Reconstruction temporelle des contaminations métalliques et organiques particulaires dans le bassin versant de l'Eure et devenir des sédiments suite à l'arasement d'un barrage.

Thomas Gardes

▶ **To cite this version:**

Thomas Gardes. Reconstruction temporelle des contaminations métalliques et organiques particulaires dans le bassin versant de l'Eure et devenir des sédiments suite à l'arasement d'un barrage.. Sciences de la Terre. Normandie Université, 2020. Français. NNT : 2020NORMR038 . tel-03122674

HAL Id: tel-03122674

https://theses.hal.science/tel-03122674

Submitted on 27 Jan 2021

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.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Sciences de l'Univers

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Reconstruction temporelle des contaminations métalliques et organiques particulaires dans le bassin versant de l'Eure, et devenir des sédiments suite à l'arasement d'un barrage

Présentée et soutenue par
Thomas GARDES

Thèse soutenue publiquement le 30 Septembre 2020 devant le jury composé de		
Cécile GROSBOIS	Professeur, GEHCO, Université de Tours	Rapporteur
Johnny GASPERI	Directeur de Recherche, LEESU, Université Gustave Eiffel, Nantes	Rapporteur
Alexandra COYNEL	Maître de Conférences, EPOC, Université de Bordeaux	Examinatrice
Sophie AYRAULT	Directrice de Recherche, CEA, LSCE, Gif-Sur-Yvette	Examinatrice
Brice MOURIER	Chargé de Recherche, LEHNA-IPE, ENTPE, Vaulx-en-Velin	Examinateur
Robert LAFITE	Professeur, M2C, Université de Rouen Normandie	Examinateur
Florence PORTET-KOLTALO	Maître de Conférences, COBRA, Université de Rouen Normandie	Co-directrice de thèse
Maxime DEBRET	Maître de Conférences, M2C, Université de Rouen Normandie	Co-encadrant de thèse
Yoann COPARD	Maître de Conférences, M2C, Université de Rouen Normandie	Invité, Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par Maxime DEBRET, Yoann COPARD, UMR CNRS 6143 M2C et Florence KOLTALO, UMR CNRS 6014 COBRA

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED 508 NC Normande de Chimie

M2C

Laboratoire Cobra — Chimie organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse.

Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité : Sciences de l'Univers

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

Reconstruction temporelle des contaminations métalliques et organiques particulaires dans le bassin versant de l'Eure, et devenir des sédiments suite à l'arasement d'un barrage

Présentée et soutenue par
Thomas GARDES

Thèse soutenue publiquement le 30 Septembre 2020 devant le jury composé de		
Cécile GROSBOIS	Professeur, GEHCO, Université de Tours	Rapporteur
Johnny GASPERI	Directeur de Recherche, LEESU, Université Gustave Eiffel, Nantes	Rapporteur
Alexandra COYNEL	Maître de Conférences, EPOC, Université de Bordeaux	Examinatrice
Sophie AYRAULT	Directrice de Recherche, CEA, LSCE, Gif-Sur-Yvette	Examinatrice
Brice MOURIER	Chargé de Recherche, LEHNA-IPE, ENTPE, Vaulx-en-Velin	Examinateur
Robert LAFITE	Professeur, M2C, Université de Rouen Normandie	Examinateur
Florence PORTET-KOLTALO	Maître de Conférences, COBRA, Université de Rouen Normandie	Co-directrice de thèse
Maxime DEBRET	Maître de Conférences, M2C, Université de Rouen Normandie	Co-encadrant de thèse
Yoann COPARD	Maître de Conférences, M2C, Université de Rouen Normandie	Invité, Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par Maxime DEBRET, Yoann COPARD, UMR CNRS 6143 M2C et Florence KOLTALO, UMR CNRS 6014 COBRA

UNIVERSITÉ DE ROUEN NORMANDIE

ED 508 NC Normande de Chimie

M2C

Laboratoire Cobra — Chimie organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse.

Remerciements

J’exprime toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté d’évaluer ce travail, et dont la pertinence des questions et remarques lors de la soutenance de thèse a permis une discussion enrichissante. Je remercie Sophie Ayrault d’avoir présidé le jury et animé les discussions. Je remercie Cécile Grosbois et Johnny Gasperi d’avoir accepté de rapporter mon travail, et je remercie Alexandra Coynel, Brice Mourier, et Robert Lafite pour avoir accepté d’être examinateurs.

