

Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans.

Sophie Ayrault ^{*1}, Catherine Lorgeoux^{2,#}, Régis Moilleron², Damien Lherm², Johnny Gaspéri², Bruno Tassin², Philippe Bonté¹, Matthieu Roy-Barman¹, Marie-Françoise Le Cloarec¹², Irène Lefèvre¹, Cindy Priadi¹, Olivier Evrard¹, Louise Bordier², Laurence Lestel³, Jean-Marie Mouchel³, Joëlle Eurin⁴, Fatima Tamtam⁴, Tuc Dinh⁴, Marc Chevreuil⁴, Dominique Boust⁵, Anne Vrel^{5,6}

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

² LEESU (Ex-Cereve), Université Paris-Est, UMR-MA102 -AgroParisTech, Créteil

³ UMR Sisyphé, UPMC, Paris

⁴ UMR Sisyphé, UPMC – EPHE, Paris

⁵ Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville, IRSN

⁶ UMR 6143 M2C, Université de Caen

catherine.lorgeoux@u-pec.fr; sophie.ayrault@lsce.ipsl.fr

1 La place des archives sédimentaires dans le projet PIREN-Seine

Les archives sédimentaires, que nous appelons « carottes », sont d'incalculables témoignages de l'histoire du bassin de la Seine. Elles offrent actuellement la possibilité de reconstruire l'état de la contamination particulaire de la rivière sur un siècle. Cet état peut être confronté à d'autres archives, qui reconstruisent l'état des pressions économiques, sociétales, réglementaires ... Meybeck et al. (2007) ont ainsi pu dessiner la perspective historique de la trajectoire de six métaux (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) de 1950 à 2005.

En plus des métaux, dont les teneurs sont mesurées dans les sédiments depuis le début des années 1980, de nombreux contaminants font l'objet de nouvelles préoccupations. Les données qui les concernent sont parcellaires. Les archives sédimentaires offrent dès lors un moyen irremplaçable de connaître l'évolution de leurs teneurs dans la rivière mais aussi de mettre en évidence l'impact de réglementations ou de changements technologiques.

Bien que leur utilité soit largement reconnue, il existe peu d'études d'archives sédimentaires qui permettent d'étudier l'évolution de l'état d'une rivière au cours du temps de par le monde. La plupart des études existantes se focalisent en effet sur les estuaires. D'autres types d'archives environnementales comme les glaces, les sédiments des lacs boréaux et la tourbe ont permis de reconstituer l'histoire de la contamination historique. Cependant, ces études se sont surtout attachées à reconstruire l'évolution de la pollution atmosphérique régionale (Shotyk et Krachler, 2004; Grahn *et al.*, 2006) ou globale (Krachler et al., 2008). S'il existe peu d'études d'archives sédimentaires en rivière, c'est parce qu'il est difficile de trouver des sites où le cours d'eau déborde régulièrement pendant plusieurs décennies et où il dépose ses sédiments. En effet, dans les bassins versants fortement anthropisés comme celui de la Seine, de nombreuses activités humaines peuvent perturber les dépôts sédimentaires de la plaine alluviale (recalibrages et dragages du lit, navigation). Le soutien pérenne du PIREN-Seine, une bonne connaissance du bassin, et la maîtrise des techniques de datation ont permis de prélever des carottes sédimentaires en différents sites du bassin, et de les dater précisément, ce qui permet la réalisation d'une analyse spatiale et temporelle de la contamination des sédiments du bassin de la Seine, depuis l'amont jusqu'à l'aval du bassin.

La collecte des archives sédimentaires a démarré vers 2000, pour répondre à des problématiques de vitesse de sédimentation dans les lacs. Vers 2002, on a pu montrer leur intérêt pour la reconstruction de l'état des contaminations sur une échelle de plusieurs années. Les premiers polluants analysés dans les archives

collectées ont été les métaux, pour lesquels les questions de conservation semblent moins significatives que pour les polluants organiques. La Phase V a vu une montée en puissance de cette activité avec la valorisation des profils de polluants métalliques et leur mise en perspective avec les données d'usage et de réglementation (Le Cloarec et al., sous presse ; Ayrault et al., 2010 ; Ayrault et al., soumis), et les premières analyses-test pour les polluants organiques (HAP et PCB) sur une carotte de Bouafles échantillonnée en 2002. Ces tests, qui se sont révélés positifs, ont été rapidement suivis d'un échantillonnage dédié aux polluants organiques rémanents et aux antibiotiques sur le site de Bouafles. Ces archives prélevées au niveau d'un site qui draine 96% du bassin de la Seine, ont permis l'analyse de 25 molécules antibiotiques et de 42 polluants organiques rémanents. Parallèlement à ces travaux analytiques, un travail important a été consacré à la collecte et à l'interprétation de données pertinentes concernant l'usage, la mise sur le marché et la réglementation relative à ces molécules persistantes ou rémanentes.

De plus, la recherche, plus ou moins heureuse, de nouvelles archives a continué avec une exploration des bassins de l'Essonne et de l'Orge, sans résultat à ce stade.

Enfin, avec l'appui du Laboratoire de Radioécologie de Cherbourg-Octeville et de l'UMR 6143 de Caen, une carotte dite "longue" a été prélevée sur le site de Bouafles. Les sédiments situés à la base de cette carotte permettent de remonter au début du XX^{ème} siècle. Néanmoins, la datation de la partie inférieure de cette carotte se révèle délicate et elle fait actuellement l'objet de mesures supplémentaires.

2 Caractéristiques des sites de prélèvement

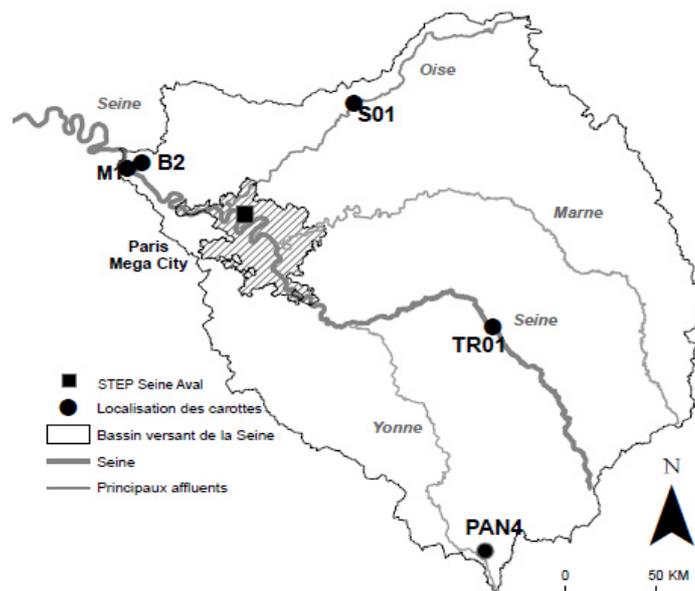


Figure 1 : Sites de prélèvements des carottes : sites aval : Bouafles (carotte B2) et Muids (M1) ; site sur l'Oise (S01) ; sites amont : Troyes (TR01) sur la Seine et Lac de Pannecière (PAN4) sur l'Yonne.

Les descriptifs des sites d'échantillonnage, des techniques de prélèvement et de datation, ainsi que les protocoles de préparation des échantillons et de réalisation des mesures sont détaillés dans les rapports d'activités du PIREN-Seine : Bonté et al., 204 ; Le Cloarec et al., 2005 ; Ayrault et al., 2009 et Ayrault et al., 2010.

Tableau 1 : Caractéristiques des carottes étudiées et de leur bassin versant.

	Seine amont	Yonne	Oise	Seine aval	
	TR01	PAN4	S01	B2	M1
Fin sédimentation	2002	2008	2005	2003	2003
Début sédimentation	1970	1955 ?	1915	1948	1934
Surface drainée (km ²)	3577	210	4044		64376 9000000 14000000
Population (1940)	130000	10352 (1960)	240000		
Population (2000)	180000	7289 (2007)	260000		
Occupation du sol (%)					
Prairies	4	51	23		
Forêts	39	41	14		
Cultures	52	7	60		
Urbain	2	1	2		
Autres	3	0	1		

Les caractéristiques des bassins versants drainés au niveau des sites de prélèvement des différentes carottes sont présentées dans le Tableau 1. La carotte PAN4 prélevée dans le Morvan se distingue des autres. Le site de collecte draine en effet un bassin occupé majoritairement par des prairies d'élevage extensif et des forêts, et dont la population décroît.

Une carotte longue a été prélevée à Bouafles en avril 2010. Cette carotte qui devait mesurer deux mètres, avait l'ambition de permettre une reconstruction historique jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle. Le site de Bouafles a été échantillonné à de nombreuses reprises, et il a systématiquement permis la collecte de carottes présentant un profil de sédimentation régulière. Ce site a donc été choisi pour le carottage. Malheureusement, le sol s'est tassé pendant la collecte et la carotte prélevée mesurait 1,30 mètre au lieu des deux mètres escomptés.

Tableau 2 : Description du profil de 137-Cs dans la carotte longue de Bouafles (Comm. Pers. A. Vrel).

Année	Profondeur (cm)	Description
2004	0	Année de la dernière inondation
1987	33,5	Année suivant les retombées atmosphérique de l'accident de Tchernobyl (pic de 137Cs)
1963	70,5	Année du maximum des retombées des essais nucléaires (pic de 137Cs)
	81,5	Dernier échantillon mesuré contenant du 137Cs en partant du sommet de la carotte
	86,5	Premier échantillon mesuré ne contenant pas de 137Cs en partant du sommet de la carotte

Les pics de 137-Cs qui correspondent à l'accident de Tchernobyl et au maximum des retombées des essais nucléaires se trouvent à 33,5 et 70,5 cm respectivement, soit aux mêmes profondeurs que pour l'ensemble des carottes plus courtes qui sont issues de ce site et qui ont pu être datées. Le tassement du sol a donc eu lieu au niveau des strates situées en-dessous de 71 cm. Après 1963, le dernier repère historique dont on dispose au niveau du profil de 137-Cs correspond au début des retombées en France, en 1954, qui n'apparaît pas sur le profil actuel car les mesures n'ont été réalisées que tous les 5 cm. Le profil de 210-Pb, qui

constitue un autre marqueur radioactif, ne permet pas d'explorer le profil à cette profondeur. La réalisation de mesures supplémentaires pour affiner le profil de ¹³⁷Cs permettra peut-être de situer 1954 afin d'estimer la vitesse de sédimentation durant cette période. A ce stade, nous pouvons uniquement affirmer que les échantillons situés sous 87 cm sont antérieurs à 1954.

3 La pollution métallique

3.1 Les usages passés, présents et à venir des métaux dans le bassin de la Seine

Le Tableau 3 synthétise l'état de nos connaissances sur l'usage des métaux et de l'arsenic dans le bassin de la Seine, depuis 1935 jusqu'à ce que nous avons appelé l'« avenir » qui est déjà un peu le présent, ce genre d'approche nécessitant beaucoup de recul.

Tableau 3 : Bilan des principales connaissances sur la contamination en polluants inorganiques dans le bassin de la Seine.

Métal			Le passé (1935-1980)	Le présent (1994-2004)	L'avenir
Arsenic	Usages et sources		Insecticides, Mort aux rats, Décoloration du verre, Pigments verts, Pyrotechnie, Produits pharmaceutiques, Alliages du Pb	Décoloration du verre, Synthèse de produits pharmaceutiques, Pyrotechnie	
	Contaminations et impact		Contamination limitée en diminution depuis 1945	Concentration très proche des niveaux naturels	Surveillance épisodique
Argent	Usages et sources		Bijouterie, argenterie Photographie et radiographie	Contact électrique (avec CdO ou SnO ₂) Dopage des batteries automobiles (0,004 % en masse)	Usage croissant dans l'électronique Nanoparticules d'argent utilisées comme biocide. Dopage des batteries automobiles (pourrait être porté à 0,008 % en masse)
	Contamination et impacts		Contamination forte dans les années 1960-1970, en diminution		
Cadmium	Usages et sources		Usages croissants jusqu'en 1995 : Pigments jaunes, Traitements de surface (galvanoplastie), Accumulateurs Ni/Cd, Stabilisation du polychlorure de vinyle, Rejets directs dans l'estuaire (phospho-gypses 1985-1995). Rejets associés aux usages du Zn)	Usages décroissants depuis 1995 : obligation de récupération des piles et accumulateurs Ni/Cd, Apports agricoles par les engrais phosphatés, Mise en décharge d'ordures ménagères et de sable de réseau	Gestion difficile des contaminations héritées : Sédiments alluviaux à l'aval de Paris Matériaux de dragage des voies naviguées Certains sites historiques d'épandage des boues urbaines
	Contamination et impacts		Facteur d'enrichissement (EF) extrême dans les sédiments (50 à 100 selon les sites). Contamination décroissante depuis 1975 Impacts non quantifiés sur le milieu aquatique	Origines industrielles multiples. Épuration limitée par les stations d'épuration Redissolution dans l'estuaire du Cd fixé sur les sédiments Facteur d'enrichissement (EF) encore élevé (12 à	Contamination à l'aval de Paris encore très élevée par rapport au bruit de fond géochimique. Surveillance accrue, en particulier des concentrations dissoutes Diagnostic de la contamination des

Cuivre et Chrome	Usages sources	et	Cu : Chaudières à vapeur, tubes, câbles électriques, laiton et bronze Cr : Agent tannant depuis le XIX ^e , traitement de surface	Poses en 1994-96) Cu : Réseau d'eau potable Cr : Agent tannant et traitement de surface	organismes aquatiques
	Contamination et impacts		Forte contamination de 1940 à 1970, en décroissance depuis 1970	Facteurs d'enrichissement (EF) encore élevé (12 à Poses en 1994-96)	Surveillance modérée
Mercure	Usages sources	et	Très forte diminution des usages depuis 1960 (facteur 100). Usages principaux : électrodes de mercure pour la production de chlore et de soude (vallée de l'Oise), fabrication de tubes fluorescents, fongicides (organo-mercuriels), baromètres et thermomètres, piles, amalgames dentaires, réactifs d'analyse	Origines multiples difficilement quantifiables Réactifs d'analyse de l'eau (demande chimique en oxygène) Mise en décharge d'ordures et de sable de réseau Interdiction des thermomètres à Hg (1999) Diminution d'usages industriels sur le bassin de la Seine : production de chlore et de soude, piles	Traitement des déchets et mise en décharge Incinérateurs d'ordures Amalgames dentaires Crémation
	Contamination et impacts		Facteurs d'enrichissement (EF) extrêmes dans les sédiments (supérieurs à 100). Impacts non quantifiés sur le milieu aquatique et estuarien (méthyl mercure)	Facteurs d'enrichissement (EF) le plus élevé des métaux (18 à Poses en 1994-96)	Décroissance très lente des teneurs malgré la chute des usages : vers une décontamination en très long terme Gestion des sédiments contaminés à suivre, en particulier en milieu faiblement oxygéné. Surveillance accrue, en particulier des concentrations dissoutes Diagnostic de la contamination des organismes aquatiques
Nickel	Usages sources	et	Usage industriel : traitement de surface		
	Contamination et impacts		Contamination très limitée des sédiments, par comparaison aux autres métaux	80% dissous dans les rejets de station d'épuration. Teneur dans les particules voisine de celle du bruit de fond naturel	Surveillance modérée
Plomb	Usages sources	et	Tuyaux Joints d'étanchéité des toitures Protection des câbles enterrés ou sous-marins Accumulateurs Plomb de chasse Pigments blancs (céruse) et jaunes (chromate de plomb) Plomb tétra éthyle limité par palier puis interdit (1975 à 2000)	Recyclage important des accumulateurs Joints d'étanchéité des toitures Disparition des usines d'acide sulfurique (1962). Remplacement des écrans cathodiques par des écrans plats (2000) Retombées atmosphériques Remplacement progressif des réseaux d'eau potable	Identification et gestion des sites historiques (1800-1980) d'utilisation et de stockage du plomb : friches industrielles, décharges. Permanence du plomb utilisé dans les bâtiments

