L'archive sédimentaire de l'étang Saint-Denis (Seine-et-Marne, France) : un révélateur des retombées atmosphériques en contaminants du dernier siècle ?

Thomas Thiebault[1*], Anthony Foucher[2], Cécile Grosbois[3], Jean-Marie Mouchel[1], Sira Traoré[1], Fabrice Alliot[1], Olivier Evrard[2], Sophie Ayrault[2]

[1] METIS, Sorbonne Université-CNRS-EPHE, UMR 7619, 4 place Jussieu, 75252 Paris cedex 05
[2] Laboratoire des sciences du climat et de l'environnement (LSCE), Université Paris Saclay (CEA-CNRS-UVSQ), UMR 8212, Gif-sur-Yvette
[3] Laboratoire Géo-hydrosystèmes continentaux (GéhCO), Université de Tours, EA 6293, Tours

[*] thomas.thiebault@ephe.psl.eu

Résumé

Dans le cadre de l'action Archives sédimentaires du programme PIREN-Seine, une carotte de sédiments a été prélevée dans l'étang Saint-Denis situé en amont du bassin de l'Orgeval, en Seine-et-Marne. Ce site de carottage a été sélectionné car le bassin versant drainé par cet étang est limité (227 ha) et quasi exclusivement forestier. La déconnexion de ce site avec le corridor fluvial de la Seine a pour objectif de quantifier les retombées atmosphériques en contaminants sur la période archivée dans l'étang, sans avoir à discriminer les apports atmosphériques liés à d'autres types de sources. L'archive, de 54 cm de long, présente deux faciès. Dans la partie basse de la carotte, celui-ci est plutôt détritique, tandis que dans la partie haute, il est plutôt organique, démontrant des modifications dans le fonctionnement de la cascade sédimentaire, également attestées par les caractéristiques de la matière organique. Le modèle d'âge, basé sur les activités en ^{137}Cs et en ^{241}Am, montre un taux de sédimentation plutôt régulier depuis la fin du XIX^{ème} siècle. Les contaminants organiques détectés dans ces sédiments (HAPs, PCBs, dérivés d'organochlorés) sont connus pour leur relative volatilité et leur rémanence. Toutefois, depuis les années 1970, on observe une tendance à l'augmentation des contaminations pour tous ces composés, qui peut être expliquée à la fois par la proximité d'une source potentielle (l'autoroute A4) et par certains processus physico-chimiques. D'autres analyses sont en cours sur d'autres types de contaminants, et des approches de calculs de flux seront également effectuées ultérieurement.

Points clefs

- ✓ *L'archive de l'étang Saint-Denis ouvre une fenêtre temporelle jusqu'au milieu du XIX^{ème} siècle*
- ✓ *Les contaminants mesurés sont bien d'origine atmosphérique, avec une surexpression des HAPs générés au niveau de l'autoroute A4 à proximité depuis les années 1970*
- ✓ *Des analyses sur d'autres contaminants sont en cours pour exploiter pleinement le potentiel de cette archive*

Abstract

Within the framework of the Sedimentary Archives action within the PIREN-Seine program, a sediment core was sampled from the Saint-Denis pond located upstream of the Orgeval basin, in Seine-et-Marne. This coring site was selected because the watershed drained by this pond has a very limited extension (227 ha) and it is almost exclusively forested. The disconnection of this site from the Seine river corridor is intended to quantify atmospheric deposition of contaminants over the period archived in the pond, without the need to discriminate atmospheric inputs from other types of sources. The 54 cm long archive shows two facies, rather detrital in the lower part of the core, while in the upper part it is rather organic, demonstrating changes in the functioning of the sedimentary cascade, also evidenced by the characteristics of organic matter. The age model, based on ^{137}Cs and ^{241}Am activities shows a rather regular sedimentation rate since the end of the 19th century. The organic contaminants detected in this archive (PAHs, PCBs, organochlorine derivatives) are known for their relative volatility and persistence. However, since the 1970s, there has been a trend towards an increased contamination for all these compounds, explained by both the proximity of a potential source, the A4 freeway, and certain physical-chemical processes. Other analyses are in progress on other types of contaminants, and flux approaches will also be carried out in a subsequent step.

Key points

- ✓ The archive of the Saint-Denis pond opens a temporal window until the middle of the 19th century
- ✓ The contaminants measured are of atmospheric origin, with an overexpression of PAHs due to the nearby A4 highway since 1970s
- ✓ Analyses on other contaminants are in progress to fully exploit the potential of this archive

Introduction

La caractérisation de la contamination passée via l'analyse des archives sédimentaires a prouvé son efficacité pour reconstruire les trajectoires temporelles des contaminations de diverses natures (Ayrault et al., 2020). L'action « Archives sédimentaires : reconstruire les trajectoires temporelles des contaminants » du programme PIREN-Seine, coordonnée par le Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) et mettant en synergie des partenaires experts dans des disciplines variées telles que l'histoire des techniques, la sédimentologie ou la chimie analytique, a pour objectif de (1) comprendre les trajectoires temporelles des contaminants organiques et inorganiques en s'appuyant sur des archives sédimentaires et (2) mettre en perspective ces trajectoires avec les trajectoires économiques, démographiques, d'urbanisme et des politiques environnementales. En effet, les activités anthropiques génèrent des flux importants de contaminants de toute nature, dont l'ampleur a varié au cours du temps. Depuis 2004, le PIREN-Seine développe une étude au long cours visant à retracer les activités anthropiques (y compris les changements technologiques ou d'usages et les évolutions réglementaires) à partir de signaux enregistrés dans les sédiments stockés dans des réservoirs ou les plaines d'inondation.

Les archives sédimentaires analysées ont souvent été prélevées au sein du corridor fluvial, en amont ou en aval de la métropole parisienne, avec l'objectif de reconstituer l'historique de la contamination globale, au sein de laquelle il n'était pas possible de distinguer les apports atmosphériques des sources ponctuelles (*e.g.* rejets de STEUs) ou diffuses (*e.g.* lessivage des sols agricoles).

Pour tenter de pallier cette difficulté, l'archive investiguée dans le présent rapport a été prélevée sur un site éloigné du corridor fluvial, et déconnecté des apports en contaminants qu'il entraîne : l'étang Saint-Denis, en amont du Ru du Rognon, en Seine-et-Marne. Aussi, ce site présente-t-il une opportunité d'accéder à l'historique des contaminations issues uniquement du compartiment atmosphérique. Nous présenterons ici les premiers résultats sur cette archive prometteuse.

1. Matériel et Méthodes

1.1. Site d'étude et prélèvement

L'étang Saint-Denis est situé sur la commune de Pierre-Levée, au sud-est de Meaux et au sud-ouest de la Ferté-sous-Jouarre dans la forêt domaniale du Mans. L'étang est situé en amont du ru du Rognon (Fig. 1), zone intensément étudiée dans le cadre du PIREN-Seine, notamment pour la caractérisation des contaminations organiques en HAPs durant les phases précédentes du programme (e.g. Gateuille et al., 2012).