Merci aux membres du jury d’avoir fait le déplacement jusqu’à l’Université de Rouen Normandie malgré les contraintes sanitaires, et merci à Cécile Grosbois pour sa patience au regard des problèmes techniques concernant l’installation de la visioconférence.

Je tiens tout particulièrement à remercier Alexandra pour sa présence, car ce fut un privilège de pouvoir présenter mes travaux à l’une des personnes ayant été à l’origine de ma passion pour la géochimie et les contaminants métalliques. A travers Alexandra, c’est Jörg, Gérard, Cécile, Lionel, et l’ensemble de l’équipe TGM du laboratoire EPOC que je souhaite remercier pour ces années de Master qui auront été pour moi un formidable point de départ.

Je remercie les directeurs du laboratoire M2C, Robert Lafite, Laurent Dezileau, et Nicolas Massei, mais également du laboratoire COBRA, Xavier Pannecoucke, Pierre-Yves Renard, pour l’accueil au sein de ces établissements de recherche.

Plus largement, je remercie les membres des deux laboratoires, M2C (site de Rouen) et COBRA (site de l’IUT d’Evreux) pour l’accueil et les quatre années qui viennent de s’écouler.

Avec beaucoup de sincérité et une part d’émotion que je n’ai pas pu cacher, je remercie ma direction de thèse, Maxime Debret, Yoann Copard, et Florence Koltalo pour leur confiance, leurs conseils, leur disponibilité, et pour l’ensemble des moments passés à leurs côtés. Je vous remercie pour votre rigueur scientifique, vos exigences, pour m’avoir aidé par moment à me surpasser, mais également pour m’avoir épaulé durant ces quatre années, pour avoir su me dire « stop, maintenant il faut rédiger », pour avoir été compréhensif lorsque j’ai demandé à ce que certains objectifs initiaux du projet ne soient pas réalisés durant la thèse, ou réalisés sans un grand investissement de ma part. J’espère sincèrement que ce travail est à la hauteur de vos espérances.

Grâce à vous, et à la solidité du projet que vous avez monté, j’ai réellement pu « m’éclater » et m’enrichir, me construire en tant que chercheur, et exploser mon bilan carbone, de Oslo à Washington, en passant par Boston, le Lafitte’s Balcksmith Shop Bar (enfin la Nouvelle-Orléans) et le Perche !

J’ai eu beaucoup de chance d’être encadré par vous trois, et je vous en remercie.

Enfin, et même si je divise ces remerciements en trois parts égales, je ne peux pas finir sans évoquer l’incroyable investissement de Max, et je te dois un remerciement tout particulier tant tu m’auras apporté depuis quatre années ! Depuis septembre 2016, tu as probablement passé

plus de temps dans mon bureau que dans le tien (Ruth et Kevin ont également contribué à cela !) mais, professionnellement et personnellement ce fut très riche (et pas toujours très fin) !

Mais pour que ce travail puisse aboutir, il a fallu « faire du terrain », beaucoup de terrain. Et heureusement que le laboratoire M2C à la chance de compter dans ses rangs MichMich « MacGyver » Simon ! Un très grand merci à toi Michel, mais aussi un très grand merci à Léo et Romain ! Toutes les journées de terrain n'ont pas ressemblé à « la croisière s'amuse » sur l'Eure, mais du « carottage sous glace » aux « journées élagages », en passant par « le PASTIS a disparu » et « qui est l'idiot qui a coupé le câble de l'Argo ?! », j'ai vécu quelques moments épiques !

Merci à l'ensemble des stagiaires que j'ai pu co-encadrer ou ayant participé au projet OSS 276, au COBRA : Léa, Camille, Kevin, Esther, et Quentin ; et au M2C : Jeanne, Nicolas, Etienne, Cécile, Maxime, Quentin, et Zoé.

Un grand merci à la famille des doctorants et post-doctorants du M2C ! Pour les pauses repas toujours bien animés, les apéros et autres moments conviviaux, merci à Arnaud (et Derya), Adeline, Léo, Manu, Edouard, Edward (et Eva), Antoine (et Jackie), Guillaume, Clément, Ruth, Kevin, Théo, Marie, David, Flavie, Pierre (et Louise), Aziz (et à tous ceux et celles que j'ai oublié) …

Un merci également à Yoann et Clément pour les nombreux apéros à la Boite à Bières ou à l'Ecuyer à évoquer notre si lointain País. *Gascogne et Occitanie Libres et Indépendantes !*

Merci aussi aux copains de Bordeaux (Rémy, Antoine, Axel, Ali, Suze, …) et d'Agen !! Loin des yeux depuis quatre années mais toujours près du cœur !

