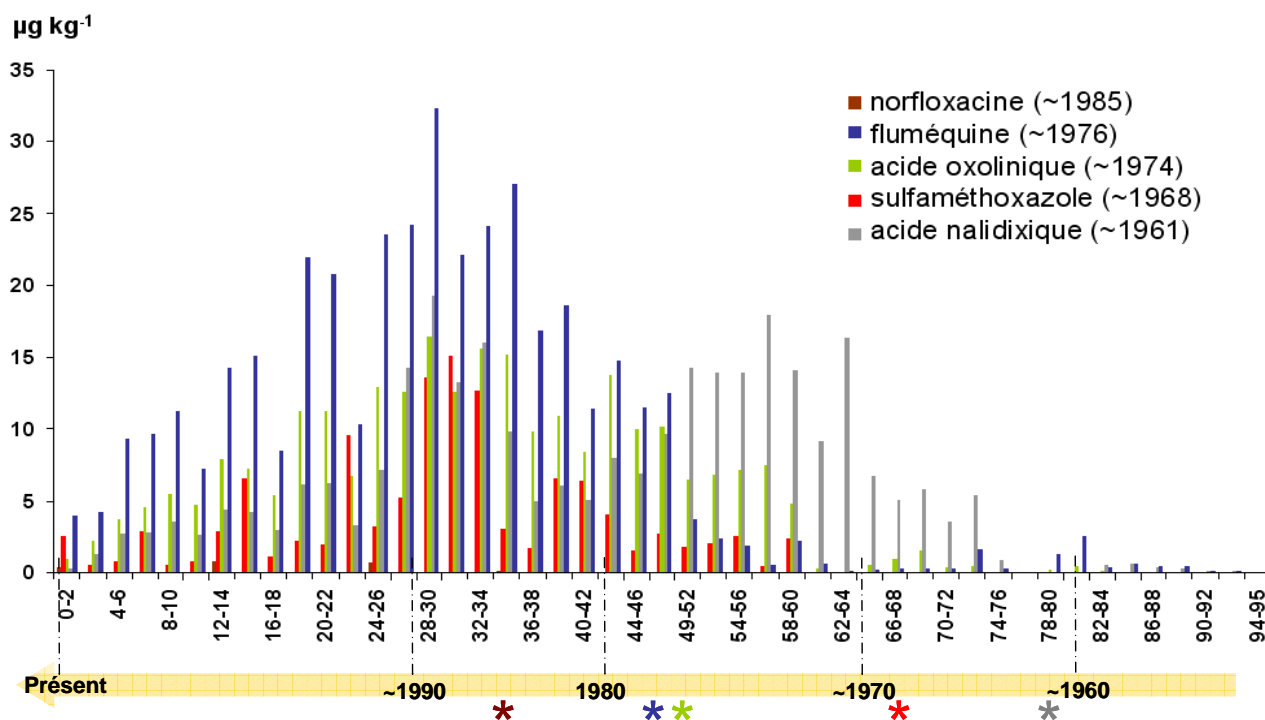


Figure 8 : Variation des teneurs en antibiotiques en fonction de la profondeur (carotte Bouafles 11). Les dates approximatives de début de commercialisation sont représentées pour chaque molécule par un astérisque.

La mise en relation des données relatives aux dates de commercialisation des molécules montre une bonne correspondance avec la présence dans les niveaux de sédiments datés.

Toutefois, d'autres phénomènes, tels qu'une infiltration des molécules en phase dissoute au travers des sédiments peut être envisagée pour expliquer ces résultats. Cependant, les forts coefficients d'adsorption des quinolones et fluoroquinolones en font des molécules considérées comme peu mobiles [Tolls, 2001; Golet *et al.*, 2003], contrairement au sulfaméthoxazole, davantage susceptible de s'infiltrer [Tolls, 2001].

Ceci semblerait indiquer la persistance de ces molécules dans les sédiments, avec une persistance pouvant atteindre plusieurs années, ou au moins supérieure à 4 ans, les derniers apports de sédiment datant de 4 ans.

Les niveaux de présence dans les sédiments sont relativement moyens, et correspondent aux niveaux rapportés pour d'autres antibiotiques pour des sédiments de surface de cours d'eaux en France [Feitosa-Felizzola et Chiron, 2009].

5 Evolution historique des teneurs en HAP sur le bassin de la Seine : premiers éléments

5.1 Analyse des HAP

Les échantillons présentés dans le Tableau 3, sur lesquels les HAP ont été analysés, proviennent de neuf échantillons d'une carotte de Muids01 et de deux échantillons d'une carotte de Bouafles02 prélevées en 2003. Pour cette carotte, il reste à exploiter certains échantillons sur la période 1970-1985. Ils ont été datés selon la méthode utilisée au LSCE (Bonté *et al.*, 2004). Ils ont été séchés par lyophilisation au LSCE et conservés à 4°C avant extraction.

Les HAP sont extraits par micro-ondes bombes ouvertes Soxwave 3,6M (Prolabo). Une prise d'essais, comprise entre 0,2 et 1,5 g selon l'échantillon, est introduite dans un matras d'extraction avec 35 mL de dichlorométhane (Suprasolv, Merck), 5mL de méthanol (Suprasolv, Merck) et 50 µL d'une solution d'étalons internes (Mix 13, Dr. Ehrenstorfer contenant le naphthalène D8, l'acénaphène D10, le phénanthrène D10, le chrysène D12, le pérylène D12). L'extraction est réalisée à une puissance de 50 Watt pendant 10 minutes sous agitation. L'extrait est ensuite filtré sur laine de quartz et concentré par évaporation rotative sous vide jusqu'à environ 2 mL. Après évaporation à sec sous flux d'azote, l'échantillon est repris dans 300 µL d'heptane (Picograde, LGC Promochem) et purifié sur gel de silice.