Le bassin versant couvre une surface de 227 ha drainant une zone quasi-exclusivement forestière (6 ha de terres agricoles sont présents au nord-ouest du bassin), sans habitation et dont l'accès se fait par un réseau de pistes forestières. L'analyse des images aériennes historiques via l'outil « remonter le temps de l'IGN » ne permet pas d'identifier de profonds changements d'occupations des sols depuis les années 1950, à l'exception de quelques coupes liées à la gestion forestière.

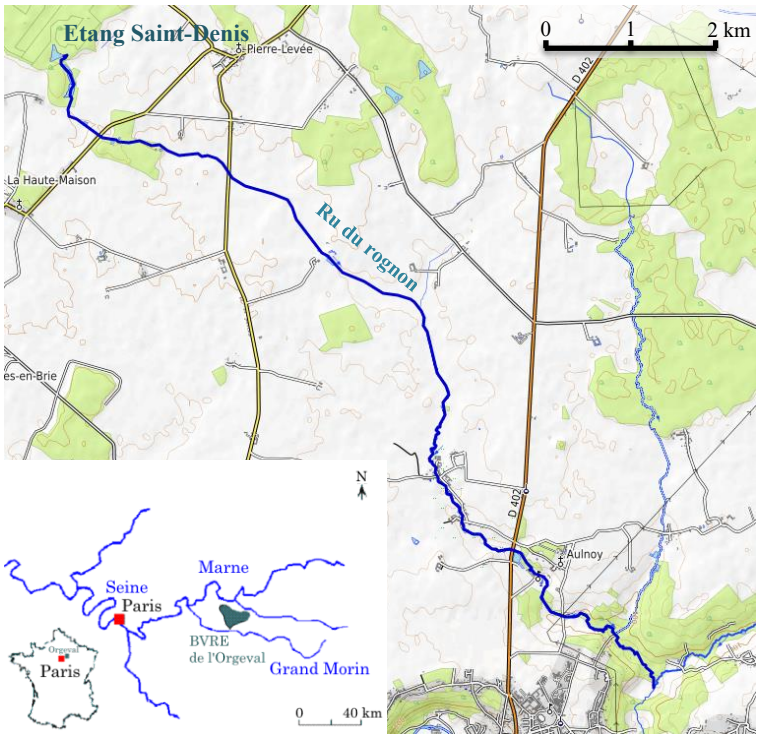
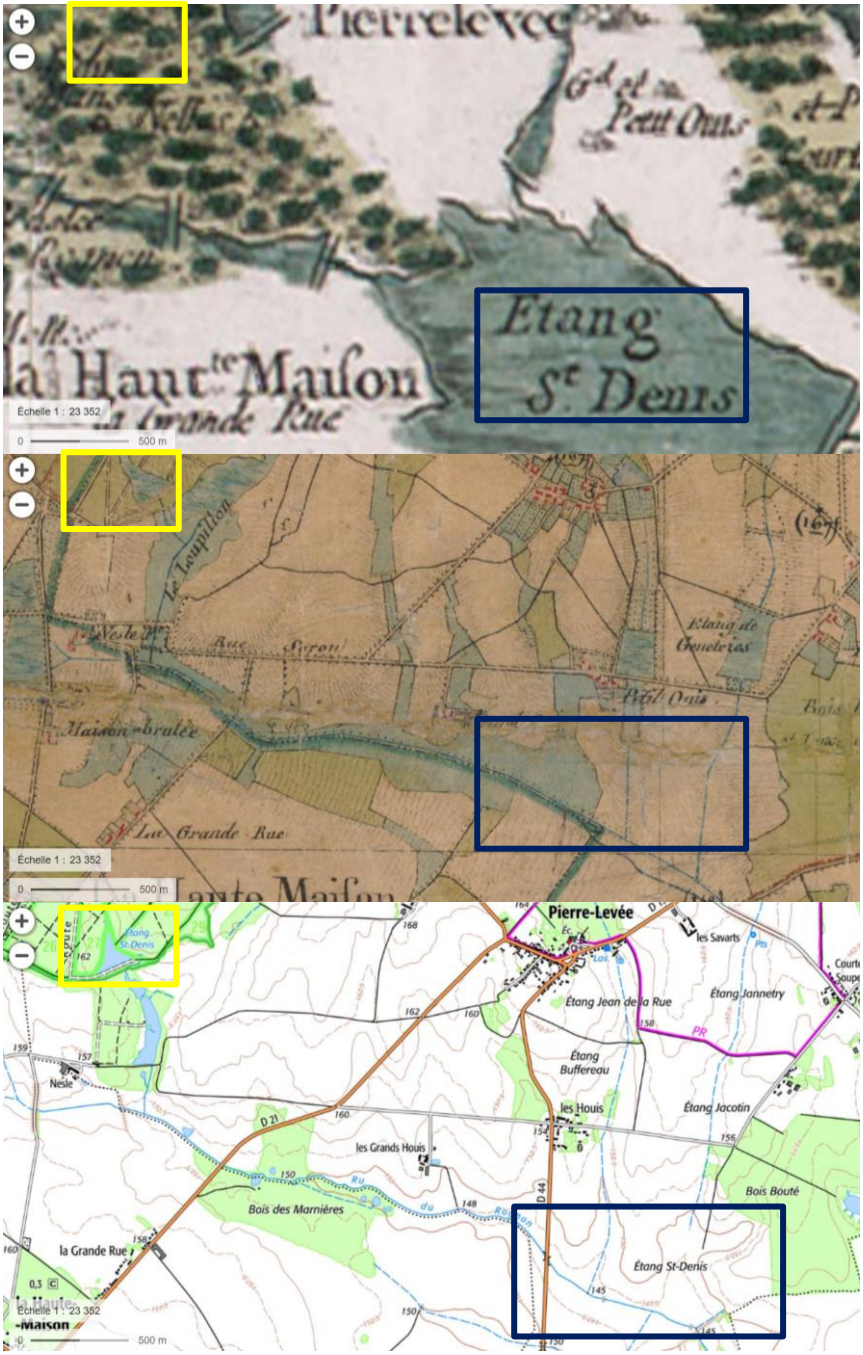


Figure 1. Carte de situation de l'étang Saint-Denis.

Le réseau hydrographique est peu développé sur ce territoire. Les 3,9 km de cours d'eau intermittents qui s'écoulent en direction du sud-est alimentent l'étang de Saint-Denis (1,7 ha). La date de construction de cette masse d'eau n'est pas connue avec précision, mais de premières discussions autour de la fenêtre temporelle ouverte par le remplissage sédimentaire de l'étang Saint-Denis évoquaient l'an mille. En effet, il était connu que des moines avaient endigué les cours d'eau dans cette zone pour en faire des réserves piscicoles durant le XI^{ème} siècle. Toutefois, à la lecture des cartes historiques, il semble que le nom Saint-Denis ait été donné à plusieurs étangs.