Enfin, je remercie ceux et celles à qui j'ai essayé de consacrer mes rares temps libres. Merci à ma famille, merci papa, merci maman, merci mamie, merci Noémie, mais aussi merci Melik, Delphine, Fabrice, Claire et Doudou ! … Merci d'avoir été là malgré les kilomètres.

Merci Marie-Alix. Merci pour ta patience, ton soutien, Tu as pris sur toi beaucoup de mon stress, de mes inquiétudes, de mes moments d'euphories et de chagrins. Ta présence, sans faille a été essentielle et sera essentielle pour les années futures. Merci aussi à la famille Eude pour leur soutien et pour les week-ends d'oxygénation à la Pifferie (ça reste au-dessus de la Loire mais c'est déjà plus au Sud que la Normandie, donc c'est mieux !)

PS : Merci au Sporting pour l'accession en TOP14 à la fin de ma première année de thèse, et aux trois maintiens consécutifs dans l'élite !

A mon grand-père, Jean.
Mon regret de ne pas avoir pu te présenter mes travaux sera éternel.
Mais, à ton image et à celle des paysans de notre pays,
Je m'y suis consacré avec vaillance et fierté.

Adichats.

Reconstruction temporelle des contaminations métalliques et organiques particulaires dans le bassin versant de l'Eure, et devenir des sédiments suite à l'arasement d'un barrage

L'impact anthropique sur les cours d'eau a significativement augmenté suite à la révolution industrielle engagée par les pays occidentaux. Ainsi, les modifications de la géomorphologie des cours d'eau pour le stockage de l'eau et la navigation, la conversion des surfaces à des fins agricoles, industrielles et d'urbanisation illustrent cette pression environnementale, qui se traduit, en autre, par une augmentation de rejets de divers contaminants dans les compartiments environnementaux et notamment les rivières. Un part de ces rejets peut donc se retrouver dans les matières en suspension, considérées alors comme des puits de stockage, qui transitent dans les rivières. Les aménagements des rivières et notamment la construction de barrages favorisent alors la sédimentation de ces particules contaminées au cours du temps. Ces sédiments d'origines anthropiques, également appelés *legacy sediments*, sont donc les témoins des activités anthropiques et permettent de reconstruire les trajectoires temporelles des contaminations au sein des bassins versants.

L'Eure, affluent majeur de l'estuaire de Seine, a connu d'importantes pressions anthropiques depuis le vingtième siècle. La reconstruction temporelle des pressions anthropiques a nécessité l'association de différentes approches méthodologiques : (i) une analyse diachronique des modifications morphologiques de la rivière a été menée, conjointement à (ii) une analyse de la dynamique sédimentaire et de la nature des dépôts sédimentaires par couplage de méthodes géophysiques, sédimentologiques et géochimiques, et à (iii) la mise en place d'un réseau de suivi du comportement hydro-sédimentaire avec un échantillonnage en continu des matières en suspensions.

De profondes modifications géomorphologiques se sont produites en aval du bassin versant, avec pour principales conséquences un exutoire déplacé d'une dizaine de kilomètres en direction d'un barrage et la formation d'annexes hydrauliques favorisant l'accumulation de sédiments dès les années 1940. Ceux-ci ont permis de montrer que le bassin versant de l'Eure avait connu d'importantes contaminations dont les conséquences sont encore enregistrées malgré l'arrêt des activités ou usages. Les tendances temporelles des éléments traces métalliques et métalloïdes ont montré de fortes contaminations en As dans les années 1940 et des contaminations d'origines industrielles en Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag et Cd durant les années 1960–1970, ainsi que des contaminations en Sb et Pb en 1990–2000. Ces dernières sont toujours enregistrées malgré l'arrêt des activités responsables des rejets, comme l'ont attesté les résultats issus des matières en suspension actuellement collectées dans le cours d'eau. A l'instar d'une majorité des métaux traces, les contaminants organiques, tels les HAPs, ont montré d'importantes contaminations durant les années 1940–1960, dont les signatures indiquent une origine majoritairement pyrogénique. Les PCBs ont montré des contaminations importantes lors de la période 1950–1970, en lien avec la production et les usages nationaux de mélanges composés en majorité de congénères faiblement chlorés. Enfin, l'intérêt porté à une troisième famille de contaminants organiques persistants, les pesticides organochlorés, a montré l'utilisation de lindane et du DDT notamment lors de la période 1940–1970, et a mis en avant d'une part une utilisation post-interdiction du lindane et d'autre part la présence d'un métabolite du DDT plusieurs décennies après l'arrêt d'utilisation de ce dernier, en lien avec l'augmentation de l'érosion des sols cultivés.