La colonne de purification est conditionnée par 4 mL d'heptane avant dépôt de l'échantillon. Les interférents apolaires (en particulier les composés aliphatiques) sont élués par 4 fois 1 mL d'heptane puis les HAP sont élués dans une deuxième fraction par 4 fois 2 mL d'un mélange heptane/ dichlorométhane (80/20 ; v/v). Cette fraction est évaporée à sec sous azote, puis reprise dans 50 µL d'heptane avant l'analyse.

Les HAP sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GCD System G1800A, Hewlett-Packard). L'ionisation se fait par impact électronique et l'analyseur est un simple quadripôle et les acquisitions analytiques sont réalisées en mode SIM (Selected Ion Monitoring). La colonne capillaire est une RTX5SIL-MS (60 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm ef, Restek). Le gaz vecteur est de l'hélium.

La quantification est faite par étalonnage interne. Une gamme d'étalonnage est tracée en utilisant une solution commerciale d'un mélange de HAP (SV MIX5 à 2g/L, RESTEK). Deux droites d'étalonnage sont tracées pour les concentrations faibles (0,05 à 3,5 ng/µL) et pour les concentrations fortes (3,5 à 200ng/µL). Pour l'ensemble des composés, les droites d'étalonnage présentent un $r^2 > 0,99$ et la limite de quantification déterminée grâce à la norme AFNOR XPT90-210 est de 0,05 ng/µL injecté.

Les étalons internes étant intégrés dès le début du protocole, chaque concentration en HAP est corrigée des éventuelles pertes pouvant avoir lieu lors des manipulations (transfert, évaporation...). Un contrôle d'étalonnage est injecté tous les 10 échantillons. L'ensemble du protocole analytique a été validé en utilisant un matériau certifié (SRM 1941a, Marine Sediment, NIST) pour les 16 HAP retenus par l'US-EPA à l'exception du naphthalène, de l'acénaphène et de l'acénaphthylène, ces derniers composés étant particulièrement volatils. De fait, lorsqu'il est fait référence à la somme des HAPs (Σ_{13} HAP), 13 molécules seulement parmi les 16 de la liste de l'US-EPA sont considérées.

5.2 Evolution historique des teneurs en HAP

Le Tableau 3 synthétise l'ensemble des teneurs mesurées sur différents échantillons issus des carottes de Bouafles (n = 9) et Muids (n= 2). Les résultats sont exprimés en mg/kg.ms. La carotte de Muids couvre la période 1930 – 2000, pour Bouafles seuls deux échantillons correspondant à la deuxième moitié du XXe siècle ont été analysés (1958 et 2003). Systématiquement, tous les HAPs ont été observés dans les échantillons de Muids et Bouafles. Les teneurs (Σ_{13} HAP) s'échelonnent entre 6 et 110 mg/kg.ms pour Muids et 4 et 65 mg/kg.ms pour Bouafles.

Tableau 3 : Teneurs en HAP (mg/kg.ms) dans les échantillons de Muids et de Bouafles

HAP	Muids									Bouafles	
	2002	1997	1988	1983	1968	1960	1956	1943	1933	2003	1958
<i>Fluorène</i>	0,04	0,04	0,04	0,04	0,07	0,16	0,06	0,16	0,05	0,02	0,23
<i>Phénanthrène</i>	0,42	0,42	0,47	0,59	1,41	3,15	1,60	2,61	1,38	0,28	3,48
<i>Anthracène</i>	0,24	0,20	0,23	0,28	0,33	0,83	0,70	0,64	0,29	0,25	0,62
<i>Fluoranthène</i>	0,83	1,00	1,03	1,26	3,40	12,90	6,38	7,04	4,50	0,66	8,52
<i>Pyrène</i>	0,67	0,75	0,82	0,93	2,91	11,20	5,22	5,49	3,69	0,51	6,46
<i>Benzo(ah)anthracène</i>	0,63	0,75	0,87	1,04	2,56	12,84	3,52	2,59	2,71	0,36	6,21
<i>Chrysène</i>	0,69	0,66	0,96	1,10	2,57	11,72	3,74	5,67	3,05	0,42	6,78
<i>Benzo(b)fluoranthène</i>	0,87	0,91	1,43	1,49	4,45	13,43	3,69	4,62	2,79	0,40	7,93
<i>Benzo(k)fluoranthène</i>	0,40	0,43	0,63	0,53	1,11	5,75	1,66	2,14	1,25	0,22	3,44
<i>Benzo(a)pyrène</i>	0,73	0,79	1,10	1,11	2,95	15,60	4,75	4,84	3,50	0,39	7,58
<i>Indéno(123cd)pyrène</i>	0,45	0,47	0,46	0,66	1,81	9,61	2,99	4,48	2,47	0,25	6,03
<i>Dibenzo(ah)anthracène</i>	0,14	0,15	0,15	0,22	0,65	3,64	1,01	1,54	0,78	0,03	2,15
<i>Benzo(ghi)pérylène</i>	0,38	0,39	0,35	0,49	1,54	9,05	2,60	4,41	2,61	0,33	5,48
Σ_{13}HAP	6,49	6,96	8,55	9,75	25,77	109,88	37,91	46,24	29,08	4,13	64,91