Carte de Cassini du XVIIIe siècle

Carte de l'état-major, XIXe siècle

Carte IGN, actuel

Figure 2. Evolution du site de la zone autour de l'étang Saint-Denis (source : www.geoportail.gouv.fr).

Sur la carte de Cassini, l'étang dit de Saint-Denis est situé au sud-est de la zone d'étude (carré bleu, Fig. 2). Il présente une forme différente de l'étang actuel, ne se trouve pas à proximité de la forêt domaniale du Mans et semble être situé sur le linéaire du Ru du Rognon « historique » qui était à l'époque une succession de digues et réservoirs. Durant le XIX^{ème} siècle, la situation semble avoir évolué, avec la disparition des digues anciennes donnant au ru son linéaire actuel, et l'apparition d'un étang de forme triangulaire au nord-ouest de la zone d'étude (carré jaune, Fig. 2). On peut donc considérer que l'étang Saint-Denis actuel a été endigué autour du milieu du XIX^{ème} siècle. Il est intéressant de noter qu'il existe un lieu-dit « Etang Saint-Denis » à l'endroit de l'étang endigué par les moines révélé par la carte de Cassini.
Dans tous les cas, il semble que la promesse initiale d'une archive depuis l'an mille ne soit pas envisageable avec ce site, mais qu'elle couvre plutôt la période depuis le milieu du XIXe siècle. D'après notre connaissance, aucune intervention humaine de type curage ne semble avoir été réalisée durant l'histoire récente de l'étang.

Une campagne limno-géologique a été effectuée en juin 2021 pour collecter une archive sédimentaire dans la partie centrale de l'étang. Cette carotte de 54 cm de long a été prélevée à l'aide d'un carottier gravitaire Uwitec et d'un tube PVC de 90 mm de diamètre. Le site de carottage a été sélectionné après avoir préalablement identifié la géomorphologie des dépôts sédimentaires.

1.2. Caractérisation des échantillons

1.2.1. Caractérisation globale des échantillons

Différentes mesures physico-chimiques destructives et non-destructives ont été réalisées afin de caractériser et de décrire les propriétés de cette archive.

Tout d'abord, 14 niveaux de sédiments ont été analysés par pyrolyse Rock-Eval 6 Turbo (Behar et al., 2001). Il s'agit d'une méthode d'analyse destructive reposant sur le craquage thermique de la matière organique (MO) constitutive de l'échantillon qui est soumis à une montée en température par palier (jusqu'à 850°C). Les paramètres utilisés dans le cadre de cette étude sont : la teneur en Carbone Organique Total (COT, exprimée en %), ainsi que les valeurs du pic S2 (exprimées en mg d'hydrocarbures/g de sédiment), équivalent à l'indice d'hydrogène (IH=S2x100/COT, exprimé en mg d'hydrocarbures (HC) par g de COT).

En complément, des mesures de densité relative ont été effectuées tous les 0.6 mm le long de la séquence sédimentaire à l'aide d'un scanner médical (CT-Scan - GE Discovery CT750 HD) disponible sur la plateforme DOSEO (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, CEA Paris-Saclay, France). La reconstruction des images et des valeurs de densité relative (CT-number) a été extraite des images du scanner à l'aide du logiciel libre ImageJ (Schneider et al., 2012). Les valeurs relatives de densité ont été calibrées en mesurant la densité absolue (g cm^{-3}) dans 15 échantillons collectés le long de la carotte. Ces mesures permettent d'apprécier l'évolution du profil de densité à haute résolution et de corriger les effets de compactions/changements de densités pour réaliser le modèle d'âge.

Enfin, des mesures de scanner à fluorescence des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un scanner Avaatech disponible au (LSCE) pour décrire les changements de faciès sédimentaires à haute résolution (0,5 cm) et de manière semi-quantitative (cps) le long de la carotte. La concentration en titane (Ti) a également été spécifiquement utilisée pour identifier les changements dans les contributions de matériaux d'origine détritique (Croudace and Rothwell, 2015).

1.2.2. Spectrométrie gamma

La chronologie de la carotte a été établie à partir de mesures de radionucléides artificiel et naturel (le césium-137 (^{137}Cs) et le plomb-210 en excès ($^{210}Pb_{ex}$)) réalisées sur 12 échantillons de sédiments secs (≈10 g) collectés le long de la séquence sédimentaire.

Les mesures de spectrométrie gamma ont été obtenues à l'aide de détecteurs HPGe coaxiaux (Canberra/Ortec) disponibles au LSCE. Les données sur les radionucléides ont été corrigées de la désintégration radioactive à la date de juin 2021. Les âges des sédiments ont été déterminés en utilisant le modèle CF:CS (Constant Flux : Constant Sedimentation), qui suppose que le taux de plomb-210 non supporté provenant des retombées atmosphériques est resté constant au cours du temps, tout comme le taux de sédimentation (Appleby and Oldfield, 1978). Ce modèle a été calculé automatiquement à l'aide du package R SERAC (Bruel and Sabatier, 2020). La validation du modèle d'âge a été réalisée par l'identification du ^{137}Cs, marqueur temporel provenant des essais d'armes thermonucléaires (émissions maximales en 1963) et dont les retombées initiales ont été détectées en 1955. En complément de ce modèle au plomb, un modèle basé uniquement sur les points d'accroche du ^{137}Cs (1963, 1955) et la date de carottage a été réalisé à titre de comparaison.

1.2.3. Quantifications des contaminants organiques

Après le sous-échantillonnage régulier de tranches de sédiments d'1 cm tous les 4 cm (i.e. 14 échantillons) de la carotte, les échantillons ont été lyophilisés, extraits (prise d'essai ~2 g) et analysés par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse suivant des protocoles existants (Gateuille et al., 2014; Guigon et al., 2018).

Les contaminants organiques ciblés dans ce rapport (Tableau 1) font partie des polluants organiques persistants (POPs) tels que définis par la convention de Stockholm (PCBs, PBDEs et composés organochlorés), ainsi que des molécules présentant des propriétés physico-chimiques proches de celles des POPs (i.e. volatilité, faible biodégradabilité, hydrophobicité) mais ne faisant pas partie de cette catégorie au sens strict, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) puisqu'ils ne font pas l'objet de mesures de réduction d'usage à l'échelle internationale. Enfin, deux insecticides pyréthrinoïdes ont également été quantifiés.

Tableau 1. Liste des POPs et insecticides analysés dans ce rapport, avec en italique les limites de quantification en ng/g.

