

Bilan de l'exploitation des archives sédimentaires le long des grands fleuves pour analyser l'évolution des contaminations chimiques

André-Marie Dendievel, Brice Mourier

▶ **To cite this version:**

André-Marie Dendievel, Brice Mourier. Bilan de l'exploitation des archives sédimentaires le long des grands fleuves pour analyser l'évolution des contaminations chimiques. OFB. 2022, 46p. hal-03949310

HAL Id: hal-03949310
https://hal.science/hal-03949310

Submitted on 20 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Bilan de l'exploitation des archives sédimentaires le long des grands fleuves pour analyser l'évolution des contaminations chimiques

Auteurs : André-Marie Dendievel, Brice Mourier &
Consortium INTERPOL

Document élaboré dans le cadre du projet INTERPOL réunissant un consortium issu du réseau Inter-ZA du CNRS. Ce projet est financé par l'OFB et inscrit au « Plan Micropolluants 2016-2021 pour préserver la qualité des eaux et de la biodiversité »

Table des matières

Préambule **3**
I.1 Démarche scientifique 3
I.2 Consortium INTERPOL 5

II. Trajectoires et flux de contamination aux PCBs le long des grands fleuves (1945-2020) **6**
II.1 Introduction 6
II.2 Méthode utilisée 7
II.2.1 Collecte des données analytiques 7
II.2.2 Méthodes d'échantillonnage, extraction et contrôle Qualité 8
II.2.3 Données hydrologiques et occupation du sol 10
II.2.4 Modélisation chronologique et flux de PCBi 10
II.3 Principaux résultats et discussion 11
II.3.1 Comparabilité des résultats dans les différentes matrices 11
II.3.2 Distribution spatiale de la pollution aux PCBi le long des fleuves 11
II.3.1 Évolution temporelle de la pollution aux PCBi le long des fleuves 13
II.3.2 Diffusion spatio-temporelle de la pollution particulaire aux PCBi et impact sur le biote (faune et flore) 15
II.3.3 Flux spécifiques de ΣPCBi vers la mer et comparaison à l'échelle mondiale 17
II.4 Conclusions 18

III. Tendances de contamination en éléments métalliques le long des grands fleuves (1945-2020) **20**
III.1 Introduction 20
III.2 Matériel et Méthode 21
III.2.1 Collecte des données analytiques 21
III.2.2 Bilan des protocoles d'échantillonnage, de traitement et d'analyse 23
III.2.3 Redressage de données et analyses géostatistiques 24
III.2.4 Prise en compte de la lithologie et des fonds géochimiques 26
III.2.5 Recours à des indices de pollution (EF et Igeo) 27
III.3 Principaux résultats et discussion 28
III.3.1 Lithologie et fonds géochimiques régionaux (FGR) 28
III.3.2 Caractérisation des matrices sédimentaires 30
III.3.3 Influence des facteurs analytiques et environnementaux sur les concentrations en métaux dans les sédiments fluviaux 31
III.3.4 Variations amont-aval des concentrations depuis 60 ans 33
III.3.5 Application de l'Igeo pour analyser l'amélioration de qualité des sédiments fluviaux depuis les périodes d'enrichissement maximal 35
III.4 Conclusions 40

IV. Liste des références **41**

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Préambule

Dans le cadre du programme de recherche INTERPOL, un bilan de l'exploitation de données issues des archives sédimentaires et du suivi des sédiments de surface débuté dans les années 1980 est réalisé pour analyser et comparer les tendances de pollution des grands fleuves français depuis 1945. Les données et résultats présentés dans ce livrable reposent sur des **articles et bases de données publiés** par le consortium INTERPOL (voir Tableau 1). En utilisant une démarche comparative similaire, deux grands type de contaminants relativement bien renseignés à l'échelle nationale sont intégrés et présentés dans cette étude. Ce livrable est présente, dans une première section, les tendances spatio-temporelle des **7 Polychlorobiphényles indicateurs (PCBi)** et **les métaux réglementaires** (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) dans la deuxième section.

Tableau 1 : Articles scientifiques et bases de données publiées issues du projet INTERPOL

Type de polluant	Emprise géographique	Revue	Référence	Accès en ligne (DOI)	Base de données publiée
PCBi	Garonne, Loire, Rhône, Seine	*Earth System Science Data (ESSD)*	Dendievel et al. 2020a. Spatio-temporal assessment of the polychlorinated biphenyl (PCB) sediment contamination in four major French river corridors (1945–2018). *ESSD* 12, 1153-1170	10.5194/essd-12-1153-2020	*10.1594/PANGAEA.904277*
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe	Corridor rhodanien	*Data in Brief*	Dendievel et al. 2020b. Dataset of natural metal background levels inferred from pre-industrial palaeochannel sediment cores along the Rhône River (France). *Data In Brief* 10256	*10.1016/j.dib.2020.106256*	
Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Al, Fe	Corridor rhodanien	*Environment International*	Dendievel et al. 2020*c*. Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France*). Environment International* 144, 106032	*10.1016/j.envint.2020.106032*	*10.1594/PANGAEA.914477*
Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Al, Fe	Lot-Garonne, Loire, Escaut, Rhin, Rhône, Seine	Science of the Total Environment (STOTEN)	Dendievel et al. 2022. Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers: a long-term monitoring study (1945-2020). *STOTEN* 805, 149778	10.1016/j.scitotenv.2021.149778	*10.1594/PANGAEA.935416*

Ce travail ambitionne de répondre aux questions suivantes :

- Les données sur la contamination particulaire des cours d'eau obtenues depuis 60 ans avec des méthodes d'échantillonnage et d'analyses différentes peuvent-elles être comparées et complétées par les données scientifiques basées sur des carottages sédimentaires ?
- Quels moyens proposer pour reconstituer les tendances de pollution à long terme en prenant en compte l'hétérogénéité des informations disponibles ?

I.1 Démarche scientifique

De façon générale, nous avons développé une démarche intégrée (Fig. 1) reposant sur :

1) La **collecte** d'un large éventail de données documentant la qualité des sédiments fluviaux (concentrations en contaminants, granulométrie, taux de carbone organique total – TOC). Ces données ont été collectées à partir de bases de données publiques (par exemple naïades), de rapports de gestion des sédiments par différents opérateurs, notamment via l'établissement de conventions (DREAL, IFREMER, Grand Port Maritime de Rouen, de Nantes, Compagnie

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Nationale du Rhône – CNR, VNF/EDF), et de données scientifiques publiées par les laboratoires de recherche travaillant sur les grands fleuves (Garonne-Lot : UMR 5805 EPOC, Loire : EA 6293 GéHCO, Seine : UMR 8212 LSCE et UMR 6143 M2C, Rhône : UMR 5023 LEHNA).

2) **L'analyse statistique descriptive et multivariée** des données et métadonnées influençant les concentrations en contaminants telles que les différents types de matrice sédimentaires, l'important du tamisage, l'effet des méthodes d'extraction, l'importance de la location géographique et la série temporelle considérée. Des **étapes de correction et de redressage** de certaines données ont été mises en œuvre lors de cette étape afin de pouvoir les intégrer (voir méthode ci-après).

3) La mise en œuvre **d'indices de contamination**, comme l'indice de géo-accumulation de Müller ou IGEO (Müller, 1979) ainsi que les Facteurs d'Enrichissement ou EFs (Reimann et Caritat, 2000), et la récolte de données sur les **fonds géochimiques** pour estimer le degré d'enrichissement en polluants et de contamination des matrices sédimentaires.

4) L'**intercomparaison et l'analyse spatio-temporelle** des données à l'aide des Systèmes d'Information Géographique (SIG) et de modèles additifs généralisés (GAM) afin de modéliser et estimer des tendances amont-aval de pollution au cours du temps. Ce volet a permis la réalisation de **graphiques et cartes** montrant l'évolution spatiale et temporelle de la contamination en PCBi et en éléments métalliques dans les sédiments le long des cours d'eau.

5) **La publication en accès libre** des bases de données ainsi construites sous PANGAEA et dans des articles de recherche de revues en Open Access (voir Tableau 1).

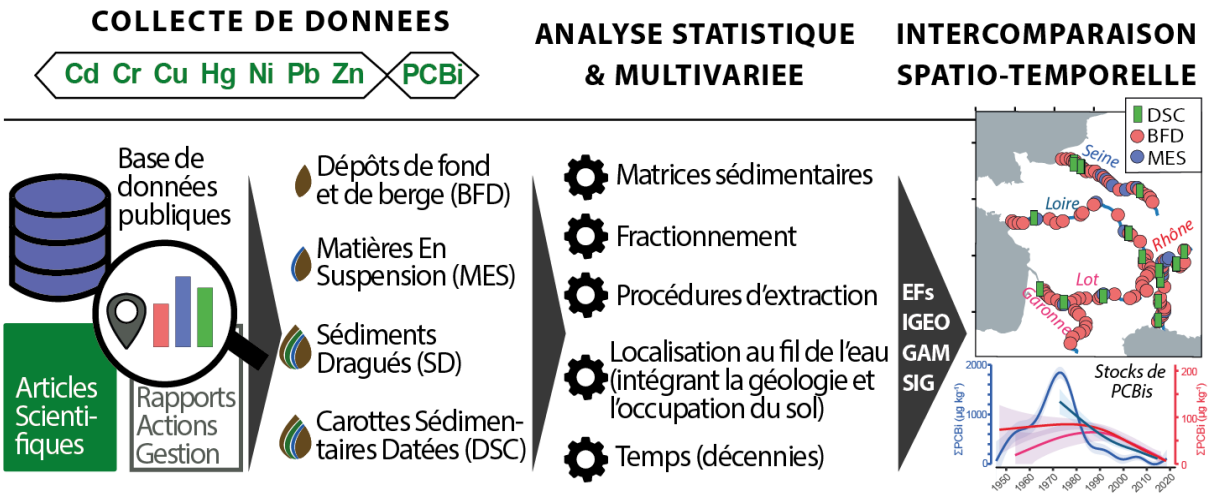


Fig. 1 : Résumé de la chaîne opératoire suivie pour réaliser l'intercomparaison spatio-temporelle des données de contamination sédimentaire. EFs : Facteurs d'Enrichissement, IGEO = Indice de Géoaccumulation, GAM = Modèle Additif Généralisé, SIG = Systèmes d'Information géographique.

Cette approche comparative prend en compte **différentes matrices sédimentaires** comme les dépôts de fond de chenal et de berges (laisses de crue) appelés BFD (pour *Bed and Flood Deposits* en anglais), les Matières en Suspension (MES), les Sédiments obtenus lors de Dragage dans le lit mineur et les ouvrages (SD), ainsi que les Sédiments issus de Carottages Datés (DSC). Si dans les grands traits, l'approche est similaire (voir détails en sections I.2 et II.2), elle a néanmoins été adaptée aux jeux de données disponibles sur les **4 grands fleuves** : Loire, Rhône, Seine, système Garonne-Lot (Fig. 1).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

I.2 Consortium INTERPOL

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'implication des différentes équipes de recherche du consortium INTERPOL réparties sur les 4 grands fleuves, qui ont fortement contribué par la mise à disposition de données parfois inédites, la réflexion sur l'analyse et le traitement des données, le suivi scientifique et la publication de ce travail (Tableau 2).

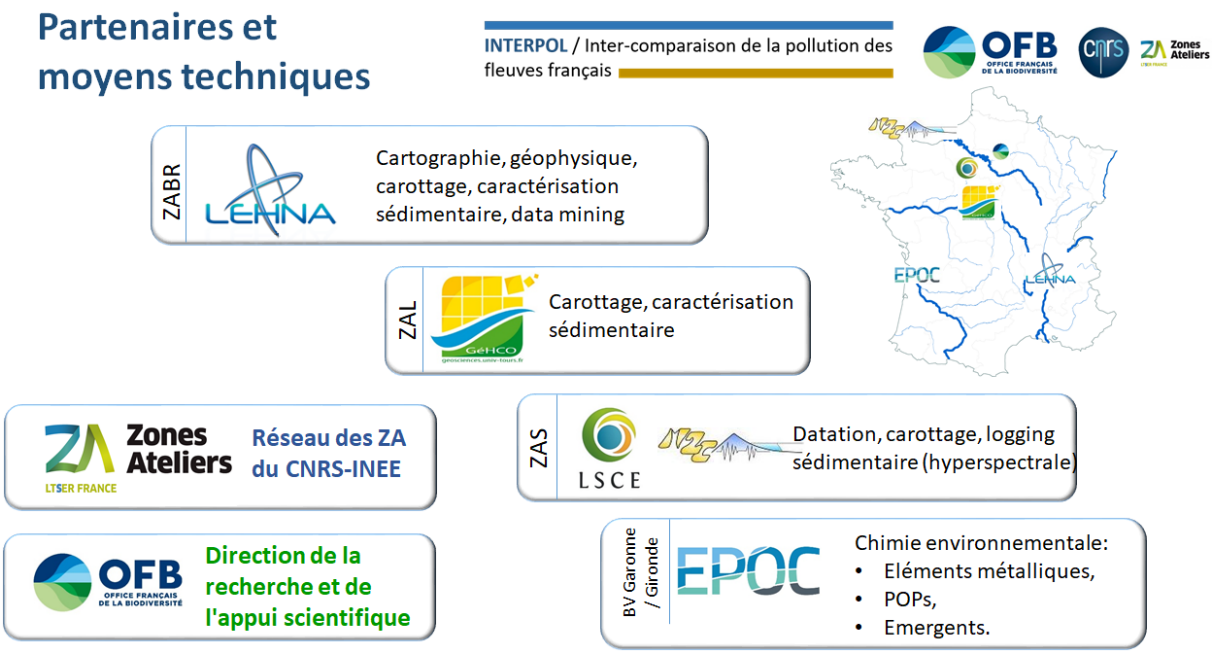


Tableau 2 : Equipes scientifiques et principaux membres participant au consortium INTERPOL

Fleuve	Equipe	Rattachement universitaire	Principaux membres impliqués
Garonne-Lot	CNRS, UMR 5805 EPOC	Université de Bordeaux	Alexandra Coynel, Hélène Budzinski, Pierre Labadie
Loire	EA 6293 GéHCO	Université de Tours	Cécile Grosbois, Mars Desmet, Quentin Faivre
Rhône	CNRS, UMR 5023 LEHNA	Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, ENTPE	Brice Mourier, André-Marie Dendievel, Thierry Winiarski
Seine	CNRS, UMR 8212 LSCE	Université Paris-Saclay	Sophie Ayrault, Olivier Evrard
Seine	CNRS, UMR 6143 M2C	Université de Normandie	Maxime Debret, Thomas Gardes

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

II. Trajectoires et flux de contamination aux PCBs le long des grands fleuves (1945-2020)

II.1 Introduction

Les Polychlorobiphényles (PCBs) sont des Polluants Organiques Persistants (POPs) historiques qui ont notamment été utilisés comme fluides caloriporteurs et isolants dans les transformateurs et condensateurs électriques. Ils étaient également employés comme additifs dans les produits à base de bois, papier, plastique et dans les encres dès les années 1930 à l'échelle mondiale (Breivik et al., 2002; De Voogt et Brinkman, 1997). Hautement toxique et persistante, la pollution aux PCBs a fait l'objet d'une prise de conscience dès les années 1970 avec un encadrement très strict. En France, leur usage a été restreint aux systèmes dits clos (c'est-à-dire les condensateurs et transformateurs électriques) par la loi du 08/07/1975. Puis, la vente et la mise sur le marché d'appareils utilisant les PCBs a été interdite par décret douze ans plus tard (décret 87-59). Néanmoins, certains appareils contenant des PCBs construits avant ces interdictions ont continué de fonctionner, causant des pollutions ponctuelles en cas de dysfonctionnement (incendies et déversement des PCBs principalement). La plupart est en cours de démantèlement et de dépollution conformément à la réglementation européenne (appliquée par les décrets nationaux 2001-63 et 2013-301).

En raison de nombreux cas de fuite et de pollution des milieux aquatiques par les PCBs, une surveillance des eaux de surface, des sédiments, des poissons et des bryophytes a débuté dans les années 1990 en France, gérée conjointement par les Agences de l'Eau et la DREAL. Le suivi s'est focalisé sur **sept congénères de PCB** (PCB-28, PCB-52, PCB-101, PCB-118, PCB-138, PCB-153 et PCB-180) et **leur somme, dénommée ΣPCBi dans la suite du texte**. Ces indicateurs de PCB – appelés PCBi – représentent environ 80% des PCBs et se retrouvent à des concentrations élevées dans les sédiments et le biote (faune et flore).

Malgré ces dispositions, les PCBs présents dans l'atmosphère, les sols et les hydrosystèmes restent un problème majeur, comme le révèlent des études récentes sur les mammifères marins et la contamination des calottes glaciaires (Desforges et al., 2018; Hauptmann et al., 2017). Les niveaux élevés de PCBs trouvés dans les moules, huîtres, anguilles ou poissons sont aussi directement attribués à la contamination environnementale transitant par les cours d'eau (Blanchet-Letrouvé et al., 2014; Olenycz et al., 2015). La compréhension du transfert de la contamination par les PCBs d'amont en aval reste néanmoins complexe car ils peuvent être stockés dans les sédiments tout au long de la cascade sédimentaire, depuis les sols des bassins versants, jusqu'au fond des lacs, dans les bras morts, les barrages et les plaines d'inondation par exemple. Ce matériel contaminé peut subir des phases successives de dépôt et de remobilisation sous la forme de matières en suspension lors d'inondations, de curages hydrauliques (chasses) et suite aux marées (remontées tidales, bouchon vaseux) par exemple. La diversité des grilles et méthodes d'évaluation réglementaire d'un pays à l'autre, ou encore d'une agence de surveillance à une autre dans les différents bassins versants, complique l'estimation des stocks et l'intercomparaison des tendances de contamination.

Dans le cadre du projet INTERPOL, nous avons cherché à comparer la contamination par les PCBs dans les sédiments sur la période 1945-2020 le long de grands fleuves français : système Garonne-Lot, Loire, Rhône et Seine).

Les ΣPCBi ont été compilées à partir des mesures des différents congénères sur des carottes de sédiments datées (DSC), des sédiments de fond de chenal et des laisses de crue (BFD), des Matières En Suspension (MES) ou lors d'opération de dragage (sédiments de dragage : SD) sur des transects amont-avant (source-estuaire) le long des fleuves.

En comparant ces données avec les facteurs hydrologiques et humains, cette recherche a étudié les rapports entre la contamination aux PCBi et les zones de peuplement, en particulier le long des zones urbaines et industrielles, ainsi que les liens avec les rejets accidentels en PCB. Enfin, les flux spécifiques de ΣPCBi (µg m^{-2} an^{-1}) ont été calculés à l'amont des zones estuariennes (km UEA) pour estimer la contribution massique des fleuves français à la pollution marine. Les résultats ont été comparés à d'autres exemples à travers le monde pour recontextualiser le degré de pollution de nos fleuves.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

II.2 Méthode utilisée

II.2.1 Collecte des données analytiques

Les résultats d'analyse en PCBi et les données associées (carbone organique total – TOC, granulométrie) proviennent de sites de prélèvement situés sur le lit mineur des cours d'eau. Des efforts importants ont été déployés pour recueillir des informations de qualité auprès de sources multiples (autorités portuaires et de navigation, Agences de l'Eau, DREAL, laboratoires de recherche, etc.) à l'échelle nationale pour la période 1945-2018 (Fig. 2).

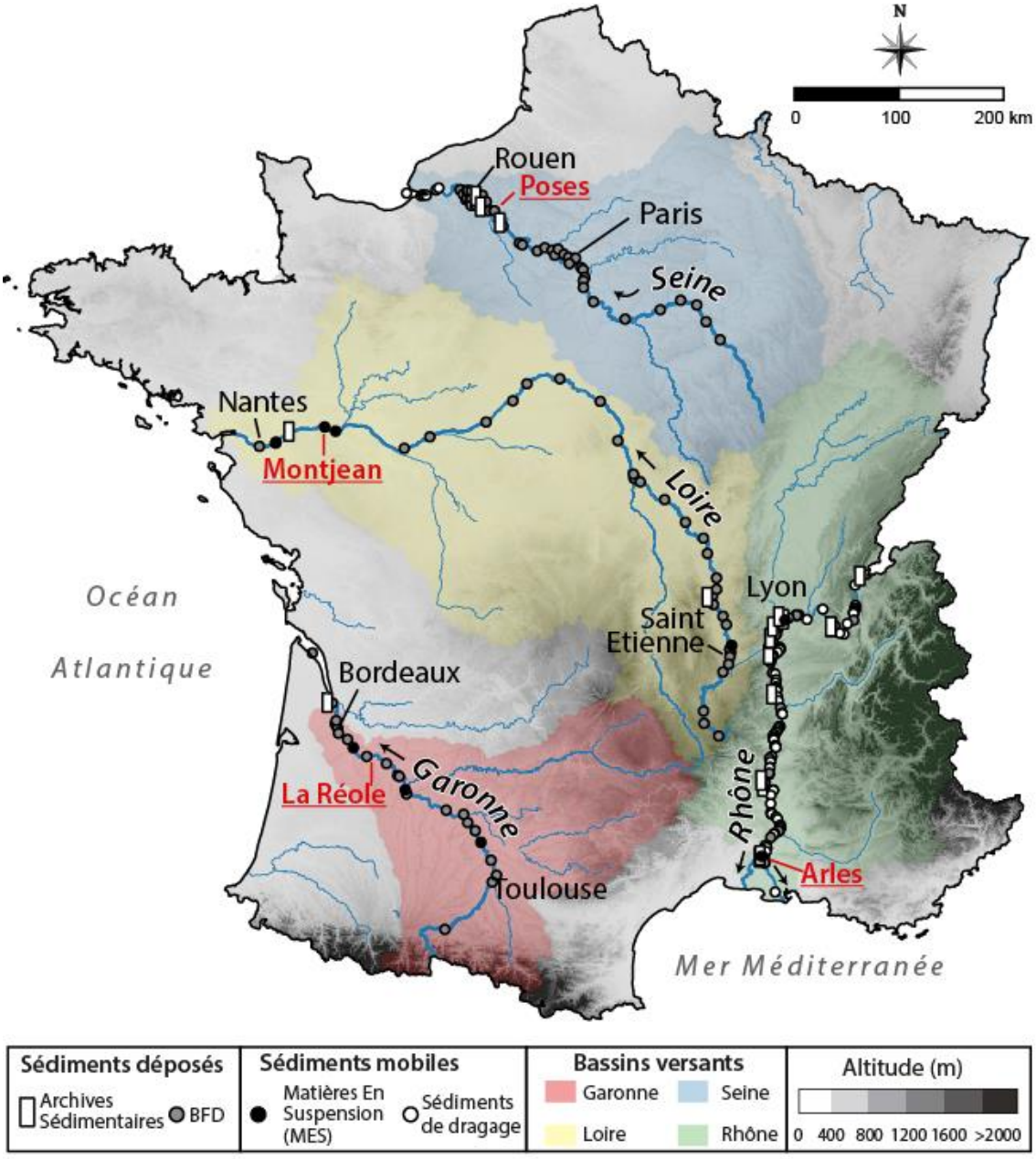


Fig. 2 : Bassins versants et répartition des stations de mesures et archives sédimentaires étudiées dans le cadre de l'étude des trajectoires et flux de PCBi. Les stations indiquées en rouge souligné correspondent aux calculs de flux.

Les données proviennent principalement de (Tableau 3) :

1. **Dépôts de fond de chenal et de sédiments déposés lors des crues (BFD)**, suivis par les Agences de l'Eau, la DREAL, ainsi que lors du programme ROCCHSED de l'IFREMER. Les

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

données sont disponibles depuis 1991-1995 au niveau de 135 stations réparties le long des cours d'eau (Fig. 2). Les fréquences d'échantillonnage varient d'une ou deux fois par an à un échantillon unique tous les 30 ans. Toutes les données – y compris les lieux d'échantillonnage, dates, résultats et techniques si mentionnées – ont été compilées à partir de 3 bases de données : (a) "naïades" (http://www.naiades.eaufrance.fr), (b) le plan d'action national sur les PCB (http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats.html), et (c) "surval" (https://wwz.ifremer.fr/surval). Des études publiées dans des travaux académiques sur les dépôts de crues ont également été incluses (par exemple Lauzent, 2017).

2. **Matières En Suspension (MES)** qui sont considérées comme des sédiments mobiles. Les concentrations en MES ont été suivies sur le Rhône par l'OSR (Observatoire des sédiments du Rhône) depuis 2011 à Jons en amont de Lyon et Arles en amont du delta du Rhône (https://bdoh.irstea.fr/observatoire-des-sediments-du-Rhône). La DREAL et les Agences de l'Eau étaient pour leur part en charge du suivi des MES depuis 1993 sur la Garonne (trois stations : amont = Verdun-sur-Garonne ; milieu = avant la confluence du Lot ; aval = Cadillac) et sur la Loire (quatre stations : amont = Veauchette ; aval = La Possonnière, Montjean et Sainte-Luce). Nous n'avons pas inclus les données MES de la Seine car les résultats n'étaient pas disponibles sur les sédiments (uniquement sur l'eau). Les concentrations en PCBi sur les MES ont été mesurées bimensuellement à trimestriellement sur les rivières étudiées.