Actuellement il existe relativement peu d'études, et donc de données disponibles, sur l'évolution historique des HAP dans des archives sédimentaires en France. Nous en avons recensé trois : l'une porte sur le lac du Bourget (Jung *et al.*, 2008 ; Jung, 2009), une autre s'intéresse à l'étang de Thau (Léauté, 2008) et enfin la troisième concerne le marais Vernier (Van Metre *et al.*, 2008). Le lac du Bourget, plus grand lac naturel d'origine glaciaire situé entièrement en France, au nord du département de la Savoie, fait partie des lacs post-glaciaires des Alpes. Il a été formé après la dernière Glaciation de Würm, il y a environ 19 000 ans par le retrait des grands glaciers du quaternaire. D'après Jung *et al.* (2008), les concentrations et les flux montrent une phase de croissance de 0,1 mg/kg.ms en 1860 à 9 mg/kg.ms en 1935 et les flux montrent une phase de croissance de 0,1 mg/kg.ms en 1860 à 9 mg/kg.ms en 1935, puis une décroissance suivie d'une stabilisation autour de 0,7 – 1,2 mg/kg.ms ces vingt dernières années. L'étang de Thau, situé sur la côte méditerranéenne le long du Golfe du Lion, est le plus grand étang de la région Languedoc-Roussillon, il couvre une surface de 75 km² avec une profondeur moyenne de 4,5 m. La lagune est reliée à la mer au nord-est par le canal de Sète (90 % des échanges) et au sud-ouest par les graus de Pisse-Saumes et du quinzième (10 % des échanges). Il est le siège d'une activité ostréicole (huîtres et moules), qui couvre près de 20 % de l'ensemble du lagon et produit chaque année environ 15 000 tonnes d'huîtres. Les niveaux observés sur le site de Thau se situent entre 0,1 et 6 mg/kg.ms entre 1830 et 1960 (Léauté, 2008). Le marais Vernier, situé dans le complexe des zones humides de l'estuaire de la Seine et de la vallée de la Risle-Maritime, abrite la plus importante tourbière française. Sa basse altitude a engendré la stagnation de l'eau et la création d'un étang ramifié : la Grand'Mare. C'est un site de valeur internationale tant sur un plan ornithologique que sur des plans plus larges biogéographique et fonctionnel. Une étude a été réalisée afin d'évaluer l'évolution historique de la contamination en HAP (Van Metre *et al.*, 2008), la période étudiée correspond à la seconde moitié du XX^{ème} siècle (1950 - 1996) ; les teneurs mesurées sont comprises entre 1 et 3 mg/kg.ms.

Ainsi, une comparaison avec ces différents sites français, met en exergue deux points (Figure 9) :

- les teneurs pour Σ_{13} HAP, tant sur Muids que sur Bouafles, apparaissent nettement plus élevées,
- la tendance générale à la décroissance, remarquée depuis les années 70, conduit à un bruit résiduel également plus important : 6 -7 mg/kg.ms contre, en général, des teneurs autour de 1 mg/kg.ms.

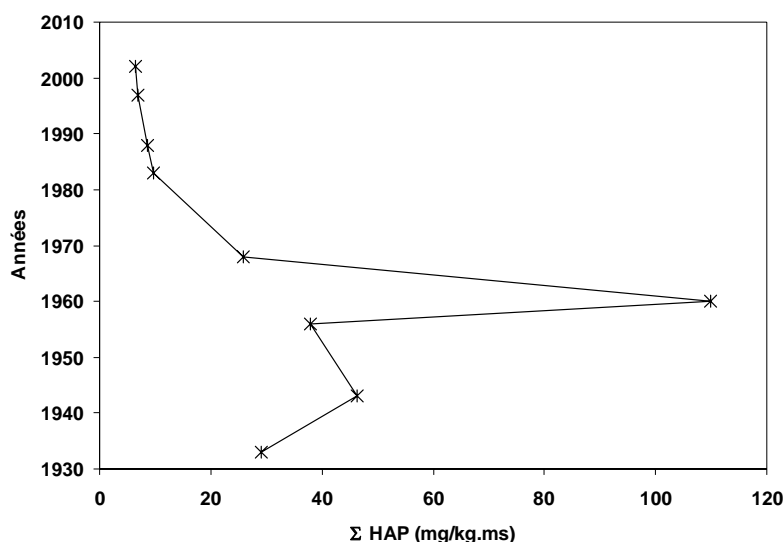


Figure 9 : Evolution historique des teneurs en HAP (mg/kg.ms) dans les carottes de Muids