			Interdiction progressive des plombs de chasse (2006 pour les usages en zones humides)	
	Contamination et impact	Très forte contamination en décroissance depuis 1960 (facteur 20)	Diminution des teneurs dans les sédiments de crue depuis 1960. Facteurs d'enrichissement (EF) élevé à l'aval de Paris (12 à Poses en 1994-96)	Cartographie des sols agricoles contaminés (voie atmosphérique, plaine alluviale, boues urbaines) Surveillance modérée Diagnostic de la contamination des organismes aquatiques Surveillance de la concentration dissoute
Zinc	Usages sources et	Zinc laminé pour les toits de Paris <i>intra muros</i> , depuis Haussmann, gouttières et évacuation des eaux pluviales Alliages : laiton et zamak (automobile, quincaillerie et électroménager) Traitement de surface : galvanisation Pigments blancs (ZnO)	Toitures de Paris <i>intra muros</i> Retombées atmosphériques Mise en décharge d'ordures ménagères Sources industrielles difficiles à quantifier	
	Contamination et impacts	Très forte contamination en décroissance depuis 1960 (supérieure à 20)	Proportion significative du flux à Poses d'origine inconnue (40%) Facteurs d'enrichissement (EF) élevé (10 à Poses en 1994-96)	Cartographie des sols agricoles contaminés (voie atmosphérique, plaine alluviale, boues urbaines) Surveillance modérée Diagnostic de la contamination des organismes aquatiques Surveillance de la concentration dissoute

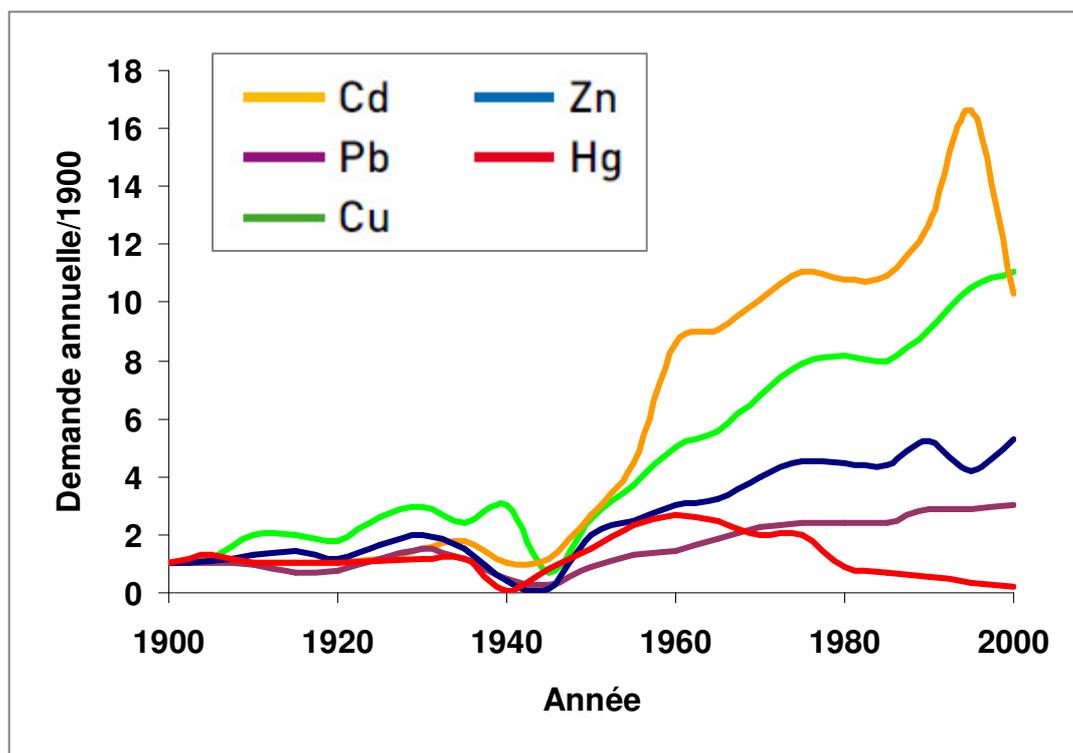


Figure 2 Evolution relative de la demande annuelle française en métaux (demande actuelle/demande en 1900) pour le cadmium, le cuivre, le mercure, le plomb et le zinc.

Les principales évolutions constatées sont les suivantes :

- Les demandes annuelles en cuivre, plomb et zinc (Fig. 2) ont doublé voire quadruplé entre 1950 et 2000 alors que la population française n'a progressé que de 30% et que celle du bassin a augmenté de 60%. La consommation par habitant de ces trois métaux a donc augmenté de 30 à plus de 200% selon les cas.
- La croissance de la demande en cadmium est plus complexe. Si elle croît plus rapidement que pour le cuivre, le plomb et le zinc entre 1950 et 1960, elle atteint un maximum en 1995, avant de chuter très rapidement depuis lors.
- La consommation de mercure reste soutenue jusqu'en 1960. Elle chute par paliers vers 1975, puis vers 1995 pour ne plus atteindre aujourd'hui que quelques pourcents de sa valeur de 1950.

Pour comprendre ces évolutions, il est nécessaire de prendre en compte les principaux usages de chaque métal :

- Le cas du mercure est nettement particulier. Les premières mesures régulant son usage datent des années 1970. Elles ont été suivies d'un autre train de mesures 20 ans plus tard (interdiction de la vente de thermomètres à mercure le 1^{er} mars 1999, interdiction de leur utilisation dans les piles et dans les matériaux automobiles, obligation de mettre en place des séparateurs d'amalgames sur les canalisations des dentistes à partir de 1998) : ces périodes correspondent aux deux paliers observés sur la Figure 2. La diminution préalable de la demande entre 1960 et 1975 s'explique probablement par une diminution de la demande des industriels, encore présents à cette époque sur le bassin de la Seine, pour leurs usines d'électrolyse à cathode de mercure : d'une part, ils n'augmentent plus de manière significative le nombre de leurs cuves à mercure et, d'autre part, ils commencent alors à contrôler leurs pertes en mercure en réduisant de la sorte leur réapprovisionnement en ce métal onéreux.
- Dans les années 70, le cadmium était essentiellement utilisé sous forme de pigments (40%) pour la galvanoplastie (dépôt électrochimique, 20%) et la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC,

10%). A partir des années 90, il est entré dans le processus de fabrication des accumulateurs Ni/Cd qui a représenté jusqu'à 70 % de la consommation totale de cadmium. Depuis le milieu des années 90 cependant, l'usage du cadmium a été fortement restreint en particulier pour les accumulateurs. Sa consommation a été divisée par cinq entre 1995 et 2000.

- Les usages du plomb ont également beaucoup varié. En 1950, ces usages étaient très diversifiés essentiellement sous la forme de plomb métal (câbles, tuyaux, batteries), les batteries étant très peu recyclées à cette époque. Dans les années 60, l'augmentation de la consommation d'essence induit une augmentation de l'usage de plomb tétraéthyle, utilisé comme additif aux carburants. Cet usage dispersif du plomb génère des fuites à 100% dans le milieu naturel : ces émissions sont d'abord effectuées dans l'atmosphère, puis, par transfert atmosphérique et via les eaux de ruissellement, vers le compartiment sol. Donc, dans les deux cas, cet usage représente une source de plomb pour les eaux fluviales. La quantité de plomb dans l'essence a heureusement été réduite en 1975, puis en 1991, avant que cet usage ne devienne complètement interdit en 2000. Le plomb est également utilisé sous forme d'oxydes dans le cristal ou en radioprotection, à raison, par exemple, d'environ un kilogramme de plomb par tube cathodique de téléviseur. Cet usage s'est beaucoup développé des années 1970 aux années 2000 et il est resté important jusqu'au développement des écrans à cristaux liquides (écrans plats). L'usage du plomb en joint de toiture est modéré et est redevenu équivalent à celui qui prévalait en 1950. Avec les nouvelles normes de plomb dans les eaux potables, les tuyaux de distribution en plomb sont également progressivement remplacés. En fait, les accumulateurs automobiles constituent aujourd'hui la principale source de consommation du plomb puisque celle-ci est passée de 10% en 1950 à 70% aujourd'hui.

Il est important de noter que ces chiffres sont ceux des demandes, c'est-à-dire qu'ils incluent des produits et matériaux qui seront recyclés. Le taux de recyclage peut aujourd'hui être très élevé. Il atteint 90% pour les accumulateurs et les verres de radioprotection contenant du plomb.

En plus de l'évolution temporelle des usages, il faut prendre en compte leur évolution spatiale. En 1940, Paris et sa proche banlieue concentraient plus de la moitié des industries liées au plomb dans le bassin. Cette proportion n'est plus que de 30% en 2000. Parallèlement, le nombre de ces industries a chuté de moitié sur le bassin. Les industries du plomb ne sont donc plus concentrées sur l'agglomération parisienne mais elles sont dispersées dans tout le bassin. Cette restructuration industrielle, des ateliers aux industries lourdes, est liée à des innovations techniques (abandon des caractères d'imprimerie en plomb au profit de l'offset dans les années 70, développement des écrans à cristaux liquides, évolution de l'industrie des piles, modification des procédés de traitement de surface...), ainsi qu'aux pressions foncières ayant conduit à un éloignement des ateliers placés initialement dans Paris ou dans la Petite couronne. Cette restructuration est observée pour l'ensemble des métaux. Elle a eu au moins autant d'impact que les mesures réglementaires dans l'évolution des rejets de métaux dans la Seine.

3.2 Concentrations en métaux dans les archives du bassin de la Seine.

3.2.1 Vue d'ensemble de la contamination

Nous allons résumer ici les principaux enseignements que l'on peut tirer des analyses des carottes des deux sites aval, Bouafles et Muids, du site sur l'Oise (Chauny) et du site Seine amont (Troyes) (Le Cloarec et al. in press ; Ayrault et al., 2010).

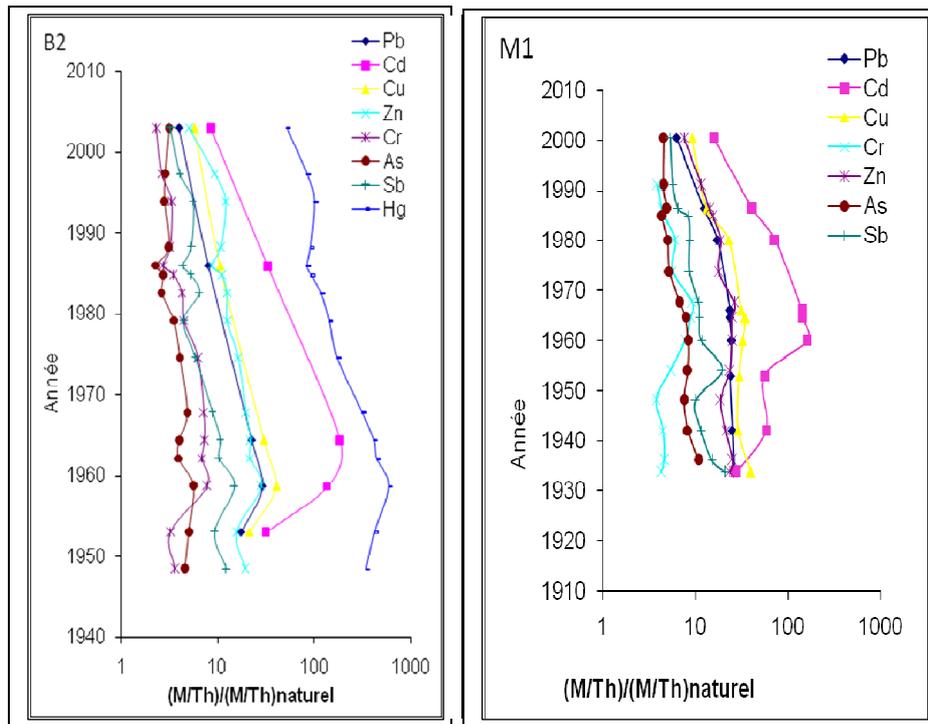


Figure 3 : Variation des facteurs d'enrichissement en métaux au cours du temps pour les carottes des sites aval de la Seine Bouafles (carotte B2) et Muids (carotte M1).

Les sites de Bouafles et de Muids sont situés en aval du bassin de la Seine. Ils fournissent un enregistrement de l'ensemble des rejets en Seine (urbains, agricoles, industriels). Les archives sédimentaires prélevées au niveau de ces sites montrent les fortes contaminations des années 1960. Les facteurs d'enrichissement en cadmium (Cd) sont élevés, du fait de l'utilisation de cadmium dans les traitements de surface. Les efforts conjugués de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et l'implantation graduelle des STEP entre 1960 et 1980 et les différentes directives visant à contrôler les rejets en rivière conduisent à une réduction significative de la teneur en métaux dans les sédiments. Bien que chaque élément ait sa propre dynamique, portée par les usages (voir Tableau 3 et les réglementations), tous les métaux suivent la même tendance vers la dépollution à l'exception du mercure dont la dépollution est effective mais plus lente. Les facteurs d'enrichissement du mercure atteignent 600 en 1960, des valeurs jamais vues hors de sites miniers. Les facteurs d'enrichissement actuels en mercure sont de l'ordre de 100.

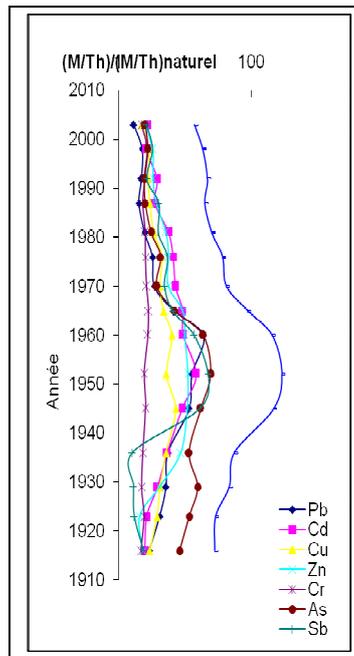


Figure 4 : Variation des facteurs d'enrichissement en métaux en fonction du temps (Chauny, Oise, carotte S01).