Polychlorobiphényles (PCB)	PCB 28 *0,24*	PCB 52 *0,10*	PCB 101 *0,20*	PCB 118 *0,89*	PCB 138 *0,07*	PCB 153 *0,07*	PCB 180 *0,19*
Polybromodiphényléthers (PBDE)	BDE 28 *0,05*	BDE 47 *0,10*	BDE 99 *0,10*	BDE 100 *0,11*	BDE 153 *0,09*	BDE 154 *0,06*	
Composés organochlorés	DEET *6,43*	PeCB *0,14*	HCB *0,02*	Lindane *0,92*	4,4'-DDE *0,02*		
Pyréthrinoïdes	Cyperméthrine *12,00*	Deltaméthrine *2,84*					

Les propriétés physico-chimiques des HAPs dépendent du nombre de cycles qui les composent. Ainsi, les plus lourds sont aussi les moins volatiles, les moins solubles et les plus lipophiles (Tableau 2), ce qui impacte notamment les distances de transport, qui seront plus courtes pour les composés présentant des masses molaires élevées, présentant relativement plus d'affinité avec les phases particulaires. Les 16 composés analysés ont été classés comme prioritaires par l'US-EPA, et on présente souvent les résultats sous forme d'une somme des concentrations des 16 molécules.

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs classés prioritaires par l'US-EPA, avec Ab. abréviation, M la masse molaire, Log K_H le coefficient de partition air/eau, et Log K_{ow} le coefficient de partition octanol/eau.

Molécule	Ab.	N cycle	M g/mol	Solubilité mg/L	Log K_H	Log K_{ow}	LOQ ng/g
Naphtalène	NAP	2	128	31	1,75	3,37	0,93
Acénaphtylène	ACY	3	152	16	1,20	4,00	1,94
Acénaphtène	ACE	3	154	3,8	1,47	3,92	1,08
Fluorène	FLU	3	166	1,9	1,00	4,18	0,78
Phénanthrène	PHE	3	178	1,1	0,68	4,57	1,11
Anthracène	ANT	3	178	0,045	0,71	4,54	1,93
Pyrène	PYR	4	202	0,13	0,33	5,18	0,15
Fluoranthène	FLA	4	202	0,26	0,24	5,22	0,13
Benzo[*a*]anthracène	BaA	4	228	0,011	-0,35	5,91	0,10
Chrysène	CHR	4	228	0,006	-0,38	5,91	0,05
Benzo[*b*]fluoranthène	BbF	5	252	0,0015	-0,78	5,80	0,23
Benzo[*k*]fluoranthène	BkF	5	252	0,0008	-0,77	6,00	0,45
Benzo[a]pyrène	BaP	5	252	0,0038	-0,71	5,91	0,45
Dibenzo[*ah*]anthracène	DahA	6	278	0,0006	-1,42	6,75	1,00
Indeno[1,2,3-*cd*]pyrène	IcdP	6	276	0,00019	-1,13	6,50	0,36
Benzo[*ghi*]pérylène	BghiP	6	276	0,00026	-1,06	6,50	0,36

2. Résultats et Discussion

2.1. Description de la carotte

La carotte 21SD-01 présente une première partie organique (0-26 cm de profondeur) tandis que la partie inférieure de la carotte située entre 26 et 54 cm de profondeur présente une signature très terrigène. Au sein de l'horizon organique, nous pouvons distinguer trois niveaux différents. Les niveaux 0-16 cm et 23-26 cm sont de couleur noire et ne présentent pas de micro- ou macro-restes visibles. A l'inverse, le niveau situé entre 16 et 23 cm de profondeur, très sombre également, présente des macro-restes clairement visibles (feuilles, racines). Ces niveaux (0-16 et 23-26 cm) sont identifiables sur l'image scanner (Fig.3) par leurs couleurs sombres soulignant une densité faible (comprise entre 0.6 et 0.8 g cm^{-3}) et des valeurs de Ti (cps) plus faibles notamment pour le niveau compris entre 23 et 26 cm de profondeur.
La couche terrigène se distingue, quant à elle, par des valeurs de densité beaucoup plus importantes (1.0 à 1.8 g cm^{-3}) qui se traduisent par des couleurs claires sur l'image scanner et des valeurs de Ti plus importantes soulignant ici un niveau terrigène très marqué. A l'intérieur de ce niveau terrigène, des restes de racines et de branches sont ponctuellement identifiables. Un niveau caillouteux est également observable à 53 cm de profondeur, dont l'origine est inconnue, mais qui pourrait être en lien avec des aménagements à proximité de la retenue.

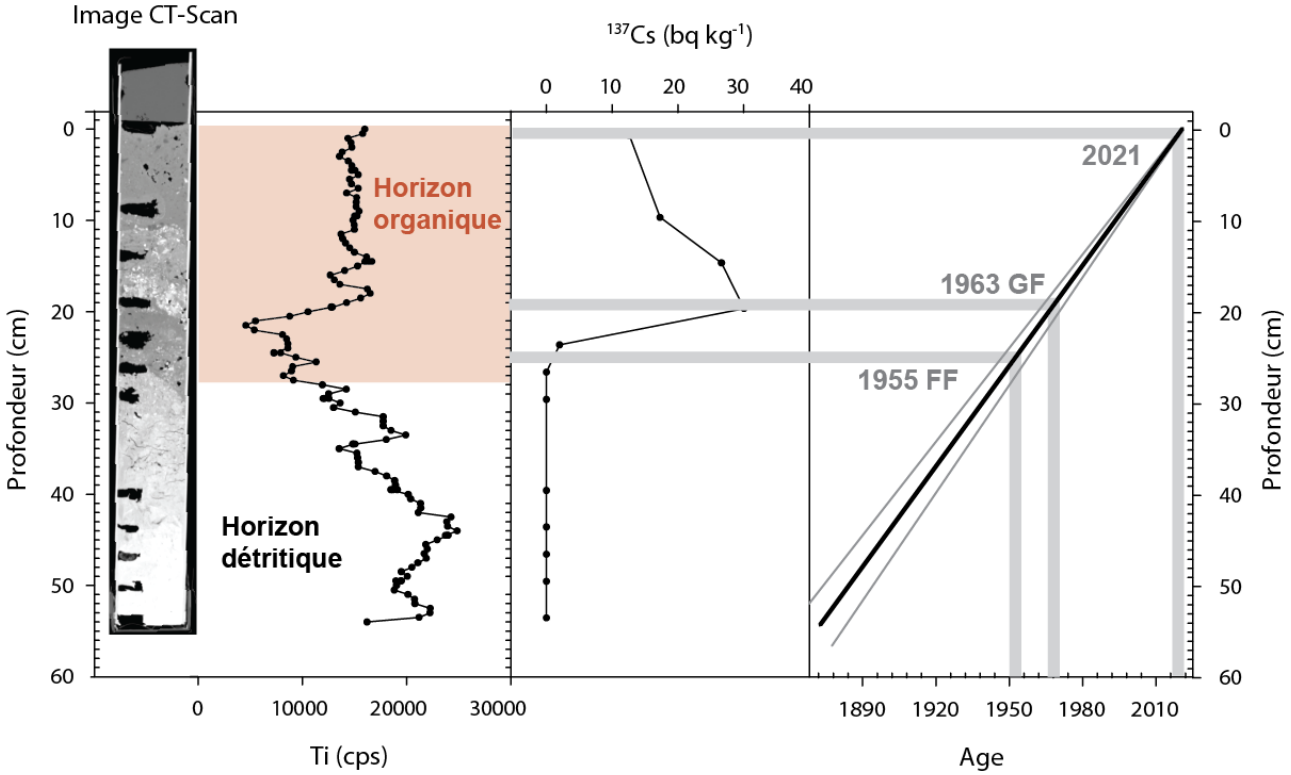


Figure 3. Description des propriétés physico-chimiques de la carotte 21SD-01 – évolution de la densité relative (images CT-SCAN), de la contribution de la fraction détritique (Ti en cps - Titane en coups par seconde) et estimation du modèle d'âge à partir des points d'accroches du ^{137}Cs.