3. **Sédiments de dragage (SD)** qui sont considérés comme des sédiments mobiles. Il s'agit de sédiments collectés et analysés relativement régulièrement par les autorités portuaires et de navigation. Ces données ont été fournies par le Grand Port Maritime de Rouen pour la Seine aval (5 stations suivies depuis 1992), et par la Compagnie Nationale du Rhône (CNR) sur le Rhône (81 sites d'échantillonnage au niveau d'infrastructures hydrauliques ou aux confluences des fleuves).

4. **Carottes de sédiments datés (DSC)** déposés dans des lacs de barrage, bras morts ou sur des berges de canaux et extraites par les équipes de recherche du consortium INTERPOL. Le Rhône a fait l'objet d'une documentation intensive avec 13 carottes ayant fourni des profils de la contamination en PCBi sur chaque section du fleuve depuis 1945 au moins (Desmet et al., 2012; Mourier et al., 2014). Sur les autres fleuves, les analyses se sont concentrées vers l'aval : 3 carottes en aval de Paris sur la Seine, fournissant des enregistrements depuis 1945 (Lorgeoux et al., 2016; Vrel et al., 2013), 1 carotte sur la Garonne, en aval de Bordeaux, remontant à 1954 et 2 carottes sur la Loire en aval de Saint-Etienne et en aval de Nantes couvrant la période depuis la fin des années 1970.

II.2.2 Méthodes d'échantillonnage, extraction et contrôle Qualité

Les données sur la contamination en PCBi ont été obtenues suivant des méthodes pouvant varier en fonction des gestionnaires de bassin versant, des laboratoires de recherche et des évolutions inhérentes aux techniques et méthodes analytiques. Néanmoins, on peut identifier les étapes suivantes :

1. Les prélèvements ont généralement été réalisés à la benne Ekman pour les BFD, à l'aide de décanteurs fluviaux / pièges à sédiments pour les MES, et de pelles hydrauliques pour les SD. Les carottes ont été prélevées avec des carottiers à percussion sur les sites terrestres (appareil type Cobra TT) et à piston (type UWITEC) sur les sites aquatiques ou ponctuellement émergés. Ensuite, l'échantillonnage a eu lieu en laboratoire. Après prélèvement, les échantillons ont été lyophilisés pour conservation. Un tamisage a été effectué en cas de présence de sédiments grossiers (tamisage à 2 mm ou 63 µm).

2. L'extraction était généralement réalisée avec un extracteur Soxhlet ou assistée par micro-ondes, avant une purification par chromatographie d'adsorption avec des sorbants tels que la silice, l'oxyde d'aluminium, le florisil et le charbon actif.

3. Les congénères de PCB ont été quantifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) en mode de surveillance des ions sélectionnés (SIM) (pour plus de détails, se référer aux articles et sources cités dans le tableau 3).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Tableau 3 : Sources et qualité des données. La colonne ΣPCBi (n initial) représente le nombre de données disponibles dans les données de surveillance, tandis que ΣPCBi >LOQ (limites de quantification) et ΣPCBi représentent les données prises en compte dans notre travail. EA = Agences de l'Eau.

Fleuve	Sédiment	Matrice	Stations (n)*	Période couverte	∑PCBi (n Initial)	ΣPCBi > LOQ	∑PCBi corrigées (n)	TOC (%)	Limons et argiles (%)	Sources des données	Références et accès aux données
Garonne	Déposé	BFD	23	1992-2017	223	16	25	1,3±1,9	89,7±5	AE Adour-Garonne ; IFREMER (ROCCHSED) ; UMR CNRS 5805 EPOC	http://www.naiades.eaufrance.fr ; https://wwz.ifremer.fr/surval ; Lauzent. 2017
		Carottes (DSC)	1	1954-2011	12		-			UMR CNRS 5805 EPOC	Morelli et al., 2016
	Mobile	MES	3	1993-2014	52	0	7	1,8±1	-	AE Adour-Garonne	http://www.naiades.eaufrance.fr
Loire	Déposé	BFD	35	1994-2015	178	64	15	2,2±2,7	-	AE Loire-Bretagne DREAL AuRA ; ONEMA ; IFREMER (ROCCHSED)	http://www.naiades.eaufrance.fr http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/docs/PCB/donnees/bassin_LB/resultats-sedimentsLB_2013.xls http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats-xls.html; https://wwz.ifremer.fr/surval
		Carottes (DSC)	2	1973-2012	23		-			EA 6293 GeHCO	Desmet et al., pers. com. Grosbois et al., pers. com.
	Mobile	SPM	4	1993-2014	229	21	47	6,8±4,2	-	AE Loire-Bretagne	http://www.naiades.eaufrance.fr
Rhône	Déposé	BFD	30	1995-2016	318	73	53	1,07±1,2	78,4±30,7	AE Rhône-Méditerranée-Corse	http://www.naiades.eaufrance.fr
		Carottes (DSC)	13	1939-2017	327		-			UMR CNRS 5023 LEHNA	Desmet et al., 2012 ; Mourier et al., 2014
	Mobile	Sédiments Dragués	81	2006-2017	146	139	1	3,4±2,7	88,1±22,3	CNR	https://www.cnr.tm.fr
		MES	2	2011-2016	209	13	15			OSR	https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR
Seine	Déposé	BFD	47	1991-2016	362	212	58	3,5±3	81,7±9,1	AE Seine-Normandie ; IFREMER (ROCCHSED) ; Port de Rouen	http://www.naiades.eaufrance.fr https://wwz.ifremer.fr/surval http://www.haropaports.com/fr/rouen
		Carottes (DSC)	3	1945-2015	222		-			UMR CNRS 8212 LSCE; UMR CNRS 6143 M2C	Boust et al., 2012; Gardes et al., 2020; Lorgeoux et al., 2016
	Mobile	Sédiments Dragués	5	1992-2018	88	65	8	1±0,9	-	Port de Rouen	http://www.haropaports.com/fr/rouen

Le contrôle de la qualité des données a été l'un des principaux défis à relever étant donné l'hétérogénéité des informations recueillies. En effet, les résultats d'analyses comprenaient notamment des valeurs aberrantes (*outliers*) et ainsi que des valeurs en-deçà des limites de détection ou de quantification (LOQ). Ces dernières varient de 0,01 à 20 µg kg^{-1} dans les sédiments (en poids sec) pour chaque congénère suivant les méthodes analytiques utilisées. De plus, les composés faiblement chlorés (PCB-LC : PCB-28, -52, -101, et -118) ont été rarement détectés en raison de LOQ plus élevées ou de concentrations plus faibles alors que les congénères de PCB hautement chlorés (PCB-HC : PCB-138, -153, et -180) ont été quantifiés plus fréquemment.

Pour traiter le jeu de données original (plus de 12700 analyses sur env. 2300 échantillons), nous avons pris en compte les données dans deux cas :

- (1) lorsque les résultats montraient que les 7 PCBi étaient bien quantifiés (c'est-à-dire avec des teneurs > LOQ),
- (2) au cas où seuls les PCB-HC étaient quantifiés, une reconstruction a été effectuée. Dans ce cas, la ΣPCBi a été estimée en ajoutant aux valeurs originales de PCB-HC les proportions moyennes de PCB-LC du fleuve concernant à la même période, sur la base des échantillons bien quantifiés. Cette méthode d'imputation a été préférée à une substitution arbitraire à cause du grand nombre de données non détectées.

  - Ainsi pour cette correction : ΣPCBi = (ΣPCB-HC × 100) / (MP PCB-HC)
    avec ΣPCB-HC = somme des congénères de PCB hautement chlorés mesurés dans l'échantillon (PCB-HC), et MP PCB-HC = pourcentage moyen des PCB-HC dans les échantillons bien quantifiés sur chaque fleuve[1].

Comme montré dans le tableau 3, cette étape a permis d'accroître la proportion de données acceptées jusqu'à 18 % pour la Garonne (48 échantillons), 36 % pour la Loire (147 échantillons), 44 % pour le Rhône (294 échantillons) et 76 % pour la Seine (343 échantillons). Le tableau 3 présente également le carbone organique total (TOC) et la teneur en fraction fine qui représente la granulométrie (% d'argiles et de limons) des sédiments. Ces données subsidiaires (TOC et granulométrie) n'ont cependant pas pu être utilisées pour la normalisation car elles n'étaient pas systématiquement disponibles pour chaque matrice sédimentaire ou échantillon.

II.2.3 Données hydrologiques et occupation du sol

Les profils longitudinaux des fleuves étudiés ainsi que la population de chaque bassin versant en amont des zones estuariennes (km UEA) ont été collectés en utilisant les outils et services de l'IGN (Institut national de l'information géographique et forestière) : Géoportail (https://www.geoportail.gouv.fr), BD ALTI®, GEOFLA® et BD Carthage® (http://professionnels.ign.fr). La moyenne annuelle des débits d'eau ($m^3\ s^{-1}$) le long de chaque rivière a été calculée selon la banque nationale d'informations hydrologiques (" Banque Hydro " ; http://www.hydro.eaufrance.fr). D'autres caractéristiques ont été recueillies à partir de l'atlas *Corine Land Cover* de 2012 identifiant les zones urbaines et industrielles (v.20b2, https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover), des bases de données BASOL (https://basol.developpement-durable.gouv.fr/home.htm) et BASIAS (http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/basias/donnees#/) pour la localisation des sites pollués aux PCBs. Les SIG et le logiciel QGIS (v.2.18.28) ont été utilisés pour fusionner et croiser toutes les données dans une zone tampon de 1 km de part et d'autre de chaque thalweg.

II.2.4 Modélisation chronologique et flux de PCBi

Un total de 1416 points de données ΣPCBi a été retenu pour reconstituer les tendances temporelles en PCBi depuis 1945. Ces tendances ont été analysées et représentées en utilisant *R* et le package "ggplot2 " (v.3.1.1, Wickham et al., 2019). Des modèles additifs généralisés (GAMs) ont été utilisés pour modéliser les tendances. Le contrôle chronologique a été basé sur la date d'échantillonnage pour les données du suivi réglementaire (BFD et MES) et sur les modèles âge-profondeur pour les données de carottes (DSC, voir Desmet et al., 2012 ; Lorgeoux et al., 2016 ; Mourier et al., 2014).

Pour le calcul du flux spécifique de ΣPCBi, le flux particulaire a été estimé en utilisant les relations entre le débit (disponible sur http://www.hydro.eaufrance.fr) et les concentrations de MES disponibles sur chaque rivière au niveau des stations situées en amont des zones estuariennes (Garonne : Coynel et al., 2004 ; Loire : Moatar et Dupont, 2016 ; Rhône : Poulier et al., 2019 ; Seine : GIP Seine

[1] MP PCB-HCGaronne= 63±11 % ; MP PCB-HCLoire= 68±12 % ; MP PCB-HCRhône= 60±12 % ; MP PCB-HCSeine= 55±10 %

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Aval, 2008). Ensuite, la concentration moyenne en ΣPCBi à l'aval des fleuves étudiés a été utilisée pour calculer la charge annuelle de ΣPCBi (t an^{-1}). Cette dernière a été remenée à la surface du bassin versant pour obtenir un flux spécifique de ΣPCBi (µg m^{-2} $year^{-1}$).

II.3 Principaux résultats et discussion

II.3.1 Comparabilité des résultats dans les différentes matrices

Pour répondre à la question de la comparabilité des résultats entre les différentes matrices, nous avons analysés statistiquement (test de Wilcoxon) les distributions des valeurs de ΣPCBi dans chaque matrice sédimentaire. Les résultats (Fig. 3) ne montrent pas de différences significatives entre les deux groupes définis par différents contextes hydro-sédimentaires : (1) "sédiments déposés" comprenant les BFD et les DSC, et (2) "sédiments mobiles" comprenant MES et SD. Ainsi, l'absence de différences significatives de concentrations entre les groupes offre d'utiliser toutes les données disponibles pour l'intercomparaison des tendances de contamination des sédiments par les PCBi.

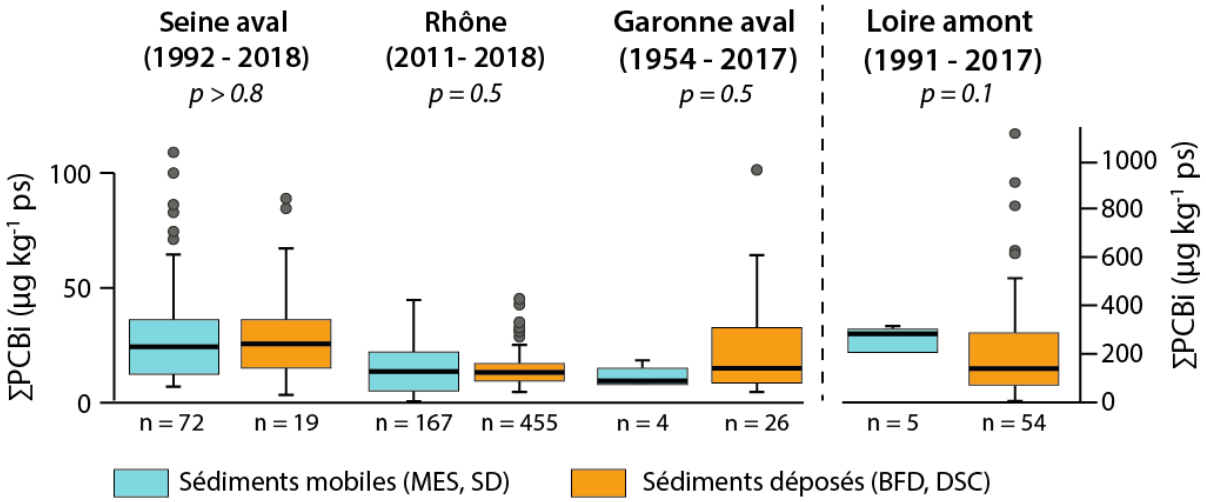


Fig. 3 : Comparaison des concentrations en ΣPCBi suivant le groupe de matrice sédimentaire.

II.3.2 Distribution spatiale de la pollution aux PCBi le long des fleuves

La distribution spatiale des concentrations en ΣPCBi dans les sédiments fluviaux a été comparée aux paramètres hydrologiques de débit des fleuves, ainsi qu'à la démographie et l'occupation des sols le long de chacun des fleuves étudiés dans la Fig. 4. On a également représenté le nombre de sites pollués aux PCBs référencés le long de chaque fleuve à l'échelle nationale d'après les bases de données BASOL et BASIAS sur la Fig. 4. Ces données fournissent des indications sur les localisation et les zones comprenant des sites pollués où des opérations de dépollution sont nécessaires. Ce type de représentation croisée associant mesures sur sédiments et données socio-environnementales a permis d'identifier différentes tendances spatiales de pollution par les PCBi.

Ainsi, le long de la **Seine** (Fig. 4 : a à e), on observe que les concentrations en ΣPCBi augmentent fortement de l'amont vers l'aval (Fig. 4d). En effet, les concentrations en ΣPCBi mesurées dans les sédiments sont bien plus faibles en amont de Paris (médiane : 28±20 µg kg^{-1}) qu'au niveau de la métropole parisienne (*Paris Megacity*, médiane : 103±79 µg kg^{-1}). La contamination aux PCBi prend encore de l'ampleur jusqu'à Rouen (médiane : 318±348 µg kg^{-1}). Cette augmentation semble s'expliquer notamment par l'importance des rejets urbains et industriels au niveau de Paris et de son agglomération, puis en aval le long de la Seine où se trouvaient des industries utilisant (et rejetant) des PCBi comme à Vernon (fonderies et papèteries, à environ 200 km UEA) et dans la basse vallée de l'Eure (Fisson et al., 2017; Gardes et al., 2020b). Le long de cette zone, les concentrations maximales de ΣPCBi varient de 500 µg kg^{-1} à 5 mg kg^{-1} en particulier dans l'enregistrement de la Darse des docks dans le port de Rouen (Vrel, 2012). En Seine aval, la pollution aux PCBi dépasse les seuils définis à l'échelle internationale concernant la toxicité sur le biote en eau douce, par exemple le TEC (*Threshold Effect Concentrations* = 59,8 µg kg^{-1}) et le PEC (*Probable Effect Concentrations* = 678 µg kg^{-1}) définis par MacDonald et al. (2000). Elle dépasse aussi les seuils

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

utilisés à l'échelle nationale comme le seuil S1 (équivalent au PEC) pour analyser la qualité des sédiments des cours d'eau dragués et le seuil N2, défini pour les sédiments estuariens et marins (160 µg kg^{-1}). Une fréquence élevée de sites pollués aux PCBs est également démontrée à proximité des agglomérations de Paris et Rouen (Fig. 4e). Enfin, une baisse des concentrations en ΣPCBi est observable dans les 80 derniers kilomètres, entre Rouen et Le Havre, avec environ 25±12 µg kg^{-1} ΣPCBi dans les zones estuariennes.

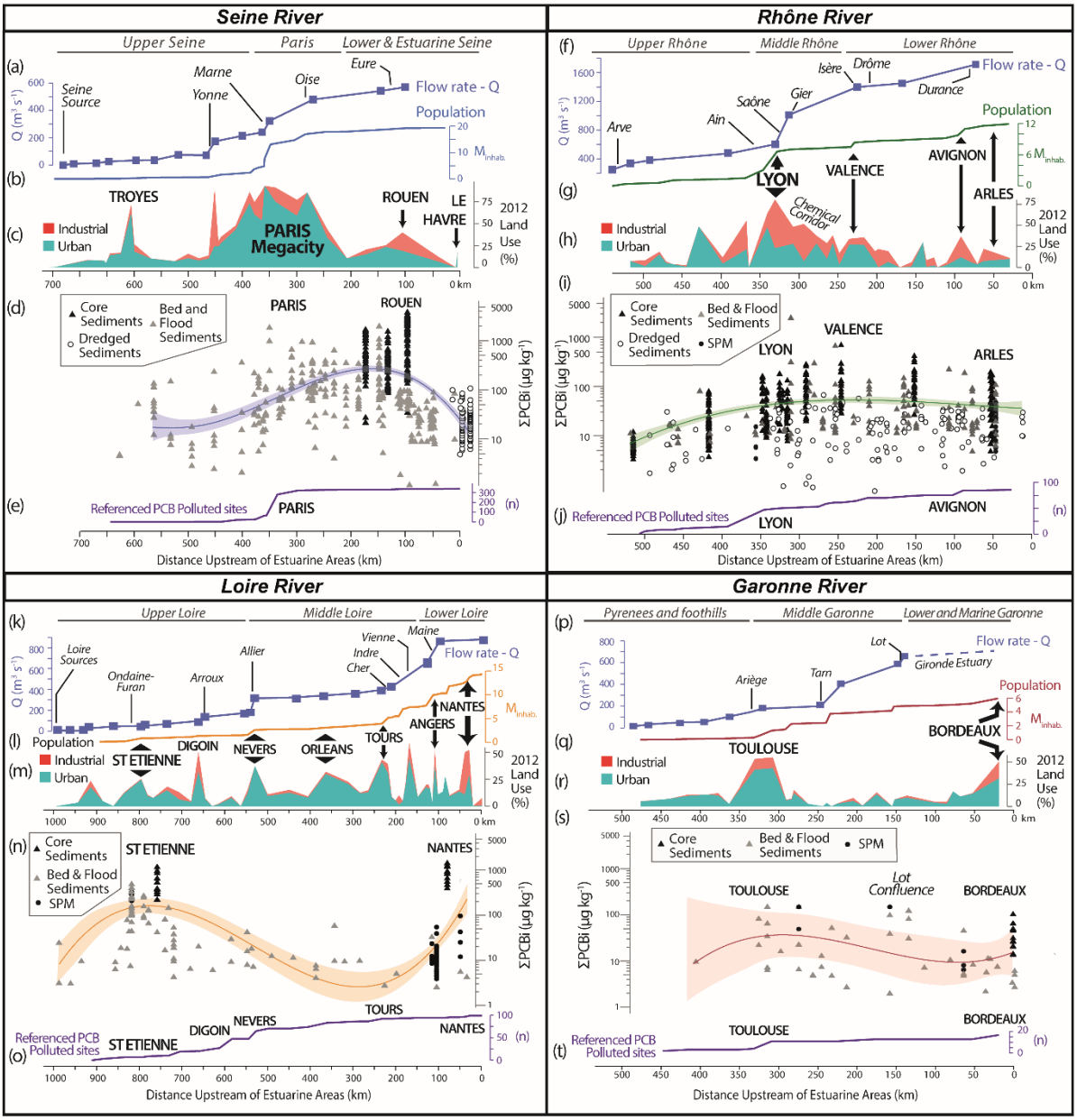


Fig. 4 : Transects amont-aval le long de chaque corridor fluvial présentant les concentrations en PCBi dans les sédiments, ainsi que les facteurs hydrologiques et socio-environnementaux (d'ap. Dendievel et al., 2020a) : a-e) Seine, f-j) Rhône, k-o) Loire, p-t) Garonne. Les débits des cours d'eau sont représentés dans les cases a, f, k et p. La population cumulée dans le bassin versant (exprimée en millions) est représentée dans les cases b, g, l et q. Les zones urbaines et industrielles situées à moins d'un kilomètre du lit mineur sont représentées dans les cases c, h, m et r. Les ΣPCBi dans les matrices étudiées (période 1945-2018) sont modélisés à l'aide de GAMs dans les cases d, i, n et s. Les sites pollués en PCBs (d'ap. BASIAS et BASOL) sont représentés en courbe cumulée vers l'aval dans les cases e, j, o et t. L'échelle de distance est exprimée en kilomètres en amont des zones estuariennes (km UEA).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Le long du **Rhône** (Fig. 4 : f à j), on observe une tendance à l'augmentation des concentrations en ΣPCBi depuis le Haut Rhône (*Upper Rhône,* médiane : 15±10 µg kg^{-1}) jusqu'à la moyenne vallée du Rhône (*Middle Rhône*, médiane : 32±24 µg kg^{-1}). Dans cette section, les échantillons sédimentaires collectés en aval de Lyon, notamment dans la Vallée de la Chimie et près de la confluence du Gier, montrent des niveaux de contamination très élevés et largement au-dessus des seuils de toxicité probable (jusqu'à 2,4 mg kg^{-1} en 1995-1996). Le nombre de sites pollués aux PCBs est également très important dans ce secteur, et s'accroit au fil du Rhône (Fig. 4j). Ensuite, notre modèle spatial montre une légère tendance à la diminution de la contamination en PCBs dans la section aval du Rhône (médiane : 24±18 µg kg^{-1}).

Sur la Seine et le Rhône, le lien spatial entre la pollution des sédiments aux PCBs, et les grandes aires urbaines et industrielles apparaît clairement dans la Fig. 4, notamment en raison de la présence de centres d'alimentation électrique et d'industries ayant largement employé les PCBs par le passé. Notons également que le Rhône présente en amont de Lyon un centre de décontamination de matériel électrique contenant des PCBs à Saint-Vulbas, et ayant rejeté en quantités parfois très importantes des PCBs dans les effluents aqueux (Préfecture de la région Rhône-Alpes, 2007).

Le long de la **Loire** (Fig. 4 : k à o), les ΣPCBi se concentrent au niveau de deux zones principales : le bassin industriel de St Etienne en Loire Amont (*Upper Loire*) et le Val Nantais en Loire aval et estuarienne (*Lower Loire*, Fig. 4m et 4n). Dans le bassin de St Etienne, les concentrations ΣPCBi entre 1966 et 2006 grimpent jusqu'à 1,1 mg kg^{-1}. De même, en Val Nantais, ces concentrations sont supérieures aux seuils réglementaires entre 1973 et 1989 (0,6 à 1,2 mg kg^{-1}) et aussi sporadiquement en 2003-2008 (jusqu'à 1,4 mg kg^{-1}). Entre ces deux secteurs, c'est à dire dans la Loire moyenne (*Middle Loire*), des concentrations réduites en ΣPCBi sont enregistrées. Néanmoins, le nombre de mesures sur ce secteur est très faible ce qui ne permet pas de conclure. On peut notamment objecter que le nombre de sites pollués aux PCBs s'accroit d'amont en aval de la Loire, et qu'il y a donc inévitablement des enjeux en Loire moyenne qui mériteraient à être mieux documentés (Fig. 4n et 4o). Sur la Loire, il reste par ailleurs peu évident de mettre en évidence des liens entre les zones de forte contamination aux PCBs et les zones urbano-industrielles ou encore les sites pollués aux PCBs en dehors des secteurs de St-Etienne et Nantes, peut-être en raison d'un recensement moins complet des événements de pollution (?).

Le long de la **Garonne** (Fig. 4 : p-t), le manque de données de surveillance précises ou de données historiques (carottes) sur les polluants organiques persistants est problématique. On peut néanmoins observer que les ΣPCBi dans les sédiments de la Garonne sont généralement faibles. Les concentrations maximales ont été enregistrées près de Toulouse en 1998 (environ 145 µg kg^{-1}). Cette observation coïncide avec l'augmentation du nombre de sites pollués aux PCBs au niveau de Toulouse (Fig. 4t).