Sur le site de l'Oise, à Chauny, l'impact dominant est celui de l'industrie. Le surcroît d'activités au cours des Trente Glorieuses (1948 – 1975) est bien identifié dans la pollution du site. Le plomb est le métal le plus enrichi, ce qui est conforme à l'activité d'un site industriel, Pontoise-les-Noyon, situé à quelques kilomètres en amont du site d'échantillonnage, où l'on produisait de l'acide sulfurique dans des chambres à plomb. La désindustrialisation progressive de la vallée de l'Oise, la réorientation des activités des sites industriels puis la fermeture de ces sites, ainsi que l'imposition de normes sur les rejets directs en rivière, conduisent à une décontamination intense de l'Oise, qui a retrouvé des teneurs actuelles (Pb, 36 mg kg⁻¹) proches du fond géochimique (Pb, 26 mg kg⁻¹).

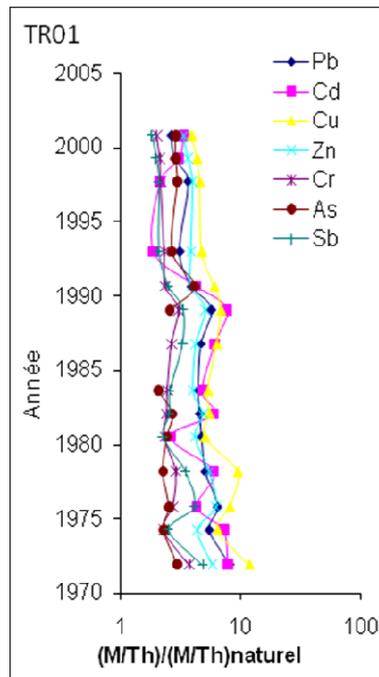


Figure 5 : Variation des facteurs d'enrichissement en métaux en fonction du temps (Troyes carotte TR01).

La carotte TR01 a été prélevée dans la région de Troyes. L'enrichissement en métaux y est relativement faible et on observe la tendance globale de décroissance des enrichissements depuis 1970. Le métal le plus enrichi est le cuivre, qui pourrait provenir de l'utilisation de la « bouillie bordelaise », ce fongicide à base de sulfate de cuivre, qui est utilisé en Champagne. Les niveaux actuels correspondent à ceux qui sont observés au niveau des carottes situées à l'aval (Bouafles et Muids), ce qui tend à montrer que l'on assiste à une homogénéisation de la pollution sur l'ensemble du bassin.

Les résultats sont présentés ici sous la forme de facteurs d'enrichissement, qui représentent l'enrichissement par rapport aux teneurs naturelles. Le calcul des facteurs d'enrichissement nécessite de faire référence à une teneur définie pour le bruit de fond géochimique. Ces teneurs ont été définies pour le bassin de la Seine pour de nombreux éléments (ex : Thévenot et al., 2007). Mais ces teneurs ne sont pas définies pour l'argent ou le thallium, considérés comme de « nouveaux polluants » (Ayrault et al., 2010), bien que l'usage de l'argent soit fort ancien.

Nous avons tenté de définir la teneur du bruit de fond géochimique en argent du bassin de la Seine en utilisant les échantillons de matière en suspension prélevés à Marnay-sur-Seine et à Méry-sur-Marne, à l'amont du bassin, dans diverses conditions hydrologiques. Ces différents échantillons ont révélé des teneurs en argent variant de 0,33 à 0,59 mg/kg, qui constituent des valeurs élevées pour un bassin sédimentaire. Bien qu'ils soient situés à l'amont du bassin, ces sites auraient pu subir une contamination, locale ou atmosphérique, récente ou ancienne. Aussi, les facteurs en enrichissement en argent (Fig. 6) ont été calculés pour les deux carottes Seine aval en faisant référence à la teneur moyenne en argent dans la croûte terrestre, soit 0,055 mg/kg. Il faut donc considérer les valeurs de facteurs d'enrichissement présentées ici comme des valeurs relatives, tant que le bruit de fond géochimique en argent n'aura pas été établi.

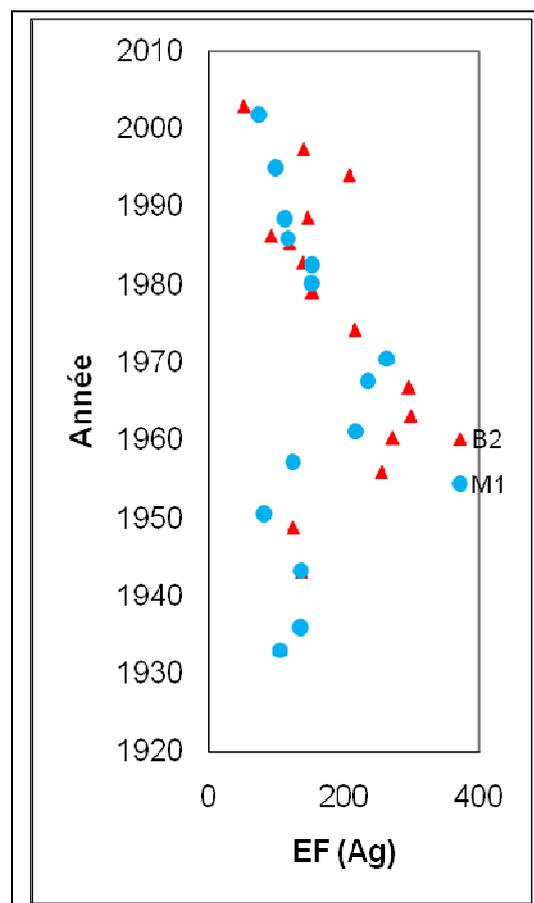


Figure 6 : Variation des facteurs d'enrichissement en argent en fonction du temps dans deux sites aval du bassin de la Seine (Bouafles, carotte B2 et Muids, carotte M1).

Les enrichissements en argent sur ces deux sites de l'aval de la Seine sont élevés, variant de 50 à 300, ce qui tend à démontrer une pollution importante en argent dans le bassin de la Seine. Les valeurs les plus fortes correspondent à la période 1960-1970. Les concentrations actuelles en argent à Bouafles et Muids sont environ 10 fois supérieures aux valeurs actuelles enregistrées à Marnay-sur-Seine et Méry-sur-Marne. L'argent est à classer parmi les métaux urbains. Le pic concomitant des teneurs en argent et des teneurs en autres métaux dans les années 1960 laisse penser que la source d'argent à cette période est principalement industrielle. L'élévation des teneurs en argent observée dans les années 1990-2000, quoique moins forte que celle qui a été observée en 1960-1970, est concomitante avec les pics d'antimoine, de mercure et de zinc. Outre les usages de l'argent indiqués dans le Tableau 3, il faut remarquer que les minerais de zinc et de plomb contiennent de l'argent en concentrations plus ou moins grandes selon la mine et le degré de raffinage. A ce stade, il est difficile d'attribuer une cause à ce pic observé dans les années 1990.

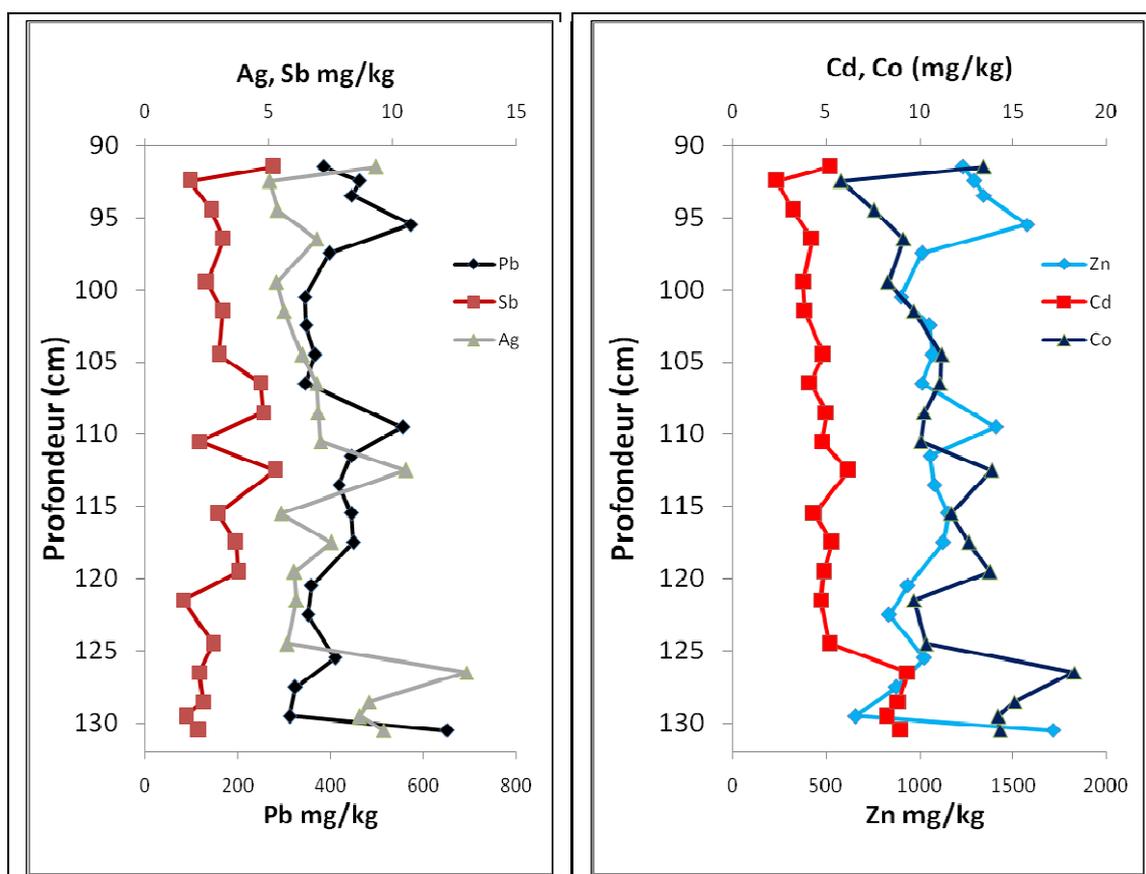


Figure 7 : Variation des teneurs en polluants inorganiques en fonction de la profondeur dans la carotte longue de Bouafles.

Compte tenu des éléments de datation qui sont à notre disposition, toutes les strates qui sont analysées ici sont postérieures à 1954. Les teneurs observées dans les strates proches de 90 cm sont en accord avec les teneurs trouvées à Bouafles pour les années 1950. Cependant, contrairement à nos attentes, on n'observe pas de diminution des teneurs avec l'accroissement de la profondeur. Les teneurs de la strate la plus profonde, soit 130 cm, présentent des valeurs qui restent élevées, ce qui pourrait laisser penser que le matériel prélevé à 130 cm de profondeur, qui a une texture et une couleur différentes de celui qui est présent dans les strates supérieures, pourrait correspondre au matériel de dragage qui a servi à combler le bras de l'île vers 1898.

3.2.2 Contamination métallique sur le site du Lac de Pannecière, Morvan

Ce site a été choisi pour obtenir une référence en « amont du bassin de la Seine ». Les résultats obtenus sur cette carotte n'ont pas encore fait l'objet de publication.

Sur la carotte PAN4 du Lac de Pannecière, une variation brutale des concentrations en éléments traces (Fig. 8) apparaît à 66 cm de profondeur. Elle pourrait correspondre aux premiers dépôts de sédiments, suite à la mise en eau du lac après la fermeture du barrage en 1949. Dans notre cas, les marqueurs radioactifs indiquent que les premiers dépôts pour ce site précis du lac, très éloigné du barrage, se seraient produits entre 1955 et 1958.

Tableau 4 : Teneurs de référence pour le Morvan (Thévenot et al., 2007), comparées aux teneurs relevées dans les couches supposées antérieures au dépôt de sédiment (mg/kg).

	Al	Cd	Co	Cu	Ni	Pb	Zn
Morvan	60000	0.5	10	25	35	50	100
PAN4 70-72 cm	85400	0.5	6	15	14	56	120
PAN4 66-68 cm	68100	0.4	7	10	10	53	110

Selon cette hypothèse – les premiers dépôts datant de 1955 – les strates inférieures à 66 cm correspondent au sol local. Les concentrations en éléments traces et majeurs dans les couches inférieures à 66 cm sont cohérentes avec les concentrations du bruit de fond géochimique déterminées pour le Morvan (Thévenot et al., 2007) pour Cd, Pb et Zn, mais sont 1,5 à 2,5 plus faibles pour Co, Cu et Ni.

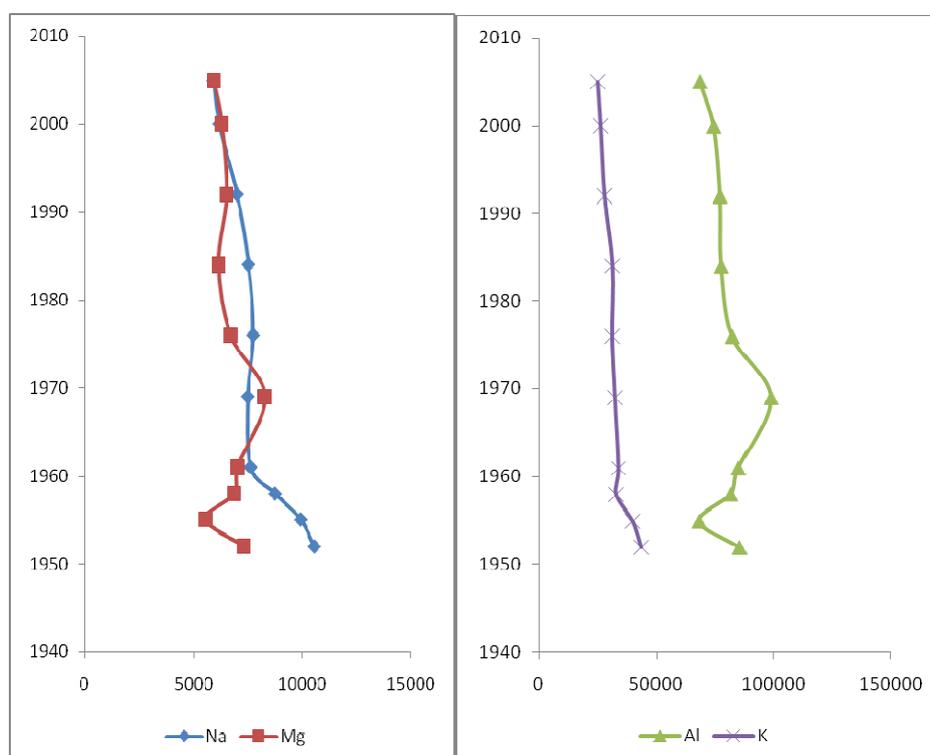


Figure 8 : Variation des concentrations (mg/kg) en fonction du temps (Lac de Pannecière, Morvan, carotte PAN4).

On peut distinguer deux groupes d'éléments : ceux dont la concentration est constante sur l'ensemble du Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans.

profil du dépôt (à partir de 66 cm de profondeur), comme Ca, Ti, Co, V ... et ceux qui présentent une augmentation plus ou moins marquée vers 1960 : Sb, Zn, Ag, Cu, Cd, Pb, Ni. Parmi ceux-ci, le cadmium se distingue par un profil particulier, que l'on pourrait relier à l'emploi d'engrais phosphatés dans le bassin versant du Lac de Pannecière. Le nickel et le zinc présentent un second pic vers 1984 et l'argent vers 1992.