Dans un tour d'horizon de la littérature existante sur l'analyse historiques des contaminations d'origine urbaine via l'étude de carottes de sédiments, S. Jung (2009) montre qu'à l'échelle mondiale, une augmentation des apports en HAP dans l'environnement est observée parallèlement au développement de l'industrialisation et de l'utilisation massive du charbon comme principale source d'énergie. Toutefois, sur les sites de Thau et du lac du Bourget, les chroniques présentent des évolutions qui semblent être « site-dépendant » comme cela a été souligné par S. Jung (2009). En effet, pour l'étang de Thau, les variations de concentrations en HAP reflètent très bien les variations de la production charbonnière en France entre 1860 et 1930. Notamment entre 1860 et 1900, les profils de HAP suivent la forte augmentation de la production en charbon. Le constat n'est pas le même dans les sédiments du lac du Bourget. Les concentrations en HAP n'augmentent qu'à partir de 1890, ce qui est cohérent avec l'histoire industrielle de la région. En effet, la Savoie ne participe quasiment pas à la première révolution industrielle qui est celle du charbon. Elle entre dans l'ère industrielle à la fin du 19^{ème} siècle avec la révolution de la houille blanche (la deuxième révolution industrielle). Ainsi, les profils de HAP reflètent bien le contexte historique régional en terme d'industrialisation. De plus, le site se situe dans des zones amonts de bassins versants sans transfert amont-aval. Pour Muids et Bouafles, l'évolution historique des teneurs en Σ_{13} HAP, sur les échantillons qui ont été traités (certaines données restent à exploiter sur la période 1970-1985), suit parfaitement l'évolution de la production et la consommation charbonnière françaises sur les cinquante dernières années comme l'illustre la Figure 10. En effet, depuis la fin de la seconde guerre mondiale, les teneurs en HAP suivent les mêmes tendances que la production et la consommation charbonnières. A partir des années 30, une augmentation est observée pour atteindre son maximum en 1960. Le pic observé à 110 mg/kg.ms pour Σ_{13} HAP coïncide avec l'apogée de la production et de la consommation charbonnières en 1960. Ensuite les effets conjugués du déclin du charbon, la mise en place progressive de réglementations sur les émissions atmosphériques et le passage à d'autres sources d'énergie semblent contribuer à la réduction des émissions en HAP. Depuis le début des années 80, la teneur en HAP décroît plus lentement, mais régulièrement, pour sembler se stabiliser vers 6-7 mg/kg.ms pour Σ_{13} HAP. Sur Bouafles, malgré une information plus parcellaire, des tendances similaires s'observeraient. Le rapport entre les teneurs mesurées dans les années 60 et celles mesurées en 2000 est voisin de 15 pour les deux sites. Il semblerait donc que la part des retombées atmosphériques directes, ou provenant du lessivage des surfaces urbaines, jouent un rôle important dans la contamination en HAP. Il serait toutefois intéressant d'affiner cette observation en établissant une corrélation avec la consommation charbonnière de la région Île de France et non plus avec des données nationales. Les valeurs relativement élevées observées sur les dernières années pour Muids et Bouafles (6-7 mg/kg.ms pour Σ_{13} HAP comparées à celles de Thau et du Bourget, de l'ordre de 1 mg/kg.ms) s'expliquent par une urbanisation importante de la région Île de France et un nombre important de sources potentielles de HAP (trafic automobile, forte densité de population, incinérateurs d'ordures ménagères, industries...). Les analyses conduites dans le cadre du PIREN Seine en 2003 (Lorgeoux *et al.*, 2004) sur des échantillons de MES, prélevés sur la Seine et la Marne, corroborent nos observations. En effet, les niveaux mesurés

s'échelonnaient entre 2 et 12 mg/kg.ms.

Enfin, si les profils des chroniques historiques de HAP sont semblables dans beaucoup de régions du monde, les dates diffèrent pour le maximum de la contamination : en Europe le pic a lieu vers 1920 -1930 alors qu'aux Etats-Unis on l'observe plutôt entre 1940 et 1960. Il est difficile d'affirmer que la tendance observée pour la carotte de Muids se rapproche de ce qui est généralement observé en Amérique du Nord avec un pic de HAP qui se situerait entre 1940 et 1960. En effet nous manquons d'informations sur la période pour laquelle le pic est habituellement observé en Europe puisque nos investigations débutent en 1930. Cependant, si on s'intéresse aux taux de décroissance des HAP sur Muids, on constate que depuis le début des années 80, il y a une diminution, constante, plus faible (temps de demi-vie de 75 ans) que sur la période 60-80, les sources pyrolytiques d'origine pétrolière ont pris le pas sur le charbon et on ne peut exclure une ré-augmentation des teneurs en HAP à moyen terme comme cela a été sur d'autres sites urbains et industriels de l'OCDE (Jung 2009).

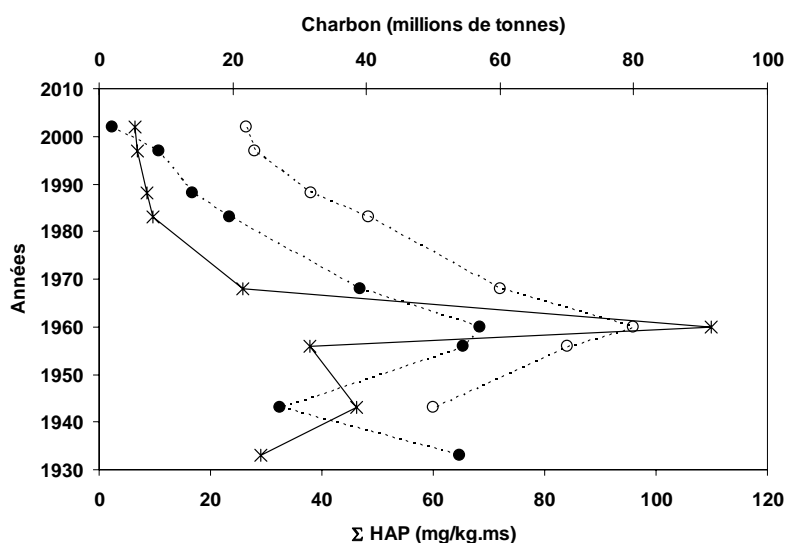


Figure 10 : Comparaison de l'évolution des teneurs en HAP (*) mesurées sur Muids avec la production (●) et la consommation de charbon(o) françaises entre 1930 et 2005

Par ailleurs, la proportion des HAP considérés comme cancérigènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), à savoir benzo[*a*]anthracène, benzo[*b*]fluoranthène, benzo[*k*]fluoranthène, benzo[*a*]pyrène, dibenz[*ah*]anthracène et indéno[*123-cd*]Pyrène, représente quasi systématiquement près de 50 % de Σ_{13} HAP dans les échantillons de Muids et Bouafles. Cette proportion est relativement importante, actuellement les MES en Seine comportent une proportion de l'ordre de 28 %.