II.3.1 Évolution temporelle de la pollution aux PCBi le long des fleuves

Les tendances temporelles de ΣPCBi constituent un autre aspect majeur du devenir des concentrations de contaminants dans les sédiments. Suivant les données disponibles pour chaque fleuve, on a pu les reconstituer : depuis 1945 pour la Seine et le Rhône, et depuis 1954 et 1973 pour la Garonne et la Loire, respectivement.

De façon générale, un phasage en quatre étapes (A, B, C et D) peut être mis en évidence (Fig. 5) avec une forte augmentation des concentrations en PCBi dans les sédiments fleuves durant les phases A et B allant des années 1950 à la fin des années 1970. Cette tendance coïncide avec l'évolution de la production des PCBs soulignée par Breivik et al. (2002).La phase C correspond, suivant les fleuves, soit à l'amorce de la régression, soit à la fin de l'acmé de la pollution sédimentaire en PCBi. Enfin, la phase D voit une régression générale des concentrations en PCBi. Ces tendances ne doivent néanmoins pas occulter des augmentations plus ponctuelles de PCBs (assez visibles sur les modèles Seine et Rhône), médiatisées par la « crise PCB » en 2005-2008 à l'échelle nationale.

Concernant la **Seine**, on observe une forte augmentation des ΣPCBi en phase A (1945 – 1965), avec un plateau à la fin des années 1950 connu à l'échelle locale comme globale (Breivik et al., 2002; Lorgeoux et al., 2016). La concentration en ΣPCBi atteint son maximum durant la phase B dans les années 1970 (max = 1800 µg kg^{-1} en 1975). En phase C, on observe une rapide diminution des concentrations en PCBi jusqu'à environ 250 µg kg^{-1} à la fin des années 1990. Cette dernière fait suite à l'interdiction des PCBs dans les milieux ouverts (loi du 08/07/1975). La Phase D représente la

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

contamination actuelle en PCBi (1990-2018) qui reste néanmoins relativement élevée sur la Seine (autour de 100 µg kg^{-1}), notamment en aval de Paris. Le passage entre les étapes C et D à la fin des années 1990 semble corrélé à l'interdiction de production, de vente et d'achat d'appareils utilisant plus de 500 mg kg^{-1} de PCB après 1987 (principalement des transformateurs électriques). Néanmoins on peut se poser la question de l'évolution récente du signal qui semble sujet à des fluctuations (pollutions accidentelles ?).

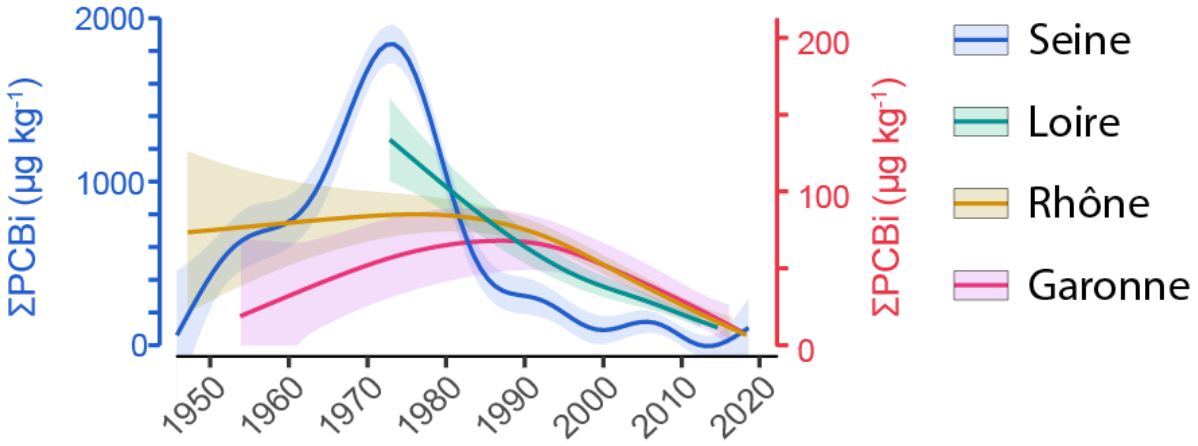


Fig. 5 : Évolution temporelle des concentrations en PCBi dans les sédiments des 4 grands fleuves français (d'ap. Dendievel et al., 2020a). L'échelle de valeurs à gauche (en bleu) se rapporte à la Seine et à la Loire, tandis que l'échelle à droite (en rouge) se rapport au Rhône et à la Garonne.

L'enregistrement temporel de la pollution aux PCBi sur la **Loire** est plus court et présente des concentrations élevées dans les sédiments entre 1973 et 1978 (1 200 µg kg^{-1}), donc à raccrocher à la phase B. On voit ensuite une diminution rapide jusqu'à atteindre mois de 500 µg kg^{-1} durant les années 2000 (phase C ; Fig. 5). Néanmoins, la vitesse de diminution semble ralentir récemment et on atteint moins de 50 µg kg^{-1} de PCBi dans les sédiments de la Loire en moyenne après 2010.

Pour le **Rhône**, le GAM suggère une tendance assez différente (Fig. 5). D'une part, les concentrations semblent en moyenne plus faibles. Ainsi, dans les années 1950 les teneurs moyennes en PCBi étaient d'environ 70 µg kg^{-1}. La courbe de croissance associée aux phases A à C est aplatie et atteint un plateau d'environ 80-90 µg kg^{-1} dans les années 1980 et 1990. Ce n'est qu'à partir de 1996 (phase D) qu'une diminution générale est observée. Ce modèle, basé sur un grand nombre de données incorporant BFD, MES et DSC, permet d'élargir les premières modélisations de tendances basées sur un nombre plus faible d'observations provenant uniquement de carottes – DSC (Desmet et al., 2012; Mourier et al., 2014). La réduction des niveaux de PCBi dans le Rhône présente un décalage temporel d'environ 20 ans par rapport aux tendances des fleuves Seine et Loire. L'aplatissement et le décalage de courbe du Rhône semble lié aux valeurs élevées de ΣPCBi pendant les années 1980 et 1990 dont les maximas ont atteint 0,7 à 2,4 mg kg^{-1} en 1995-1996 (bien au-delà des niveaux réglementaires) en raison de la contamination parfois accidentelle des eaux intervenues dans des sites industriels ou commerciaux abandonnés ou déclassés de l'agglomération lyonnaise et la moyenne vallée du Rhône durant les années 1990 et 2000 (Fig. 4j). Enfin, d'autres paramètres ont pu également intervenir comme la remobilisation de sédiments contaminés stockés dans les barrages et les casiers Girardon. Des profils de PCB similaires à ceux de la Seine ont été trouvés dans certaines zones de sédimentation sur le Rhône, comme à " La Morte " (carotte MTE) ou à " Arras-sur-Rhône " (carotte ARS) (Desmet et al., 2012). La tendance des PCBi sur ces sites est cohérente avec la production globale de PCB en Europe occidentale (Breivik et al., 2002).

Sur la **Garonne**, le modèle préliminaire proposé ici doit être utilisé avec précaution en raison du faible nombre de données > LOQ (Fig. 5 ; cf. tableau 3). L'augmentation en ΣPCBi semble assez marquée depuis les années 1950 jusqu'en 1990 (70 ± 20 µg kg^{-1}). Ces concentrations ont ensuite progressivement diminué jusqu'à moins de 20 µg kg^{-1} (phase D). Ainsi les concentrations sont en générale très faibles sur la Garonne, mais il faut noter que peu d'échantillons étaient disponibles pour l'analyse et que nous avons dû en éliminer 82% en raison de LOQ trop élevées pour étudier l'évolution spatiale et temporelle de la contamination de cette rivière en détail.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

II.3.2 Diffusion spatio-temporelle de la pollution particulaire aux PCBi et impact sur le biote (faune et flore)

Pour synthétiser les variations spatio-temporelles de contamination présentées dans les paragraphes précédents, les ΣPCBi dans les sédiments ont été analysées à l'aide de statistiques descriptives sur chaque section fluviale suivant trois fenêtres temporelles adaptées à la distribution des données : < 1997, 1997-2007, et 2007-2018 (Fig. 6). De façon générale, on remarque pour chaque section fluviale que les concentrations en PCBi étaient très élevées avant 1997. Seuls les prélèvements faits au niveau de Paris font figure d'exception avec une augmentation des concentrations jusqu'en 1997-2007 (Fig. 6). Par ailleurs, si l'on considère chaque fenêtre temporelle, on peut également observer une augmentation majeure des ΣPCBi en direction de l'aval sur chaque fleuve.

La **Seine** montre une contamination importante du corridor fluvial de Paris à Rouen, liée aux activités urbaines et industrielles (voir ci-avant). On observe néanmoins que, entre 1997 et 2007, les concentrations en ΣPCBi dans les sédiments fluviaux étaient plus élevées dans le tronçon parisien que dans la Seine aval (Fig. 6a). Cela pourrait s'expliquer par un rejet de PCBs provenant de déversements accidentels ou de rejets de déchets (principalement des « huiles pyralènes » provenant de transformateurs électriques) contaminant les sols et la nappe sur une longue période. Une vingtaine de sites présente des concentrations médianes supérieures aux valeurs seuils du TEC, à partir de laquelle la toxicité pour les organismes vivant dans le milieu benthique est probable (59,8 µg kg^{-1} selon MacDonald et al., 2000). Parmi ces sites, 16 sont également au-dessus du niveau approuvé pour les activités de dragage en France (N1= 80 µg kg^{-1}, arrêté du 14-07-2014). Plus en aval, les concentrations en PCBs dépassent régulièrement les critères d'évaluation environnementale (EAC= 67,9 µg kg^{-1}) utilisés pour la surveillance des zones côtières. La diffusion de cette pollution vers l'estuaire a notamment conduit à une augmentation des teneurs en PCB dans les moules (*Mytilus edulis*) entre 1995 et 2006 (Tappin et Millward, 2015). De plus, selon les données de la commission OSPAR (http://dome.ices.dk/osparmime/main.html), les teneurs en PCBi dans les sédiments, les poissons, les coquillages et les crustacés le long de la côte normande dépassent fréquemment les normes et sont généralement plus élevées que celles de la côte anglaise de la Manche.

Sur le **Rhône**, des concentrations plus modérées en ΣPCBi sont généralement observées avec une diminution graduelle entre 1997 et 2015 (Fig. 6b). Les concentrations les plus importantes sont observées dans la moyenne vallée du Rhône (*Middle Rhône River*) et illustrées par des boîtes à moustache (*boxplot*) de couleur orange (voir Fig. 6b). Cette augmentation significative peut être comparée à la présence de zones urbaines et industrielles importantes suite à la traversée de l'agglomération lyonnaise puis de la vallée de la Chimie par le Rhône (Fig. 4g et 4h). Plusieurs sites majeurs de production et de rejet de PCBs dans le Rhône sont en outre connus juste en amont de Lyon, telle que l'usine de traitement Trédi à Saint-Vulbas. Par ailleurs, des sources de pollution locales sont aussi soupçonnées au sein de l'agglomération lyonnaise elle-même, notamment à proximité du barrage du Grand Large, d'après la composition des assemblages de congénères de PCB (Desmet et al., 2012). Les concentrations ensuite observées dans la basse vallée du Rhône (*Lower Rhône River*) se situent dans des gammes comparables – valeurs légèrement inférieures – à celles de la moyenne vallée du Rhône. On peut émettre l'hypothèse d'une dispersion à moyenne ou longue distance de cette pollution depuis, par exemple, les sources identifiées dans la moyenne vallée du Rhône. La diminution relative du signal PCB peut aussi être expliquée par l'apport de sédiments et de matières en suspension par plusieurs affluents « diluant » ainsi la contamination comme la Durance (Poulier et al., 2019). Ces observations et hypothèses sont basées de nombreuses données, et contrastent clairement avec les hypothèses émises antérieurement (Mourier et al., 2014 ; basé sur 8 carottes de sédiments reprises dans notre étude) en contredisant une augmentation exponentielle de la charge en PCBs vers l'aval du Rhône.

Concernant la **Loire**, des niveaux très élevés de ΣPCBi sont connus avant 1997, en particulier en Loire Amont (*Upper Loire*) au niveau du bassin de St-Etienne (Fig. 6c). Actuellement (2007-2018), les PCBi continuent de s'accumuler à des concentrations relativement élevées dans ce tronçon. Cette situation est critique pour la gestion des sédiments et pour la conservation des espèces sauvages. À titre d'exemple, dans cette région, Lemarchand et al. (2010) ont détecté des PCBs chez toutes les espèces analysées, en particulier les loutres européennes (*Lutra lutra*). La Loire Amont et notamment le bassin stéphanois étaient historiquement l'une des principales zones d'extraction de charbon en France avec une forte densité de population urbaine et d'industries (gaz, armes, outils...) jusque dans les années 1980. Comme pour les HAPs (Bertrand et al., 2015), le corridor Ondaine-Furan desservant Saint-Etienne puis se jetant dans la Loire a pu être le principal contributeur à la contamination de ce

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

secteur par les PCBs (Dendievel et al., 2020a). En Loire moyenne (*Middle Loire*), la faible quantité de données disponibles ne permet pas d'évaluer de façon robuste les tendances de la pollution aux PCBs et les relations avec les zones urbano-industrielles (Nevers, Orléans, Tours). En Loire aval (*Lower Loire*), les quantités de PCBi étaient très élevées avant 1997, induisant un niveau de toxicité élevé, au-dessus du niveau N2 français (c'est-à-dire une contamination trop élevée pour rejeter les sédiments dragués en mer ; les sédiments doivent être traités ou stockés sur le milieu terrestre) et des seuils PEC (Fig. 6c). Cette pollution locale aux PCBi pourrait être liée aux activités urbaines et industrialo-portuaires autour de Nantes.

Sur la **Garonne**, une tendance à la baisse des ΣPCBi s'opère sur chaque tronçon de 1997 à 2017 (Fig. 6d). Les concentrations en PCBi autour de Toulouse (Moyenne Garonne – *Middle Garonne*) sont plus élevées et suggèrent des rejets depuis l'agglomération toulousaine. Peu de données étaient disponibles pour le piémont pyrénéen avant 2010, néanmoins les concentrations en ΣPCBi semblent plus élevées que celles de l'aval à la même période. Cette contamination locale pourrait être liée à la production et au stockage de l'hydroélectricité. Dans les Pyrénées, cette pollution est également encadrée par l'interdiction locale de pêcher l'anguille, le barbeau, la brème, la carpe et le silure en Haute Garonne depuis 2011 (selon les arrêtés préfectoraux recueillis par Robin des Bois, 2013).

Au-delà de reconstituer les tendances historiques de pollution aux PCBs et de souligner les impacts sur le biote, ces observations montrent aussi la nécessité de continuer à s'interroger sur la problématique de la pollution historique aux PCBs et à son impact actuel. Nos recherches soulignent le besoin d'acquérir des suivis plus précis et des données à long terme sur plusieurs tronçons de cours d'eau peu documentés : par exemple le piémont pyrénéen et la Garonne moyenne, ainsi que la Loire moyenne.

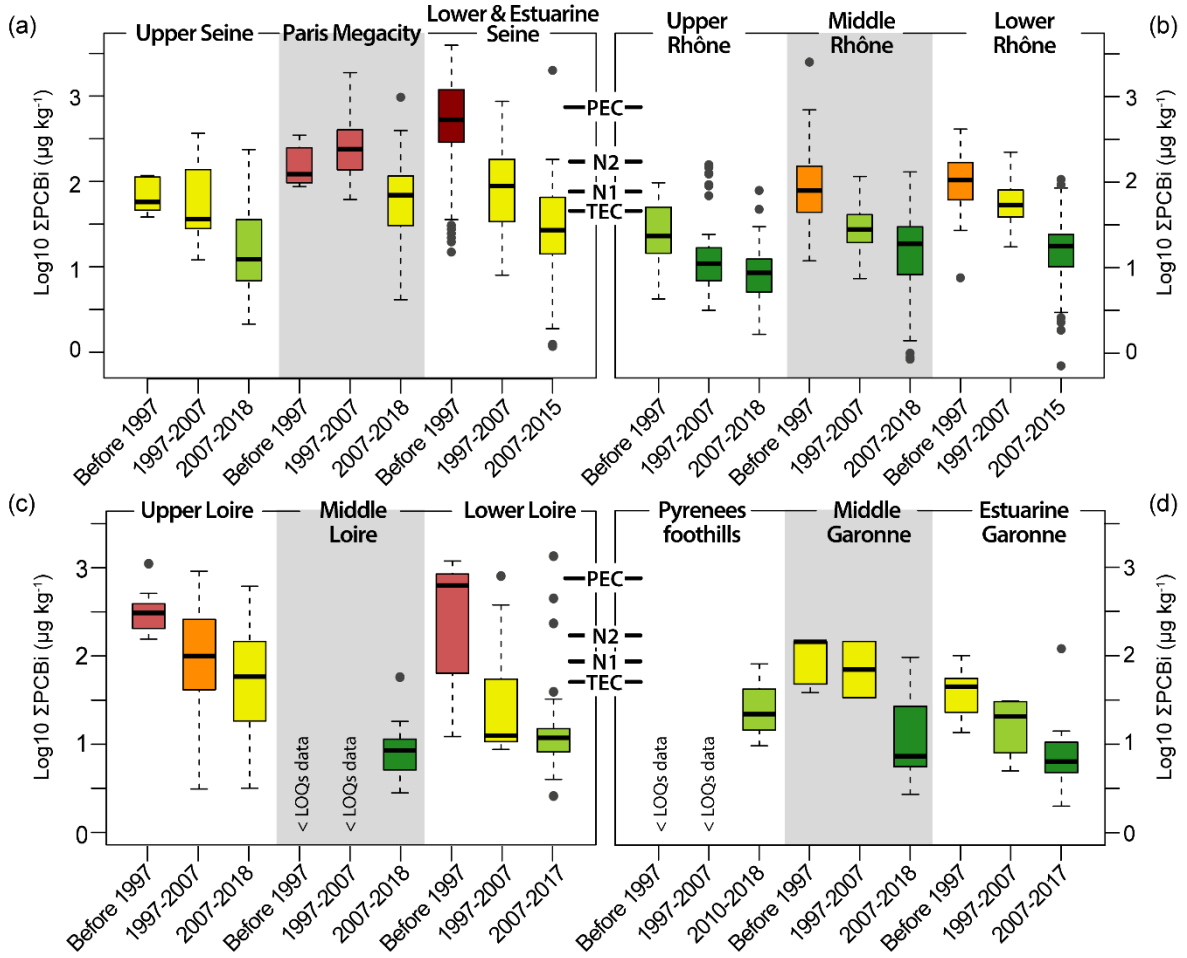


Fig. 6 : Représentation des variations spatiales et temporelles de concentrations en PCBi (échelle log) dans les sédiments le long (a) de la Seine, (b) du Rhône, (c) de la Loire et (d) de la Garonne (d'ap. Dendievel et al., 2020). Les principaux seuils réglementaires sont indiqués au centre à titre de comparaison : PEC (Probable Effect Concentration) et TEC (Theshold Effect Concentration) d'ap.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

MacDonald et al. (2000), N2 et N1 correspondent aux seuils réglementaires en France pour les sédiments dragués estuariens ou marins (loi du 17 Juillet 2014).

Finalement, les **teneurs 2007-2018 en ΣPCBi** dans les sédiments fluviaux suggèrent une toxicité relativement faible. Pour cette période, les concentrations en ΣPCBi sont généralement inférieures aux seuils écotoxicologiques (TEC et EAC), et au niveau réglementaire français N1. Ces teneurs faibles en ΣPCBi dans les sédiments fluviaux actuels contrastent avec les concentrations élevées en ΣPCBi relevées dans le biote associé. En effet, les concentrations de PCBs dans les poissons d'eau douce dépassent encore régulièrement les seuils réglementaires pour la consommation dans la moyenne vallée du Rhône, en Seine aval et en Loire Amont (Babut et al., 2012; Lopes et al., 2012). Par exemple, les moules de la baie de Seine sont très fortement contaminées depuis au moins les années 1970 (Abarnou et Simon, 1986) et sont encore non-comestibles en raison de concentrations médianes dépassant 300 µg kg^{-1} de PCB-153 - un seul des PCB-HC (Claisse et al., 2006). Selon la commission OSPAR 2000 (2000), la côte atlantique est également contaminée par les PCBs délivrés par les fleuves Loire et Garonne : de fortes concentrations dans les moules, les huîtres et les poissons ont été trouvées près de leurs estuaires. Les sédiments ont fréquemment dépassé les normes dans l'estuaire de la Loire, notamment pour le PCB-118 (congénère de PCB le plus toxique). À l'échelle de l'Europe occidentale, les teneurs élevées en PCBs dans les sédiments de surface et le biote marin du sud de l'Angleterre, dans le golfe de Gascogne et en Catalogne (Espagne) soulignent les apports des fleuves français, véhiculés par les courants marins vers ces zones (OSPAR Commission, 2009).

II.3.3 Flux spécifiques de ΣPCBi vers la mer et comparaison à l'échelle mondiale

Le **flux annuel moyen de ΣPCBi** (kg an^{-1}) au cours des quatre dernières décennies (1977-1987, 1987-1997, 1997-2007, 2007-2017) a été calculé en fonction des concentrations moyennes de ΣPCBi et du flux de matières en suspension (MES) dans la partie aval des fleuves étudiés. Ensuite, il a été normalisé en prenant en compte la surface des bassins versants (en amont des stations de mesure de MES) pour obtenir le flux spécifique de ΣPCBi exprimé en µg m^{-2} an^{-1}. Ce processus permet d'estimer le flux annuel de polluants atteignant l'embouchure des rivières.

En utilisant cette approche, nous avons estimé que la charge en ΣPCBi était la plus élevée sur le **Bas Rhône**, quelle que soit la fenêtre temporelle (Fig. 7). En effet, son flux spécifique en ΣPCBi a notamment atteint 12±3 µg m^{-2} an^{-1} (plus de 1 t an^{-1}) entre 1977 et 1987. Ces flux spécifiques sont restés élevés jusqu'en 2007, dépassant 4 µg m^{-2} an^{-1}. La dernière décennie marque une forte baisse des flux spécifiques en ΣPCBi qui sont en moyenne inférieurs à 1,3 µg m^{-2} an^{-1}. Le Rhône peut être considéré comme l'un des principaux contributeurs à la pollution par les PCBs en Méditerranée occidentale, où les dépôts du plateau continental ont accumulé environ 10-30 µg m^{-2} de PCBs par an (maximum = 45-65 µg m^{-2} an^{-1}) sur la section comprise entre Monaco et la Catalogne (Marchand et al., 1990; Salvadó et al., 2012). Le flux spécifique en ΣPCBi du Rhône reste néanmoins dans le quartile inférieur des fleuves les plus pollués du monde, comparé aux hydrosystèmes américains (flux ΣPCBi lacs Erie et Ontario= 0,2-11 mg m^{-2} an^{-1} de 1997 à 2000 : (Marvin et al., 2004); ΣPCBi flux Mississippi-Louisiana-Florida Bay = 12-390 µg m^{-2} an^{-1} : (Santschi et al., 2001)) et du sud-est asiatique (ΣPCBi flux Pearl Delta= 86-187 µg m^{-2} an^{-1} de 1980 à 1994 : (Mai et al., 2005)).

Le flux spécifique en ΣPCBi de la **Seine aval** atteignait environ 8,3 µg m^{-2} an^{-1} entre 1977 et 1987, soit un peu moins que le Rhône. Ces flux ont ensuite rapidement diminué en dessous de 1,5 µg m^{-2} an^{-1} après 1987 (Fig. 7a). Le flux spécifique actuel en ΣPCBi dans la Seine peut être estimé à environ 0,35 µg m^{-2} an^{-1} ; il est proche du flux atmosphérique actuel mesuré par Chevreuil et al. (2009). Selon Tappin et Millward (2015), la Seine peut être considérée comme une source majeure de micropolluants pour la Manche en fournissant plus de la moitié du flux de PCBs (les flux spécifiques en ΣPCBi de la Manche sont estimés à 7,6 µg m^{-2} an^{-1} dans les années 1980). La Seine contribue aussi à la pollution de la mer du Nord par les PCBs, en s'ajoutant aux apports de la Tamise, du Rhin et d'autres fleuves côtiers fortement anthropisés (Nicolaus et al., 2015; Vandermarken et al., 2018).

La **Loire aval et estuarienne** a présenté des flux de ΣPCBi aussi élevés qu'en Seine aval. En effet, le flux spécifique de ΣPCBi de la Loire a culminé à 8,2±2 µg m^{-2} an^{-1} dans les années 1970 et 1980, avant une diminution sous les 2 µg m^{-2} an^{-1} après 1987 (Fig. 7a). Ses flux massiques ont même dépassé ceux de la Seine jusqu'en 1997 : 900±220 kg an^{-1} en Loire aval contre 550±90 kg an^{-1} en Seine aval (Fig. 7b). Un flux élevé de ΣPCBi est originaire de la Loire Amont et est principalement

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

exporté par le système Furan/Ondaine drainant le bassin de St Etienne (59-41 kg an^{-1} jusqu'en 2007).