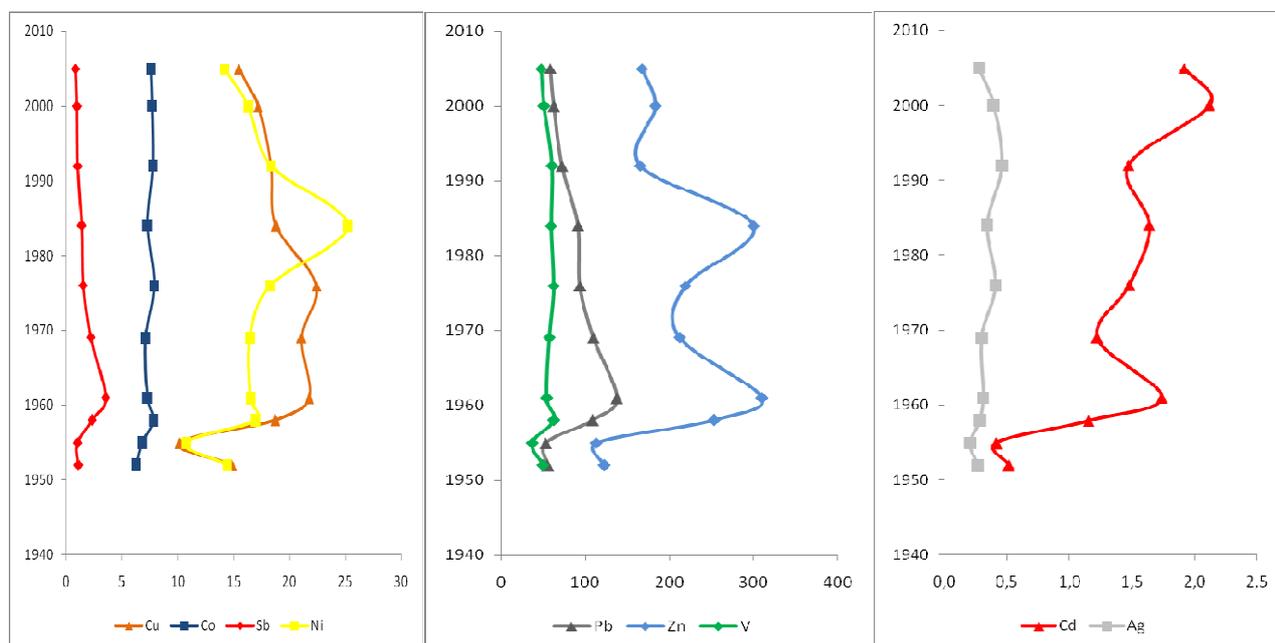


Figure 9 : Variation des concentrations (mg/kg) en fonction du temps (Lac de Pannecière, Morvan, carotte PAN4).

Bien qu'il soit situé à l'amont du bassin de la Seine et qu'il draine une surface limitée, le site de Pannecière révèle des contaminations non négligeables dont les variations temporelles sont marquées. A ce stade, il est difficile d'en définir la ou les source(s).

3.3 Les sources de plomb¹ dans le bassin de la Seine

A partir de l'analyse des effluents de la STEP d'Achères, nous avons défini une signature urbaine parisienne ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.154 \pm 0.002$), qui est en accord avec la moyenne des signatures des trois incinérateurs de déchets ménagers de l'agglomération parisienne (Issy-les-Moulineaux, Ivry-sur-Seine et Saint-Ouen : $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1550 \pm 0.0005$) ; Widory, 2004).

Les additifs au plomb pour les essences n'ont représenté qu'un petit pourcentage de la totalité du plomb utilisé en France (5% au début des années 70, au maximum de l'usage de l'essence plombée) (Meybeck et al, 2007). Néanmoins, l'émission de plomb due à l'essence plombée a représenté près de 90 % des émissions atmosphériques totales pendant la même période (Ferrand et al., 1999). Avec une telle quantité de plomb émise dans l'atmosphère, on peut s'attendre à une forte contamination des sédiments de la Seine, au moins sur cette période.

Pour déterminer la contribution de l'essence plombée, l'une des difficultés consiste à déterminer sa signature. Celle-ci a varié en fonction des sources d'approvisionnement. Dans une approche « à dire d'expert » basée sur les sources d'approvisionnement d'Octel, le seul producteur d'additifs au plomb installé en France, Véron et al. (1999) ont déterminé la signature moyenne de l'essence plombée pour des périodes

¹ L'élément plomb a quatre isotopes stables, de masse atomique 204, 206, 207 et 208, les trois derniers étant radiogéniques. Les rapports entre les isotopes du plomb sont caractéristiques des gisements de minerais.

allant de 1980 à 1995 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.10 \pm 0.04$).

On peut utiliser les données des carottes de Bouafles et de Muids prélevées à l'aval de la Seine pour analyser l'évolution temporelle de la contribution de l'essence plombée à la contamination de la Seine. Le profil des signatures en fonction de la profondeur montre que le maximum d'impact (i.e. quand le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atteint sa valeur la plus basse) est atteint en 1986 (Fig. 10).

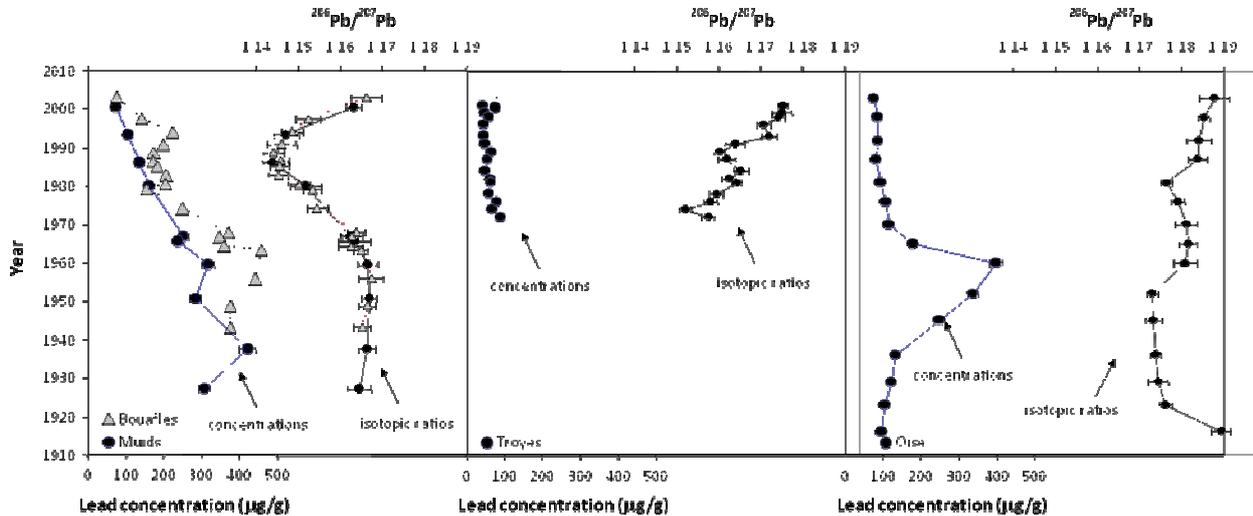


Figure 10 : Variation des signatures isotopiques du plomb dans deux sites aval du bassin de la Seine (Bouafles, carotte B2 et Muids, carotte M1), sur le site de Seine amont Troyes (TR01) et sur le site de l'Oise Chauny (S01).

Pour comprendre pourquoi le maximum d'impact de l'essence plombée est atteint à une période où l'usage de l'essence plombée est en décroissance et non dans les années 70, au moment des plus fortes consommations d'essence plombée, il faut considérer ensemble les profils de signatures et de concentrations. Il faut attendre que le plomb industriel ait suffisamment diminué pour voir apparaître la signature de l'essence plombée.

En 1986, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les sédiments de la Seine à Bouafles était de $1,146 \pm 0,002$. En considérant que ce plomb est issu d'un mélange de plomb issu de l'essence plombée ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,10 \pm 0,04$) et de plomb « pré-essence » défini par la signature des dépôts les plus anciens ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,165 \pm 0,002$), on peut calculer que le plomb de l'essence contribuait à $25 \pm 6 \%$ du plomb transporté par la Seine vers l'estuaire en 1986. Si nous avons considéré que ce plomb résultait d'un mélange de plomb urbain dont la signature est définie par les effluents d'Achères ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,154 \pm 0,002$) et de plomb de l'essence, la part de plomb issue des additifs de l'essence aurait atteint $13 \pm 4 \%$ au maximum de l'impact de l'essence plombée, en 1986. Dans tous les cas, la part de l'essence plombée dans les sédiments de Seine est très supérieure à l'usage de plomb pour les essences en 1986, largement inférieur à 5% (Lestel, 2007). On peut donc considérer que le plomb de l'essence a une forte capacité à contaminer la rivière, probablement via les ruissellements sur les surfaces urbaines, et qui est fortement supérieure à celle du plomb urbain. La grande mobilité du plomb issu des additifs a été évoquée pour les pollutions atmosphériques.

On peut considérer que le plomb qui circule actuellement en Seine à l'aval de Paris est un mélange de plomb naturel issu de l'érosion et de plomb urbain, lui-même probablement constitué d'un mélange formé au cours des siècles par l'utilisation de plomb de différentes origines et de son recyclage. Malgré la complexité du mélange, on identifie bien la signature de ce plomb urbain.

Si on considère la signature actuelle des sédiments à Bouafles (à l'aval du bassin) ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166 \pm 0,004$), on peut calculer qu'il s'agit d'un mélange de 30% de plomb naturel et 70% de plomb urbain. Ce résultat est étayé par plusieurs observations. La concentration de fond géochimique en plomb (donc en

plomb naturel) est de 26 mg kg^{-1} (Meybeck et al., 1999). La concentration des sédiments actuels est de 77 mg kg^{-1} . Si on considère que le plomb anthropique est concentré dans une très faible masse de particules, on estime que 66 % du plomb est non-géogénique. D'autre part, Thévenot et al. (2007) ont fait le bilan de 7 métaux dont le plomb dans le bassin de la Seine (1994 – 2003). Le total des entrées en plomb dans la Seine est de 65 t an^{-1} , dont 14 t an^{-1} sont fournies par l'érosion (22%). La contribution anthropique est estimée à 51 t an^{-1} , et elle est concentrée dans les zones urbaines, ce qui correspond à 74 % du total des apports.

Ce que nous qualifions ici de plomb urbain a longtemps été considéré comme la signature du plomb « industriel ». La signature urbaine, définie par les effluents de la STEP Seine-Aval ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,154 \pm 0,002$), n'est pas significativement différente des signatures des trois incinérateurs de déchets ménagers de Paris ($1,1550 \pm 0,0005$; Widory et al., 2004), ni de celles de la peinture plombée et de l'eau du robinet contaminée par des canalisations au plomb ($1,1534 \pm 0,0023$ et $1,1561 \pm 0,0021$; Laurensot, 2001). Par contre la signature urbaine actuelle est significativement différente de la signature enregistrée par les sédiments « pré-essence ». On peut en conclure que la signature urbaine actuelle est le résultat du mélange de résidus d'essence plombée tamponnés par une énorme masse de plomb « historique » stockée dans l'infrastructure urbaine.

Le plomb structurel parisien, le plomb « pré-essence », peut être défini par la signature des dépôts les plus anciens ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,165 \pm 0,002$), où l'on retrouve une signature extrêmement proche des minerais de Rio Tinto en Espagne ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,1634 \pm 0,0001$). Cette mine, connue et exploitée depuis l'Antiquité, est passée du statut de production artisanale au statut de premier producteur européen de minerais de plomb vers 1878, après son rachat par une compagnie britannique (Fletcher, 1991). L'utilisation massive de plomb venant de la mine de Rio Tinto est également montrée par les sédiments du site de Chauny (Oise) où des chambres à plomb permettaient de fabriquer l'acide sulfurique. Entre 1952 et 1960, la signature des sédiments de l'Oise s'infléchit vers des rapports plus hauts ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,17$), traduisant l'importation de minerais en provenance de Tunisie et du Maroc, puis d'Amérique du Nord (Lestel, 2007).

L'Oise est par ailleurs un bon exemple de résilience. Cette rivière a été soumise à une pollution très importante dont le pic se situe vers 1960. Après la mise en place des réglementations limitant les rejets directs à partir du début des années 1970 et la désindustrialisation du site, les sédiments retrouvent des concentrations proches des niveaux de fond.

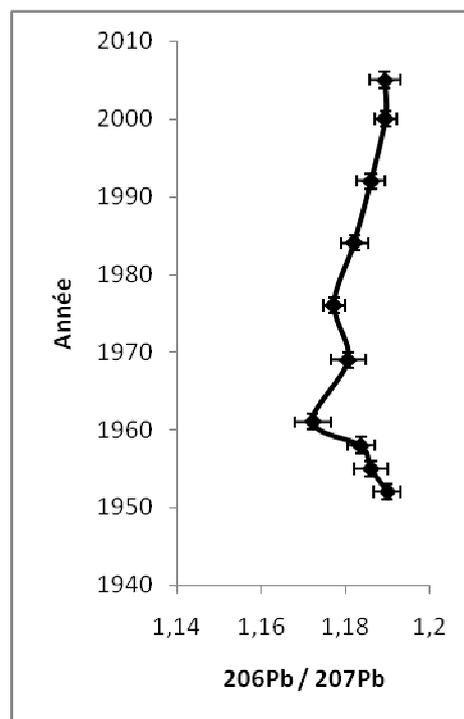


Figure 11 : Variation des signatures isotopiques du plomb dans la carotte PAN4, Lac de Pannecière.

Le bruit de fond géochimique du Morvan présente un rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de l'ordre de 1,20 (Monna et al., 2004). Les valeurs observées dans les strates inférieures à 66 cm semblent confirmer l'hypothèse selon laquelle ces niveaux constituent du sol. Sur le site du lac de Pannecière, l'augmentation d'un facteur 2,5 des concentrations en plomb en 1961 s'accompagne d'une inflexion de la signature du plomb vers des rapports $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ plus faibles. Cette variation peut être attribuée à un apport en plomb d'origine anthropique, essence plombée et/ou produits manufacturés à partir de minerais de la mine de Rio Tinto. La voie de contamination (atmosphérique, effluents industriels ou domestiques) reste inconnue. Ensuite, on observe une augmentation du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dont la pente est semblable à celle qui est observée au sein de la carotte de Troyes. La tendance actuelle est donc bien le retour vers des valeurs naturelles, en tout état de cause vers des valeurs qui étaient celles du sol avant la mise en eau du lac. La carotte de Pannecière confirme la contamination en plomb généralisée du bassin de la Seinevers 1960, jusque dans ses zones les moins anthropisées, et la dépollution progressive depuis 1970.

4 Les antibiotiques

4.1 Les usages et caractéristiques des antibiotiques identifiés dans les archives sédimentaires du bassin de la Seine

Tableau 5 : Tableau synthétique sur les familles, emplois, date de commercialisation et paramètres physiques des antibiotiques retrouvés dans les 2 carottes de sédiments: Bouafles et Pannecière.