2.2. Modèle d'âge

Les mesures de radionucléides permettent de détecter l'apparition du ^{137}Cs dans l'archive à une profondeur comprise entre 23 et 24 cm (l'an 1955). Les activités les plus importantes sont observées entre 19 et 20 cm de profondeur, avec une activité de 30 Bq.kg^{-1}. Ce pic de ^{137}Cs est associé à la détection de ^{241}Am permettant d'attribuer avec certitude ce pic aux retombées globales des années 1963 (activité en ^{241}Am de 1.4 Bq.kg^{-1}). Aucun pic associé aux retombées de Tchernobyl n'a été observé dans cette séquence. Les activités en surface de la carotte sont de l'ordre de 12 Bq.kg^{-1}. Les mesures de $^{210}Pbex$ varient entre 115 et 13 bq kg^{-1} entre le sommet et la base de l'archive. La décroissance régulière de ce radionucléide (r^2=0.88) suggère une sédimentation constante au cours du temps.

Le modèle d'âge basé sur 12 mesures de $^{210}Pb_{ex}$ permet d'estimer un taux moyen d'accumulation sédimentaire de 2.35 g cm^{-2} an^{-1} sur l'ensemble de la carotte. Néanmoins, ce modèle d'âge n'a pas pu être validé par les données de ^{137}Cs. Ce modèle tend donc à sous-estimer les âges. Les accroches temporelles du ^{137}Cs sont datées en 1987 ± 6 ans pour le pic de 1963 en 1978 ± 6 ans pour l'apparition du ^{137}Cs en 1955. Il y a donc ici un décalage temporel de plus de 20 ans entre les sorties du modèle au $^{210}Pb_{ex}$ et les marqueurs temporels du ^{137}Cs. Cette absence de corrélation entre les données en $^{210}Pb_{ex}$ et ^{137}Cs peut s'expliquer notamment par la présence de niveaux avec des densités très hétérogènes. Malgré la prise en compte de la densité dans ce modèle, la correction n'a pas pu être suffisante. Le modèle basé uniquement sur le ^{137}Cs permet d'estimer un taux de sédimentation de l'ordre de 3.6 mm par an. Ce modèle permet d'attribuer un âge de 1966 ± 4 ans en 1963 et de 1952 ± 5 ans lors de l'apparition du ^{137}Cs. La base de la carotte est datée en 1873 avec une incertitude importante de l'ordre de ± 20 ans (Fig. 3). Il faut garder en mémoire les limites de ce modèle d'âge propagé de façon linéaire vers la base de l'archive. S'il semble robuste dans la partie 1955-2021, nous pouvons imaginer que l'étang de Saint-Denis a pu être vidé de façon plus ou moins prolongée dans le passé (plusieurs années), comme cela se pratique dans de nombreux étangs, induisant des discontinuités sédimentaires. Cette possibilité peut être entre autres évoquée pour les dépôts pré-1950 marqués par une transition sédimentaire franche à 26 cm de profondeur. Cependant, aucun document historique ou image aérienne ne permet d'attester de la présence de ces vidanges.

2.3. Caractérisation des contaminations organiques

2.3.1. Evolution des teneurs

Sur la base du modèle d'âge décrit ci-dessus, les résultats seront présentés en fonction de l'âge dérivé des dépôts sédimentaires, plutôt que leur cote dans l'archive, pour faciliter la lecture.
Les données Rock-Eval permettent de présenter l'évolution du COT des échantillons (Fig. 4). Régulier entre 1870 et 1930, avec des valeurs entre 1 et 2%, le COT augmente ensuite fortement pour atteindre un pic en 1960 à 6,5 %, puis entre les années 1970 et 2021, on observe une augmentation régulière entre 3,5 et 6 %.
Parmi les différents contaminants recherchés, certains n'ont pas été quantifiés : c'est le cas des PBDEs, des pyréthrinoïdes, ainsi que des composés organochlorés (à l'exception du 4,4'-DDE et du HCB).