Enfin, les évaluations concernant la **Garonne** estiment qu'elle a transporté des quantités relativement faibles en ΣPCBi de 1977 à 1997 (2 à 1,7 µg m^{-2} an^{-1}). Il s'agit de flux largement inférieurs à ceux des autres fleuves. Ces flux ont diminué à moins de 0,5 µg m^{-2} an^{-1} après 2007.

Ainsi, tous les flux de ΣPCBi calculés font état d'un comportement asymptotique avec une très forte diminution en particulier après 1987 (mise au ban des PCBs), ce qui montre bien l'effet positif des réglementations sur les concentrations en PCBi dans les sédiments fluviaux (Fig. 7). Néanmoins, l'état « zéro PCBs » ne sera probablement jamais atteint dans les sédiments en raison de la persistance de ces polluants ubiquistes et du temps de rétention et transport (pouvant être très long) des polluants dans les hydrosystèmes.

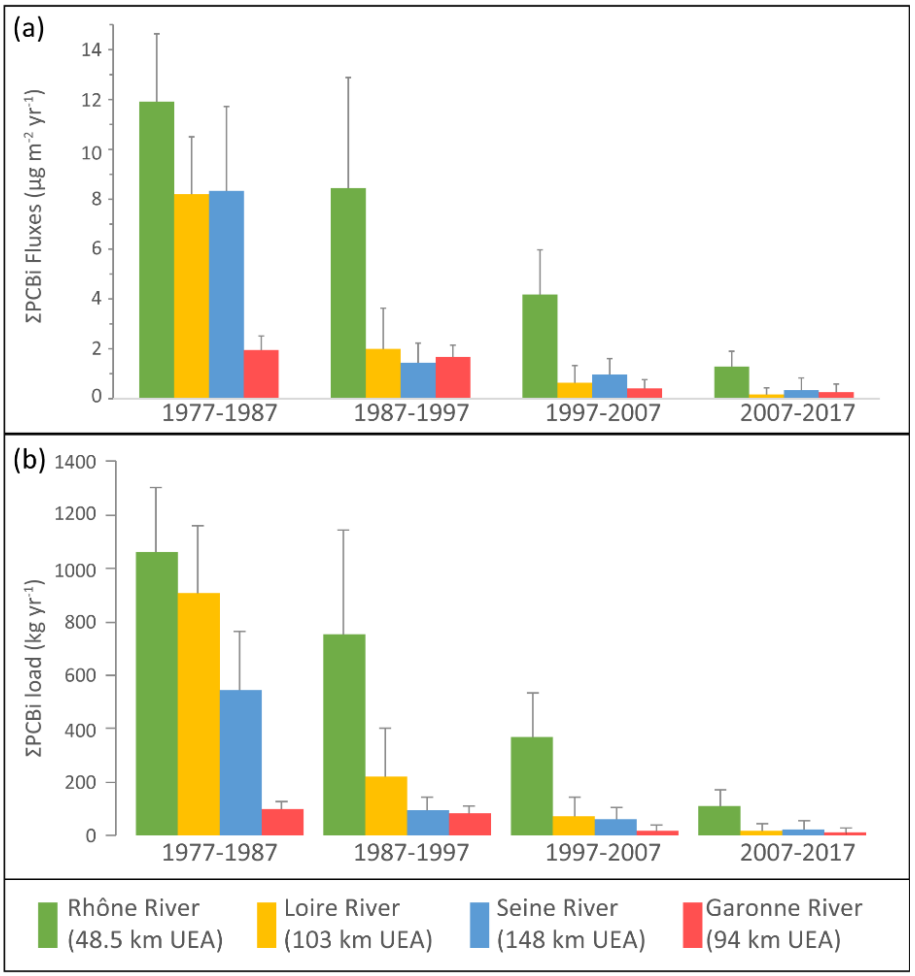


Fig. 7 : Comparaison des flux spécifiques annuels (exprimés en µg m^{-2} an^{-1}) et des flux massiques (load ; exprimés en kg an^{-1}) de ΣPCBi à l'aval des fleuves étudiés. Les stations aval pour ces estimations sont situées à Arles-Beaucaire pour le Rhône, Montjean pour la Loire, Poses-Poissy pour la Seine et La Réole-Lamagistère pour la Garonne.

II.4 Conclusions

Ce travail propose une intercomparaison originale des tendances de la pollution par les sept indicateurs réglementaires de PCBs (ΣPCBi) de la source à l'estuaire de quatre grands fleuves français : Seine, Rhône, Loire et Garonne. Il prend en compte les analyses provenant de données de suivi ou de recherche acquises sur des sédiments du lit mineur, des laisses de crue, de MES, des sédiments de dragage et de carottes sédimentaires.

La qualité des données varie en fonction de l'hydrosystème étudié : la Seine et le Rhône apparaissent comme bien documentés, alors qu'un nombre plus faible (et moins fiable) de données ΣPCBi est

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

disponible sur la Garonne et la Loire. Après une étape de validation et correction des données mal quantifiées, les concentrations et les flux de ΣPCBi ont été reconstitués à long terme.

Nos résultats révèlent l'importance des zones industrielles et urbaines comme sources de PCBs sur le long terme, même après la mise au ban des PCBs et la fin de leur utilisation. Cette pollution se diffuse progressivement d'amont en aval. Deux tendances temporelles majeures ont été identifiées :

- (1) des fortes concentrations en ΣPCBi (jusqu'à 4 mg kg^{-1}) jusqu'en 1975, suivis d'une diminution – suite à la mise en œuvre de la réglementation environnementale – jusqu'à aujourd'hui sur la Seine et la Loire
- (2) des concentrations modérées de ΣPCBi avec une diffusion à long terme jusqu'aux années 1990 sur le Rhône et la Garonne.

Des augmentations sporadiques (jusqu'à 2 mg kg^{-1}) dues à des rejets urbains ou industriels souvent accidentels (anciens transformateurs et condensateurs) ont également impacté et retardé la résilience des hydrosystèmes face à cette pollution.

Les secteurs historiquement les plus impactés par la pollution aux PCBs sont la moyenne et la basse vallée de la Seine (corridor Paris-Rouen), la moyenne et la basse vallée du Rhône (aval de Lyon jusqu'à Arles) ainsi que la Loire Amont (bassin de Saint-Etienne/Roanne) (Fig. 8). La figure 8 propose une synthèse basée sur les maximas des ΣPCBi sur deux périodes : 1945-2018 et 2000-2018. Cette représentation permet de comparer les niveaux les plus forts de contamination d'un fleuve à l'autre et souligne une amélioration significative de la qualité des sédiments, notamment sur la Loire et le Rhône où les valeurs maximales sont le plus souvent inférieures à 100 µg kg^{-1}, mais aussi sur la Seine aval où les concentrations observées sont souvent plus faibles d'un ordre de grandeur.

La reconstitution des flux spécifiques et massiques en ΣPCBi depuis 1977 place le Rhône en 1ère position pour le transport de PCBi à la mer, suivi par la Seine et la Loire. En revanche, de faibles exportations de la Garonne ont été constatées. Ces travaux améliorent la connaissance du rôle joué par les fleuves français dans la contamination des mers par les PCB.

À l'avenir, il est important d'insister sur la nécessité (1) d'être très attentif aux performances analytiques pour le suivi afin d'obtenir des données plus fiables dans les sédiments fluviaux et (2) de collecter des carottes de sédiments sur des sites d'accumulation à long terme afin de réaliser des analyses de tendances robustes et de mieux intégrer les contributions spatiales et temporelles de l'héritage de la pollution.

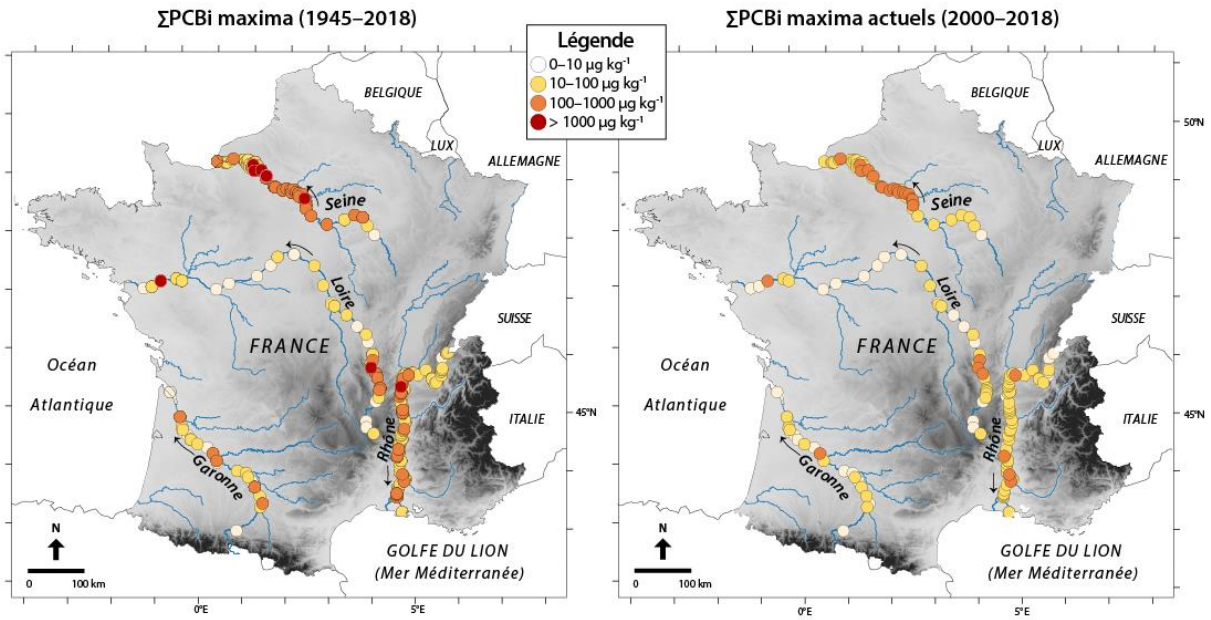


Fig. 8 : Comparaison des valeurs maximales de géoaccumulation de ΣPCBi le long des 4 fleuves étudiés sur la période totale prise en considération (1945-2018) et au cours des deux dernières décennies (2000-2018).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

III. Tendances de contamination en éléments métalliques le long des grands fleuves (1945-2020)

III.1 Introduction

De nombreuses études ont démontré que le développement industriel et urbain d'après-guerre (post-1945) a entraîné des détériorations de la qualité de l'eau et des sédiments à cause de forts enrichissements en éléments traces métalliques le long de différents fleuves à l'échelle mondiale (par ex. Callender, 2003). Ces éléments métalliques (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) ont été largement rejetés dans les rivières par les activités humaines, notamment via l'érosion des sols agricoles, les rejets miniers et industriels, les eaux usées, le ruissellement routier et urbain. Comme pour les PCBi (voir partie précédente), ces sédiments riches en éléments traces métalliques sont transportés par les cours d'eau à différentes vitesses et peuvent aussi être stockés pendant de longues périodes dans des zones de sédimentation naturelle (annexes fluviales) ou anthropiques (ports, berges et lacs de barrages, canaux, etc.). Ils peuvent aussi être remobilisés lors de crues, de chasses, de dragages ou de travaux de restauration, et transportés plus en aval sous forme de particules en suspension.

La prise de conscience internationale sur l'impact des rejets de métaux (sous différentes formes) sur les milieux d'eau douce est assez ancienne et a engendré la mise en place d'un suivi le long des cours d'eau français à partir des années 1970 (voir pour la Seine : Meybeck et al., 2018). D'abord ponctuelle, la surveillance des teneurs en métaux des sédiments s'est ensuite généralisée et régularisée dans les années 1980, sous la supervision des Agences de bassin (issues de la loi sur l'eau de 1964). Après 2000, l'intensification des efforts de surveillance a été motivée par la réglementation européenne au titre de la Directive-Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE). Ainsi, une grande quantité de données a été produite sur la qualité des eaux et des sédiments en différents points des cours d'eau. En outre, ces analyses ont été mises en place de manière hétérogène dans l'espace et dans le temps :

1. En raison de leur forte affinité les sédiments, les mesures de métaux ont ciblé des matrices sédimentaires variées issues de divers environnements de dépôts comme les dépôts de fond de chenal et les laisses de crue (BFD), les matières en suspension (MES) ou les sédiments accumulés dans les canaux, les barrages-réservoirs et les infrastructures latérales.

2. On observe aussi une forte variabilité spatiale concernant les stations suivies le long des cours d'eau depuis les années 1970, des méthodes et des fréquences d'échantillonnage, ainsi que des procédés analytiques.

3. Par ailleurs, la mesure discontinue des données complémentaires telles que la granulométrie et la teneur en matière organique, uniquement disponibles pour les relevés récents (en général), ne permet pas de mettre en œuvre des corrections en routine.

La diversité des méthodes utilisées pour produire ces données a ainsi limité les études et les intercomparaison à large échelle (Bravard, 2018; Damania et al., 2019). Ainsi, afin de mieux appréhender les dynamiques de pollution à long-terme d'amont en aval des cours d'eau et évaluer le degré d'amélioration de la qualité des sédiments et des habitats aquatiques reliés, il est donc nécessaire de développer des moyens permettant d'intercomparer les résultats hétérogènes collectés depuis les années 1970.

Pour aborder cette question, nous avons implémenté une base de données importante en collectant des données de surveillance et de recherche sur les concentrations en éléments métalliques le long des grands fleuves français (années 1950-2010). Ce jeu de données contient les concentrations de métaux dans les sédiments, mais aussi la localisation des stations de prélèvement, la date d'échantillonnage, ainsi que les distributions granulométriques des sédiments, leur teneur en carbone organique total (TOC) et les informations sur le protocole analytique lorsqu'elles sont disponibles.

En analysant cet ensemble de données (voir matériel et méthodes), les objectifs de cette recherche sont (1) de mieux comprendre ce qui affecte la distribution des concentrations en polluants métalliques le long des rivières, et (2) de reconstruire et d'intercomparer l'évolution à long terme de la qualité des sédiments entre les rivières, notamment à l'aide d'indices de pollutions pouvant être utilisés sur chaque bassin versant. Ce travail expérimente la difficulté d'intercomparer des données

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

hétérogènes à petite échelle pour identifier des modèles de pollution le long des cours d'eau.

III.2 Matériel et Méthode

III.2.1 Collecte des données analytiques

Durant le projet INTERPOL, nous collecté et assemblé une base de données contenant les analyses d'éléments métalliques (Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), le TOC et la granulométrie dans les sédiments des grands cours d'eau. Cette étape de récolte a concerné les sédiments de fond de chenal et les laisses de crue dans le cours principaux (BFD), les matières en suspension (MES) et les carottes de sédiments datées (DSC). À l'échelle des quatre grands fleuves français concernés par ce livrable, plus de 4000 données ont ainsi été collectées et analysées d'amont en aval des hydrosystèmes suivants : système Garonne-Lot, Loire, Rhône et Seine (Fig. 8 & Tableau 4)[2].

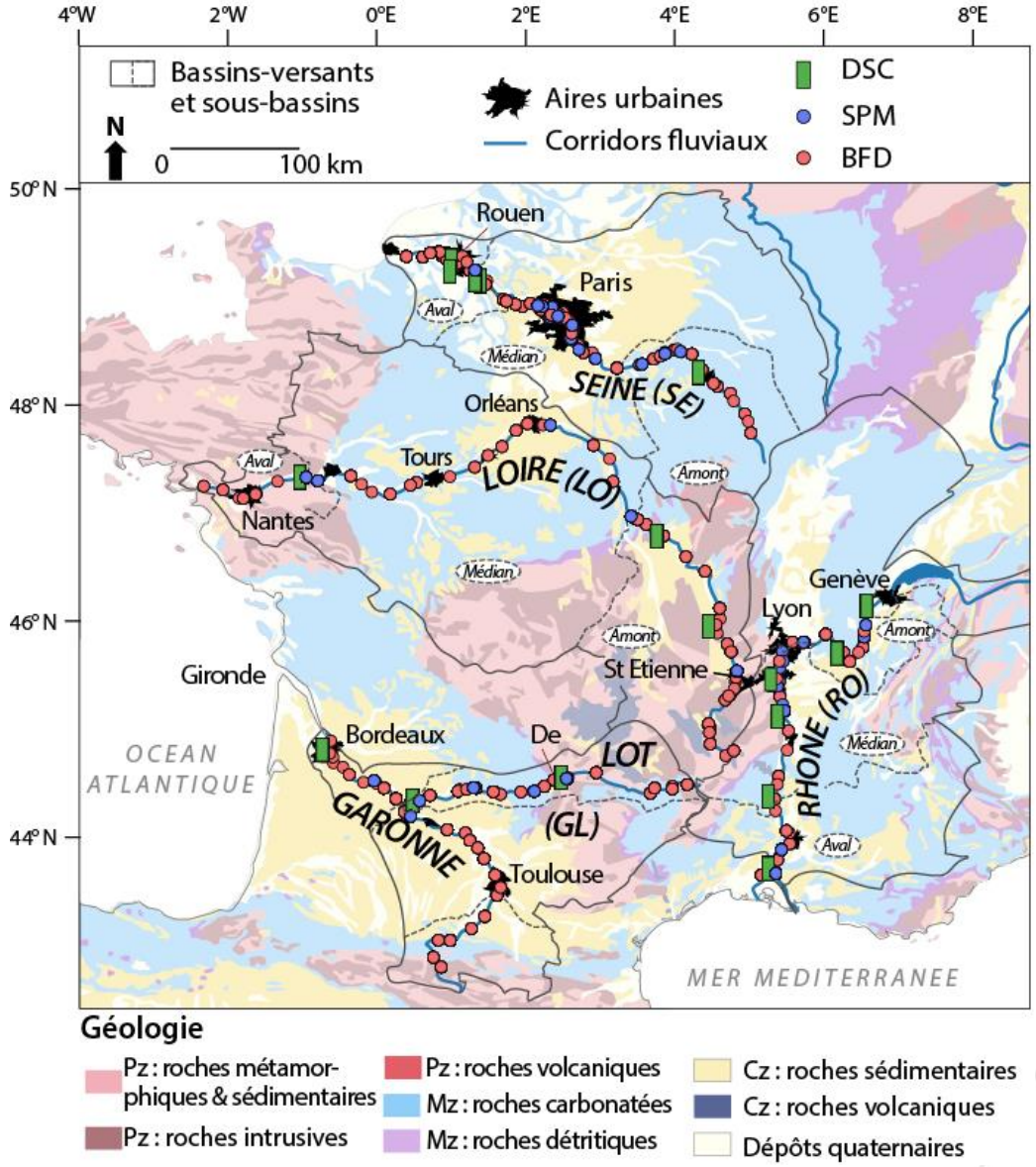


Figure 9 : Localisation des sites de prélèvements et géologie sous-jacente le long des hydrosystèmes étudiés : système Garonne-Lot (GL), Loire (LO), Rhône (RO) et Seine (SE), d'après Dendievel et al. (2022). Abréviations : Cz = Cénozoïque, De = Decazeville, Mz = Mésozoïque, Pz = Paléozoïque

[2] Plus de 12000 données ont été collectées à l'échelle de 7 grands fleuves de l'Ouest de l'Europe et analysées dans le cadre d'une publication scientifique internationale plus large (voir Dendievel et al., 2022).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Un effort particulier a été opéré pour rassembler et traiter les informations provenant à la fois de publications académiques et de la surveillance réglementaire fournie par les agences environnementales (Agences de l'Eau, mais aussi DREAL ou ex-ONEMA ; voir Tableau 4). Nous avons intégré dans la base de données, les analyses dont la qualité et la fiabilité ont été validées par les producteurs de données et dont la date d'échantillonnage ou l'âge estimé (dérivé de modèles profondeur-âge pour les DSC) est compris entre 1945 et 2020. Nous avons ensuite vérifié les protocoles d'analyse, les unités de mesure, les lieux d'échantillonnage et leurs coordonnées (complétées le cas échéant). Elles ont été classées en fonction de la section fluviale (amont, médiane, aval), de la décennie, des protocoles d'extraction utilisés et du type de matrice sédimentaire.

Tableau 4 – Sources des données collectées. Agences de l'Eau : AE_AG = Adour-Garonne ; AE_LB = Loire-Bretagne ; AE_RMC = Rhône-Méditerranée-Corse ; AE_SN = Seine-Normandie. DREAL RA = Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement, Rhône-Alpes. IFREMER = Institut Français de Recherche pour l'exploitation de la MER. ONEMA (auj. OFB) = Office Français de la Biodiversité. OSR = Observatoire des Sédiments du Rhône (France).

	Sédiments déposés		**Sédiments mobiles**
Fleuves	**Sédiments de fond de chenal et laisses de crue (BFD)**	**Carottes de sédiment datées (DSC)**	**Matières En Suspension (MES)**
Garonne-Lot (GL)	AE_AG [1]; ONEMA[2]; (Blanc et al., 1999; Barjhoux, 2011)	Audry et al., 2004b; Castelle et al., 2007; Grousset et al., 1999	AE_AG[1]; Audry et al., 2004a
Loire (LO)	AE_LB [1]; DREAL RA; IFREMER[3]; ONEMA[2]	Dhivert et al., 2015a, 2015b; Grosbois et al., 2012	AE_LB[1]
Rhône (RO)	AE_RMC [1]	Dendievel et al., 2020c	AE_RMC[1]; OSR[3]
Seine (SE)	AE_SN[1]; IFREMER[3]; Meybeck et al., 2000; Grosbois et al., 2006; Barjhoux et al., 2018; Le Gall et al., 2018	Van Metre et al., 2008; Le Cloarec et al., 2011; Vrel, 2012; Gardes et al., 2020a	AE_SN[1]; Tessier, Tessier, 2003; Priadi et al., 2011
[1] Portail des données des Agences de l'Eau : http://www.naiades.eaufrance.fr/			
[2] http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/			
[3] https://bdoh.irstea.fr/OBSERVATOIRE-DES-SEDIMENTS-DU-RHONE (Thollet et al., 2018)			
[4] Programme ROCCHSED: https://wwz.ifremer.fr/surval/			

À l'échelle des quatre grands fleuves que sont le continuum Garonne-Lot (G-L), la Loire (LO), le Rhône (RO) et la Seine (SE)[3], 5% des données sur les métaux se réfèrent à la période antérieure aux années 1970 (n = 236), 30% à celles comprises entre les années 1980-1990 (n = 1253), et 65% ont été produites à partir des années 2000 (n = 2753 ; voir aussi Fig. 10). Les données complémentaires ne sont pas documentées pour l'ensemble du jeu de données : les teneurs en TOC sont renseignées pour 45% des données (n = 1920), tandis que les données sur la distribution granulométrique des sédiments ne sont disponibles que pour 24% des données (n = 1035).

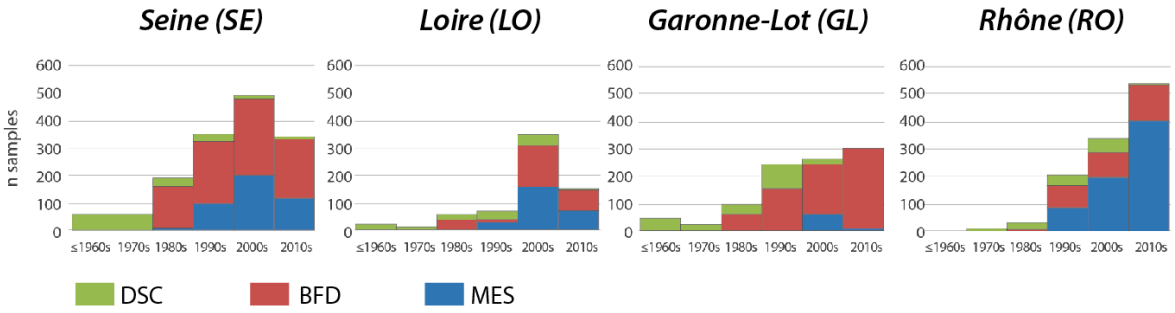


Figure 10 – Distribution du nombre d'échantillons avec des analyses de métaux au cours du temps suivant le type de matrice et l'hydrosystème étudié. BFD = Sédiments de fond de chenal et laisses de crue, DSC = Carottes des Sédiments Datées, MES = Matières En Suspension.

[3] Il s'agit d'un extrait issu de la base de données collectée à l'échelle des grands fleuves européens publiée sur *PANGAEA* et analysée dans la revue *STOTEN* (voir Dendievel et al., 2022, 2021).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Concernant les matrices étudiées, 50% des échantillons collectés sont des **BFD** (n = 2132) collectés sur 220 sites répartis de façon hétérogène le long des hydrosystèmes (Fig. 8). La localisation des sites, les fréquences d'échantillonnage ainsi que le nombre de paramètres mesurés ont suivi diverses stratégies. Les données sur BFD proviennent principalement des Agences de l'Eau, des DREAL ou de l'IFREMER (partie aval des cours d'eau), et plus ponctuellement de campagnes d'échantillonnage menées par les laboratoires de recherche (par exemple Grosbois et al., 2006; Le Gall et al., 2018). Le long du Rhône (RO) et de la Seine (SE), la surveillance a commencé dès les années 1980 et présente une plus grande densité d'informations en aval de Paris et Lyon que sur les autres sections (Fig. 9). Sur les deux autres fleuves, un suivi approfondi des tronçons historiquement pollués a été réalisé en Loire (LO) Amont au niveau du bassin stéphanois depuis 1980, et le long du corridor allant du Lot (Decazeville) à l'estuaire de la Garonne (Gironde) depuis 1990. En revanche, les sections médianes de G-L et LO n'ont été documentées qu'à une faible fréquence d'échantillonnage (1 à 3 fois en 30 ans).