<i>Familles</i>	<i>Antibiotiques</i>	<i>Usage</i>	<i>Date de commercialisation</i>	<i>pKa</i>	<i>LogKow</i>	<i>KoC (L kg⁻¹)</i>	<i>Solubilité (g L⁻¹)</i>	<i>Persistance: TD 50 (jours)</i>
<i>Sulfodinamides</i>	Sulfaméthoxazole	humaine, vétérinaire	1968	1,8–5,6 ^c	0,9	60-300 ^h	3,9 ^h	Eau : > 21
<i>Quinolones</i>	Acide oxolinique	humaine, vétérinaire (pisciculture)	1974	6,9 ^a	0,7 ^a	17-4510 ^a	0,004 ^a	Sédiment: 150-1000 ^h ; eau: < 9 ^b
	Acide nalidixique	humaine, vétérinaire	1961	6,1 ^c	0,4		0,1	Eau : < 9
	Fluméquine	humaine, vétérinaire (pisciculture)	1976	6,4 ^a	1,7 ^a	2450 ^h	0,07 ^a	Sédiment: 60-300 ^g ; eau : < 9 ^g
<i>Fluoroquinolones</i>	Norfloxacin	humaine, vétérinaire	1985	6,2-8,3 ^c	-1,1 ^a		178 ^h	

Références : a : (Tolls, 2001), b : (Kümmerer et al., 2004), c: (Babic et al., 2007), d : (Pavlovic et al., 2007), g : (Boxall et al., 2002), h : (Tamtam et al., 2007), i: (Halling-Sørensen et al., 1998)

4.2 Les profils temporels des teneurs en antibiotiques

4.2.1 Site aval de Bouafles

L'analyse des sédiments prélevés à Bouafles a montré une contamination par plusieurs antibiotiques (Figure 12). 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 sédiments. L'acide nalidixique apparaît comme la molécule la plus présente le long de la carotte, ainsi que la fluméquine, cette dernière présentant également les plus fortes teneurs dans les sédiments, pouvant atteindre près de $35 \mu\text{g kg}^{-1}$.

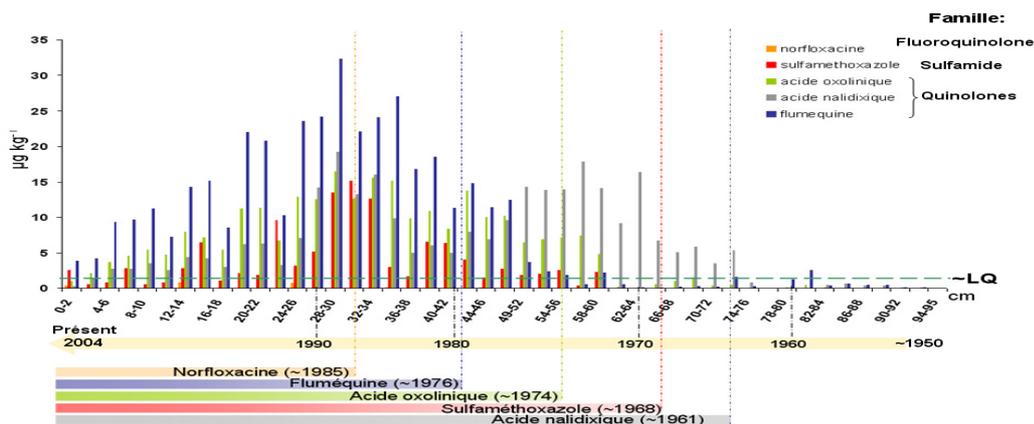


Figure 12 : Variation des teneurs en antibiotiques en fonction de la profondeur (carotte Bouafles 11). Les dates approximatives de début de commercialisation sont indiquées dans la partie supérieure de la Figure.

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, à l'exception de traces d'acide nalidixique et de fluméquine dans des niveaux datés d'avant leur date de commercialisation.

Toutefois, d'autres phénomènes, tels qu'une infiltration des molécules en phase dissoute au travers des sédiments, peuvent 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, qui est 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 sédiments datant de 4 ans.

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

1.1.1 Site amont de Pannecière

Les analyses indiquent la présence de 4 molécules parmi les 25 molécules recherchées. A noter que tous les niveaux correspondant à leur détection sont postérieurs de plusieurs années à leur date de début de commercialisation. Elles appartiennent aux familles des quinolones (acide oxolinique et acide nalidixique) et des (fluoro)quinolones (fluméquine et norfloxacine). Elles sont présentes en faibles teneurs et uniquement

dans les sédiments situés entre 10 et 50 cm de profondeur (à partir de la surface), soit entre 1970 et 2000. Ces quatre molécules peuvent ici provenir à la fois d'activités d'élevage de bétail (norfloxacine, acide nalidixique), de piscicultures (acide oxolinique, fluméquine), ou d'épandage de boues urbaines sur les cultures avoisinantes en amont du site.

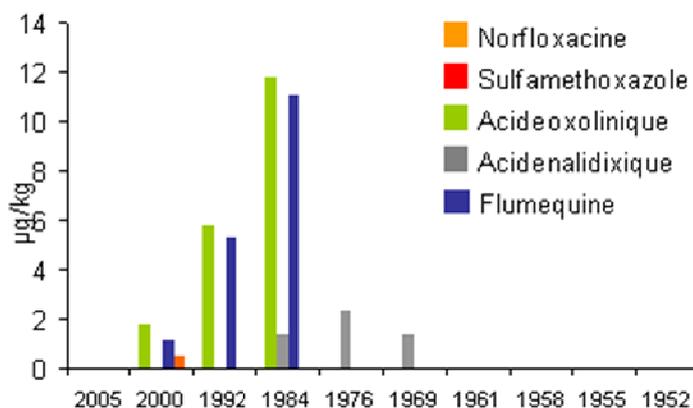


Figure 13 : Profil des concentrations en antibiotiques dans la carotte PAN4 du lac de Pannecière (échantillonnée en octobre 2008). Pour rappel, les dates de commercialisation des molécules sont : Acide nalidixique : 1961, Acide oxolinique : 1974, Fluméquine : 1976, Norfloxacine : 1985

Les quatre molécules détectées sur le site de Pannecière sont des molécules relativement persistantes dans les sédiments, elles ont des durées de vie de l'ordre de quelques années, sont peu mobiles et présentent de forts coefficients d'adsorption sur la fraction particulaire ($K_{oc} > 2000$ L/kg).

Les molécules présentant les teneurs les plus élevées de l'ordre de 11 µg/kg sont l'acide oxolinique et la fluméquine, deux molécules plutôt utilisées en pisciculture. Elles ne sont pas retrouvées au niveau de la surface où la bioturbation de la matrice peut conduire à leur photodégradation à l'interface eau sédiments.

L'acide nalidixique (médecines humaine et vétérinaire) est la plus ancienne molécule commercialisée (1961), elle est actuellement très peu utilisée, ce qui peut expliquer le fait qu'elle soit décelée à des niveaux plus profonds que ceux des autres molécules. Ainsi, elle apparaît seulement dans le sédiment à partir du premier niveau analysé postérieur à cette année.

La norfloxacine, la plus récente des quatre molécules détectées, est l'une des molécules les plus fréquemment utilisées en médecine humaine et en médecine vétérinaire. Elle n'est retrouvée qu'à proximité de la surface et présente la plus faible valeur.

1.1 Interprétations des profils et comparaison des sites amont et aval.

Les molécules que nous avons retrouvées dans cette carotte sédimentaire sont les mêmes que celle de la carotte précédemment échantillonnée à Bouafle en 2008, exception faite de la sulfaméthoxazole non retrouvée à Pannecière. La sulfaméthoxazole étant une molécule peu absorbable, il est peu probable de pouvoir la déceler dans des sédiments en milieu peu contaminé.

Les valeurs obtenues dans les deux sites permettent d'établir la comparaison entre les niveaux de contamination à l'amont et à l'aval du bassin de la Seine (Tableau 6.)

Tableau 6 : concentrations maximales ($\mu\text{g}/\text{kg}$) des antibiotiques retrouvés dans les 2 carottes : Pannecièrre et Bouafle.

	Concentration maximale ($\mu\text{g}/\text{kg}$), poids humide	
	Pannecièrre	Bouafles
Norfloxacin	0,5	~ 2
Fluméquine	11,1	~ 35
Acide oxolinique	11,4	~ 18
Acide nalidixique	2,4	~ 22

En 1979-1980, l'acide nalidixique (quinolone) et la sulfaméthoxazole (sulfonamide) représentent respectivement 4 et 5 % de la consommation hospitalière (Sartori, 1982). Les teneurs observées dans les strates datées de 1979-1980 (42 à 46 cm) à Bouafles (10 et 2-3 $\mu\text{g}/\text{kg}$, respectivement) ne reflètent pas ces données de consommation. De plus, à Pannecièrre, la sulfaméthoxazole n'est pas retrouvée. Il peut s'agir d'une différence de comportement environnemental (dégradation, transport etc...) entre les deux familles.

Cependant, quand on compare les consommations hospitalières et les concentrations sédimentaires de deux molécules d'une même famille, les résultats divergent. Ainsi, la consommation hospitalière de l'acide oxolinique (Q) était de moins de 0,2 % en 1979-1980. Sa teneur sédimentaire est de ~20 $\mu\text{g}/\text{kg}$, données à comparer avec celles sur l'acide nalidixique (quinolone).

En conclusion, les teneurs sédimentaires sont sans rapport avec les consommations hospitalières, ce qui n'est pas expliqué par l'appartenance à une famille de molécules.

Les molécules dont les teneurs sédimentaires sont les plus élevées sont à usage principalement ou exclusivement vétérinaire : la fluméquine et l'acide oxolinique, deux quinolones. La molécule la moins présente est la norfloxacin (fluoroquinolone), à usage exclusivement humain.

D'une part, les effluents animaux ne sont pas traités en STEP. D'autre part, les doses administrées en médecine vétérinaire sont très élevées. La DDD (defined daily dose pour un individu de 70 kg) de la fluméquine est de 1200 mg², tandis qu'en médecine vétérinaire, la posologie est de 100 à 500 mg par kg et par jour, soit une DDD de 7000 à 35000 mg pour un animal de 70 kg.

Si on compare les DDD de molécules à usage (presque) exclusivement humain, la molécule dont la teneur sédimentaire est la plus élevée (sulfaméthoxazole) est aussi celle dont le DDD est la plus élevée (1600 mg comparé à 200-800 mg³, pour la sulfaméthoxazole et la norfloxacin, respectivement).

En conclusion, c'est l'usage (vétérinaire versus humain et la dose journalière) et non la chimie (transport, dégradation) qui semble conditionner la présence des molécules antibiotiques dans l'environnement. Les effluents domestiques étant traités, en partie, par les STEP, la contamination environnementale par l'usage vétérinaire des antibiotiques semble la plus préoccupante. Ceci pourrait expliquer que le site de Pannecièrre, bien que très faiblement peuplé et qui représente 0,3% de la surface du bassin (contre 96% à Bouafles), soit contaminé à des niveaux seulement 2 à 10 fois plus faibles que ceux observés à Bouafles.

² www.cclinouest.com/PDF/surv2009/p_ATB2009.pdf

³ www.gyneweb.fr/sources/gyngene/infur-repet.htm

2 Les polluants organiques rémanents

2.1 Les sources et les voies de transfert

Quatre familles de composés organiques rémanents ont été analysées dans les archives sédimentaires au cours de la phase V du Piren : les HAP, les PCB, les PBDE et les alkylphénols (AP et APEO). Les analyses ont été réalisées en GC/MS (HAP, PCB et PBDE) et en LC/MS/MS (AP et APEO), les données et méthodes utilisées sont détaillées dans le rapport d'activités Piren-Seine 2009 (Ayrault et al., 2010). Pour chacune des familles, la liste des composés analysés est donnée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composés analysés pour chacune des 4 familles et étalons internes correspondants

HAP	PCB	PBDE	APEO
Fluorène	PCB 31	BDE 28	4-nonylphénols ramifiés (NP)
Phénanthrène	PCB 28	BDE 47	4-nonylphénol-mono-éthoxylé (NP1EO)
Anthracène	PCB 20	BDE 100	4-nonylphénol-di-éthoxylé (NP2EO)
Fluoranthène	PCB 52	BDE 99	4-tert-octylphénol (OP)
Pyrène	PCB 44	BDE 154	4-tert-octylphénol-mono-éthoxylé (OP1EO)
Benzo[<i>a</i>]anthracène	PCB 101	BDE 153	4-tert-octylphénol-di-éthoxylé (OP2EO)
Chrysène	PCB 149	BDE 183	
Benzo[<i>b</i>]fluoranthène	PCB 118	BDE 209	
Benzo[<i>k</i>]fluoranthène	PCB 105		
Benzo[<i>a</i>]pyrène	PCB 138		
Indéno[<i>123-cd</i>]pyrène	PCB 180		
Dibenzo[<i>ah</i>]anthracène	PCB 170		
Benzo[<i>ghi</i>]pérylène	PCB 194		
<i>Étalons internes</i>			
Phénanthrène-D10	PCB 36	BDE 77	Octylphénol-D17
Pyrène-D12	PCB 112	BDE 181	NP1EO-D2
Chrysène-D12	PCB 209		Étalons d'injection
PérylèneD12			NP linéaire
			NP1EO linéaire

L'utilisation et la réglementation de ces familles de composés sont synthétisées dans le Tableau 8.

Pour la majorité d'entre eux, il s'agit de composés de synthèse, à l'exception des HAP qui peuvent partiellement être produits par des processus naturels. On en a détecté dans tous les compartiments de l'environnement (eau, sol, atmosphère, biote). Dans l'ensemble, leur hydrophobicité leur confère une capacité à s'adsorber sur les particules en suspension et à s'accumuler aussi bien dans les sédiments que dans les organismes aquatiques. Ces composés sont difficilement dégradables, ce qui leur confère une « persistance » dans l'environnement. Nous noterons le cas plus particulier des alkylphénols, familles de composés plus hydrophiles, dont la dégradation des composés éthoxylés favorise la formation des alkylphénols et notamment du nonylphénol présent à des niveaux non négligeables dans l'environnement.

Une bibliographie détaillée concernant ces différentes familles et comprenant une partie contamination dans les archives sédimentaires est décrite dans le rapport d'activités Piren-Seine 2009 (Ayrault et al., 2010).