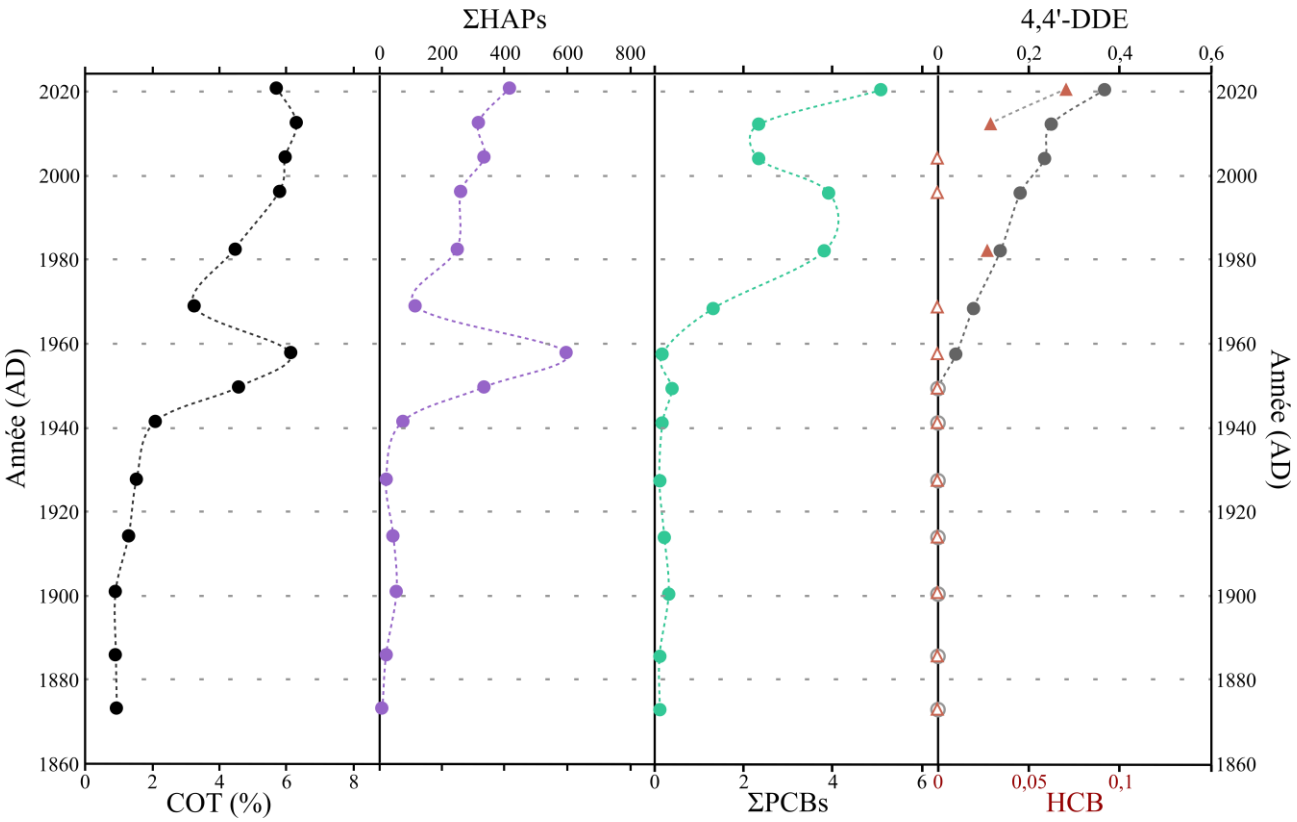


Figure 4. Evolution des teneurs en Carbone organique total (COT) en %, en HAPs (somme des 16 molécules), en PCBs (somme des 7 congénères), en 4,4'-DDE (ronds gris) et HCB (triangles rouges) en

ng.g^{-1} de sédiment sec pour les échantillons de la carotte 21SD-01. Les symboles vides indiquent une teneur inférieure à la limite de quantification.

Les teneurs en contaminants organiques quantifiés sont présentées Fig.4. Pour la somme des HAPs, on observe une tendance assez proche de celle du COT, à savoir une somme de teneur faible (~ 50 ng.g^{-1}) et stable avant les années 1930. Par la suite, les teneurs les plus élevées sont mesurées dans les années 1950 et 60 avec un maximum à 600 ng.g^{-1} puis une diminution importante autour de 1970, avant une augmentation progressive et régulière des teneurs jusqu'à l'actuel.
Pour les PCBs, au moins un congénère a été détecté dans tous les échantillons, mais la teneur demeure stable entre 0,1 et 0,3 ng.g^{-1} jusqu'en 1958, avant une augmentation des teneurs jusque dans les années 1980 à 2000 autour de 4 ng.g^{-1}. Enfin, après une baisse marquée, le niveau le plus récent est également le plus contaminé.
Enfin, deux sous-produits de pesticides organochlorés ont été quantifiés. Pour le 4,4'-DDE, métabolite du DDT, la première quantification est datée à 1958, avec une augmentation régulière depuis lors, bien que les teneurs soient faibles avec un maximum en 2021 à 0,38 ng.g^{-1}. Pour le HCB, produit fongicide historiquement utilisé, mais également sous-produit de nombreux produits chimiques, celui est quantifié dans trois échantillons, en 1983, 2013 et 2021.

2.3.2.Sources de la matière organique et des contaminants

La figure 5 permet, à partir des paramètres issus de l'analyse Rock-Eval, de déterminer l'origine de la matière organique. On distingue ainsi deux grands types d'échantillons sur l'archive. Tout d'abord (i) les échantillons les plus anciens (cluster bleu, Fig. 5), au sein desquels le COT et le S2 sont faibles (< à 2 % et 5 mg/g respectivement) avec une origine dérivée plutôt de type II (mixte) mais à la limite avec le type III plus terrigène ; puis (ii) les échantillons plus récents (cluster rouge Fig. 5) avec des COT et S2 plus élevés (> à 4 % et 10 mg/g, respectivement) indiquant une origine de type II plus marquée, illustrant un mélange entre des apports en matériel organique par l'érosion, et de la production authigène (*i.e.* algaire).

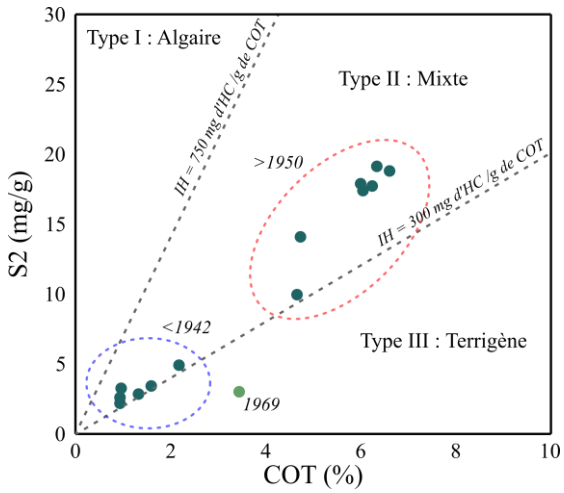


Figure 5. Diagramme S2 vs. COT (pseudo van-Krevelen) pour les échantillons de la carotte 21SD-01.

Le fonctionnement hydro-sédimentaire de l'étang n'a donc pas été constant et on observe une rupture à l'immédiat après-guerre, avec des oscillations ultérieures (*e.g.* échantillon daté de 1969, Fig. 5), avec des périodes durant lesquelles la production authigène est très faible, et d'autres durant lesquelles elle est plus importante. En terme de gestion du parcellaire agricole, quelques drains agricoles alimentent l'étang, et la photographie aérienne indique un effet du remembrement dans l'immédiat après-guerre, qui pourrait expliquer pour partie ces résultats.

Au-delà des teneurs brutes en HAPs, différents ratios entre ceux-ci permettent d'évaluer le type de source à l'origine de la contamination (Du and Jing, 2018; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Les résultats de trois de ces ratios sont présentés à la Fig. 6.