5.3 Origine de la contamination

Etude des distributions. Une classification ascendante hiérarchique (agrégation selon la méthode de Ward, basée sur les distances euclidiennes) des distributions relatives des 13 HAP met en évidence deux populations : l'une concerne les échantillons de Muids couvrant la période 1930-1970, l'autre les échantillons de la période 1980-2002 (Figure 11). Les sources de HAP seraient probablement différentes à partir des années 1970. Les deux échantillons de Bouafles présentent le même comportement, puisque l'échantillon le plus récent Bouafles_2003 est regroupé avec le nuage des échantillons 1980-2002 de Muids alors que Bouafles_1958 est associé au nuage Muids 1930-1970.

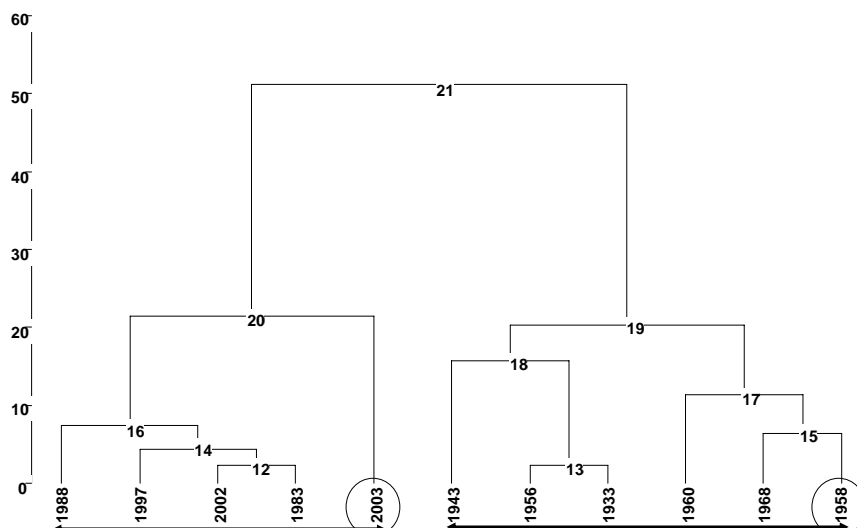


Figure 11 : Dendrogramme basé sur les distributions en HAP pour Muïds et Bouafles (années entourées d'un cercle).

Etude des sources. Trois catégories de sources sont souvent considérées pour identifier l'origine des HAP mesurés dans les échantillons environnementaux : les sources biologiques, pétrolières (bruts pétroliers et dérivés) et pyrolytiques (combustion de matériel organique par les industries, transports, incinérateurs, incendies). Notre objectif est ici de discriminer ces trois types de sources. Cette approche peut se faire sur la présence de certains composés, considérés individuellement ou regroupés suivant le nombre de cycles, ou sur l'étude de ratio.