Concernant les **MES**, les concentrations de métaux ont été acquises sur un nombre plus faible de stations (n = 38). Il s'agit néanmoins de stations clés, situées peu avant ou peu après les principales aires urbaines et les zones de confluence, et bénéficiant d'un suivi à relativement haute fréquence sur le long terme (parfois quotidiennes ou horaires). Il en résulte un grand nombre de mesures, ce qui représente 34% du jeu de données (n=1451).

Enfin, les autres données sélectionnées proviennent de **carottes de sédiments datés** (DSC ; n =659, soit 16%). Ces données ont été surtout acquises par des laboratoires de recherche et offrent généralement des informations très bien quantifiées sur des sites (n = 38) bien caractérisés en termes de géomorphologie. La chronologie des échantillons est basée sur des modèles profondeur-âge publiés (ou estimés à partir de marqueurs chronologiques connus le cas échéant). La nature continue ou épisodique du dépôt de sédiments dépend du contexte géomorphologique de chaque site et de la fréquence de connexion avec le lit mineur. Les DSC ont fourni des données puissantes pour reconstruire les tendances de la pollution depuis 1945 (Fig. 10). Les fleuves présentent tous plusieurs carottes sédimentaires localisées à des points clés d'amont en aval des fleuves, notamment le long du RO (Dendievel et al., 2020c), du système GL (Audry et al., 2004b; Castelle et al., 2007; Grousset et al., 1999) et de la SE (Le Cloarec et al., 2011). Notons qu'à ce jour, seuls deux secteurs clés sont bien étudiés en LO : le bassin amont de Saint-Etienne au bec d'Allier ainsi que le cours inférieur entre Montjean et le Val Nantais (Grosbois et al., 2012 ; Dhivert et al., 2016). Pour plus d'informations sur les profils sédimentaires, la datation, la granulométrie, la matière organique et les concentrations en métaux des carottes, le lecteur est invité à se référer aux publications citées dans ce paragraphe (voir tableau 4).

III.2.2 Bilan des protocoles d'échantillonnage, de traitement et d'analyse

Divers protocoles d'échantillonnage, de traitement et d'analyse ont été utilisés au fil du temps, en fonction des évolutions techniques et des recommandations nationales ou internationales. Afin de pouvoir d'étudier l'impact de ces protocoles sur les données, nous avons récupéré ces informations dans les articles publiés et sur la base de données naïades (http://www.naiades.eaufrance.fr/). Dans le cas d'informations non renseignées, nous avons contacté de façon systématique les laboratoires impliqués dans l'analyse des métaux afin d'obtenir les informations techniques manquantes. Cependant, malgré nos efforts, certaines de ces données restes absentes et sont mentionnées comme " undet. " dans notre base de données publiée sur PANGAEA (Dendievel et al., 2021).

Les **protocoles d'échantillonnage** peuvent être relativement variés et dépendent des matrices ciblées. Paradoxalement, ce sont également les informations les moins bien renseignées. Concernant les BFD, les prélèvements ont le plus souvent été réalisés soit à l'aide d'une benne Ekman, soit à l'aide d'une spatule non-métallique (Téflon-PTFE). Dans le cas des opérations de suivi de la qualité des cours d'eau et des infrastructures portuaires, ces prélèvements ont pu être réalisés en même temps que les opérations de dragage à la pelleteuse. Concernant les MES, celles-ci ont pu être prélevées à l'aide de sceau, par pompage, dans des pièges à sédiments (décanteurs) voir par préleveur automatique. Enfin, concernant les DSC, les carottages dans les dépôts de sédiments meubles ont été le plus réalisées à l'aide d'un carottier à piston doté de tubes en plastique (par ex. UWITEC). Dans les dépôts plus indurés, on utilise plutôt des carottiers à percussion (par ex. COBRA). Il faut néanmoins tenir compte de la compaction des sédiments avec ce type de carottage qui peut parfois atteindre 50% et impacter la qualité et la précision de l'étude.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Après **l'échantillonnage**, les sédiments ont généralement été tamisés directement sur le terrain ou en laboratoire. D'après notre revue bibliographique : (i) la fraction était soit non-tamisée ou simplement tamisée à une maille < 2 mm notamment pour les BFD et certaines DSC (surtout sur GL et RO), (ii) parfois la fraction < 63 µm a été étudiées pour les autres DSC (par exemple LO) et les BFD récents, en particulier depuis 2000. Les analyses ciblées sur cette fraction < 63 µm se sont notamment développés suite aux recommandations des scientifiques pour cibler les particules fines porteuses de la pollution métallique.

Ensuite, deux principaux types de protocoles **d'extraction des métaux** ont été utilisés sur les quatre fleuves présentés ici. (i) La majorité des résultats (n = 1937, soit 46%) a été obtenue suite à des extractions totales (TE ci-après) utilisant un traitement multi-acides (HNO_3, HCl, $HClO_4$, et HF), ou à l'acide fluoroborique (HBF_4) et au métaborate de lithium ($LiBO_2$-$Li_2B_4O_7$). (ii) La procédure partielle / pseudo-totale (appelée PP ci-après) qui correspond à l'utilisation de l'acide nitrique (HNO_3) seul ou de l'eau régale *Aqua Regia* (HNO_3 + HCl), a été utilisée pour 29% des analyses (n=1224), en particulier pour les MES et les BFD. Néanmoins dans 22% des cas (n= 942), les méthodes d'attaque chimique restent indéterminées malgré nos efforts de renseignement (undet.).

On constate aussi une grande variabilité des **équipements analytiques** utilisés pour mesurer les concentrations en métaux. La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) sont les plus utilisées pour quantifier les éléments traces métalliques. Le long de la SE, l'analyse par activation neutronique (NAA) a également été utilisée (n= 139, soit 3%). La spectrométrie d'émission atomique (aussi dite optique) à plasma à couplage inductif (ICP-AES / ICP-OES) a surtout été utilisée pour quantifier les éléments majeurs tels que Al et Fe, ainsi que les métaux retrouvés en importantes concentrations (Cu, Pb, Zn). Enfin, la spectrométrie de fluorescence à vapeur froide ainsi que l'analyseur direct ont été utilisés pour mesurer les teneurs en mercure (Hg). **Les limites de quantifications (LOQ)** sont mentionnées de façon irrégulière dans les données collectées : elles sont disponibles pour 10% à 60% des données selon les rivières. Les plages varient généralement de 0,1 à 10 mg kg^{-1} pour Al et Fe, 0,02 à 0,1 mg kg^{-1} pour Cd, 0,001 à 10 mg kg^{-1} pour Cr et Ni, 0,05 à 10 mg kg^{-1}pour Cu, 0,01 à 0,2 mg kg^{-1} pour Hg, 0,1 à 5 mg kg^{-1} pour Pb et Zn.

Parmi les **données complémentaires**, la **distribution granulométrique** a été principalement mesurée en utilisant les techniques de diffraction laser (> 70%), tandis que la méthode de la pipette Robinson a été rarement utilisée (< 5%). La méthode reste inconnue pour environ 25% des données. D'autre part, le **taux de matière organique** a été déterminé par perte au feu, mais aussi par oxydation sulfochromique ou pyrolyse RockEval concernant le TOC. Ces protocoles hétérogènes conduisent à des limitations majeures pour étudier l'influence de la matière organique et de la granulométrie sur la variabilité de concentration en métaux dans les sédiments. Pour plus d'informations sur les protocoles, le lecteur est invité à se référer aux publications et sources mentionnées dans le Tableau 4.

III.2.3 Redressage de données et analyses géostatistiques

Pour la base de données, nous avons opté pour la collecte des **concentrations en métaux validées par les gestionnaires et supérieures aux LOQ** (limites de quantification) à l'exception du **cadmium** (Cd) dont de nombreuses données étaient sous la barre de quantification. Une correction test a été proposée sur les mesures en Cd du couloir rhodanien (Dendievel et al., 2020c). Pour ce faire, nous avons utilisé une procédure de Kaplan-Meyer (Helsel, 2012). Cette méthode propose une estimation des données mal-quantifiées avec un intervalle de confiance de 95 % à partir du nombre de données (et de leur moyenne) supérieures et inférieures aux LOQ.

En raison de la grande qualité et du nombre de données du couloir rhodanien issus des matrices BFD et DSC (Fig. 9), ce corridor a également permis de tester une approche par « clusters géographiques » (Dendievel et al., 2020c). Un **cluster géographique** a été défini comme suit : il s'agit d'une fenêtre spatiale de linéaire du cours d'eau comprenant à la fois des données de carottage et de suivi des sédiments de surface dont les chronologies se complètent pour reconstituer l'histoire de la pollution sur le long terme. Nous avons ainsi établi 6 clusters géographiques (GC-1 à GC-6) d'amont en aval du Rhône français. Au sein de chaque GC, l'éloignement entre les sites est en moyenne de 31±7 km. Ainsi, deux GC sont situés dans le Haut-Rhône (GC-1 et GC-2), trois dans le Rhône moyen

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

(GC-3 à GC-5) et un autre dans le Bas-Rhône (GC-6) (voir Tableau 5).

Tableau 5 – Répartition des données sédimentaires (DSC et BFD) au sein des différents clusters géographiques (GC) d'amont en aval du Rhône (D'après Dendievel et al., 2020c). Les sites au sein d'un même GC ont été choisis en fonction de leur proximité géographique (représentée par la distance à l'estuaire) et du recoupement de leur séquence temporelle.

Section	GC	Sites	Type de matrice	Coordonnées (WGS 1984)		Distance moyenne à l'estuaire (UEA Km)	Séquence temporelle	Echantillons (n)
				Lat. (N)	Long. (E)			
Rhône Amont	GC-1	ETL 10-02	DSC	46,132	5,935	512	1993–2009	16
	GC-1	Ruffieux	BFD	45,854	5,806	468	2007–2017	7
	GC-1	Culoz	BFD	45,849	5,802	467	1993–2018	23
	GC-2	MTE 08-03	DSC	45,702	5,554	415	1965–2007	30
	GC-2	Brégnier-Cordon	BFD	45,625	5,616	429	2000–2016	8
	GC-2	Brangues	BFD	45,712	5,549	416	2009–2014	6
	GC-2	St-Sorlin-en-Bugey	BFD	45,883	5,347	388	1993–2018	21
Rhône médian	GC-3	BRE 08-03	DSC	45,476	4,782	291	1991–2008	14
	GC-3	Chasse-sur-Rhône	BFD	45,581	4,781	312	1991–2018	26
	GC-3	Serrières	BFD	45,318	4,767	271	2000–2017	8
	GC-4	ARS 10-02	DSC	45,133	4,807	246	1977–2010	27
	GC-4	St-Vallier	BFD	45,184	4,812	255	1987–2018	31
	GC-5	GEC 11-04	DSC	44,39	4,656	151	1986–2011	25
	GC-5	Roche-maure	BFD	44,579	4,708	176	2008–2017	6
	GC-5	Pierrelatte	BFD	44,368	4,649	151	2008–2016	7
Rhône aval	GC-6	TRS 12-04	DSC	43,725	4,618	53	1985–2011	25
	GC-6	Beaucaire	BFD	43,804	4,65	73	2000–2017	5
	GC-6	Arles2	BFD	43,679	4,623	49	1987–2018	31

Enfin, des **statistiques descriptives et multivariées** ont été réalisées sous *R* (R Core Team, 2019) pour comparer la distribution des concentrations en métaux dans les matrices sédimentaires et suivant les procédures d'extraction d'un fleuve à l'autre (pour plus de détails et de résultats voir : Dendievel et al., 2022). Les données ont été analysées à l'aide de tests de rang de Wilcoxon et de la méthode post-hoc de Bonferroni pour déterminer les différences par paires entre les échantillons. Les résultats ont été représentés par des boxplots (boîtes à moustaches). Compte tenu du grand nombre de données, les coefficients de Pearson (r) ont été calculés pour tester la relation entre les concentrations en métaux, la fraction fine (< 63 µm) et les teneurs en TOC.

Dans le cas des **tests méthodologiques** réalisés sur les données **Rhône**, l'effet granulométrique a pu être pris en compte et corrigé à l'aide d'une méthode en trois étapes :

1. Après un contrôle de la normalité des valeurs, la corrélation entre les éléments lithogènes potentiels (Al et Fe) avec la proportion d'argiles et de limons (soit la fraction fine < 63 µm) a été testée à l'aide d'un test de Student. Cette étape a démontré une corrélation hautement significative entre Al et la fraction fine pour les échantillons de DSC mais aussi ceux des fonds géochimiques.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

2. Ensuite, un test de corrélation entre Al et les autres métaux a révélé une corrélation significative en général (sauf entre Al et Pb).
   Ces deux étapes confirment la validité d'Al comme un proxy de la teneur en particules fines dans les sédiments du fleuve Rhône (voir aussi Ferrand et al., 2012; Ollivier et al., 2011).

3. Les concentrations en métaux ont été normalisées en utilisant les ratios (Me/Al).

- Mentionnons néanmoins que cette approche ne doit pas être utilisée en routine mais testée de façon systématique en raison des possibles enrichissement des sédiments en Al au cours des périodes récentes. Cela n'a pu être fait de manière complète que sur le Rhône pour notre étude (voir Dendievel et al., 2020c).

Toujours sur le Rhône, des **modèles additifs généralisés** (GAM) ont été utilisés pour modéliser l'évolution des indices de géoaccumulation des métaux dans les sédiments (Wood, 2019). Une analyse en composantes principales (ACP) a aussi été réalisée sur les données BFD et DSC pour identifier les sources de pollution dans les sédiments. Après suppression des valeurs non disponibles pour tous les échantillons, les données ont été transformées en utilisant une procédure log-ratio-centrée (clr) dans *R* (Garrett, 2018). Les résultats ont ensuite été présentés sous la forme de graphiques intégrant de façon concomitante les variables et les individus (Dendievel et al., 2020c).

III.2.4 Prise en compte de la lithologie et des fonds géochimiques

L'estimation des niveaux de contamination métallique nécessite la prise en compte (voir l'établissement le cas échéant) d'un fond géochimique qui intègre (1) les teneurs naturelles en métaux dans les sédiments fluviaux (c'est-à-dire d'origine géogénique), et (2) les rémanences anthropiques héritées des pollutions passées (Reimann et al., 2005; Thévenot et al., 2007).

Pour la prise en compte de la lithologie et des fonds géochimiques, nous avons mis en place une procédure applicable à deux échelles.

1. À l'échelle d'un **bassin versant à documenter** (cas d'étude : bassin du Rhône (RO)), nous avons prélevé des carottes de sédiments dans des paléochenaux afin d'estimer les niveaux de contamination du Rhône antérieurs à la période actuelle. Cette démarche a pu être menée en étroite collaboration avec les spécialistes en géoarchéologie et paléoenvironnements des UMRS CNRS EVS et ArchéOrient (J.-F. Berger et H. Delile). Les sédiments des carottes ont été sélectionnés en fonction de leur contenu en particules fines afin de faciliter la normalisation des concentrations en métaux en fonction de la granulométrie (i.e. teneur en argile + limon > 60%). Enfin, pour avoir une base cohérente pour la comparaison des données, les deux méthodes d'extraction ont été utilisées sur les carottes de fond géochimique à l'INRAE (TE), et à l'ENTPE (PP). Enfin, ces sédiments ont été datés de façon absolue en utilisant le radiocarbone (spectrométrie de masse par accélérateur 14C), et calibrées en années calendaires (courbe Intcal 13 ; Reimer et al., 2013).

   Ainsi le long du RO, deux secteurs caractéristiques ont été choisis pour l'extraction de carottes et le calcul de fonds géochimiques régionaux (FGR) :

   - Le **Haut Rhône** où trois carottes ont été prélevées dans les paléoméandres holocènes des Basses Terres du Dauphiné (carottes CHCO-S2, EM-5, PDC-S8). Sept échantillons ont été extraits à la base des séquences de sédiments fortement laminés. Les échantillons sont datés entre la période romaine et la période moderne (de 3 à 1670 cal. apr. J.-C.). Ces enregistrements peuvent être considérés comme représentatifs de l'érosion des roches calcaires, molassiques et cristallines de la Haute Vallée du Rhône (Arnaud et al., 2016; Salvador et al., 2005; Salvador et Berger, 2014).
   - A la **transition entre la moyenne et la basse vallée du Rhône**, quatre autres carottes ont été échantillonnées dans des paléochenaux de la plaine inondable du Tricastin (carottes : DZ-1, DZR-C3, MGN-C1, et LPP-C1). Ces sédiments sont datés entre le Moyen Âge et le 19e siècle (887 à 1878 cal. apr. J.-C.) Cette deuxième zone a été établie pour prendre en compte l'altération des roches cristallines et volcaniques des montagnes du Massif Central, notamment les apports des rivières Berre et Ardèche (Bravard et al., 2008). Huit couches situées à la base des séquences sédimentaires ont été analysées.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Les conditions de dépôt sont similaires à celles du Haut Rhône (dépôts laminés limoneux) avec un degré d'oxydation plus élevé en général.

En raison du petit nombre d'échantillons obtenus pour les FGR le long du Rhône (n = 7-8 par site) dont les valeurs sont distribuées de façon non-paramétrique, le fond géochimique peut être exprimé comme une fourchette entre les moustaches inférieures et supérieures du boxplot de Tukey (95,6%), associée à une valeur médiane. Cette approche du fond géochimique basé sur la médiane (MGB) pourra ensuite être utilisée pour estimer l'enrichissement en métaux à travers différents indices de pollution et pour évaluer les temporalités correspond à un retour à une meilleure qualité des sédiments.

- Pour plus de détails sur la méthodologie, les emplacements des carottages et les datations, le lecteur est invité référer à l'article publié dans la journal Data In Brief (Dendievel et al., 2020b).

2. Cet effort d'acquisition n'a pas pu être réalisé à l'échelle de tous les bassins versants. C'est pourquoi, à **l'échelle des autres grands bassins versants**, nous nous sommes appuyés sur des données déjà publiées concernant les FGR (Garonne-Lot: Audry et al., 2004b; Castelle et al., 2007; Loire : Dhivert et al., 2015b; Grosbois et al., 2012; Seine : Avoine et al., 1986; Thévenot et al., 2007). Ces données sont en général très précises, mais elles n'ont pas été acquises avec les mêmes objectifs. Elles ne sont donc pas systématiquement datées et ont souvent été acquises suivant un seul type d'extraction (souvent TE) en un seul point du bassin versant. Pour les sections non-documentées, nous nous sommes tournés vers les analyses de sédiments fluviatiles (*stream sediments*) publiées par le Foregs (*Forum of European Geological Surveys* ; De Vos et al., 2006) qui ont été acquises en extraction totale (ICP-MS) ou partielle (*Aqua Regia*), voire parfois en XRF. Les valeurs de cadmium (Cd) non disponibles en PP ont été estimée à partir des données TE suivant la relation suivante PP = TE x 0,839 (d'après Dendievel et al., 2020c).

III.2.5 Recours à des indices de pollution (EF et Igeo)

Les valeurs des fonds géochimiques régionaux (FGR) ont utilisées pour estimer les indices de pollution. Les **facteurs d'enrichissement (EF)** et **l'indice de géo-accumulation (Igeo)** figurent parmi les plus utilisés pour évaluer le degré de contamination des sédiments fluviaux (Grosbois et al., 2012, 2006; Meybeck et al., 2018; Müller, 1986; Reimann et Caritat, 2000).

Ces indices peuvent être calculés en utilisant les valeurs des fonds géochimiques les plus proches des sites étudiés et adaptés à chaque procédure d'extraction (PP et TE). D'une part, les EFs permettent de tenir compte de l'influence de distributions granulométriques en se référant à la teneur en Al (considérée comme un proxy de la taille des grains). D'autre part, l'Igeo intègre un facteur de sécurité de 1,5 pour prendre en compte les variations naturelles de concentrations en métaux dans les sédiments (Müller, 1986). L'Igeo peut d'ailleurs être calculé indépendamment de l'Al, ce qui est fort utile pour les données antérieures aux années 2010. L'Igeo est ainsi un indice indépendant, qui permet d'utiliser un plus grand nombre de données que les EFs et maximise la vérification croisée avec les échantillons de carottes de rivière (DSC).

- Les EF ont été calculés via l'équation : EF= (Me_ech/Al_ech) / (Me_FGR/Al_FGR)
- L'Igeo a été calculé selon l'équation de Müller (1979) : Igeo= Log2(Me_ech / (1,5 * Me_FGR))

Dans ces deux équations, Me_ech fait référence à la concentration d'un métal dans un échantillon, tandis que Al_ech est la concentration de Al dans le même échantillon. Me_FGR est la concentration de l'élément considéré dans le fond géochimique régional (FGR). Il en va de même pour Al_FGR. Les valeurs obtenues suite au calcul de ces deux indices peuvent être interprétées par le biais des échelles suivantes (voir aussi tableau 6) : EF < 1,5 (absence ou faible enrichissement en métaux) à EF > 40 (enrichissement extrêmement élevé), et Igeo ≤ 0 (classe 0, absence ou faible contamination) à Igeo ≥ 5 (contamination extrême).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Tableau 6 – Classes de contamination et catégories d'enrichissement en métaux d'après l'indice de géo-accumulation (Igeo) et les facteurs d'enrichissement (EF), respectivement.

Igeo			EF	
Classe	Valeurs	Qualité	Valeurs	Qualité
0	Igeo<0	Absence ou faible contamination	EF<1.5	Pas ou peu d'enrichissement
1	0≤Igeo<1	Contamination faible à moyenne		
2	1≤Igeo<2	Contamination moyenne	1.5<EF<5	Enrichissement modéré
3	2≤Igeo<3	Contamination moyenne à forte	5<EF<20	Enrichissement important
4	3≤Igeo<4	Forte Contamination	20<EF<40	Très fort enrichissement
5	4≤Igeo<5	Contamination forte à extrême	EF>40	Enrichissement extrêmement élevé
6	Igeo≥5	Contamination extrême		

III.3 Principaux résultats et discussion

III.3.1 Lithologie et fonds géochimiques régionaux (FGR)

Le tableau 7 présente les fonds géochimiques calculés et/ou collectés d'amont en aval des 4 hydrosystèmes étudiés en fonction du type d'extraction soit totale (TE), soit partielle (PP). D'une façon générale, les concentrations obtenues par TE sont toujours supérieures aux concentrations obtenues en PP. Les différences les plus marquées sont observées pour Cr, mais aussi pour Cd, Cu, Pb et Zn. De telles différences ne sont pas surprenantes et sont particulièrement marquées dans le cas des sédiments de la Loire Amont (facteur 2,1 entre TE et PP) et du Lot (facteur 1,9) contenant une part importante de minéraux d'origine géogénique / filonienne. En effet, dans ces régions à géologie cristalline ou basaltique, les métaux portés par les phases minérales (comme les sulfures ou les minéraux silicatés) sont faiblement ou pas extraits en PP. Ces différences sont bien moins marquées dans le cas des secteurs présentant principalement des formations sédimentaires ou alluviales où les phases porteuses des métaux peuvent être plus efficacement attaquées en PP. C'est en particulier le cas du Rhône Amont et de la Seine où les différences entre TE et PP sont de l'ordre d'un facteur 1,2 et 1,4 respectivement. Les différences entre TE et PP observées au niveau de la transition Rhône médian-aval et Garonne amont-moyenne influencées par différentes lithologies sont de l'ordre d'un facteur 1,4 et 1,5 respectivement.

Tableau 7 – Inventaire des fonds géochimiques régionaux (FGR) le long des fleuves étudiés. La colonne Ext fait référence aux différentes méthodes d'extraction des métaux : TE = extraction totale et PP = Extraction Partielle. La source de données Foregs correspondant aux concentrations moyennes dans les sédiments fluviatiles (stream sediments) publiés par De Vos et al. (2006) Les concentrations médianes en Al et Fe sont exprimées en pourcentages tandis que les valeurs des autres métaux sont en mg kg^{-1}. Les valeurs de Cd indiquées par un astérisque correspondent à une estimation basée la teneur de Cd obtenue par extraction totale.