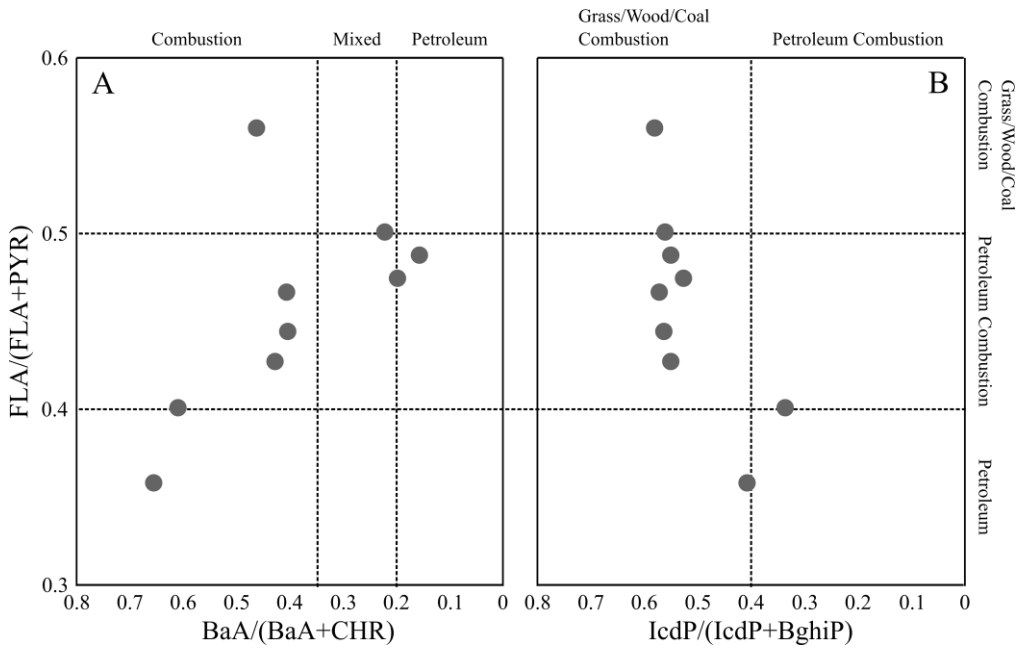


Figure 6. Ratios des HAPs avec en A, FLA/(FLA+PYR) vs BaA/(BaA +CHR), et en B, FLA/(FLA+PYR) vs IcdP/(IcdP+BghiP) mesurés dans les échantillons de la carotte 21SD-01 et les origines associées.

De manière générale, on peut remarquer que ces ratios ne sont pas forcément en accord entre eux. Par exemple, en Fig. 6a le pôle pétroligène des deux ratios ne semble pas converger pour les mêmes échantillons. De même pour la Fig 6b, la majorité des échantillons sont considérés comme issus de la combustion de pétrole par l'un des ratios, alors que l'autre indique la combustion de bois ou charbon. Cette approche semble donc assez fragile, en tout cas sur le site étudié.

2.3.3. Comparaison avec d'autres archives sédimentaires

En élargissant à d'autres sites précédemment étudiés, y compris dans le cadre du PIREN-Seine mais pas uniquement, l'évolution des teneurs en HAPs au sein de cette archive présente un point commun avec d'autres sites français et européens : une augmentation forte des teneurs en HAPs dans les années 1950 avec une contamination maximale en 1960, que l'on retrouve également dans d'autres archives sédimentaires prélevées sur le corridor fluvial de la Seine (Gardes et al., 2020; Lorgeoux et al., 2016). Cette teneur maximale correspondrait à un usage maximal du charbon à cette époque, avant la montée en puissance de l'énergie nucléaire.

Toutefois, le site de l'étang Saint-Denis présente également une différence majeure avec ces autres sites. En effet, sur toutes ces archives, la contamination en HAPs décroît depuis ce pic des années 1960, alors qu'à l'étang Saint-Denis, la teneur augmente à nouveau depuis les années 1970. De plus, bien que les ratios soient discutables (cf. section précédente), la combustion de pétrole semble être une source très importante pour les échantillons les plus récents. Ceci semble attester du rôle prépondérant de la proximité de l'autoroute A4, dont le tronçon Paris- Saint-Jean les deux Jumeaux a été mis en service en 1970, générant un fort trafic automobile (20 à 30k véhicules/jour en moyenne annuelle pour 2017), là où les photos aériennes n'indiquaient pas de routes significatives proches. De l'étang, l'autoroute est à 2,2 km, et celle-ci n'est qu'à 400 m de drains agricoles alimentant l'étang.

Contrairement à des sites plus contaminés en HAPs, d'un facteur 1000 (Ayrault et al., 2020) car exposés à des apports à la fois atmosphériques et sédimentaires, les apports en contaminants organiques, illustrés ici par les HAPs, pour l'étang Saint Denis semblent être exclusivement atmosphériques. Au sein de ces sources atmosphériques, il semble y avoir deux périodes distinctes. Durant la première, avant 1970, le signal HAPs est proche de celui observé à plus grande échelle, et observé sur d'autres archives sédimentaires du Bassin parisien. En revanche, depuis 1970, une source plus locale impacte fortement le signal.

L'évolution des teneurs en PCBs dans les archives sédimentaires présente souvent des contaminations maximales dans les années 1970, correspondant à la période d'usage maximal de ces produits (Dendievel et al., 2020), avant la diminution drastique de leur usage, puis leur interdiction en 1987, qui se reflète différemment dans les archives. Dans le cas de l'étang Saint-Denis, les teneurs cumulées sont faibles, d'un

facteur 1000 par rapport au site de Bouafles en aval du bassin de la Seine (Lorgeoux et al., 2016) et du même ordre de grandeur que les teneurs retrouvées dans des carottes réalisées en Antarctique (Combi et al., 2017) ou dans des lacs alpins (Naffrechoux et al., 2015). Bien que les données soient rares dans la littérature, la tendance au maintien de la teneur globale en PCBs a également été remarquée dans d'autres environnements (Sobek et al., 2015) et celle-ci est expliquée par la mobilisation de sources secondaires comme la volatilisation depuis les sols contaminés. Ceci semble attester que la voie exclusive de contamination en PCBs est également atmosphérique, avec un découplage de l'enregistrement sédimentaire et des usages de ces molécules.

Le 4,4'-DDE est un sous-produit du DDT par biodégradation aérobie (Hitch and Day, 1992). Ce dernier, dont les propriétés biocides n'ont été découvertes qu'au début de la Seconde Guerre mondiale, a alors connu un usage massif à la fois dans le monde agricole et pour des raisons sanitaires (par exemple pour l'éradication du paludisme). Son interdiction en France a été promulguée en 1971. Or, les teneurs en 4,4'-DDE ne cessent de croître dans les sédiments de l'étang Saint-Denis depuis la première quantification en 1958. Cette augmentation, non-concomitante de l'usage en DDT, illustre la résurgence de contamination en sous-produit de DDT, soit par modification de l'usage des sols, soit par le retour à la surface d'horizons profonds, favorisant la dégradation du DDT et son export sous forme de 4,4'-DDE (Gardes et al., 2021; Sabatier et al., 2014). Toutefois, il n'est pas possible, sur la base des présents résultats, de certifier que l'origine de cette contamination soit exclusivement atmosphérique du fait de la présence de quelques drains agricoles qui alimentent l'étang. Les activités élevées en ^{137}Cs dans la partie supérieure de la carotte semblent suggérer une remobilisation de sol forestier, sans doute en lien avec des aménagements forestiers non identifiables sur les images aériennes. Cette remobilisation de particules des sols forestiers peut sans doute expliquer la résurgence de certains contaminants.

Enfin, les quelques détections de HCB peuvent illustrer le même type de mécanisme que ceux expliquant la présence de 4,4'-DDE, ayant tous deux été quantifiés dans les retombées atmosphériques d'une commune proche de l'étang au début des années 1990 (Chevreuil et al., 1996). La grande diversité de sources possibles expliquant la présence de HCB rend toutefois délicate l'attribution à une source spécifique (Barber et al., 2005).