Récemment, l'Eure aval a connu une nouvelle perturbation anthropique visant à restaurer la continuité écologique, l'arasement du barrage localisé à l'exutoire du cours d'eau. Cet arasement a eu pour conséquence l'érosion et le transfert vers l'aval de sédiments contaminés initialement stockés dans le chenal et dans une annexe hydraulique. Ainsi, ces sédiments initialement considérés comme puits jouent désormais un rôle de sources de contaminants. Ce cas d'étude pose alors la question de la résilience des bassins versants aux perturbations anthropiques. En effet, malgré l'arrêt des activités responsables des rejets de contaminants, peu d'entre eux sont aujourd'hui mesurés à des teneurs proches des teneurs naturelles, et la remise en suspension de sédiments contaminés lors de l'arasement de barrages peut contribuer à entretenir cela, alors que les instances internationales visent un retour à un bon état écologique des masses d'eau par le biais de directives telle que la Directive Cadre sur l'Eau européenne. Or, l'effacement des structures empêchant la libre circulation des sédiments est une des exigences de ces directives. L'arasement des barrages est donc une question centrale des décennies futures au regard de l'état critique de certaines structures risquant de céder et des directives internationales.

Temporal reconstruction of metallic and organic particulate contamination in the Eure River watershed, and the fate of sediments following dam removal.

The anthropogenic impact on rivers has significantly increased following the industrial revolution initiated by Western countries. Thus, changes in the geomorphology of rivers for water storage and navigation, the conversion of land for agricultural, industrial and urbanization purposes illustrate this environmental pressure, which results, among other things, in an increase in discharges of various contaminants into environmental compartments, particularly rivers. Therefore, part of these discharges can end up in suspended particulate matter, which is then considered as storage wells, which transit in rivers. River development, particularly the construction of dams, encourages the sedimentation of these contaminated particles over time. These sediments of anthropogenic origin, also called *legacy sediments*, are therefore witnesses to human activities and make it possible to reconstruct the temporal trajectories of contamination within watersheds.

The Eure River, a major tributary of the Seine estuary, has experienced significant anthropogenic pressures since the twentieth century. The temporal reconstruction of anthropogenic pressures has required the combination of different methodological approaches: (i) a diachronic analysis of the morphological modifications of the river was carried out, in conjunction with (ii) an analysis of the sedimentary dynamics and the nature of the sediment deposits by coupling geophysical, sedimentological and geochemical methods, and (iii) the setting up of a network for monitoring the hydro-sedimentary behaviour with continuous sampling of suspended particulate matter.

Significant geomorphological changes have occurred in the lower reaches of the watershed, with the main consequences being an outlet moved some ten kilometres in the direction of a dam and the formation of hydraulic annexes favouring the accumulation of sediments as early as the 1940s. These made it possible to show that the Eure River watershed had experienced significant contamination, the consequences of which are still being recorded despite the cessation of activities or uses. The temporal trends of trace metal and metalloid elements showed strong contaminations in As in the 1940s and contaminations of industrial origin in Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag and Cd in the 1960s and 1970s, as well as contaminations in Sb and Pb in 1990–2000. The latter are still recorded despite the cessation of the activities responsible for the discharges, as evidenced by the results from the suspended particulate matter currently collected in the river. Like most trace metals, organic contaminants such as PAHs showed significant contamination during the 1940–1960s, with signatures indicating a predominantly pyrogenic origin. PCBs showed significant contamination during the period 1950–1970, in connection with the production and national uses of mixtures composed mainly of low chlorinated congeners. Finally, interest in a third family of persistent organic contaminants, organochlorine pesticides, showed the use of lindane and DDT, particularly during the 1940–1970 period, and highlighted the post-ban use of lindane and the presence of a metabolite of DDT several decades after the cessation of its use, in connection with the increase in erosion of cultivated soils.