Tableau 8 : Utilisation, origines et réglementation pour les différentes familles de contaminants

Familles	Origine / Utilisation	Sources d'émission	Début d'utilisation	Pic d'utilisation	Réglementation européenne
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	Naturelle et anthropique Pyrolytique / pétrolière / diagénétique	Combustion / Trafic Ruissellement Fuites Remobilisation des stocks		1920-1930	
PolyChloro Biphényles (PCB)	Anthropique Additifs dans le bois, le papier, les plastifiants, les encres, le ciment... (systèmes ouverts) Fluide caloporteur ou de refroidissement de transformateurs ou condensateurs	Combustion Volatilisation passive Fuites Remobilisation des stocks	1929 (USA) 1953 (Europe)	1970-1975	1975 : interdiction dans les systèmes ouverts 1987 : interdiction de mise sur le marché ou vente d'appareils contenant des PCB 2010 : fin de fonctionnement des appareils contenant des PCB
PolyBromo DiphénylEther (PBDE)	Anthropique Retardateurs de flammes, utilisés dans des matériaux synthétiques (mousses, plastiques...) et dans des appareils (ordinateurs, télévisions...)	Volatilisation passive	1970	En augmentation	2010 : Restriction d'usage pour plusieurs mélanges industriels y compris le DécaBDE (BDE209) à 0.1 % en masse (Règlement (UE) n° 757/2010)
Alkylphénols et alkylphénols éthoxylés (AP et APEO)	Anthropique Surfactants non-ioniques, émulsifiants, dispersants, agents mouillants, utilisés dans les détergents, les plastiques, le traitement de surface. Les AP sont aussi issus de la dégradations des APEO.	Rejets liés à l'assainissement Ruissellement Volatilisation passive	1944	1988	1992 : Commission OSPAR fin d'utilisation dans les détergents pour 1995 2003 : limitation < 0,1% pour certaines applications (Directive 2003/53/CE)

2.2 Les HAP

2.2.1 Evolution temporelle

Site aval de Bouafles : 1950-2004

Sur l'ensemble de la phase V, les HAP ont été analysés dans plusieurs carottes. La période 1950-2004 est couverte par 3 d'entre elles : Bouafles 11 (échantillonnée en 2008) et Bouafles « longue » (échantillonnée en 2010) couvrant la période 1950-2004. Une autre carotte de comparaison, Muids, a été prélevée à quelques kilomètres de Bouafles. Ces deux sites, Bouafles et Muids, sont situés à l'aval de Paris, et à l'amont de Rouen.

La Figure 14 présente l'évolution des teneurs en HAP au cours du temps pour l'ensemble de ces carottes. Nous notons que, pour l'ensemble de ces carottes échantillonnées à l'aval de Paris, les profils de contamination au cours du temps sont cohérents.

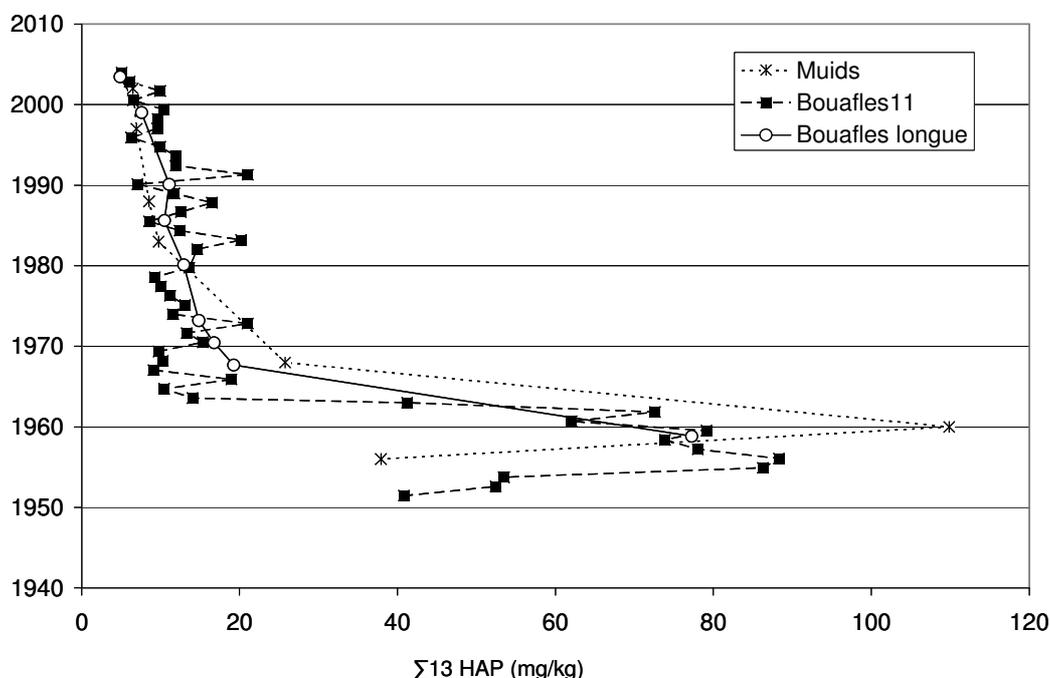


Figure 14 : Evolution historique de la teneur en somme des 13 HAP pour 3 carottes échantillonnées à l'aval de Paris : Bouafles 11 (carré), Bouafles « longue » (cercle vide) et Muids (croix)

La Figure 14 nous montre que les horizons les plus anciens présentent des teneurs importantes en HAP. Une teneur maximale de 90 mg/kg est observée en 1956. Après ce pic, les teneurs diminuent légèrement jusqu'en 1962. Cette décroissance s'accélère entre 1962 et 1965, période pendant laquelle les teneurs diminuent d'un facteur 10. Ce profil est bien corrélé avec les profils de production et de consommation du charbon en France, en particulier pour le maximum dans les années 1950-1960. Cependant, la décroissance importante après 1960 suggère une baisse rapide des apports en HAP sur le bassin de la Seine. Nous notons qu'à cette même période plusieurs usines à gaz basées sur la distillation de la houille et installées en amont de Bouafles ont été arrêtées. Cela n'est pas obligatoirement la seule cause de cette diminution, qui peut aussi être reliée à une amélioration de l'épuration des eaux urbaines ou plus localement à l'arrêt d'une activité industrielle autour de Bouafles.

Les teneurs observées à la surface de la carotte sont de l'ordre de 5 mg/kg, et elles sont cohérentes avec celles qui sont observées sur les MES prélevées dans la Seine au début des années 2000 et avec celles dont la littérature fait état dans le bassin de la Seine. Elles sont supérieures aux teneurs observées sur d'autres sites français (0,5 mg/kg pour les sédiments de surface de l'étang de Thau (Leauté, 2008), ou encore 0,4 à 0,7 mg/kg pour les sédiments de surface du lac du Bourget (Jung, 2008))

Site aval de Bouafles : contamination ancienne

Les HAP ont également été analysés sur le bas de la carotte Bouafles « longue ». La datation des horizons antérieurs à 1950 étant délicate, la Figure 15 montre les teneurs mesurées pour la somme des 13 HAP et pour chaque profondeur entre 94 et 131 cm.

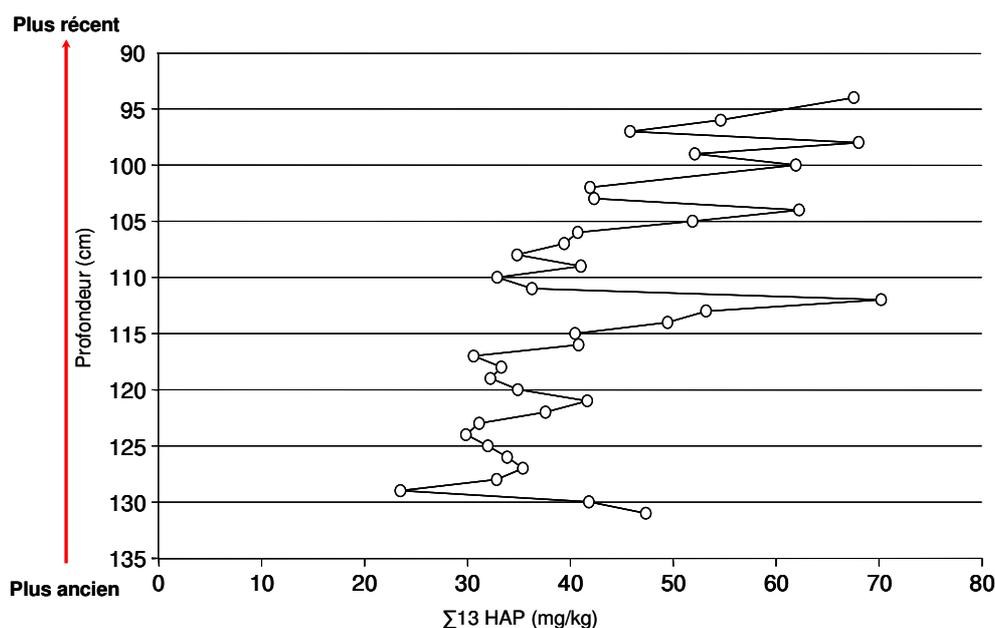


Figure 15 : Evolution de la teneur en HAP pour les horizons les plus anciens de la carotte Bouafles « longue »

La Figure 15 montre une teneur en HAP élevée dans les sédiments les plus anciens. Nous sommes au fond de la carotte à des teneurs 8 à 10 fois plus élevées que les teneurs observées en surface. Nous sommes donc encore en présence d'une contamination ancienne, qui est à associer avec l'activité industrielle de la partie centrale du bassin de la Seine, à partir des années 1850.

Site amont de Pannecière

Les dernières analyses concernant les HAP ont été réalisées pour le site de référence amont sur la carotte PAN4 prélevée dans le lac de Pannecière (Figure 16).

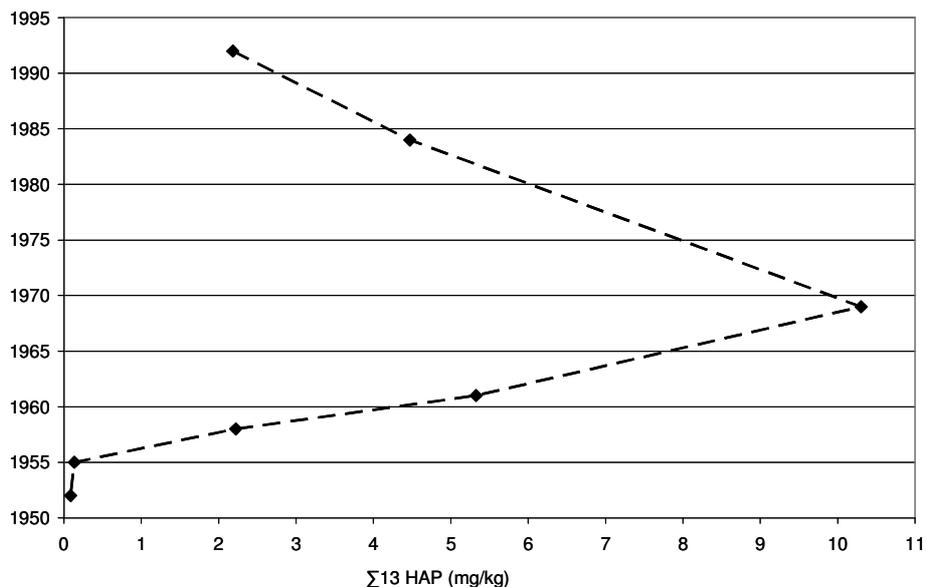


Figure 16 : Evolution historique de la teneur en somme des 13 HAP pour le site de Pannecière (PAN4)

L'observation de cette carotte a montré que le fond (1952 et 1955) correspondait à un mélange sol-sédiment et non pas aux dépôts seuls, ce qui est cohérent avec la date de mise en eau du réservoir de Pannecière (1949). Nous prenons donc en compte les teneurs postérieures à 1955 comme étant représentatives de la contamination du dépôt. Nous observons un maximum dans les années 1970, des analyses à pas de temps plus fin sont indispensables pour affiner cette date et préciser l'allure du profil. Ce maximum correspond à une teneur de 10 mg/kg pour la somme des 13 HAP. Les teneurs observées sont bien inférieures à celles qui sont observées sur le site aval mais elles restent très importantes pour un petit bassin peu anthropisé. Nous notons que dans l'étang de Thau le maximum a été atteint dans les années 50 avec une teneur de 5 mg/kg (Léauté, 2008). Sur le lac de Pannecière, en 1992, la contamination est encore présente à hauteur de 2 mg/kg, soit 5 fois moins qu'à Bouafles à la même période.

Un zoom sur la période de décroissance (1970-2000) dans les deux carottes permet de voir que les pentes de décroissance sont très proches pour les 2 sites (Figure 17). Ceci peut montrer que la diminution de la consommation du charbon sur cette période a un impact sur l'ensemble du bassin.

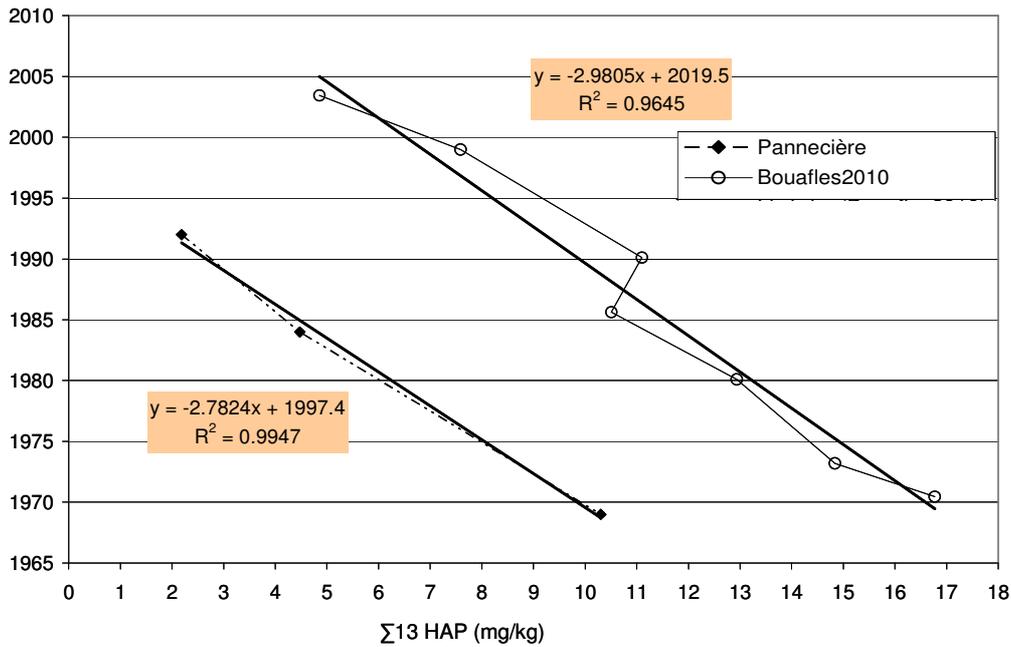


Figure 17 : Comparaison de la diminution de la teneur en HAP entre les sites amont (losange) et aval (cercle vide)

2.2.2 Les sources de la contamination en HAP

L'utilisation de différents ratios de HAP est un indicateur fréquemment utilisé pour identifier leurs origines en comparant les signatures des échantillons avec celles de sources potentielles (Yunker et al., 2002, Zeng et Vista, 1997). Nous avons utilisé pour les sites amont et aval les doubles ratios Phénanthrène / (Phénanthrène+Anthracène) en fonction de Fluoranthène / (Fluoranthène+Pyrène) afin de caractériser les sources de HAP (pyrolytiques ou pétrolières) pour les 2 carottes (Figure 18)