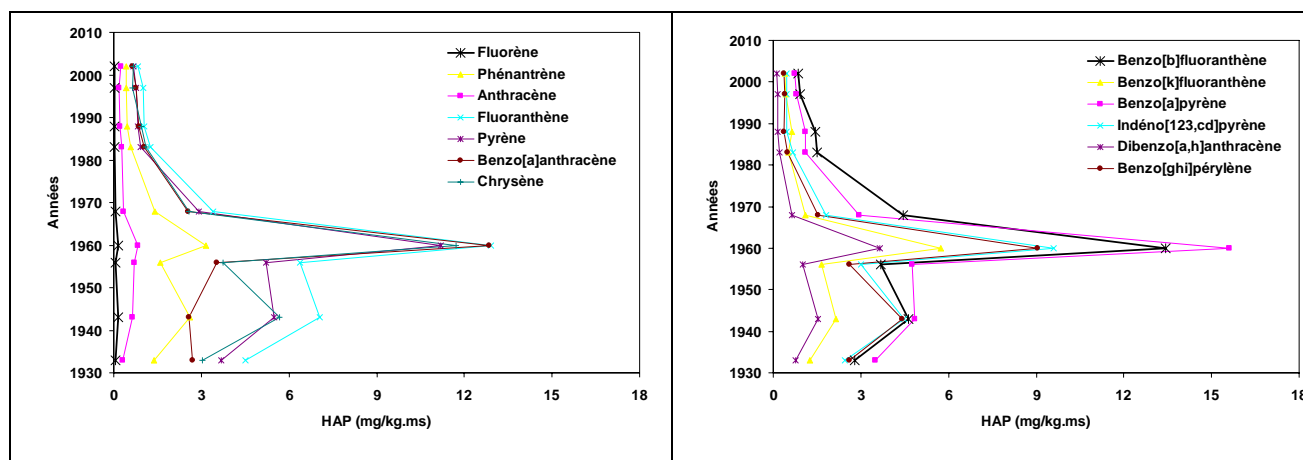


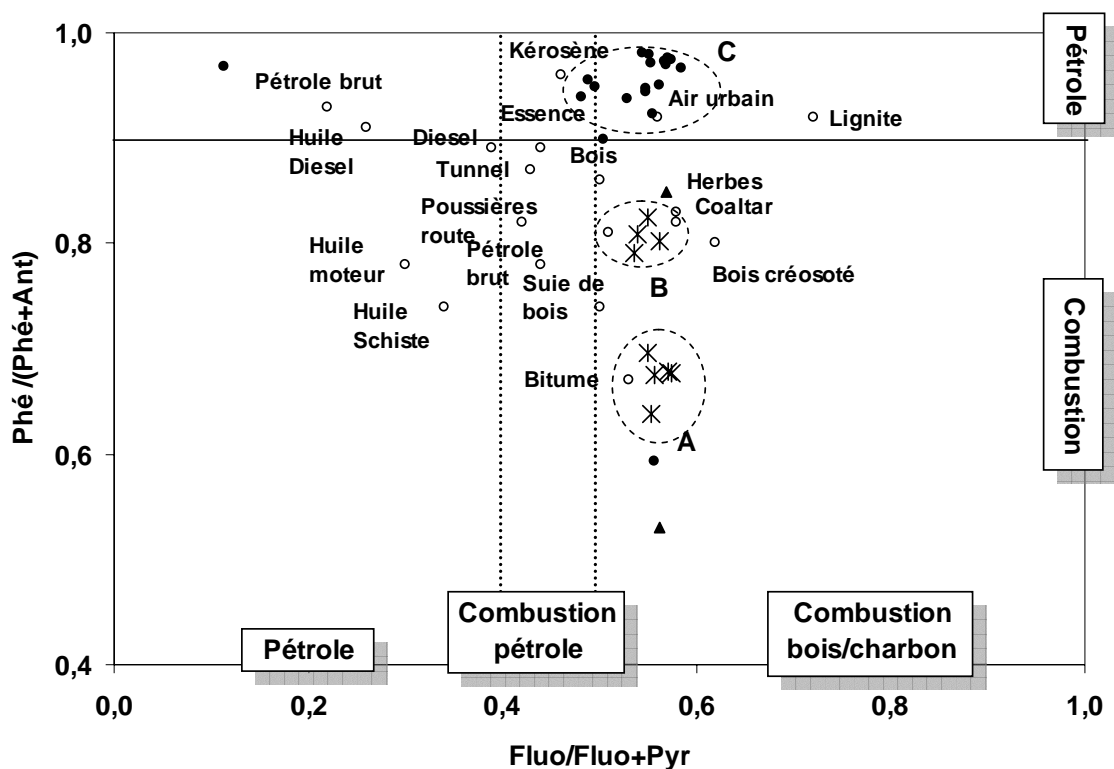
Figure 12 : Comparaison de l'évolution des teneurs sur Muïds entre 1930 et 2005

La répartition globale des HAP constitue un outil efficace pour la discrimination des sources d'hydrocarbures. Elle est fondée sur le principe de base selon lequel la distribution des HAP, pour des échantillons d'origine pyrolytique, est dominée par des HAP lourds, tandis que celle des échantillons pétroliers est dominée par des HAP légers. Il est communément admis que sont considérés comme lourds les HAP ayant un nombre de cycles compris entre 4 et 6, alors que les HAP de 2 ou 3 cycles sont considérés comme légers (Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista, 1997). Pour tous les échantillons, nous observons une forte contribution des HAPs lourds : 92 % de la somme des HAPs (Figure 12). Cependant, cette proportion est significativement plus importante avant 1970 ($93,9 \pm 1,4$ %) qu'après 1980 ($90,5 \pm 0,9$ %). Les sources pyrolytiques sembleraient donc à l'origine de la contamination par les HAPs.

Le chrysène est un composé caractéristique de la contamination par les sources pyrolytiques. Les échantillons contaminés par des hydrocarbures émanant de processus de combustion présentent, en effet, une abondance en chrysène, alors que ceux contaminés par des hydrocarbures autres (pétroliers + biologiques) ont une concentration en chrysène moindre (Zeng et Vista, 1997). Dorr G. *et al.* (1996), dans une de leurs études, considèrent même le chrysène comme un indicateur des émissions par le chauffage individuel.

L'origine pyrolytique des HAP est donc confirmée puisque le chrysène contribue à hauteur de 11 % à la somme des HAP. De même, la présence importante du fluoranthène et du pyrène dans nos échantillons (14 et 11 %, respectivement) est révélatrice d'une origine pyrolytique (Colombo *et al.*, 1989 ; Wang *et al.*, 1999 ; Zeng et Vista., 1997). Le benzo[*a*]anthracène est normalement abondant dans les échantillons contenant des HAP provenant de phénomènes de combustion. Dans tous les échantillons, la proportion de benzo[*a*]anthracène est de 10 %. Une concentration faible de ce composé aurait indiqué une origine pétrolière (Zeng et Vista, 1997).

Pour compléter cette approche basée sur les distributions individuelles, certains ratios sont également utilisés. Par exemple, le rapport impliquant phénanthrène (Phé) et anthracène (Ant) fait partie de ceux qui ont été définis afin de différencier les sources pétrolières des sources pyrolytiques (Yunker *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 1999). Le principe est que la valeur du rapport Phé/(Phé+Ant) dépend de la température de formation des composés. Pour des températures élevées, typiques des processus de combustion, le rapport Phé/(Phé+Ant) est < 0,90 alors que pour des températures plus faibles (origine pétrolière) ce rapport est > 0,90 (Yunker *et al.*, 2002 ; Zeng et Vista, 1997). Le ratio faisant intervenir fluoranthène et pyrène Fluo/(Fluo+Pyr) semble, au regard de la littérature, pouvoir être aussi utilisé pour la distinction entre les origines pyrolytiques et pétrolières. Une valeur < 0,4 étant le témoin d'une origine pétrolière tandis qu'une valeur > 0,5 serait la conséquence d'une contamination pyrolytique (Yunker *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 1999). Enfin, la différenciation entre les échantillons pétroliers et pyrolytiques peut se faire également par le biais de l'indice BaA/(BaA+Chry). Ce rapport est plus faible pour des échantillons d'origine pétrolière que pour ceux d'origine pyrolytique (Zeng et Vista, 1997). Cette caractéristique fut aussi constatée par Colombo *et al.* (1989) qui remarqua que cet indice augmentait avec la diminution de la contribution des sources pétrolières (éloignement de la source).



Ratios tirés de Barbosa *et al.* (2006), Oanh *et al.* (1999); Grimmer *et al.* (1983); Kandpal *et al.* (1995); Grimmer et Hildebrand (1975), Li et Kamens (1993), Sicre *et al.* (1987).