	Sections	Ext	Sources	Al	Fe	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Seine	**Toutes**	TE	Thevenot et al., 2007 (∑L)	3,65	-	0,26	52,0	14,0	0,023	27,0	26,0	76,0
	Amont	PP	Foregs	-	2,02	0,22	27,7	17,3	-	19,7	25,6	76,7
	Aval	PP	Avoine et al. 1986	-	1,55	0,34	29,0	5,0	0,034	16,0	27,0	34,0
Loire	**Amont**	TE	Dhivert et al. 2015	8,66	-	0,50	100,0	22,0	0,040	39,0	52,4	119
		PP	Foregs	-	2,57	0,42	34,4	15,9	-	27,8	27,1	77,8
	Moyenne-Aval	TE	Grosbois et al. 2012	8,45	4,27	0,40	99,0	20,0	0,020	28,4	34,7	94,0

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

		PP	Foregs	-	1,98	0,34	26,0	16,0	-	18,8	20,3	72,5
Rhône	**Amont**	PP	Dendievel et al., 2020c	1,23	1,68	0,20	36,0	10,0	0,030	33,9	11,4	53,0
		TE		4,92	2,26	0,20	64,0	13,0	0,030	36,5	13,4	59,0
	Moyen-Aval	PP		1,42	2,17	0,14	29,0	18,0	0,027	32,7	17,7	65,0
		TE		6,92	3,01	0,20	72,0	21,0	0,027	40,1	22,3	84,0
Garonne	**Amont-Moyenne**	PP	Foregs	-	1,99	0,29	20,7	11,9	-	17,1	18,9	63,7
		TE		10,40	-	0,48	53,1	15,3	0,053	20,0	28,9	70,1
	Lot	PP		-	1,78	0,55	37,0	8,0	-	14,0	38,0	79,0
		TE	Audry 2004; Castelle et al. 2007 (Marcenac)	9,35	2,59	0,66	60,0	25,5	0,050	24,7	37,3	130

Pour aller plus loin dans l'analyse et questionner l'utilité des fonds géochimiques régionaux (FGR), nous proposons d'étudier – pour un même type d'extraction – les différences de concentrations dans ces fonds géochimiques entre l'amont et l'aval d'un bassin versant (Fig. 11).

Pour la **Loire (LO)**, on observe que les FGR **sont plus concentrés** en Al, Fe, Cd, Cr, Ni, Pb et Zn **en Loire amont qu'en Loire moyenne et aval** (Fig. 11 : gamme de couleur chaude) quel que soit le type d'extraction (PP ou TE). Cette tendance peut être reliée à la lithologie de la section LO Amont fortement ancrée dans le domaine cristallin et volcanique (γβ), tandis que les sections moyenne et aval sont principalement dominée par les roches sédimentaires et les alluvions quaternaires. Dans le cas du Cu extrait par PP, les valeurs de fonds géochimique sont similaires entre Loire Amont et Aval.

Le bassin versant du **Rhône (RO)** présente une lithologie plus hétérogène : l'amont est surtout dominé par les formations calcaires (comprenant aussi des moraines et formations cristallines ponctuelles), tandis que la section médiane est alimentée en rive droite par des affluents transportant des sédiments depuis les piedmonts cristallins et volcaniques du Massif Central. Ainsi les concentrations en éléments métalliques **s'enrichissent à ce niveau** de façon générale. C'est le cas pour Al, Fe, Cu, Ni, Pb et Zn. Les valeurs de Cd, Hg et Ni ne présentent pas de différences statistiques. Seul le Cr est plus enrichi dans les FGR de l'amont.

Les concentrations des FGR entre l'amont et l'aval du continuum **Garonne-Lot (GL)** présentent des points communs avec les tendances observées sur le Rhône. On constate ainsi un **enrichissement notable des FGR vers l'aval** en Ni, Pb, Zn et Cr. Au contraire, Al et Cu paraissent sensiblement plus concentrés dans les sédiments de la zone amont, qui est largement influencée les argiles bariolées rougeâtres du Tarn. Les différences ne sont pas significatives pour les autres éléments métalliques.

Enfin, concernant le FGR issu des têtes de bassin de la **Seine (SE** ; Thévenot et al., 2007)**,** les concentrations en éléments métalliques entre l'amont et l'aval n'ont pu être comparées qu'en PP. On note que les sédiments du FGR de la Seine Amont présentent des concentrations sensiblement plus importantes en Cu et Zn, mais aussi en Fe et Ni qu'en Seine Aval.

Ces différences entre l'amont et l'aval sur chaque fleuve soulignent l'importance du choix d'un fond géochimique régional.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

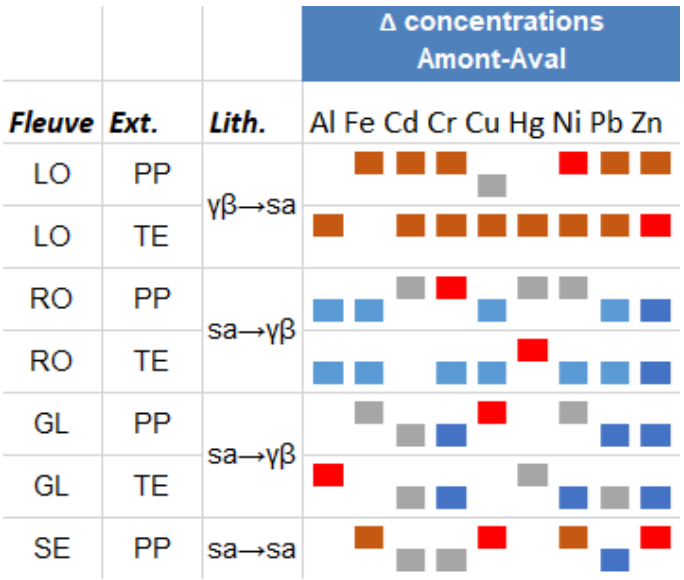


Figure 11 – Différences (Δ) des valeurs de fonds géochimiques régionaux (FGR) entre l'amont et l'aval des fleuves (LO = Loire, RO = Rhône, GL = Garonne-Lot, SE = Seine). La colonne Ext. renvoie aux méthodes d'extraction des métaux : TE = extraction totale et PP = extraction partielle. La colonne Lith. Illustre les grandes tendances lithologiques de l'amont vers l'aval : sa = roches sédimentaires et alluvions, γβ = roches cristallines et/ou volcaniques. Pour Al et Fe, les unités sont en pourcentages tandis que les valeurs des autres métaux sont en mg kg^{-1}. Interprétation des cases colorées : couleurs chaudes = [Amont] > [Aval], rouge vif = Δ positif le plus marqué, couleurs froides = [Aval] > [Amont], bleu profond = Δ négatif le plus marqué

III.3.2 Caractérisation des matrices sédimentaires

La caractérisation des matrices sédimentaires s'appuie sur la distribution de la granulométrie et du carbone organique total (TOC) dans les sédiments de chaque fleuve. La disponibilité de ces données dites complémentaires dépend des cahiers des charges suivis par programmes de recherche et de surveillance de qualité des sédiments. Ainsi avant les années 1990, ces paramètres étaient peu étudiés. Des compagnes plus systématiques de mesure de la granulométrie et du TOC lors du suivi de la qualité des sédiments ont été mises en place à partir de 1996 et 2005, respectivement. Ces paramètres ne sont donc pas disponibles pour l'ensemble des données : ainsi pour les 4 fleuves (LG, LO, RO et SE), le TOC est renseigné dans 45% des échantillons (n= 1920), tandis que les données granulométriques (proportion de fraction fine) sont renseignées pour 24% des échantillons (n= 1035).

La **proportion de fines**, c'est-à-dire le pourcentage de particules dont la taille est inférieure à 63 µm, peut être décrite pour chaque cours d'eau à partir d'un nombre minimal d'individus de 150 par cours d'eau (Fig. 12-A). Des données granulométriques sont disponibles pour les DSC et BFD des 4 fleuves étudiés au contraire des MES uniquement documentées pour le Rhône. Ainsi, le pourcentage médian en fines est le suivant : il atteint 90% dans les MES (données Rhône), 77% dans les DSC et seulement 49% dans les BFD qui contiennent – logiquement – les sédiments les plus grossiers.

Les **taux de carbone organique total (TOC)** sont importants à prendre en compte car la matière organique peut influencer les concentrations en éléments métalliques, en particulier le cuivre. De façon générale, on observe une forte hétérogénéité entre les matrices, mais aussi d'un fleuve à l'autre (Fig. 12-B). Les MES (renseignées pour 3 des 4 fleuves) et les DSC (tous fleuves) sont en général plus riches en TOC (médianes respectives de 4,1% et 3,9%) que les BFD (tous fleuves : 1,9%). Seule la Loire (LO) présente un TOC comparable pour les DSC et les BFD, sans doute car les environnements carottés (DSC) présentent des caractéristiques proches des sites d'analyse des BFD pour ce fleuve. Concernant le Rhône (RO), le TOC est faible pour toutes les matrices (médiane : 2%) alors que sur LO les matrices analysées sont bien plus riches en matière organique (médiane : 4,4%). Ces observations sont conformes aux valeurs rapportées par d'autres études sur LO qui est caractérisée par un apport de matière organique important depuis le bassin versant et par une forte productivité primaire au cours des dernières décennies (Coynel et al., 2016; Moatar et Dupont, 2016).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

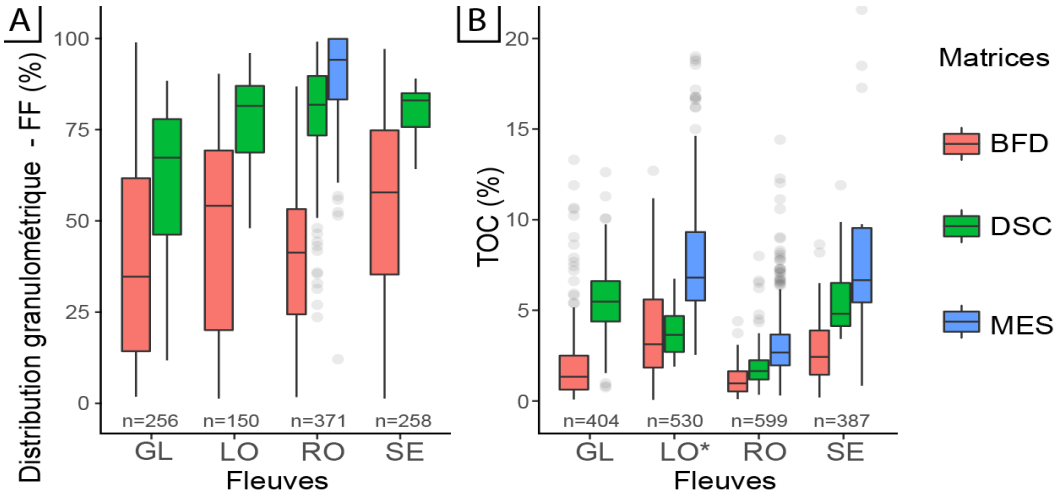


Figure 12 – A) Distribution granulométrique (% de fraction fine < 63 µm– FF) et B) Taux de Carbone Organique Total (TOC, %) dans les matrices et les fleuves étudiés. Toutes les distributions sont statistiquement différentes entre elles sauf concernant le TOC sur la Loire (LO) qui est comparable pour les matrices DSC et BFD. Abréviations : GL = Garonne-Lot, LO = Loire, RO = Rhône, SE = Seine, BFD = dépôts de chenal et laisses de crue, DSC = carottes sédimentaires datées, MES = matières en suspension.*

De façon générale, on observe que pour tous les éléments métalliques étudiés, les concentrations sont plus importantes dans les MES et les DSC que dans les BFD avec un très faible taux de similarité global (25 %). À l'aide de tests de Kruskal-Wallis et de tests post-hoc suivant la méthode d'ajustement de Bonferroni, nous avons démontré que les concentrations entre DSC et MES sont généralement du même ordre et comparables dans 54% des cas. Cette forte similitude repose principalement sur la forte proportion de fraction fine dans ces deux matrices (voir plus haut). Cette similitude peut aussi être liée à la période de dépôt des sédiments ; ainsi les DSC présentent des sédiments plus anciens avec de fortes concentrations en métaux issus des activités industrielles et minières des trente glorieuses, se rapprochant ainsi des MES. Au contraire, un très faible niveau de recouvrement est observé entre les concentrations en BFD et DSC (9%), et entre BFD et MES (16%), en raison de grandes différences en termes de granulométrie et de TOC entre ces matrices, comme démontré plus haut.

III.3.3 Influence des facteurs analytiques et environnementaux sur les concentrations en métaux dans les sédiments fluviaux

De façon plus large, la méta-analyse de l'ensemble des données (publié dans la revue *Science of the Total Environment* : Dendievel et al., 2022) démontre que les concentrations en métaux varient significativement en fonction de :

- La position spatiale le long du tronçon de rivière (supérieure, moyenne ou inférieure)
- La période d'échantillonnage : décennies correspondant à la période de dépôt des sédiments.
- Le type de matrice : BFD, DSC et MES
- L'hétérogénéité du protocole d'extraction (TE ou PP)

Une ANOVA (analyse de variance) à quatre facteurs a été réalisée pour évaluer l'effet de chaque facteur et leurs interactions. Un niveau de confiance de 5% a été adopté. Les probabilités p étant $p<0,05$ dans la plupart des cas, cela implique une influence majeure des facteurs étudiés sur les concentrations de métaux, ce qui est aussi retranscrit par le graphique de comparaison des moyennes (Fig. 13).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

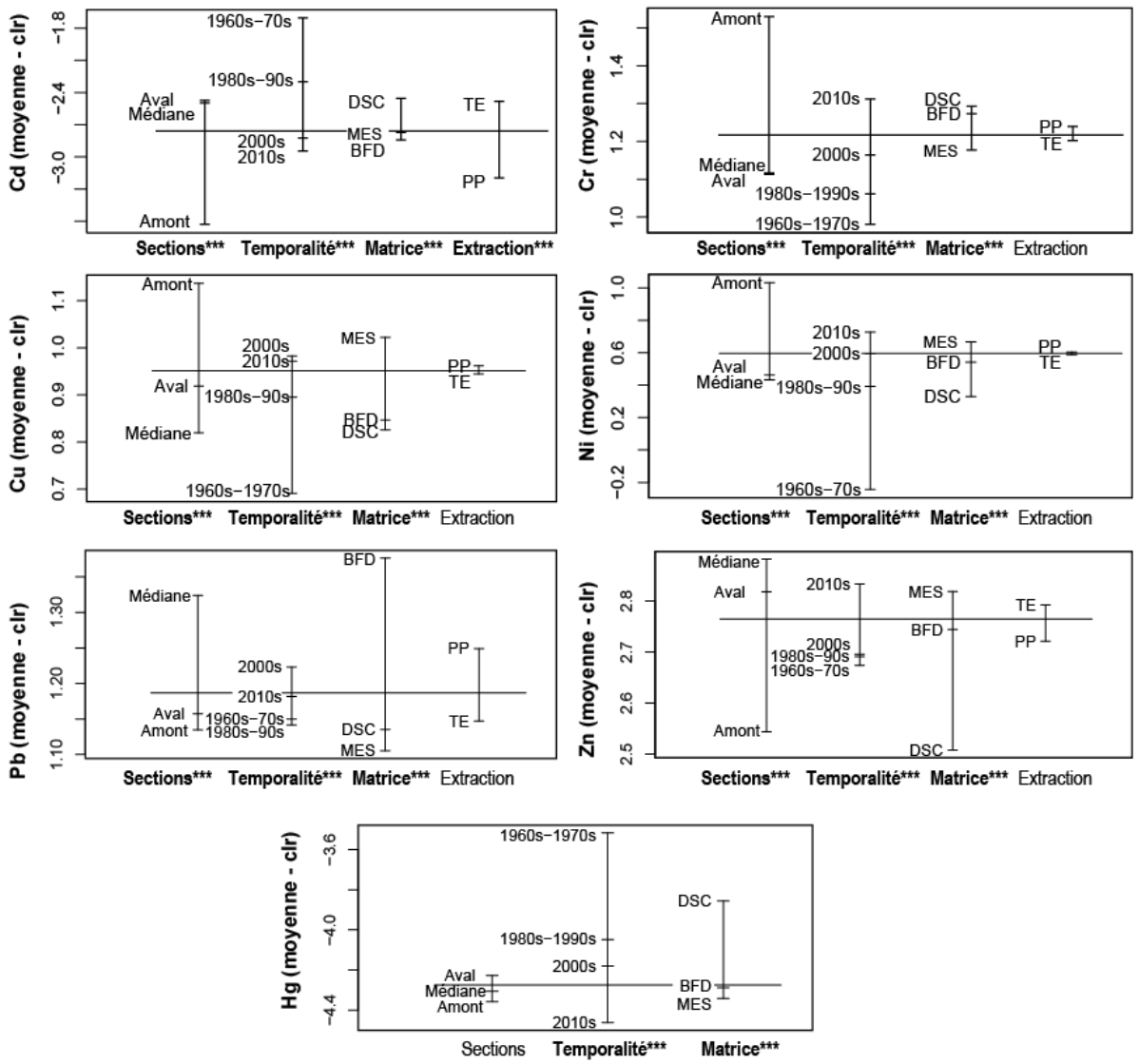


Figure 13 – Graphique comparant les effets univariés des facteurs étudiés sur les concentrations en métaux (clr = log-centrées normées). Le fort éloignement des variables par rapport à la moyenne (barre horizontale) révèle un effet très hautement significatif des facteurs étudiés (***). Ainsi le positionnement dans le bassin versant (sections), la temporalité et l'effet de matrice sont les facteurs les plus influents. La méthode d'extraction semble avoir une importance moindre (surtout pour Cd, non-testé pour Hg).

Un premier niveau d'analyse souligne une interaction quadri-factorielle statistiquement significative entre le positionnement dans le bassin versant (représenté par les sections fluviales), la temporalité (qui représente la décennie de dépôt des sédiments et/ou d'échantillonnage), le type de matrice et la méthode d'extraction pour le Cr et le Cu ($p < 0{,}0025$). Au second niveau, les plus fortes variances sont expliquées par la localisation le long des sections fluviales et la temporalité et, à un moindre degré, le type de matrice, tandis que le type d'extraction a une influence mineure (cf. Fig. 13).

Un second niveau d'analyse révèle des interactions statistiquement significatives de trois facteurs influant sur Cd, Ni, Pb et Zn : sections, temporalités et matrice. Ici aussi, d'après les probabilités obtenues, la méthode d'extraction a une faible incidence, sauf pour Cd qui est généralement présent en petites concentrations et donc très sensibles aux variations induites par la méthode d'extraction. Pour Hg, la variance est principalement influencée par (1) la temporalité et (2) la localisation fluviale.

Au niveau de l'ANOVA à 2 facteurs, une interaction significative peut être observée entre les facteurs pour tous les métaux, sauf pour Cu et Ni, moins sensibles aux interactions sections-extraction.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Cette analyse souligne que les **effets les plus importants sont déterminés par (1) la localisation le long des fleuves et (2) par la période d'échantillonnage et/ou du dépôt de sédiments**. En fait, ces deux facteurs sont déterminés par (1) la géologie et la présence de zones urbano-industrielles, (2) les variations temporelles des rejets anthropiques (émissions urbaines, industrielles et minières). Concernant la géologie, les zones de roches cristallines et volcaniques (felsiques et mafiques) ou présentant une géologie mixte (bassin versant constitué de secteurs cristallins, volcaniques et sédimentaires) peuvent avoir une influence majeure sur les concentrations de métaux en raison de la présence de minéraux plus résistants à l'altération dans les sédiments des cours d'eau. C'est le cas de la LO amont et aval, du Lot et du RO médian. Une augmentation massive des concentrations de métaux se produit en aval de plusieurs fleuves, plutôt en raison de fortes concentrations d'activités industrielles et de zones urbaines. C'est notamment le cas pour SE. Dans ce cas, la lithologie n'intervient pas car le bassin versant de la SE est essentiellement sédimentaire. Ainsi, nous faisons l'hypothèse que les concentrations en métaux dans la partie aval de ces rivières seront (plus) fortement déterminées par les émissions et les rejets industriels urbains que par la géologie.

Pour vérifier cette hypothèse, une **Analyse Factorielle de Données Mixtes (AFMD)** a été réalisée afin d'identifier les correspondances entre les variables quantitatives (concentrations en métaux : Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) et les variables qualitatives (lithologie, localisation, classes de densité de population) en utilisant la méthode PCAmix dans *R* (Chavent et al., 2017). Ce traitement correspond à un mix entre une ACP (analyse en composantes principales) pour les données numériques et une ACM (analyse des correspondances multiples) pour les données qualitatives. Il permet d'identifier la proportion de variation totale qui peut être attribuée aux changements de sources de métaux (origine naturelle versus anthropique). En raison de l'hétérogénéité des données, les résultats (calculés pour les deux types d'extraction TE et PP) expliquent 39% et 37,5% de la variance totale sur les axes 1 et 2, respectivement. Cet assez faible taux peut être attribué aux différences majeures entre les bassins fluviaux, le positionnement des stations et les variations temporelles d'enregistrement des données au sein des stations. Dans tous les cas, Cd, Pb et Zn sont les principales variables probablement liées aux rejets anthropiques. D'après l'AFMD, cette triade (Cd-Pb-Zn) est généralement associée aux plus fortes densités de population (Q4), et aux sections aval des fleuves caractérisées par des roches sédimentaires ou des alluvions. Inversement, les concentrations dans les sections amont et médiane montrent des correspondances fortes avec les densités de population faibles à moyennes (Q1 et Q3), typiques des zones de roches cristallines et volcaniques (montagnes), ou à géologie mixte.
Ces facteurs (lithologie, emplacement le long des cours d'eau, type de matrice, type d'extraction) sont essentiels pour intercomparer la pollution le long des fleuves. Ce travail ne prend néanmoins pas en compte les variations saisonnières des métaux à résolution plus élevée, et souligne la nécessité d'adapter les indices de pollution (e.g. indice de géo-accumulation, facteurs d'enrichissement) à ces facteurs afin de comparer les variations des concentrations de métaux dans les sédiments fluviaux.

III.3.4 Variations amont-aval des concentrations depuis 60 ans

La méthode développée en section III.3.3 souligne l'importance des facteurs spatio-temporels vis-à-vis des concentrations en métaux le long des 4 grands fleuves français (Fig. 14). D'après ces facteurs, plusieurs tendances apparaissent :

(i) De façon générale, **d'amont en aval** on observe une tendance à l'augmentation des concentrations de la plupart des métaux. Par exemple sur SE, les concentrations médianes en Cd dans toutes les fractions considérées sont passées de 0,8±0,2 mg kg^{-1} en SE amont jusqu'à environ 4,2±4,6 mg kg^{-1} en SE aval (période 1960-1990). Ces valeurs sont nettement supérieures au FGR (Thévenot et al., 2007) et dépassent largement les valeurs de la croûte continentale (UCC ; Rudnick et Gao, 2014). Elles atteignent également la valeur PEC pour laquelle une toxicité sévère est susceptible d'affecter les espèces vivant dans les sédiments (PEC_{Cd} = 4,98 mg kg^{-1}) définie par MacDonald et al. (2000). Cette situation est aussi préoccupante pour Cu, Hg, Pb et Zn. Cette multi-contamination est à l'origine des interdictions concernant la consommation de produits de la mer en Baie de Seine.
Une augmentation des métaux est observée le long du RO pour Cu, Hg et Pb (Fig. 14). Par exemple, les teneurs en Pb passent de 23±6 mg kg^{-1} dans le RO Amont à 30±7 mg kg^{-1} dans le RO Aval. Ces teneurs surpassent ainsi les valeurs déterminées pour les niveaux de

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

FGR (Dendievel et al., 2020b) et sont certainement **liées aux émissions et rejets des zones industrielles ou urbaines** situées dans les sections moyennes et inférieures notamment en aval de Lyon et de la vallée de la chimie (RO moyen à aval).

Dans le cas de LO et GL, les augmentations de concentrations de métaux observées le long des fleuves sont ponctuelles et très marqueurs, **surtout en aval de zones minières et industrielles** qui sont des sources de pollution aux échelles locale à régionale. Ainsi, on observe des enrichissements substantiels en Cd, Cu, Hg, Pb et Zn en aval de ces hotspots. Sur le système GL, une pollution majeure est transportée par le Lot qui draine (350 km avant sa confluence avec la Garonne) les rejets de l'exploitation minière et du traitement du zinc de Decazeville ayant impacté la qualité de la rivière pour des décennies (sédiments, eau, biote d'eau douce et estuarien) (Audry et al., 2004a; Castelle et al., 2007; Lanceleur et al., 2011; Pougnet et al., 2019).
La LO Amont présente également des teneurs enrichies en Cd, Cr, Hg, Ni, Pb et Zn, dépassant les FGR, intimement liées à l'histoire du district minier de Saint-Etienne (Dhivert et al., 2016). L'influence à long terme et à distance de ces activités liées à l'exploitation du charbon est également connue pour des problématiques de polluants organiques persistants (HAPs : Bertrand et al., 2015; PCBs : Dendievel et al., 2020a).