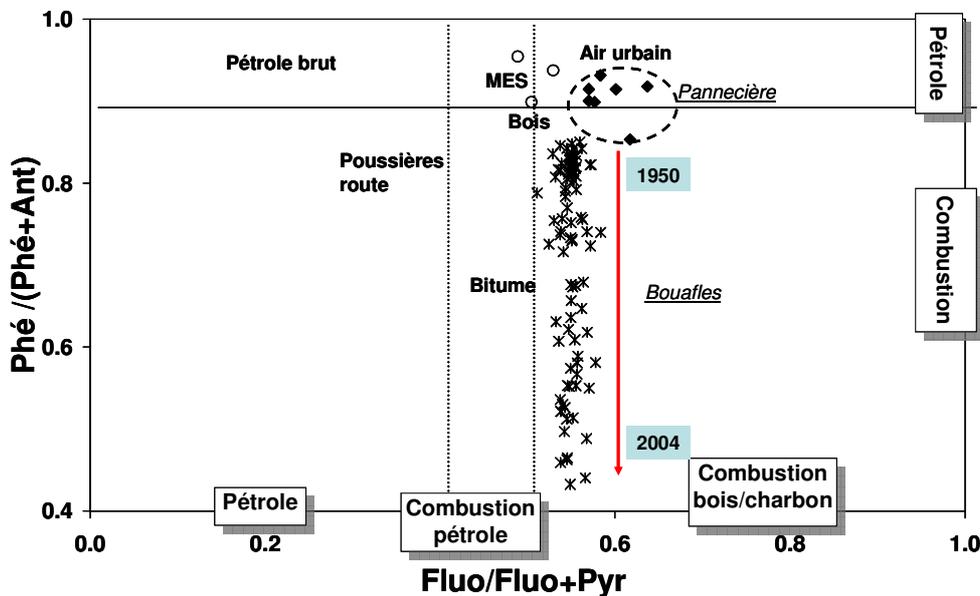


Figure 18 : Signatures des contaminations en HAP pour les sites de Bouafles (Croix) et Pannecière (losange), et pour les MES de Seine (cercle vide). Les noms de sources correspondent à des mesures (Yunker et al., 2002)

La signature des HAP varie entre les deux sites, ce qui tend à montrer une différence quant à l'origine de ces Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans.

contaminants. Nous remarquons sur la Figure 18 que les HAP de Pannecière ont une signature plutôt mixte qui tend vers celle de l'air urbain. Nous remarquons aussi que cette signature tend à se rapprocher de celle des MES échantillonnées dans la Seine. La signature des HAP de Bouafles correspond plutôt à une contamination d'origine pyrolytique qui s'étend entre la valeur représentative de la combustion charbon et celle qui traduit une combustion pétrolière.

En observant les données de Bouafles, on voit que les sédiments récents ont une signature qui s'éloigne de celle des MES en Seine. Ceci est dû à une diminution du rapport Phén/(Phén + Anth). En analysant de manière approfondie l'évolution des teneurs pour ces 2 composés, nous remarquons que le phénanthrène, comme l'ensemble des autres HAP, subit une diminution très importante aux alentours des années 1960 tandis que la teneur en anthracène reste stable (Figure 19). Si nous regardons la distribution de ces composés au cours du temps, la contribution de l'anthracène passe de 1 % avant 1970 à 5-6 % après cette date. Bien que la teneur en anthracène diminue dans les horizons récents, nous notons qu'elle reste élevée. L'ensemble de ces résultats tend vers une possible contamination en anthracène en amont de Bouafles pouvant être liée à une activité industrielle locale.

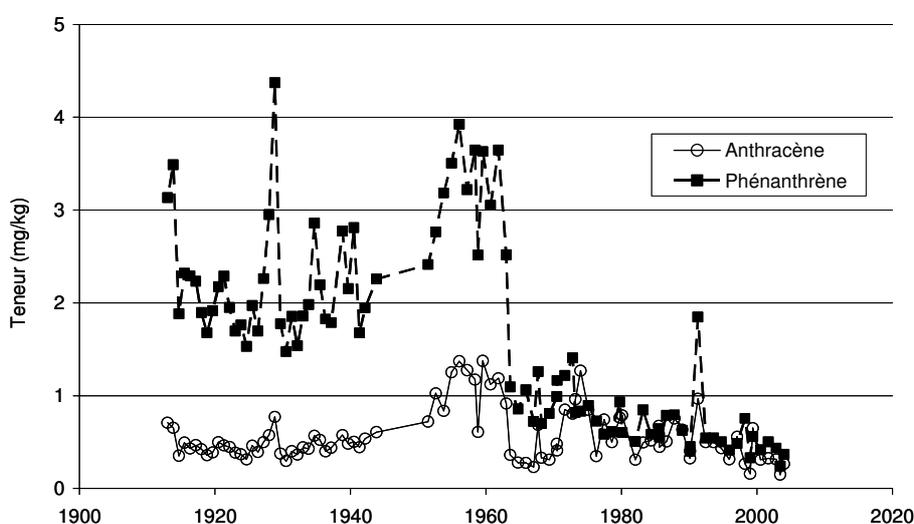


Figure 19 : Evolution des teneurs en phénanthrène (carré) et anthracène (cercle vide) au cours du temps sur la carotte de Bouafles

2.3 Les PCB : évolutions temporelles

Suivi des PCB au cours du temps

La période couverte par la carotte de Bouafles 1951 – 2004 permet de suivre à la fois la période d'augmentation de production et de consommation des PCB. La somme des PCB correspond à celle des 7 PCB indicateurs que sont les PCB28, 52, 101, 118, 153, 138 et 180.

Les deux profils (somme des 7 PCB et PCB153) présentés sur la Figure 20 sont d'allure très semblable. Nous notons une forte augmentation dans les années 1950, correspondant au début de leur utilisation en France, suivi d'une stabilisation jusqu'au début des années 1970. Nous notons ensuite une décroissance rapide jusqu'au début des années 1980 puis plus lente ensuite.

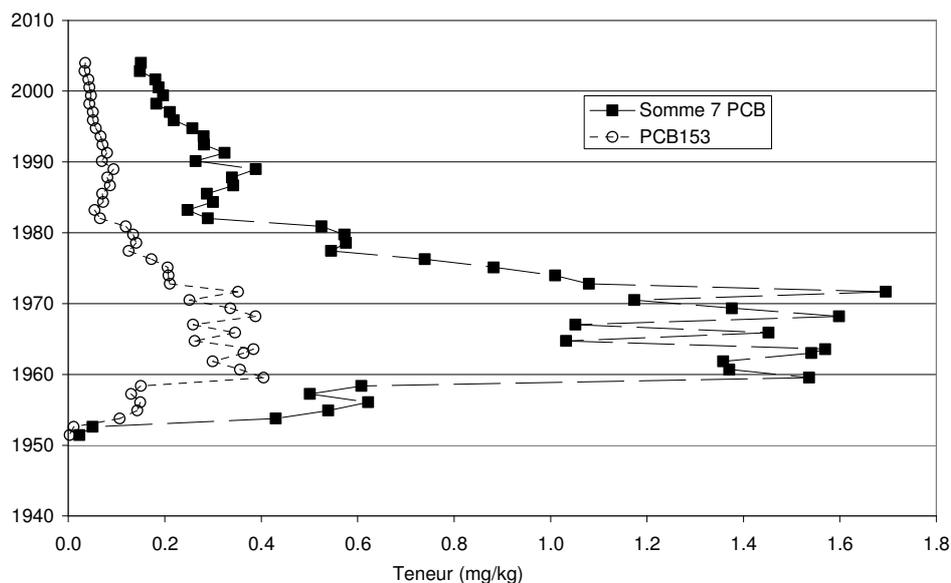


Figure 20 : Evolution des teneurs en PCB (somme des 7 PCB) (carré) et en PCB153 (cercle vide) dans la carotte de Bouafles11 au cours du temps

En mettant en relation les profils observés avec les profils de production et consommation de PCB en France et à l'étranger, nous notons un certain nombre de points communs. L'apparition de la contamination dans la carotte bien qu'un peu antérieure (1953) reste cohérente avec le début de la consommation en France (1955, Breivik et al., 2002). La période des maxima (1960-1970) est synchrone avec la majorité des carottes datées. Nous notons que le pic de contamination est cependant antérieur au maximum de consommation qui se situe vers 1975 (Breivik et al., 2002). La diminution rapide après 1975 correspond à l'interdiction d'utiliser les PCB dans les systèmes ouverts. La diminution, plus lente, dans les années 80 est cohérente avec l'apparition de la réglementation européenne en 1987. La légère augmentation en 1983 peut être reliée à l'interdiction de production aux Etats-Unis et au Japon. En effet, suite à cela la France et l'Allemagne deviennent les principaux producteurs internationaux, ceci induisant une légère augmentation de leur production jusqu'en 1987 (Ayres et Ayres, 1999).

Nous notons que les teneurs en PCB obtenues sur ces échantillons sont bien supérieures à celles observées sur d'autres sites français comme le Rhône qui présente des teneurs maximales de 0,06 mg/kg sur le site de la Morte ou 0,25 mg/kg sur le site de l'Ile du Beurre (Babut et al., 2010). Ceci reflète bien le contexte particulier du bassin de la Seine avec une contamination importante en PCB (bibliographie dans le rapport d'activités Piren-Seine 2009 (Ayrault et al., 2010).

Afin d'obtenir des renseignements sur les origines de la commercialisation en PCB (1930), des analyses ont été réalisées dans les horizons les plus anciens sur la carotte Bouafles « longue », sur les profondeurs allant de 94 à 116 cm. Les résultats sont inférieurs à la limite de quantification et sont cohérents avec les deux derniers échantillons de la carotte de Bouafles11 (1951 et 1953). Nous sommes donc dans le bruit de fond et aucune contamination ne semblerait apparaître entre 1930 et 1950.

Evolution des profils

Les PCB sont synthétisés en mélange et en fonction des conditions de synthèse la distribution des congénères varie. La Figure 21 montre l'évolution des pourcentages de PCB en fonction de leur nombre de chlore au cours du temps.

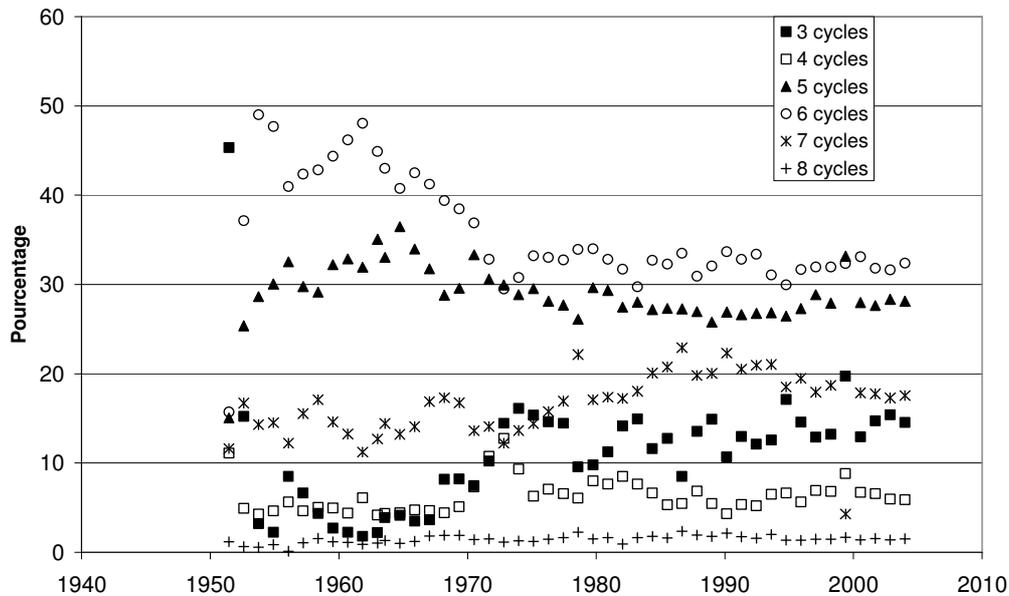


Figure 21 : Evolution au cours du temps de la proportion en PCB en fonction du nombre de chlore

Nous observons une stabilisation de la distribution à partir de 1975. Les changements les plus notables ont lieu avant cette date avec en particulier une diminution de la proportion des congénères à 5 et 6 cycles et une augmentation des congénères plus légers (3 cycles). Ces résultats ne mettent pas en évidence une déchloration dans les horizons anciens qui se serait traduite par une augmentation de la proportion en composés peu chlorés pour les périodes les plus anciennes. Par contre il apparaît plus probable que ces évolutions soient dues à des changements de mélanges commerciaux au cours du temps. La Figure 22 représente l'évolution de la concentration en PCB101 (5 chlores) en fonction de la concentration en PCB31 (3 chlores). Un très bon alignement est observé pour l'ensemble des mesures sur la totalité de la période à l'exception des années 1960-1970. Les données pour cette période sont aussi alignées sur une droite qui est parallèle à celles issues des données des autres années. Ceci doit correspondre à la présence d'une autre source de PCB sur cette période, qui correspond aussi au maxima des concentrations (Figure 21), cette source apportant du PCB 101 mais pas de PCB 31.

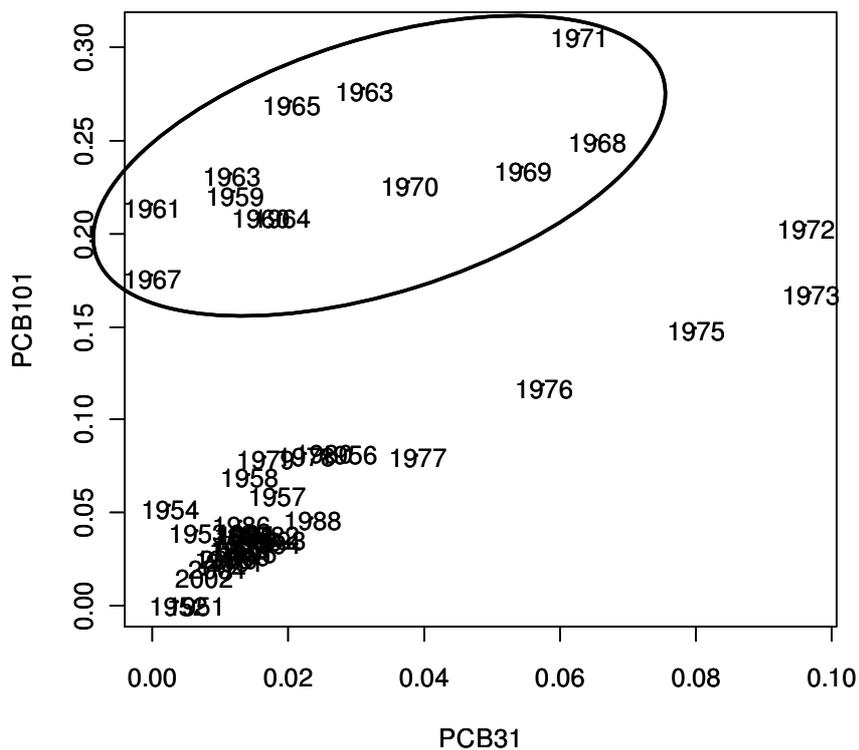


Figure 22 : Evolution du ratio PCB101/PCB31 au cours du temps

2.4 PBDE et alkylphénols : reflet de la réglementation

Les familles des PBDE et les alkylphénols sont des produits de synthèse ayant chacune des historiques différents. L'évolution de la contamination pour chacune de ces familles dans la carotte de Bouafles au cours du temps est représentée sur la Figure 23. Les dates clés pour chacune d'elles y sont également représentées.