Figure 13 : Identification des sources de contamination en HAP pour Muids (*), Bouafles (▲) par comparaison avec différentes sources de HAP (○) et MES 2003 (●)

Afin d'identifier plus précisément les sources de HAP, il est possible de tracer le ratio Phé/(Phé+Ant) comme une fonction du ratio Fluo/(Fluo+Pyr). La Figure 13 est une représentation de ce double ratio pour les échantillons de Muids et Bouafles. Une vingtaine de ratios tirés de Yunker *et al.* (2002) ont été ajoutés ainsi que les MES de la campagne de 2003 (Lorgeoux *et al.*, 2004) pour comparaison. Ainsi, trois nuages (A, B et

C) de points ressortent très nettement. Le premier groupe (A) correspond à l'ensemble des échantillons Muids 1980-2002 alors que le second (groupe B) lui comprend les échantillons Muids 1930-1970 et Bouaffles_1958. Le dernier groupe (C) est composé de la quasi-totalité des échantillons de MES_2003. Un premier constat est que les échantillons de MES récentes sont contaminés à la fois par des sources pyrolytiques et des sources pétrolières. Les échantillons Muids 1930-1970 (groupe B) et 1980-2002 (groupe A) se situent tous dans la zone délimitant des contaminations majoritairement d'origine pyrolytique. L'origine de la dichotomie entre les deux groupes A et B s'expliquerait par une contamination provenant d'une augmentation du trafic automobile sur la période 1980-2002. En effet, d'après l'IFEN, la circulation automobile a été multipliée par 4,4 depuis 1960 en France.

6 Conclusions et perspectives

D'un point de vue scientifique, l'excellente conservation des signatures plomb, HAP et antibiotiques laissent augurer de nombreuses avancées sur la connaissance des pollutions des hydrosystèmes soumis à une forte pollution anthropogénique, leur capacité à se 'dépolluer', appelée aussi résilience, l'effet des réglementations etc ... D'un point de vue sociétal, on peut s'alarmer de la persistance de molécules comme les HAP ou les antibiotiques sur plusieurs dizaines d'années. Il est à noter que ces résultats prouvant la persistance des antibiotiques et de polluants organiques dans le sol pendant plus de 40 ans sont très novateurs. Les archives sédimentaires n'ont pas encore révélé tout leur potentiel. Leur étude, alliée à l'étude des MES précieusement collectées et conservées depuis 20 ans par le Service de Navigation de la Seine, livrera encore bien des informations, notamment sur tous ces polluants qu'on appelle « émergents ».

7 Références

- Alfonso S., Grousset F., Massé L., Tastet J.-P. A European lead isotope signal recorded from 6000 to 300 years BP in coastal marshes (SW France). *Atmospheric Environment* 35 (2001) 3595-3605
- Appleby, P. G., P. J. Nolan D., W. Gifford, M. J. Godfrey, F. Oldfield, N. J. Anderson & R. W. Battarbee, (1986). ²¹⁰Pb dating by low background gamma counting. *Hydrobiologia* 143: 21-27
- Barbosa JMD, Re-Poppi N et Santiago-Silva M, Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnaces, *Environmental Research* **101(3)** (2006), pp 304-311.
- Bernollin A., Bonté Ph., Le Cloarec M.-F., Lefèvre I., Mouchel J.-M., Tessier L., (2003), Rapport PIREN Seine 2002, 4.1.6. Etude rétrospective de la contamination métallique dans les sédiments du Bassin de la Seine au cours des dernières décennies, Piren-Seine, Rapports d'activité 2002.
- Bonté P., Le Cloarec M.-F., Sornein M. O., Lefèvre I., Tessier L., Desalle T., Mouchel J.-M., Ayrault S. (2004) Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique. Piren-Seine, Rapports d'activité 2003.
- Boutron, C. F., Rosman K., Barbante C, Bolshov M., Adams.F., Hong S., Ferrari C. L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires: le cas du plomb. *C.R. Geoscience*, 336, (2004) 847-867
- Carignan J., Libourel G., Cloquet C., Le Forestier L. Lead Isotopic Composition of Fly Ash and Flue Gas Residues from Municipal Solid Waste Combustors in France : Implications for Atmospheric Lead Source Tracing. *Envir. Sci. Technol.* (2005), 39, 2018-2024
- Carter J., E.Walling D., N.Owens P., J.L.Leeks. Spatial and temporal variability in the concentration and speciation of metals in suspended sediment transported by the River Aire, Yorkshire, UK. *Hydrological Processes* 20, (2006), 3007-3027
- Colombo JC, Pelletier E, Brochu C et Khalil M; Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata estuary, Argentina, *Environ. Sci. Technol.* **23** (1989), pp. 888-894.
- Dorr G, Hippelein M, Kaupp H et Hutzinger O, Baseline Contamination Assessment For a New Resource Facility in Germany .6. Levels and Profiles of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Ambient Air, *Chemosphere* **33** (1996), pp. 1569-1578.