(ii) De façon générale, pour **Cd, Cu, Hg, Pb et Zn**, **une diminution temporelle significative** des teneurs a eu lieu des années 1960 aux années 2010 pour la plupart des sections fluviales étudiées. Les tendances temporelles à la baisse sont bien perceptibles pour Cu, Hg, Pb et Zn sur les 4 fleuves. On notera ainsi que globalement, les boîtes à moustache des années 2010 (en rose) se rapprochent des valeurs des FGR ainsi que de l'UCC (Fig. 14). Seules les contaminations en Hg demeurent encore supérieures à ces limites dans les sédiments actuels. Cette amélioration globale de la qualité des sédiments peut être liée à plusieurs facteurs au fil du temps : (1) l'influence de la réglementation sur les rejets et la réduction potentielle des sources, (2) l'efficacité accrue des traitements des eaux usées et (3) les changements socio-économiques ayant touché le secteur industriel (désindustrialisation) comme la réduction du nombre d'emploi (et donc de l'activité) dans le secteur métallurgique qui a été d'environ -30% en France au cours de la période 1990-2010 (voir de façon plus détaillée : Sedeno et al., 2012).

(iii) Pour **Cr et Ni**, il n'y a **pas de tendance spatiale et/ou temporelle claire et généralisable** le long des fleuves étudiés. Par exemple, le long du RO, leurs concentrations en Cr et Ni restent généralement dans les plages de l'UCC et du FGR (Fig. 14). Il en est de même pour le long de GL ou encore en LO moyenne. Néanmoins, les concentrations en Cr et NI augmentent nettement en LO Amont et Aval, au contact des formations cristallines qui sont riches en métaux géogéniques. Ces deux éléments pourraient être apportés par l'érosion des versants et l'altération régulière des roches hercyniennes paléozoïques dans ces secteurs (De Vos et al., 2006). L'observation la plus marquante est l'augmentation temporelle des teneurs en Cr le long de la Garonne (Fig. 14). À notre connaissance, cette tendance sur la Garonne pourrait être la résultante d'une combinaison entre le transport de particules fines enrichies en Cr provenant de l'amont du bassin versant et l'amoindrissement drastique du débit de ce cours au cours des dernières décennies (-30 %). Néanmoins, cette tendance n'affectant que le chrome, la raison de cet enrichissement en Cr depuis les années 1960 n'est pas élucidée et un rejet plus important serait à considérer. Notons néanmoins que les teneurs en Cr et Ni sont généralement faibles eu égard aux valeurs de la PEC qui est de 111 mg kg^{-1} et 48,7 mg kg^{-1} pour le Cr et le Ni, respectivement (MacDonald et al., 2000).

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

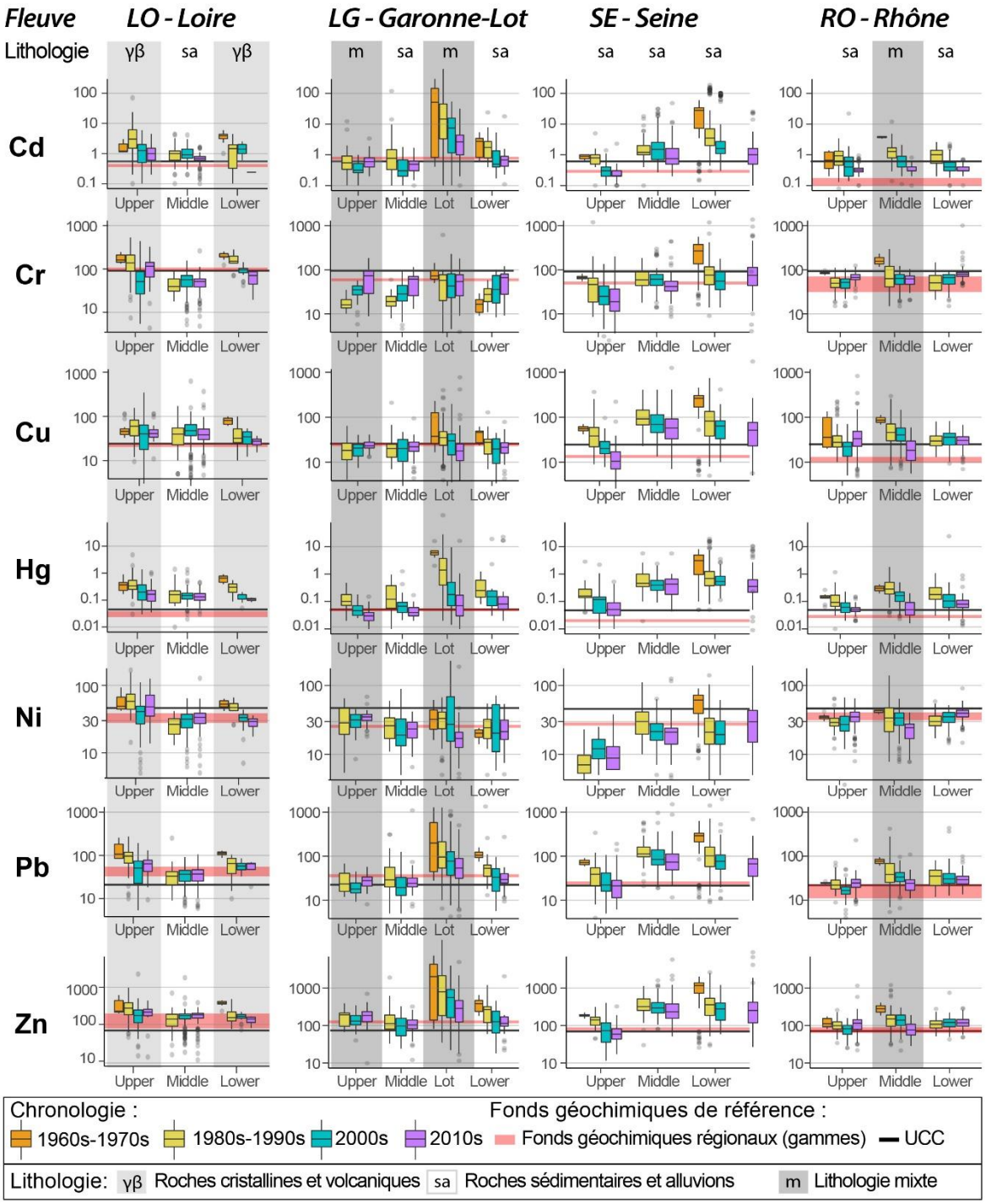


Figure 14 – Concentrations en Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans l'ensemble des sédiments étudiés le long des grands fleuves français depuis les années 1960s. Chaque boîte à moustache correspond à une période. Les lignes horizontales noires représentent les valeurs de l'UCC (d'après Rudnick et Gao, 2014) tandis que les bandes horizontales en rouge pâle représentent les gammes de fond géochimique régional (FGR) adaptées à chaque fleuve. Enfin, les barres verticales symbolisent la lithologie des sections fluviales étudiées : γβ= roches cristallines et volcaniques, sa = roches sédimentaires et alluvions, m = lithologie mixte.

III.3.5 Application de l'Igeo pour analyser l'amélioration de qualité des sédiments fluviaux depuis les périodes d'enrichissement maximal

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Pour aller plus loin, nous proposons un exemple d'intercomparaison des niveaux d'enrichissement en métaux calculés à l'aide de l'Igeo suivant la méthode décrite dans la section III.2.5. Cette approche prend en compte les **FGR** pour déterminer les périodes où la **géoaccumulation** des métaux était la plus forte et les comparer aux niveaux actuels. Étant donné la forte densité de données disponibles le long du Rhône (RO), nous testé cette approche sur ce fleuve suivant la méthode des **clusters géographiques** définie dans la section III.2.3. Pour les autres fleuves, l'approche Igeo présentée ici a été basée sur les carottes sédimentaires datées (DSC). Le manque de données précises sur la distribution granulométrique des sédiments et sur les éléments majeurs pouvant être utilisés comme proxy (Al par exemple) limite l'utilisation des autres indices comme les facteurs d'enrichissement (EF). L'ensemble des résultats est présenté dans la Fig. 15.

- *Igeo Cadmium (Cd)*

  Le long du **RO**, les sédiments ont été fortement à extrêmement contaminés par le Cd entre les années 1960 et le milieu des années 1990, ce qui correspond à un Igeo maximal compris entre 3 et 5. On observe ainsi des valeurs d'Igeo fortes dans le Haut Rhône au niveau du barrage de Verbois entre 1963 et 1975 approximativement (d'après les travaux de Wildi et al., 2004). Ce site est situé à moins de 10 km en aval de l'agglomération genevoise et après le point de rencontre avec la vallée de l'Arve, où se trouvent des installations de fabrication électronique, de pigments et de revêtement métallique. Ces multiples sources peuvent libérer et diffuser du Cd en aval vers les GC-1 et GC-2, où un Igeo > 3 a été calculé de 1977 à 1996 (Fig. 15). Dans la moyenne vallée du Rhône (aval de Lyon), des niveaux de pollution extrêmement élevés en Cd (Igeo jusqu'à 4,5) ont été trouvés entre 1981 et 1996 et pourraient s'expliquer par des rejets industriels ou par le lessivage de résidus miniers du Massif Central (CG-3 et CG-4). En effet, des sédiments enrichis en Cd peuvent être transportés par la vallée industrielle du Gier (Gay, 1996) ou via les affluents du Rhône (Cance, Ardèche) drainant les contreforts du Massif Central (roches granitiques et métamorphiques) où se trouvent d'anciens districts miniers (St-Julien-Molin-Molette, L'Argentière, et Chassezac). Enfin, un enrichissement en Cd a pu aussi intervenir dans la plaine du Roussillon entre 1981 et 1996, en raison du traitement textile, de la production de plastique ou d'acétate d'éthyle. De nos jours (2000-2018), la médiane $Igeo_{Cd}$ est proche de 1 (contamination faible) et cohérente avec les valeurs mesurées au niveau du delta du Rhône (Ferrand et al., 2012). Le long de la **LO**, un pic d'$Igeo_{Cd}$ entre 2 et 4 au niveau de Saint-Etienne et de l'Anjou (contamination moyenne à forte) a été documenté dans les années 1950 et 1960. On y observe aussi un retour à des valeurs d'Igeo < 1 signes d'une absence ou d'une faible contamination depuis 20 ans
  Ces contaminations en Cd restent néanmoins faibles par rapport aux valeurs d'Igeo rencontrées sur le système **LG** qui est extrêmement contaminé depuis les années 1960 (Igeo > 5). En effet, le Lot draine les résidus miniers (notamment des boues riches en Cd) déversés par le Riou Mort et issus du traitement du minerai de zinc par électrolyse à Viviez dans le district de Decazeville à partir de 1921 (Pradalié, 1936). Cette contamination a été transportée jusqu'en Garonne aval avec un Igeo maximal de 4 entre 1963 et 1983. Cette contamination a fortement touché le biote et notamment les huitres (Lanceleur et al., 2011). La **SE** en aval de Paris présente également des valeurs d'Igeo >5 dans les années 1960 et 1970. Sur ces deux hydrosystèmes, une lente amélioration de la qualité des sédiments fluviaux et estuariens est en cours comme le montre la Fig. 15 : les Igeo actuels en SE médiane et aval sont passés sous la barre de 3 (contamination modérée à forte). Sur le Lot, les valeurs d'Igeo restent élevées (≈4), mais en Garonne aval, d'importants processus de remédiation au cours des quatre dernières décennies ont permis de retrouver une bonne qualité des sédiments (Pougnet et al., 2019).

- Igeo Cuivre (Cu)

  Dans le Haut **RO**, on observe une forte contamination des sédiments en Cu entre les années 1980 et 1990, en particulier au niveau du CG-2 (hotspot local). Le bassin versant géologique n'est pas enrichi en Cu, mais cette zone rurale est dominée par des vergers et des vignobles du Bugey. Dans un tel contexte, il est probable que cette contamination soit liée au sulfate de cuivre ($CuSO_4$), ou "bouillie bordelaise", utilisé comme fongicide.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Des traitements industriels (ex : imprégnation du bois, métallurgie, bâtiment, automobile, équipement des machines, pigments, revêtement de surface) ou des rejets miniers, pourraient être impliqués à l'échelle régionale, délivrés par le Guiers et le Fier. Une contamination plus modérée en Cu a également été mise en évidence dans la moyenne vallée du RO au cours des années 1980. Elle peut être liée à de multiples rejets anthropiques dont l'effet s'additionne : $CuSO_4$, résidus d'exploitations minières de longue durée, production de câbles au sud de Lyon, rejets liés à l'entretien des centrales nucléaires ou aux installations de retraitement des déchets (Eyrolle et al., 2008). Une diffusion de la contamination au Cu vers l'aval et le delta du RO est probable entre les années 1960 à 1990 d'après les teneurs enregistrées dans les sédiments des CG-5 et CG-6) et les dépôts de plaine d'inondation (Ferrand et al., 2012; Vauclin et al., 2019). Les valeurs actuelles (2000-2018) d'Igeo le long du Rhône témoignent néanmoins d'une bonne rémission par rapport à la pollution au cuivre dans les sédiments avec Igeo < 1.
La trajectoire suivie par la contamination maximale au Cu le long du RO – enregistrée dans les années 1980 – contraste avec les autres fleuves. En effet, le long de la **SE**, ainsi qu'en **LO amont**, la contamination par le Cu est surtout enregistrée dans les années 1940-1970 (Fig. 15). Un lien peut être proposé avec la présence d'usines de transformation des métaux localisées dans les corridors de la LO et de la SE (Grosbois et al., 2012; Le Cloarec et al., 2011). Un enrichissement modéré en Cu a notamment été mis en évidence sur le bassin versant de l'Aube, affluent de la **SE amont**, attribuable à l'utilisation de bouille bordelaise dans les vignobles de Champagne (Le Cloarec et al., 2011). Sur le **Lot** (système G-L), le Cu fait partie des résidus issus de l'exploitation des mines de Zinc à Viviez-Decazeville. Il en résulte une contamination moyenne à forte depuis le Lot jusqu'à l'estuaire de la Garonne – la Gironde (Audry et al., 2004a, 2004b). Sur la LO et le système G-L, les valeurs actuelles d'Igeo évoquent un retour à une situation de faible contamination (Igeo < 1). Sur la SE aussi la situation s'est améliorée mais l'Igeo reste légèrement supérieur à 1 au niveau de Paris et de la SE aval, illustrant une contamination modérée.

- Igeo Zinc (Zn)

Sur le **RO**, la géo-accumulation de Zn montre une augmentation progressive depuis le réservoir de Verbois (Suisse) jusqu'au Rhône moyen en France, où les sédiments ont été fortement contaminés (Igeo > 3) à la fin des années 1980 (Fig. 15). Cette augmentation le long du fleuve pourrait être liée au cumul des émissions urbaines (eaux usées, ruissellement de surface sur le réseau routier), minières et industrielles (placage, acier, batteries et pigments), notamment après le passage par l'agglomération lyonnaise. La diffusion de cette pollution dans les MES a été mise en évidence le long du Rhône par Ollivier et al.(2011) et récemment détaillée par Delile et al. (2020) lors d'événements de crue. Les médianes actuelles d'$Igeo_{Zn}$ du RO sont faibles (< 0) et suggèrent une récupération assez rapide de la qualité des sédiments (sur 8-20 ans).
La prépondérance des zones urbaines et industrielles dans la géoaccumulation du zinc dans les sédiments est vérifiée au niveau de la **SE** (Paris, Rouen) et de la **LO** (Saint-Etienne, Anjou) où les maxima d'Igeo interviennent néanmoins plus tôt, c'est-à-dire dans les années 1950 et 1960 (Dhivert et al., 2015b; Le Cloarec et al., 2011). Le retour actuel (2000-2018) à des valeurs d'Igeo de faible contamination est remarquable sur ces fleuves. Concernant le système G-L, ici encore le **Lot** est le principal contributeur en termes de contamination au Zn en raison du traitement du minerai dudit métal à Vivez. La contamination y était extrêmement élevée dans les années 1970 et 1980, se diffusant jusqu'à la Gironde (Fig. 15). De nos jours, la contamination moyenne à forte des sédiments (Igeo > 2) y demeure préoccupante

- Igeo Plomb (Pb)

Le long du **RO**, une forte contamination en Pb a eu lieu dans le RO médian et aval des années 1960 au milieu des années 1990 (Fig. 15). Cette tendance diffère principalement des trajectoires de la **SE** et de la **LO** où la contamination a été la plus forte au cours des années 1950-1970, en lien avec l'utilisation des essences plombées. Ce signal existe aussi sur le RO, mais il est pourrait être oblitéré par l'apport des émissions industrielles / domestiques dans les années 1980-1990, avec une contribution plus faible de l'essence plombée, comme cela a été démontré pour le lac Léman (Monna et al., 1999). Cette hypothèse est adaptée à la moyenne vallée du Rhône, où la combustion du charbon, les fonderies et les installations de fabrication de métaux étaient importantes dans les

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

bassins de l'Azergues, du Gier ou de l'Ardèche. De manière intéressante, à l'embouchure du Rhône, Cossa et al. (2018) ont démontré que le Pb industriel du Rhône s'est fortement accumulé dans les canyons du golfe du Lion à la même période. La pollution des sédiments par le Pb industriel et minier a également été signalée dans d'autres fleuves (**SE, LO et Lot**) en raison de la combustion du charbon, de la transformation des métaux (par exemple le phosphogypse et le sulfate de zinc), de la fabrication de batteries au plomb, de tubes cathodiques ou de verreries, et a augmenté significativement après la disparition des essences plombées.
Sur le **RO** moyen et aval, on constate un abaissement rapide de l'$Igeo_{Pb}$ au début des années 2000 (Fig. 15). Outre le succès de la suppression du Pb dans l'essence (directive européenne 98/70/CE du 13 octobre 1998), elle pourrait être imputée à la réduction du Pb dans les procédés industriels (les émissions de Pb ont diminué de 97% en France depuis 1990 : AEE, 2019). Cette rapide diminution de la pollution au Pb (de 1990 aux années 2000) suggère des mécanismes de résilience très efficaces faisant suite à l'application des réglementations. Par comparaison, le long de la SE les maxima d'$Igeo_{Pb}$ sont passés de niveaux fortement contaminés dans les années 1960 (Igeo ≈4) à des niveaux peu ou modérément contaminés actuellement (Fig. 15).

- Igeo Chrome (Cr) et Igeo Nickel (Ni)

Les degrés de contamination estimés via l'Igeo pour le Cr et le Ni sont en général faibles sur les fleuves étudiés (Fig. 15). Le long du RO, les valeurs sont toujours très faiblement positives avant les années 2000 et nulles ou négatives pour la période actuelle, ce qui traduit une absence générale de contamination. Il en va de même pour la LO et le système G-L. Les contaminations les plus fortes concernent la **SE** en aval de Paris entre 1945 et 1975 ($2 < Igeo < 3$). Cette pollution pourrait être liée à l'utilisation de ces métaux pour la production d'acier inoxydable ou les produits chimiques, le revêtement de surface, les usages réfractaires et les tanneries (Le Cloarec et al., 2011). Néanmoins, dans ce cas aussi, les valeurs actuelles calculées pour l'Igeo sont très faiblement positives et inférieures à 1.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

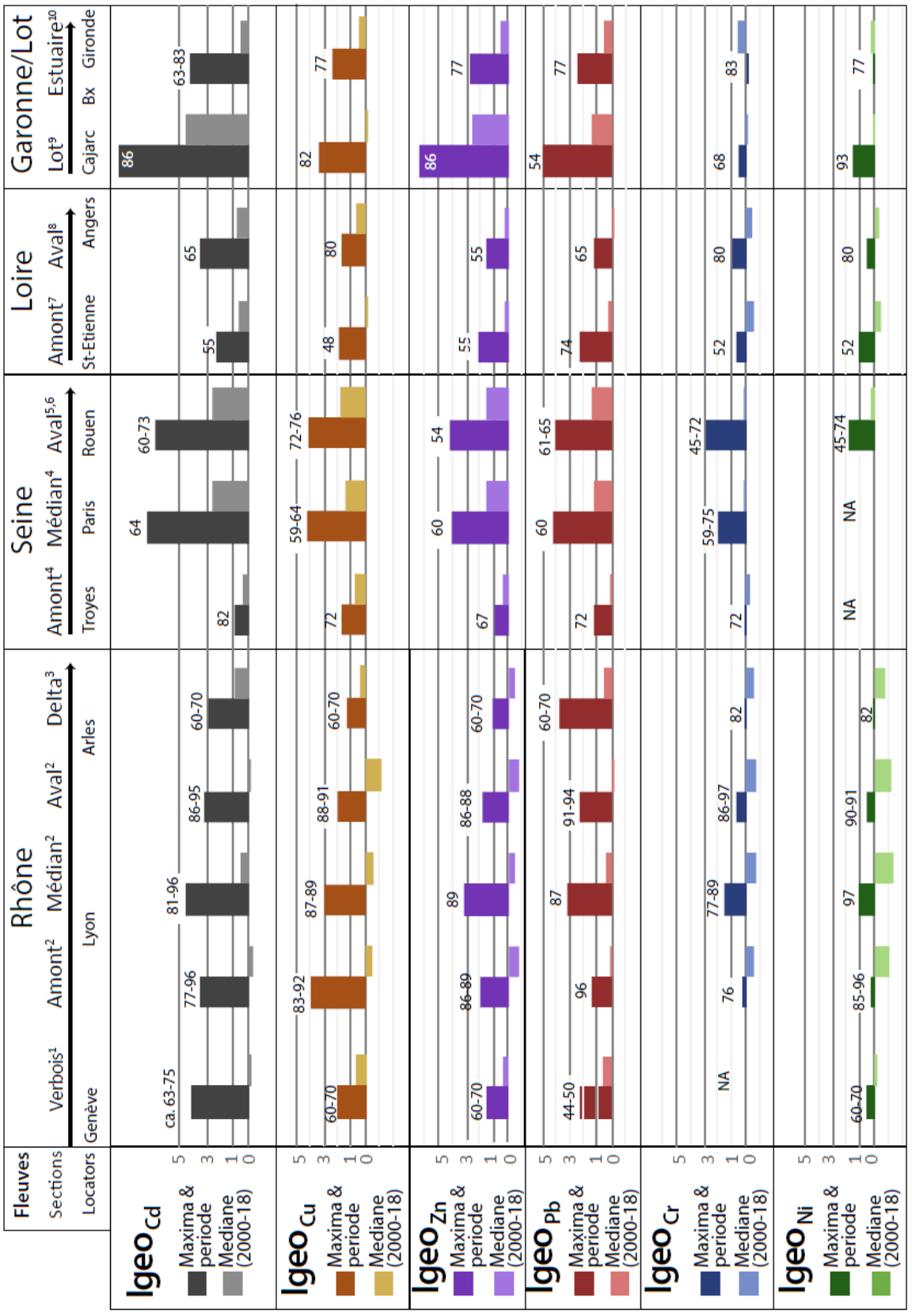


Figure 15 – Géo-accumulation en métaux d'amont en aval des fleuves étudiés. Les barres colorées représentent les contaminations maximales tandis que les données chiffrées les surmontant indiquent les années correspondante (XXe siècle). Les barres en couleur plus pâles représentent les valeurs médianes actuelles (2000-2018). Sources : 1) WIldi et al., 2004 ; 2) Dendievel et al., 2020c ;3) Ferrand et al., 2012 ; 4) Le Cloarec et al., 2011 ; 5) Van Metre et al. 2008 ; 6) Vrel, 2012 ; 7) Dhivert et al., 2015a, 2015b ; 8) Grosbois et al., 2012 ; 9) Audry et al., 2004b ; 10) Grousset et al., 1999

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

III.4 Conclusions

Ce travail démontre **l'importance et la précision qu'il convient d'accorder à la collecte de données** sédimentologiques et géochimiques le long des cours d'eau. Ainsi, au cours des 60 dernières années diverses méthodes d'échantillonnage, d'extraction et d'analyse des métaux ont été employées. A ces paramètres se surimposent les caractéristiques lithologiques des sections fluviales au sein des bassins versants, ainsi que leur degré d'urbanisation et d'industrialisation. L'analyse des tendances de pollution le long des cours d'eau soit se baser sur le décryptage des paramètres complémentaires (taux de carbone organique, granulométrie) ainsi que **l'étude des caractéristiques lithologiques régionales** (pris en compte grâce aux fonds géochimiques régionaux et à l'application d'indices de pollution comme l'Igeo) et **socio-environnementales** sur l'histoire industrielle et les grandes lignes de l'histoire des réglementations qui ont aussi largement influé (et permis de diminuer) la contamination des matrices sédimentaires au fil de l'eau.

Notre approche a cherché à développer **une méthode pour utiliser les données hétérogènes issues des suivis** de la qualité des sédiments de fond de chenal ou des laisses de crue (BFD), et des MES avec des données issues de la recherche scientifiques (surtout carottes datées – DSC) pour décrypter les tendances de pollution et les vitesses de rémission des hydrosystèmes face aux pollutions polymétalliques. Le **couplage de l'Igeo avec l'usage de fonds géochimiques régionaux** semble pour cela l'un des meilleurs outils à notre disposition, permettant de prendre en compte l'influence de la lithologie locale pour estimer la contamination des sédiments. Le manque de données granulométriques et sur les éléments majeurs pouvant être utilisés comme proxy (Al par exemple) limite largement l'utilisation d'autres indices comme les facteurs d'enrichissement (EF).