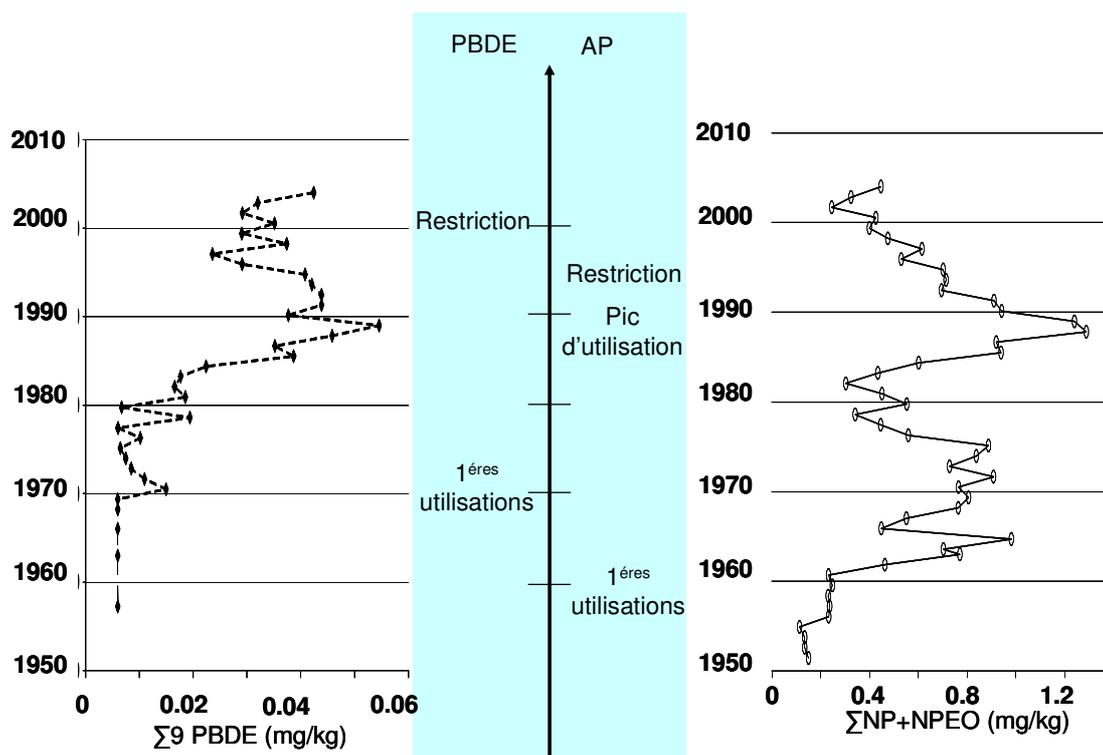


Figure 23 : Evolution des teneurs en PBDE (à gauche) et en NP + NPEO (à droite) dans la carotte de Bouafles au cours du temps

Les premières contaminations dans la carotte apparaissent en 1960 pour les alkylphénols et en 1970 pour les PBDE. Ces dates sont cohérentes avec les premières utilisations industrielles de ces produits ainsi qu'avec les premières contaminations observées dans d'autres archives sédimentaires (Jung, 2009 ; Isobe et al., 2001). Pour ces deux familles des analyses ont été réalisées sur la carotte Bouafles « longue » sur les profondeurs allant de 96 à 106 cm. Ces analyses ont conduit à des teneurs inférieures aux limites de quantification pour les deux familles ; ces niveaux correspondent donc au bruit de fond.

Nous observons, pour le profil en PBDE, une augmentation sensible de 1980 à 1988, date à laquelle nous observons la teneur maximum (0,06 mg/kg). Après 1990, les teneurs tendent à se stabiliser. Une exploitation plus approfondie des profils montre qu'à partir de cette date le composé prépondérant est le BDE209 (70 % des PBDE), il s'agit du constituant principal des seuls mélanges commerciaux encore autorisés aujourd'hui dits mélanges DécaBDE. En effet leur utilisation augmente durant cette période alors que la consommation européenne en PentaBDE diminue fortement (Prevedouros et al., 2004). Ce dernier mélange commercial ainsi que l'octaBDE sont interdits depuis 2004. Le profil obtenu sur cette carotte bien que cohérent pour l'ensemble des BDE (penta et octa) avec les profils rapportés par la littérature (Jung, 2009 ; Song et al., 2004), se distingue au niveau de son profil en BDE209. Ce dernier mériterait d'être conforté par d'autres carottes du bassin de la Seine afin de conclure à une particularité du bassin de la Seine.

Pour les alkylphénols, les teneurs augmentent lentement jusqu'en 1988 où nous observons le maximum à 1,35 mg/kg. Cette date correspond au maximum d'utilisation de ces composés dans l'industrie. Après 1992, la contamination diminue sensiblement. A cette date, la commission OSPAR fixe une restriction d'usage des alkylphénols pour 1995 dans les détergents d'usage domestique et 2000 pour les détergents d'usage industriel. A partir de cette date, les industriels ayant déjà un produit de substitution, la production est divisée par 5 avant 2000. Nous notons sur ce profil un creux dans les années 80, ce point est une particularité de cette carotte. Comme pour les PBDE, d'autres carottes permettraient de conforter ce profil et une étude plus fine des usages sur le bassin de la Seine permettrait d'en déterminer la raison.

La comparaison de ces deux profils montre l'intérêt des archives sédimentaires dans le reflet des usages et des impacts sur le milieu.

3 Conclusions et perspectives

Lors de la Phase V du PIREN-Seine, l'étude des archives sédimentaires a mobilisé une dizaine d'équipes. Vingt-cinq molécules antibiotiques, quarante-deux polluants organiques persistants ou rémanents, trente polluants inorganiques ont été systématiquement analysés. Le caractère très novateur des résultats produits nous a conduits à la plus grande prudence. Les datations d'abord, les analyses ensuite, ont été maintes fois répétées.

Aujourd'hui, les fortes concordances entre dates de commercialisation et apparition (pour les antibiotiques), entre nouvel usage ou nouvelle réglementation et les inflexions des profils de teneurs montrent bien la validité de l'approche. Ces archives, prélevées au sein d'un bassin dont l'anthropisation a plus de 5000 ans, sont uniques au monde.

Elles permettent de reconstruire l'histoire de l'impact des activités humaines sur l'environnement. Non seulement cet impact varie avec l'évolution de la pression anthropique sur les milieux, mais les variations observées peuvent être corrélées aux nouvelles techniques ou nouvelles activités industrielles, ainsi qu'aux réglementations diverses qui ont pu avoir une influence sur l'importance des rejets.

Trouver des archives représentant, sans perturbation, quelques dizaines d'années de notre histoire récente n'est pas quête facile. Mais lorsqu'un site est repéré, c'est ici le cas de Bouafles qui représente 96 % du bassin de la Seine, et du site du Lac de Pannecièrre, inestimable archive de l'amont du bassin, une page d'histoire est révélée.

Les travaux de cette phase ont montré, entre autres résultats :

- La persistance de certaines molécules antibiotiques sur plus de 60 ans, alors que la persistance environnementale était estimée au maximum à 4 ans.
- L'impact de la société sur la contamination de la rivière, en termes de changements technologiques, choix de produits, réglementation, évolution de la densité de population, type d'habitat...
- Une homogénéisation de la contamination du bassin : la contamination des sites aval régresse et tend à rejoindre les teneurs mesurées sur les sites amont.

Lors de la phase VI du PIREN Seine, deux volets principaux seront développés :

- La recherche de nouveaux sites d'archivage, qui peuvent être soit d'anciennes zones de sédimentation, soit des bras morts plus ou moins récemment comblés. Ce travail sera réalisé à l'aide de la lecture comparée de cartes anciennes et de cartes contemporaines.
- L'analyse d'autres molécules comme les solvants perfluorés.

4 Références

- Ayrault S, Bonté P, Roy-Barman M, Le Cloarec MF, Lefèvre I, Priadi C, Carbonaro-Lestel L, Mouchel JM, Eurin J, Tamtam F, Dinh T, Lorgeoux C, Jung S, Tassin B, Moilleron R, Le Bot B et Göpel C (2009). Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin, Rapport d'activités PIREN-Seine, 19 p.
- Ayrault S, Lefèvre I, Bonté P, Priadi C, Lestel L, Mouchel JM, Lorgeoux C, Moilleron R, Djouarev I, Gaspéri J, Tassin B. (2010). Archives sédimentaires, témoignage de l'histoire du développement du bassin. Rapport d'activités PIREN-Seine, 60 p.
- Ayrault S., Rianti C., Evrard O., Lefèvre I., Bonté P. (2010). Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. *Journal of Environmental Monitoring*. 12, 2177-2185.
- Ayres R.U. et Ayres L.W. (1999) Accounting for resources, the life cycle of materials, Publ Edward Elgard, Cheltenham UK, 280 p.
- Babic Sandra, Dragana Mutavdzic Pavlovic, Marija Kastelan-Macan. (2007), Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *Trends in Analytical Chemistry*. 26, 1043-1061.
- Babut M, Miegé C, Roy A, Lopes C, Coquery M, Roger M.C, Motte B, Desmet M, Roux G, Persat H, Lefevre I, Bonte P. Mahler B. et Van Metre P. (2010) Transferts de contaminants hydrophobes du sédiment au biote : construction de modèles dans une perspective de gestion. Rapport final 2008-2009 Zone atelier Bassin du Rhône (ZABR).

- Bonte 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.
- Boxall, A. B. A., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P. and Tolls, J. (2002). The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicology Letters* **131**(1-2): 19.
- Breivik K, Sweetman A, Pacyna J.M. et Jones K.C. (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners - a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Science of the Total Environment* 290, 181-198.
- 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.
- Ferrand J-L., Hamelin B., Monaco A. (1999). Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Cont. Shelf Res.*, 19, 23-47
- Fletcher S., (1991). Lead Mining in Spain in the Nineteenth Century: Spanish Industry or British Adventure? *Bulletin of the Peak District Mines Historical Society* 11 (4): 195-202.
- 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.
- Grahn E., Karlsson S., Karlsson U., Düker A. (2006) Historical pollution of seldom monitored trace elements in Sweden – Part B: Sediment analysis of silver, antimony, thallium and indium. *J. Environ. Monit.* 8, 732-744.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H. C. and Jorgensen, S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36(2): 357-393.
- Isobe T, Nishiyama H, Nakashima A, et Takada H (2001). Distribution and behavior of nonylphenol, octylphenol and nonylphenol monoethoxylate in Tokyo metropolitan area: Their association with aquatic particles and sedimentary distributions. *Environmental Science & Technology* 35, 1041-1049.
- Jung S. (2009). 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), Thèse Université Paris Est, 287 p.
- Krachler M., Zheng J., Fisher D., Shotyky W. (2008) Atmospheric inputs of Ag and Tl to the Arctic: Comparison of a high resolution snow pit (AD 1994–2004) with a firn (AD 1860–1996) and an ice core (previous 16,000 yr) *Sci. Total Environ.* 399, 78 – 89.
- Kümmerer, K., Alexy, R., Hüttig, J. and Schöll, A. (2004). Standardized tests fail to assess the effects of antibiotics on environmental bacteria. *Water Research* 38(8): 2111.
- Laurenson, F. (2001) Importance de la qualité de l'eau sur l'imprégnation saturnine. Identification des sources prépondérantes d'exposition au plomb. Utilisation de l'isotopie. Rapport d'étude. LHRSP, Agence de l'eau Seine-Normandie. 52 p.
- Léauté F (2008). Biogéochimie des contaminants organiques HAP, PCB et pesticides organochlorés dans les sédiments de l'Etang de Thau, Thèse Université Pierre et Marie Curie, 251 p.
- 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. *Physics and Chemistry of the Earth*, in press
- Lestel L. Le cycle du plomb. 2007; hal-00199344, version 1, <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00199344/en/>.
- Meybeck M, Idlafkih Z, Fauchon N, Andreassian V. Spatial and temporal variability of total suspended solids in the Seine basin. *Hydrobiologia* 1999; 410: 295-306.
- Meybeck M, Lestel L, Bonte P, Moilleron R, Colin JL, Rousselot O, et al. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of The Total Environment* 2007; 375: 204-231.
- Monna F., Petit C., Guillaumet JP, Jouffroy-Bapicor I, Blanchot C, Dominik J, Losno R, Richard H, Lévêque J, Château C. History and Environmental Impact of Mining Activity in Celtic Aeduan Territory

- Recorded in a Peat Bog (Morvan, France). (2004) *Environmental Science and Technology* 38 (3), 665-676.
- OSPAR (1992). Recommandation PARCOM 92/8 sur les éthoxylates nonylphénoliques. Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est, Convention OSPAR.
- Pavlovic D.M., Babic S., Horvat A.J.M. et Kastelan-Macan M. (2007), Sample preparation in analysis of pharmaceuticals. *Trends in Analytical Chemistry*. 26, 1062-1075.
- Prevedouros K, Jones KC et Sweetman AJ (2004). Estimation of the production, consumption, and atmospheric emissions of Pentabrominated Diphenyl Ether in Europe between 1970 and 2000. *Environmental Science & Technology* 38, 3224-3231.
- Satori Philippe (1982) Analyse de la consommation des antibiotiques à la Pitié-Salpêtrière en 1979 et 1980. Thèse de Doctorat de Médecine, 4-THM-37315.
- Shotyk W. and Krachler M. 2004. Atmospheric deposition of silver and thallium since 12370 14C years BP recorded by a Swiss peat bog profile, and comparison with lead and cadmium. *J. Environ. Monit.* 6, 427-433.
- Song WL, Li A, Ford JC, Sturchio NC, Rockne KJ, Buckley DR et Mills WJ (2005a). Polybrominated diphenyl ethers in the sediments of the great lakes. 2. Lakes Michigan and Huron. *Environmental Science & Technology* 39(10), 3474-3479.
- Tamtam F., Mercier F., Le Bot B., Eurin J., Clément M., Desportes A., Tiphagne-Larcher K., Seux R. et Chevreuil M. (2007), Les antibiotiques dans les eaux de surface du bassin de la Seine: suivi des molécules en station d'épuration. Rapport Piren 2007.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C. & Meybeck, M. 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment*, 375, 180-203.
- Tolls, J. (2001). Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soils: A Review. *Environmental Science & Technology* 35(17): 3397-3406.
- Véron A., Flament P., Bertho M. L., Alleman L., Flegel R., Hamelin B. 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Env.*, 33, 3377-3388
- Widory D. 2004. Development of a method for characterising contributions of point sources to atmospheric emissions of particles using a multi-isotopic approach. Application to the urban area of Paris. BRGM/RP-53335-FR, juillet 2004.
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D et Sylvestre S (2002), PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489-515.
- Zeng EY et Vista CL (1997). 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, 179-188.