Conclusion

Ces premiers résultats permettent de démontrer le potentiel de l'archive de l'étang Saint-Denis. Bien que d'une longueur limitée en lien avec un faible taux de sédimentation, et présente sur un bassin versant drainé de dimension réduite avec peu d'apports, cette archive permet de remonter au milieu du XIX^{ème} siècle tel qu'attesté par le modèle d'âge basé sur le ^{137}Cs, et confirmé par l'utilisation des archives. Le fonctionnement hydrosédimentaire du site n'a pas été homogène sur cette période, avec, avant les années 1950, des sédiments plutôt d'origine détritique et une production authigène plus marquée sur la période récente. Différents contaminants organiques, considérés comme polluants organiques persistants, ou assimilés comme tels, ont été quantifiés dans les échantillons. L'évolution des teneurs en HAPs est proche de celle observée sur d'autres sites du bassin versant de la Seine (Bouafles, Muids, Rhapsodis) et au-delà, avec une contamination maximale dans les années 1960. Toutefois, à l'inverse des autres sites, on observe depuis les années 1970 une augmentation des teneurs en HAPs dans les sédiments, qui serait causée par la proximité de l'autoroute A4, mise en service en 1972 pour le tronçon proche de l'étang (*i.e.* 2.5 km). De même, si les dates de première quantification des PCBs et résidus de pesticides organochlorés (4,4'-DDE et HCB) sont cohérentes avec les usages de ces molécules, on observe au cours des années récentes des augmentations des teneurs de ces molécules, alors que leurs usages ont été interdits. Différents processus de remobilisation pourraient expliquer ces tendances.

La source atmosphérique semble donc être la source exclusive (ou tout au moins principale) des contaminants mesurés, aucune source ponctuelle n'étant présente sur le bassin versant (à l'exception de drains agricoles sur une partie minime du bassin versant). Le pôle de combustion pétroligène est particulièrement mis en avant par les ratios de HAPs et permet de connecter une nouvelle fois ces teneurs au fort trafic à proximité. Au-delà des analyses déjà effectuées, d'autres analyses sont en cours sur cette archive pour exploiter au maximum son potentiel, et notamment sur des traceurs moins classiques des contaminations atmosphériques.

Bibliographie

Appleby, P.G., Oldfield, F., 1978. The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported 210Pb to the sediment. CATENA 5, 1–8. https://doi.org/10.1016/S0341-8162(78)80002-2

Ayrault, S., Meybeck, M., Mouchel, J.-M., Gaspéri, J., Lestel, L., Lorgeoux, C., Boust, D., 2020. Sedimentary Archives Reveal the Concealed History of Micropollutant Contamination in the Seine River Basin, in: The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–32. https://doi.org/10.1007/698_2019_386

Barber, J.L., Sweetman, A.J., van Wijk, D., Jones, K.C., 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. Science of The Total Environment 349, 1–44. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.014

Behar, F., Beaumont, V., Penteado, H.D.B., 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developments. Oil & Gas Science and Technology 56, 111–134. https://doi.org/10.2516/ogst:2001013

Bruel, R., Sabatier, P., 2020. serac: an R package for ShortlivEd RAdionuclide chronology of recent sediment cores. Journal of Environmental Radioactivity 225, 106449. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106449

Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M.J., Chesterikoff, A., 1996. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural stations of the Paris area. Science of The Total Environment 182, 25–37. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)05032-9

Combi, T., Martins, C.C., Taniguchi, S., Leonel, J., Lourenço, R.A., Montone, R.C., 2017. Depositional history and inventories of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from an Antarctic Specially Managed Area (Admiralty Bay, King George Island). Marine Pollution Bulletin 118, 447–451. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.031

Croudace, I.W., Rothwell, R.G. (Eds.), 2015. Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a non-destructive tool for the environmental sciences, Developments in Paleoenvironmental Research. Springer Netherlands, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5

Dendievel, A.-M., Mourier, B., Coynel, A., Evrard, O., Labadie, P., Ayrault, S., Debret, M., Koltalo, F., Copard, Y., Faivre, Q., Gardes, T., Vauclin, S., Budzinski, H., Grosbois, C., Winiarski, T., Desmet, M., 2020. Spatio-temporal assessment of the polychlorinated biphenyl (PCB) sediment contamination in four major French river corridors (1945–2018). Earth System Science Data 12, 1153–1170. https://doi.org/10.5194/essd-12-1153-2020

Du, J., Jing, C., 2018. Anthropogenic PAHs in lake sediments: a literature review (2002–2018). Environ. Sci.: Processes Impacts 20, 1649–1666. https://doi.org/10.1039/C8EM00195B

Gardes, T., Portet-Koltalo, F., Debret, M., Copard, Y., 2021. Historical and post-ban releases of organochlorine pesticides recorded in sediment deposits in an agricultural watershed, France. Environmental Pollution 288, 117769. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117769

Gardes, T., Portet-Koltalo, F., Debret, M., Humbert, K., Levaillant, R., Simon, M., Copard, Y., 2020. Temporal trends, sources, and relationships between sediment characteristics and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from the major Seine estuary tributary, France. Applied Geochemistry 122, 104749. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104749

Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2014. Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). Science of The Total Environment 470–471, 608–617. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.009

Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2012. Dynamique et Transferts des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans le bassin de l'Orgeval. Rapport PIREN Seine Phase VI 32.

Guigon, E., Quenea, K., Allain, A., Guo, S.Y., Alliot, F., 2018. Caractérisation des micropolluants, de la matière organique naturelle et leurs interactions dans l'Orge. Rapport PIREN-Seine Phase VII 13.

Hitch, R.K., Day, H.R., 1992. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 48, 259–264. https://doi.org/10.1007/BF00194381

Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. Science of The Total Environment 541, 1355–1363. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147

Naffrechoux, E., Cottin, N., Pignol, C., Arnaud, F., Jenny, J.-P., Perga, M.-E., 2015. Historical Profiles of PCB in Dated Sediment Cores Suggest Recent Lake Contamination through the "Halo Effect." Environ. Sci. Technol. 49, 1303–1310. https://doi.org/10.1021/es5043996

Sabatier, P., Poulenard, J., Fanget, B., Reyss, J.-L., Develle, A.-L., Wilhelm, B., Ployon, E., Pignol, C., Naffrechoux, E., Dorioz, J.-M., Montuelle, B., Arnaud, F., 2014. Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. Proceedings of the National Academy of Sciences 111, 15647–15652. https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111

Schneider, C.A., Rasband, W.S., Eliceiri, K.W., 2012. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nat Methods 9, 671–675. https://doi.org/10.1038/nmeth.2089

Sobek, A., Sundqvist, K.L., Assefa, A.T., Wiberg, K., 2015. Baltic Sea sediment records: Unlikely near-future declines in PCBs and HCB. Science of The Total Environment 518–519, 8–15. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.093

Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. Environmental Pollution 162, 110–119. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025