Recently, the lower reaches of the Eure River have experienced a new anthropogenic disturbance aimed at restoring ecological continuity, the removal of the dam located at the outlet of the river. This removal has resulted in erosion and the transfer downstream of contaminated sediments initially stored in the channel and in a hydraulic annex. Thus, these sediments initially considered as wells now play a role as sources of contaminants. This case study then raises the question of the resilience of watersheds to anthropogenic disturbances. Indeed, despite the cessation of activities responsible for contaminant discharges, few of them are now measured at levels close to natural levels, and the re-suspension of contaminated sediments when dams are removed can contribute to maintaining this, whereas international authorities are aiming at a return to a good ecological status of water bodies through directives such as the European Water Framework Directive. However, the removal of structures preventing the free movement of sediment is one of the requirements of these directives. Therefore, removal of dams is a central issue for the coming decades in view of the critical state of certain structures at risk of failure and international directives.

TABLES DES MATIERES

Introduction Générale 1

Références de l'Introduction Générale 5

CHAPITRE 1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE 9

1.1. Les contaminants métalliques et organiques persistants : traceurs des activités anthropiques 11

1.1.1. Eléments traces métalliques et métalloïdes 11

1.1.1a. Généralités 11

1.1.1b. Origines des métaux traces et métalloïdes : sources naturelles et anthropiques 12

1.1.1c. Distribution des éléments métalliques au sein des écosystèmes aquatiques 13

1.1.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques 14

1.1.2a. Généralités 14

1.1.2b. Sources et devenir des HAPs dans les réservoirs environnementaux 15

1.1.3. Les polychlorobiphényles 17

1.1.3a. Généralités 17

1.1.3b. Sources et devenir des PCBs dans les réservoirs environnementaux 19

1.1.4. Les pesticides organochlorés 21

1.1.4a. Généralités 21

1.1.4b. Source et devenir des OCPs dans les réservoirs environnementaux 22

1.2. Les enregistrements sédimentaires : témoins de la trajectoire des bassins versants 26

1.2.1. Variabilité spatiale des zones d'archivages au sein d'un bassin versant 27

1.2.1a. Environnements estuariens – côtiers – marins 27

1.2.1b. Environnements lacustres 28

1.2.1c. Environnements fluviatiles 28

1.2.2. Les traces des activités anthropiques dans les archives sédimentaires : de la préhistoire à l'ère moderne 29

1.2.2a. Enregistrements des contaminations en éléments traces métalliques et métalloïdes 29

1.2.2b. Enregistrements des contaminations en composés organiques 30

1.2.3. Représentativité des apports des bassins versants au sein des archives sédimentaire …… 32

1.3. Les barrages : marqueurs de la pression anthropique sur les écosystèmes 33
1.3.1. Généralités 33
1.3.2. Impact des barrages sur la continuité sédimentaire 34
1.3.3. Enjeux environnementaux et socio-économiques 35

1.4. L'arasement des barrages comme réponse aux problématiques environnementales 36
1.4.1. Aspects écologiques 37
1.4.2. Modifications morphologiques 37
1.4.3. La problématique des sédiments contaminés 37

1.5. Contexte de l'étude : arasement du barrage de Martot (Eure) 38
1.5.1. La rivière Eure : affluent de l'estuaire de Seine 38
1.5.2. Observatoire des Sédiments de la Seine : OSS 276 39

Références du Chapitre 1 49

CHAPITRE 2 ENREGISTREMENTS DES ACTIVITES ANTHROPIQUES PAR LES *LEGACY SEDIMENTS* ACCUMULES EN AVAL DU BASSIN VERSANT DE L'EURE 75

2.1. Introduction 77

2.2. Analyse diachronique de l'évolution de la morphologie de l'Eure aval 80

2.3. Article : « Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France) » 103

2.4. Conclusion 119

Références du Chapitre 2 120

CHAPITRE 3 FLUX PARTICULAIRES, TENDANCES TEMPORELLES, ET SOURCES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET METALLOÏDES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE 126

3.1. Introduction 128

3.2. Détermination d'un bruit de fond géochimique en amont du bassin versant de l'Eure .. 130
3.2.1. Zone d'étude et sites de carottages 130
3.2.2. Résultats et interprétation 133
3.2.2a. Caractéristiques sédimentaires de la carotte FOR17-02 133
3.2.2b. Tendances générales des éléments traces métalliques et métalloïdes pour la carotte sédimentaire FOR17-02 134
3.2.2c. Modèle d'âge de la carotte sédimentaire FOR17-02..... 136
3.2.3. Discussion..... 137
3.2.3a. Reconstruction des tendances temporelles en lien avec l'histoire industrielle locale 137
3.2.3b. Estimation d'un bruit de fond géochimique local..... 138