La mise en œuvre de **clusters géographiques** (GC) – testés le long du Rhône – associant carottes sédimentaires datées (DSC) avec des données issues du suivi des BFD s'est révélée assez efficace pour caractériser des sources de pollution locale (pour plus de détails, voir Dendievel et al., 2020c). Néanmoins, ce type d'approche requiert un grand nombre de DSC analysées le long des fleuves, ce qui n'est actuellement le cas que du Rhône. Elle ne peut donc pas être mise en pratique partout avec la même précision. Il **convient à l'avenir de collecter des archives sédimentaires en plusieurs clés des bassins versants** remontant à différentes périodes pour (1) caractériser et dater les fonds géochimiques, et (2) reconstituer les tendances de pollutions à l'échelle régionale sur le long terme.

De façon générale, nous avons aussi pu démontrer que la **localisation des sites de suivi des sédiments et la chronologie de dépôt** des sédiments étaient les paramètres les plus significatifs pour comprendre les tendances de contamination sur le long terme, en particulier pour la triade Cd, Pb et Zn. La contamination des sédiments par ces métaux est étroitement liée aux paramètres de peuplement humain et d'industrialisation (contamination forte à extrême en aval des zones urbano-industrielles comme Paris, Rouen, Lyon, Saint-Etienne), ainsi qu'à la géologie (qui a notamment dicté l'installation d'exploitations minières). Ces zones forment ainsi de véritables points chauds (hotspots) situés dans les sections aval des fleuves, tandis que les sections amont en domaine cristallin subissent les contaminations d'origine minière. D'un point de vue chronologique, on peut ainsi observer une décroissance globale des teneurs en métaux dans toutes les sections fluviales (amont-médian-aval) depuis les années 1960-1970 jusqu' à l'actuel, ce qui témoigne d'une combinaison liée à l'efficacité des réglementations environnementales mais aussi aux dynamiques régionales de désindustrialisation. Les différences de concentrations en métaux liées aux types de matrices et aux procédures d'extractions sont importantes (notamment pour Cd, mais aussi Cr, Cu, Pb et Zn, en contexte de rivière non alcaline), mais demeurent secondaires à cette échelle.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

IV. Liste des références

Abarnou, A., Simon, S., 1986. Contamination de ltestuaire et de la baie de seine par les PCB - Bilan des etudes, in: La Baie de Seine. Colloque National du CNRS, 24-26 avril 1985. Actes de colloques 5, IFREMER, Brest, pp. 471–476.

Arnaud, F., Poulenard, J., Giguet-Covex, C., Wilhelm, B., Révillon, S., Jenny, J.-P., Revel, M., Enters, D., Bajard, M., Fouinat, L., Doyen, E., Simonneau, A., Pignol, C., Chapron, E., Vannière, B., Sabatier, P., 2016. Erosion under climate and human pressures: An alpine lake sediment perspective. Quaternary Science Reviews 152, 1–18. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2016.09.018

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004a. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). Applied Geochemistry 19, 769–786. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.002

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.-M., 2004b. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). Environmental Pollution 132, 413–426. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.025

Babut, M., Lopes, C., Pradelle, S., Persat, H., Badot, P.-M., 2012. BSAFs for freshwater fish and derivation of a sediment quality guideline for PCBs in the Rhone basin, France. J Soils Sediments 12, 241–251. https://doi.org/10.1007/s11368-011-0448-y

Barjhoux, I., 2011. Étude de la biodisponibilité et de la toxicité de polluants chimiques à risque dans les sédiments aquatiques vis-à-vis des premiers stades de développement d'un poisson modèle, Oryzias latipes (PhD Thesis). Université Bordeaux 1, Bordeaux.

Barjhoux, I., Fechner, L.C., Lebrun, J.D., Anzil, A., Ayrault, S., Budzinski, H., Cachot, J., Charron, L., Chaumot, A., Clérandeau, C., Dedourge-Geffard, O., Faburé, J., François, A., Geffard, O., George, I., Labadie, P., Lévi, Y., Munoz, G., Noury, P., Oziol, L., Quéau, H., Servais, P., Uher, E., Urien, N., Geffard, A., 2018. Application of a multidisciplinary and integrative weight-of-evidence approach to a 1-year monitoring survey of the Seine River. Environ Sci Pollut Res 25, 23404–23429. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6993-6

Bertrand, O., Mondamert, L., Grosbois, C., Dhivert, E., Bourrain, X., Labanowski, J., Desmet, M., 2015. Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France. Environmental Pollution 207, 329–340. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.028

Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). Hydrobiologia 410, 331–341. https://doi.org/10.1023/A:1003821729021

Blanchet-Letrouvé, I., Zalouk-Vergnoux, A., Vénisseau, A., Couderc, M., Le Bizec, B., Elie, P., Herrenknecht, C., Mouneyrac, C., Poirier, L., 2014. Dioxin-like, non-dioxin like PCB and PCDD/F contamination in European eel (Anguilla anguilla) from the Loire estuarine continuum: Spatial and biological variabilities. Science of The Total Environment 472, 562–571. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.037

Boust, D., Berthe, T., Lesueur, P., 2012. Projet Rhapsodis 2008-2011. Rapport Final. Rapport Seine Aval 4, 1–163.

Bravard, J.-P., 2018. Crises sédimentaires du globe 1: Grands cours d'eau, de l'abondance à la rareté. ISTE Group, London (UK).

Bravard, J.-P., Lippmann-Provansal, M., Arnaud-Fassetta, G., Chabbert, S., Gaydou, P., Dufour, S., Richard, F., Valleteau, S., Melun, G., Passy, P., 2008. Un atlas du paléo-environnement de la plaine alluviale du Rhône, de la frontière suisse à la mer. Collection EDYTEM. Cahiers de géographie 6, 101–116. https://doi.org/10.3406/edyte.2008.1033

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach: 2. Emissions. Science of The Total Environment 290, 199–224. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01076-2

Callender, E., 2003. 9.03 - Heavy Metals in the Environment—Historical Trends, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 67–105. https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/09161-1

Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J.-P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. Applied Geochemistry 22, 1359–1370. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.025

Chavent, M., Kuentz, V., Labenne, A., Liquet, B., Saracco, J., 2017. PCAmixdata: Multivariate Analysis of Mixed Data. Version 3.1.

Chevreuil, M., Blanchard, M., Dargnat, C., Gasperi, J., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Moreau-Guigon, E., Ollivon, D., Teil, M.-J., Mouchel, J.-M., 2009. PCB : une nuisance du

passé toujours présente, in: La Micropollution Organique Dans Le Bassin de La Seine. Agence de l'Eau Seine Normandie, Paris, pp. 10–27.
Claisse, D., Le Moigne, M., Durand, G., Beliaeff, B., 2006. Ligne de base : Les contaminants chimiques dans les huîtres et les moules du littoral français. Bulletin RNO. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin 27–51.
Cossa, D., Fanget, A.-S., Chiffoleau, J.-F., Bassetti, M.-A., Buscail, R., Dennielou, B., Briggs, K., Arnaud, M., Guédron, S., Berné, S., 2018. Chronology and sources of trace elements accumulation in the Rhône pro-delta sediments (Northwestern Mediterranean) during the last 400years. Progress in Oceanography, Special issue of MERMEX project: Recent advances in the oceanography of the Mediterranean Sea 163, 161–171. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.01.008
Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schafer, J., Grosbois, C., Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G.M., Mojtahid, M., 2016. Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire Estuary, France): Source identification and evaluation of anthropogenic contribution. Journal of Sea Research, Recent and past sedimentary, biogeochemical and benthic ecosystem evolution of the Loire Estuary (Western France) 118, 77–91. https://doi.org/10.1016/j.seares.2016.08.005
Coynel, A., Schäfer, J., Hurtrez, J.-E., Dumas, J., Etcheber, H., Blanc, G., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. Science of The Total Environment 330, 233–247. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.003
Damania, R., Desbureaux, S., Rodella, A.-S., Russ, J., Zavari, E., 2019. Quality unknown. The invisible water crisis. International Bank for Reconstruction and Development, World Bank Group, Washington DC (USA).
De Voogt, P., Brinkman, U.A.Th., 1997. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls, in: Kimbrough, R.D., Jensen, A.A. (Eds.), Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphthalenes, Dibenzodioxins and Related Products. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, pp. 3–45.
De Vos, W., Demetriades, A., Marsina, K., Ottesen, R.T., Reeder, S., Pirc, S., Salminen, R., Tarvainen, T., 2006. Comparison of elements in all sample media, general comments and conclusions, in: De Vos, W., Tarvainen, T. (Eds.), Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications. Geological Survey of Finland, Otamedia Oy, Espoo, pp. 45–432.
Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020. Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic particulate micropollutant fluxes: The regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. Water Research 185, 116067. https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116067
Dendievel, A.-M., Grosbois, C., Ayrault, S., Evrard, O., Coynel, A., Debret, M., Gardes, T., Euzen, C., Schmitt, L., Chabaux, F., Winiarski, T., Van Der Perk, M., Mourier, B., 2022. Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers: A long-term monitoring study (1945–2020). STOTEN 805, 149778. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149778
Dendievel, A.-M., Grosbois, C., Ayrault, S., Evrard, O., Coynel, A., Debret, M., Gardes, T., Euzen, C., Schmitt, L., Chabaux, F., Winiarski, T., Van Der Perk, M., Mourier, B., 2021. Metal contamination in sediments along Western European Rivers (1945-2020). PANGAEA. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.935416
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., 2020a. Spatio-temporal assessment of the polychlorinated biphenyl (PCB) sediment contamination in four major French river corridors (1945–2018). ESSD 12, 1153–1170. https://doi.org/10.5194/essd-12-1153-2020
Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Barra, A., Bégorre, C., Delile, H., Hammada, M., Lardaux, G., Berger, J.-F., 2020b. Dataset of natural metal background levels inferred from pre-industrial palaeochannel sediment cores along the Rhône River (France). Data in Brief 32, 106256. https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106256
Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.-F., Bedell, J.-P., 2020c. Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France). Environment International 144, 106032. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106032
Desforges, J.-P., Hall, A., McConnell, B., Rosing-Asvid, A., Barber, J.L., Brownlow, A., Guise, S.D., Eulaers, I., Jepson, P.D., Letcher, R.J., Levin, M., Ross, P.S., Samarra, F., Víkingson, G., Sonne, C., Dietz, R., 2018. Predicting global killer whale population collapse from PCB

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

pollution. Science 361, 1373–1376. https://doi.org/10.1126/science.aat1953
Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. Science of The Total Environment 433, 189–197. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.044
Dhivert, E., Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Bourrain, X., Desmet, M., 2016. Dynamics of metallic contaminants at a basin scale — Spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). Science of The Total Environment 541, 1504–1515. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.146
Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., Desmet, M., 2015a. Influences of major flood sediment inputs on sedimentary and geochemical signals archived in a reservoir core (Upper Loire Basin, France). CATENA 126, 75–85. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.10.030
Dhivert, E., Grosbois, C., Rodrigues, S., Desmet, M., 2015b. Influence of fluvial environments on sediment archiving processes and temporal pollutant dynamics (Upper Loire River, France). Science of The Total Environment 505, 121–136. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.082
Eyrolle, F., Claval, D., Gontier, G., Antonelli, C., 2008. Radioactivity levels in major French rivers: summary of monitoring chronicles acquired over the past thirty years and current status. J. Environ. Monit. 10, 800–811. https://doi.org/10.1039/B805752B
Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Raccasi, G., Gurriaran, R., 2012. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). Geochimica et Cosmochimica Acta, Environmental Records of Anthropogenic Impacts 82, 163–182. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023
Fisson, C., Debret, M., Houllemare, P., Vicquelin, L., 2017. Industrialisation de l'estuaire de la Seine : Quel héritage pour la qualité des eaux ? GIP Seine-Aval, Fascicule 3.6, Rouen.
Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Patault, E., Winiarski, T., Develle, A.-L., Sabatier, P., Dendievel, A.-M., Mourier, B., Marcotte, S., Leroy, B., Portet-Koltalo, F., 2020a. Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France). CATENA 190, 104513. https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104513
Gardes, T., Portet-Koltalo, F., Debret, M., Humbert, K., Levaillant, R., Simon, M., Copard, Y., 2020b. 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
Garrett, R.G., 2018. Package 'rgr'. Appl. Geochem. EDA.
Gay, G., 1996. Mines, forges et usines dans la vallée du Gier (Loire) : le patrimoine industriel comme palimpseste social. Le Monde alpin et rhodanien. Revue régionale d'ethnologie 24, 215–229. https://doi.org/10.3406/mar.1996.1609
GIP Seine Aval, 2008. Contextes climatique, morphologique & hydro-sédimentaire : dynamique des matériaux fins dans l'estuaire de la Seine. GIP Seine Aval, Rouen.
Grosbois, C., Meybeck, M., Horowitz, A., Ficht, A., 2006. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994–2000). Science of The Total Environment 356, 22–37. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.049
Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). Science of The Total Environment 435–436, 290–305. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.056
Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). Estuarine, Coastal and Shelf Science 48, 401–414. https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0435
Hauptmann, A.L., Sicheritz-Pontén, T., Cameron, K.A., elum, J.B., Plichta, D.R., Dalgaard, M., Stibal, M., 2017. Contamination of the Arctic reflected in microbial metagenomes from the Greenland ice sheet. Environ. Res. Lett. 12, 074019. https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa7445
Helsel, D.R., 2012. Reporting, Storing, and Using Censored Data, in: Statistics for Censored Environmental Data Using Minitab® and R. John Wiley & Sons, Hoboken (NJ, USA), pp. 37–43.
Lanceleur, L., Schäfer, J., Chiffoleau, J.-F., Blanc, G., Auger, D., Renault, S., Baudrimont, M., Audry, S., 2011. Long-term records of cadmium and silver contamination in sediments and oysters from the Gironde fluvial–estuarine continuum – Evidence of changing silver sources. Chemosphere 85, 1299–1305. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.036

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Lauzent, M., 2017. Etude de l'écodynamique des polluants organiques persistants et des micropolluants halogénés d'intérêt émergent dans les milieux aquatiques (PhD Thesis, Analytic Chemistry). University of Bordeaux, Bordeaux.
Le Cloarec, M.-F., Bonte, P.H., Lestel, L., Lefèvre, I., Ayrault, S., 2011. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003
Le Gall, M., Ayrault, S., Evrard, O., Laceby, J.P., Gateuille, D., Lefèvre, I., Mouchel, J.-M., Meybeck, M., 2018. Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). Environmental Pollution 240, 125–139. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.082
Lemarchand, C., Rosoux, R., Berny, P., 2010. Organochlorine pesticides, PCBs, heavy metals and anticoagulant rodenticides in tissues of Eurasian otters (Lutra lutra) from upper Loire River catchment (France). Chemosphere 80, 1120–1124. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.026
Lopes, C., Persat, H., Babut, M., 2012. Transfer of PCBs from bottom sediment to freshwater river fish: A food-web modelling approach in the Rhône River (France) in support of sediment management. Ecotoxicology and Environmental Safety 81, 17–26. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.04.007
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
MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 39, 20–31. https://doi.org/10.1007/s002440010075
Mai, Zeng, E.Y., Luo, Yang, Zhang, G., Li, Sheng, Fu, 2005. Abundances, Depositional Fluxes, and Homologue Patterns of Polychlorinated Biphenyls in Dated Sediment Cores from the Pearl River Delta, China. Environ. Sci. Technol. 39, 49–56. https://doi.org/10.1021/es049015d
Marchand, M., Abarnou, A., Marcaillou-Lebaut, C., 1990. Les polychlorobiphényles (PCB) en milieu marin. Biochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques de l'IFREMER 18, 1–162.
Marvin, C.H., Sverko, E., Charlton, M.N., Lina Thiessen, P.A., Painter, S., 2004. Contaminants Associated with Suspended Sediments in Lakes Erie and Ontario, 1997–2000. Journal of Great Lakes Research 30, 277–286. https://doi.org/10.1016/S0380-1330(04)70345-7
Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2000. Description de quelques paramètres explicatifs des variations des teneurs en éléments traces dans les sédiments de crue de la Seine, in: Billen, G. (Ed.), Rapport d'activité 2000. PIREN-Seine, Paris.
Meybeck, M., Lestel, L., Carré, C., Bouleau, G., Garnier, J., Mouchel, J.M., 2018. Trajectories of river chemical quality issues over the Longue Durée: the Seine River (1900S–2010). Environ Sci Pollut Res 25, 23468–23484. https://doi.org/10.1007/s11356-016-7124-0
Moatar, F., Dupont, N., 2016. La Loire fluviale et estuarienne. Un milieu en évolution. Editions Quae, Paris.
Monna, F., Dominik, J., Loizeau, J.-Luc., Pardos, M., Arpagaus, P., 1999. Origin and Evolution of Pb in Sediments of Lake Geneva (Switzerland−France). Establishing a Stable Pb Record. Environ. Sci. Technol. 33, 2850–2857. https://doi.org/10.1021/es9902468
Morelli, G., Coynel, A., Bellucci, L., Schafer, J., Blanc, G., Derriennic, H., 2016. Assessment of Historical Trace Metals Contamination Along a River-Estuarine-Coastal Gradient in Sediment Cores from the Garonne-Gironde System (France), in: 18th International Conference on Heavy Metals in The Environment, September 12-15, 2016. Gant.
Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.-P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). Science of The Total Environment 476–477, 568–576. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.026
Müller, G., 1986. Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. Umweltgeologie-Band 79, 107–126.
Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. Umschau in Wissenschaft und Technik 79, 778–783.
Nicolaus, E.E.M., Law, R.J., Wright, S.R., Lyons, B.P., 2015. Spatial and temporal analysis of the risks posed by polycyclic aromatic hydrocarbon, polychlorinated biphenyl and metal contaminants in sediments in UK estuaries and coastal waters. Marine Pollution Bulletin 95, 469–479. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.03.012

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

Olenycz, M., Sokołowski, A., Niewińska, A., Wołowicz, M., Namieśnik, J., Hummel, H., Jansen, J., 2015. Comparison of PCBs and PAHs levels in European coastal waters using mussels from the Mytilus edulis complex as biomonitors. Oceanologia 57, 196–211. https://doi.org/10.1016/j.oceano.2014.12.001
Ollivier, P., Radakowitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhone River. Chemical Geology 285, 15–31. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011
OSPAR Commission, 2009. Status and trend of marine chemical pollution. Hazardous Substances Series, OSPAR Commission, London.
OSPAR Commission 2000, 2000. Quality Status Report 2000, Region IV - Bay of Biscay and Iberian Coast. OSPAR Commission, London.
Pougnet, F., Blanc, G., Mulamba-Guilhemat, E., Coynel, A., Gil-Diaz, T., Bossy, C., Strady, E., Schäfer, J., 2019. Nouveau modèle analytique pour une meilleure estimation des flux nets annuels en métaux dissous. Cas du cadmium dans l'estuaire de la Gironde. Hydroécol. Appl. https://doi.org/10.1051/hydro/2019002
Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M., Le Coz, J., 2019. Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. Science of The Total Environment 658, 457–473. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.075
Pradalié, M., 1936. L'Industrie du zinc à Viviez-Penchot (Aveyron). Revue géographique des Pyrénées et du Sud-Ouest. Sud-Ouest Européen 7, 49–72. https://doi.org/10.3406/rgpso.1936.4207
Préfecture de la région Rhone-Alpes, 2007. Fiche 8 sur l'établissement TREDI à Saint Vulbas (01), in: Comité d'information et de Suivi Sur La Pollution Du Rhône Par Les PCB. DRIRE RA, Lyon, pp. 1–3.
Priadi, C., Bourgeault, A., Ayrault, S., Gourlay-Francé, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Bonté, P., Mouchel, J.-M., 2011. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. J. Environ. Monit. 13, 1470–1479. https://doi.org/10.1039/C0EM00713G
R Core Team, 2019. R: A language and environment for statistical computing. R version 3.6.2 Dark and Stormy Night. R Foundation for Statistical Computing, Vienne, Autriche.
Reimann, C., Caritat, P. de, 2000. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. Environ. Sci. Technol. 34, 5084–5091. https://doi.org/10.1021/es001339o
Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. Science of The Total Environment 346, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023
Reimer, P., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P., Bronk Ramsey, C., Buck, C., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P., Guilderson, T., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T., Hoffmann, D., Hogg, A., Hughen, K., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S., Niu, M., Reimer, R., Richards, D., Scott, E.M., Southon, J., Staff, R., Turney, C., Plicht, J. van der, 2013. Intcal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. Radiocarbon 55, 1869–1887. https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947
Robin des Bois, 2013. Atlas de sites aquatiques contaminés par les PCBs.
Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. 4.1 - Composition of the Continental Crust, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Treatise on Geochemistry. Elsevier, Oxford, pp. 1–51. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6
Salvadó, J.A., Grimalt, J.O., López, J.F., Palanques, A., Heussner, S., Pasqual, C., Sanchez-Vidal, A., Canals, M., 2012. Role of Dense Shelf Water Cascading in the Transfer of Organochlorine Compounds to Open Marine Waters. Environ. Sci. Technol. 46, 2624–2632. https://doi.org/10.1021/es2038189
Salvador, P.-G., Berger, J.-F., 2014. The evolution of the Rhone River in the Basses Terres basin during the Holocene (Alpine foothills, France). Geomorphology 204, 71–85. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2013.07.030
Salvador, P.-G., Berger, J.-F., Fontugne, M., Gauthier, É., 2005. Etude des enregistrements sédimentaires holocènes des paléoméandres du Rhône dans le secteur des basses terres (Ain, Isère, France). Quaternaire 16, 315–327. https://doi.org/10.4000/quaternaire.517
Santschi, P.H., Presley, B.J., Wade, T.L., Garcia-Romero, B., Baskaran, M., 2001. Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs, and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores. Mar Environ Res 52, 51–79. https://doi.org/10.1016/s0141-1136(00)00260-9
Sedeno, A., Dupré, A., INSEE Rhône-Alpes, 2012. L'industrie rhônalpine, entre désindustrialisation et

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr

mutations industrielles. La Lettre Analyses 184, 1–6. https://www.insee.fr/fr/statistiques/fichier/1291038/02184_Industrie.pdf
Tappin, A.D., Millward, G.E., 2015. The English Channel: Contamination status of its transitional and coastal waters. Marine Pollution Bulletin 95, 529–550. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.012 0025-326X
Tessier, L., 2003. Transport et Caractérisation des Matières en Suspension dans le bassin versant de la Seine : Identification de signatures naturelles et anthropiques (. PhD Thesis). Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris.
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, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed 375, 180–203. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.008
Thollet, F., Le Bescond, C., Lagouy, M., Gruat, A., Grisot, G., Le Coz, J., Coquery, M., Lepage, H., Gairoard, S., Gattacceca, J.C., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., 2018. Observatoire des Sédiments du Rhône. INRAE. https://doi.org/10.17180/OBS.OSR
Van Metre, P.C., Mesnage, V., Laignel, B., Motelay, A., Deloffre, J., 2008. Origins of Sediment-Associated Contaminants to the Marais Vernier, the Seine Estuary, France. Water Air Soil Pollut 191, 331–344. https://doi.org/10.1007/s11270-008-9628-9
Vandermarken, T., Gao, Y., Baeyens, W., Denison, M.S., Croes, K., 2018. Dioxins, furans and dioxin-like PCBs in sediment samples and suspended particulate matter from the Scheldt estuary and the North Sea Coast: Comparison of CALUX concentration levels in historical and recent samples. Sci Total Environ 626, 109–116. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.084
Vauclin, S., Mourier, B., Tena, A., Piégay, H., Winiarski, T., 2019. Effects of river infrastructures on the floodplain sedimentary environment in the Rhône River. J Soils Sediments. https://doi.org/10.1007/s11368-019-02449-6
Vrel, A., 2012. Reconstitution de l'historique des apports en radionucléides et contaminants métalliques à l'estuaire fluvial de la Seine par l'analyse de leur enregistrement sédimentaire (. PhD Thesis). Université de Caen, Caen.
Vrel, A., Boust, D., Lesueur, P., Deloffre, J., Dubrulle-Brunaud, C., Solier, L., Rozet, M., Thouroude, C., Cossonnet, C., Thomas, S., 2013. Dating of sediment record at two contrasting sites of the Seine River using radioactivity data and hydrological time series. Journal of Environmental Radioactivity 126, 20–31. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.06.005
Wickham, H., Chang, W., Henry, L., Pedersen, T.L., Takahashi, K., Wilke, C., Woo, K., 2019. Package 'ggplot2'. Create Elegant Data Visualisations Using the Grammar of Graphics. version 3.1.1.
Wildi, W., Dominik, J., Loizeau, J.-L., Thomas, R.L., Favarger, P.-Y., Haller, L., Perroud, A., Peytremann, C., 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. Lakes & Reservoirs: Science, Policy and Management for Sustainable Use 9, 75–87. https://doi.org/10.1111/j.1440-1770.2004.00236.x
Wood, S., 2019. Package 'mgcv'. Mixed GAM Computation Vehicle with Automatic Smoothness Estimation.

Office français de la biodiversité
Pôle de Vincennes
« Le Nadar » Hall C - 5 Square Félix Nadar
94300 Vincennes ; www.ofb.gouv.fr