- Elbaz-Poulichet F., Holliger P., Martin J.M., Petit D., Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. *The Science of the Total Environment*, 54 (1986) 61-76
- Feitosa-Felizzola, J. and Chiron, S. (2009). "Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small Mediterranean stream (Arc River, Southern France)." *Journal of Hydrology* 364(1-2): 50.
- Gallon C., Tessier A., Gobeil C., Beaudin L., Source and chronologie of atmospheric lead deposition to a Canadian Shield Lake: Inference from Pb isotopes and PAH profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol 69, (2005), No. 13, pp.3199-3210
- Geagea M.L., Stille P., Guautier-Lafaye F., Millet M. Tracing of Industrial Aerosol Sources in an Urban Environment Using Pb, Sr, and Nd Isotopes. *Environment Science Technology*, 42 (3) (2008), 692-698
- Golet, E. M., Xifra, I., Siegrist, H., Alder, A. C. and Giger, W. (2003). "Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil." *Environmental Science & Technology* 37(15): 3243-3249.
- Grimmer G., Hildebrand A., Investigations on the carcinogenic burden of air pollution in man-XIII. Assessment of the contributions of passenger cars to air pollution by carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons, *Zbl. Bakt. Hyg. (I. Abt. Orig.) B* **161** (1975), pp. 104-124.
- Grimmer G, Jacob J, Naujacke KW and Dettbarn G, Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.* **55** (1983), pp. 892-900.
- Grousset F.E., Jouanneau J.M., Castaing P., Lavaux G., Latouche C. (1999). A 70 years Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuary, Coastal and Shelf Science* 48, 401-414.
- Jung S, Arnaud F, Bonte P, Chebbo G, Lorgeoux C, Winiarski T et Tassin B, Temporal evolution of urban wet weather pollution: analysis of PCB and PAH in sediment cores from Lake Bourget, France, *Water Sci. and Technol.* **57** (2008), pp. 1503-1510.
- Jung S. Impact des rejets urbains sur les milieux aquatiques. Analyse historique de la contamination urbaine dans les sédiments du lac du Bourget (Savoie, France) et du bassin de la Pampulha (Belo Horizonte, Brésil). (2009). Thèse Université ParisEst : 287 p.
- Kandpal JB, Maheshwari RC et Kandpal TC, Indoor air-pollution from combustion of wood and dung cake and their processed fuels in domestic cookstoves, *Energy Convers. Manage.* **36** (1995), pp. 1067-1072.
- Le Cloarec M.-F., Bonte P., Tran N.D., Bernollin A., Desalle T., Lefèvre I., Ayrault S., Mouchel J.-M., Lestel L. (2005) Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique, comparaison de l'évolution dans le temps des teneurs en Pb, Cu et Cd en Seine-aval (pollution industrielle, agricole et urbaine) et Seine-amont (pollution agricole). PIREN-Seine, rapports d'activité 2004
- Le Cloarec M.-F., Bonte P.H., Lestel L., Lefèvre I., Ayrault S. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. (2009) *Physics and Chemistry of the Earth*, accepté
- Léauté F. Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'Étang de Thau. (2008). Thèse Université Pierre et Marie Curie : 251 p.
- Li K et Kamens HR, The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmos. Environ.* **27A** (1993), pp. 523-532.
- Lorgeoux C, Gourlay C, Bollaer tC et Mouchel JM, Biodisponibilité des HAP dans le bassin de la Seine et influence des matières organiques du milieu, Rapport d'activités Piren-Seine (2004), 26 p.
- Nageotte S., Day J.P., Lead concentrations and isotope ratios in street dust determined by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst*, (1998), Vol. 123 59-62
- Meybeck M., Lestel M., Bonté P., Moilleron R., Colin J.L., Rousselot O., Hervé D., de Pontevès C., Grosbois C., R. Thévenot D. Historical perspective of heavy metal contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of the Total Environment* 375 (2007) 204-231.
- Moniez J. L'industrie charbonnière française depuis 1946 (1959). Thèse Université de Lille.
- Monna F., Clauer N., Toulkeridis T., Lancelot J.R. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediment (southern France): origin and temporal evolution. *Applied Geochemistry* 15 (2000) 1291-1305.
- Oanh NTK, Reutergardh LB et Dung NT, Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999), pp. 2703-2709.

- Pernet-Coudrier B., Clouzot L, Varrault G., Tusseau-Vuillemin M.-H., Verger A., Mouchel J.-M. (2008) Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant : characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 73, 593-599.
- Saby N., Arrouays D., Boulonne L., Jolivet C., Pochot A. Geostatistical assessment of Pb in soil around Paris, France. *Science of the Total Environment* 367 (2006) 212-221.
- Sicre MA, Marty JC, Saliot S, Aparicio X, Grimalt J et Albaiges J, Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean-Sea—occurrence and origin, *Atmos. Environ.* 21 (1987), pp. 2247–2259.
- Shotyk W., Weiss D., Appleby P., Cheburkin A., Frei R., Gloor M., Kramers J. Reese S., Van Der Knapp W. History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from peat bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science* (1998) 281, 1635-1640.
- Stigliani W. M., Jaffe P. R., and Anderber, S. (1993). Heavy Metal Pollution in the Rhine Basin. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 786-793, 1993.
- Tolls, J. (2001). "Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review." *Environmental Science & Technology* 35(17): 3397-3406.
- Valette-Silver N. (1993). The Use of Sediment Cores to Reconstruct Historical Trends in Contamination of Estuarine and Coastal sediments. *Estuaries* 16, 3-B, 577-588.
- Van Metre PC, Mesnage V, Laignel B, Motelay-Massei A et Deloffre J, Origins of Sediment-Associated Contaminants to the Marais Vernier, the Seine Estuary, France, *Water Air and Soil Pollution* 191 (2008), pp. 331-344.
- Véron A., Flament P., Bertho M.-L., Alleman L., Flegel R., Hamelin B. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment* 33 (1999) 3377-3388.
- Wang Z, Fingas M., Page DS, Oil spill identification, *Journal of Chromatography* 843(1999), pp. 369-411.
- Widory D., Roy S., Le Moullec Y., GToupil G., Cocherie A., Guerrot C., The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 953-961
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D et Sylvestre S, PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry* 33 (2002), pp. 489-515.
- Zeng EY et Vista CL, Organic Pollutants in the Coastal Environment Off San Diego, California .1. Source Identification and Assessment By Compositional Indices of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environmental Toxicology & Chemistry* 16 (1997), pp. 179-188.