3.3. Article : « Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France » 140

3.4. Conclusion..... 161

Références du Chapitre 3 163

CHAPITRE 4 RECONSTRUCTION DES TENDANCES TEMPORELLES ET DES SOURCES DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE
…..……...…….... 169

4.1. Introduction 171

4.2. Article : 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 173

4.3 Article : Temporal distribution of organochlorine pesticides (HCHs, DDTs) and relationships with sediment characteristics in the Eure River watershed, France 188

4.4. Conclusion 214

Références du Chapitre 4 216

CHAPITRE 5 IMPACTS DE L'ARASEMENT DU BARRAGE DE MARTOT SUR LA MORPHOLOGIE DE L'EURE AVAL ET LA REMOBILISATION DE SEDIMENTS CONTAMINES 218

5.1. Introduction 220

5.2. Article : Impacts à court-terme de l'arasement d'un barrage sur la morphologie du cours d'eau et la remobilisation de sédiments contaminés par les métaux traces 222

1. Introduction 223
2. Setting 226
   2.1. Construction du barrage 226
   2.2. Arasement du barrage 227
3. Matériel et Méthodes 228
   3.1. Bassin Versant de l'Eure 228
   3.2. Investigations géophysiques : bathymétrie et analyses sismiques VHR 228
   3.3. Méthode d'échantillonnage sur le terrain 229
   3.3.1. Sites et méthodes de carottages 229
   3.3.2. Echantillonnage des MES 229
   3.4. Analyses sédimentologiques et géochimiques 230
   3.4.1. Analyse granulométrique 230
   3.4.2. Analyse des éléments traces métalliques et métalloïdes particulaires 231
4. Résultats et Discussions 231
   4.1. Morphologie du chenal avant l'arasement du barrage 231
   4.2. Modifications morphologiques de la zone impactée 234
   4.3. Concentrations en TMM dans les sédiments accumulés en amont du barrage 239
   4.4. Evolution des concentrations en TMM particulaires sur les MES 243
   4.5. Premières estimations du stock de contaminants érodés 247

5. Conclusions et retours d'expériences pour de futures études 248

5.3. Conclusion 253

Références du Chapitre 5 255

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 264

Conclusions Générales 266

Perspectives 270

ANNEXE 1 274

ANNEXE 2 286

ANNEXE 3 318

ANNEXE 4 324

ANNEXE 5 328

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Figure 1.1. Structures des 16 HAPs classés prioritaires par l'US-EPA (US EPA, 2015)..... 15
Figure 1.2. Sources de HAPs dans l'environnement. 16
Figure 1.3. Transfert des HAPs dans l'environnement. 17
Figure 1.4. Structure chimique des 6 PCBs indicateurs. 18
Figure 1.5. Différences régionales dans la consommation cumulée de certains congénères (%) (Breivik et al., 2002). 20
Figure 1.6. Transfert des PCBs dans les réservoirs environnementaux (Reddy et al., 2019). 21
Figure 1.7. Structures des OCPs étudiés. 24
Figure 1.8. Structures et dégradation du 4,4'-DDT en 4,4'-DDE et 4,4'-DDD..... 25
Figure 1.9. Structures des principaux isomères de HCH..... 25
Figure 1.10. Schéma des sources et puits des *legacy sediments* (Gellis et al., 2016). 26
Figure 1.11. A. Géologie du bassin versant de l'Eure et B. Occupation du sol au sein du bassin versant de l'Eure. 39
Figure 1.12. Carottes sédimentaires datées et étudiées au sein du continuum fluvio-estuarien de la Seine. 41
Figure 1.13. Extraits des travaux de Meybeck et al. (2004) montrant que des matières en suspension de l'Eure présentent un MPI (Metal pollution Index ; calculé par rapport aux concentrations en TMM mesurées dans l'échantillon et les teneurs naturelles pour les éléments Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) plus élevé que les autres affluents de la Seine ; B et C. Extraits des travaux de Chiffoleau et al. (2012) montrant que les concentrations en Pb particulaire (mg kg^{-1}) et dissous (mg L^{-1}) sur des matières en suspension de l'Eure sont plus élevées que celles mesurées sur des particules estuariennes ou provenant d'autres affluents estuariens. De plus les matières en suspension collectées dans l'Eure présentent un rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ qui se distingue fortement de ceux couramment rencontrés dans l'estuaire. 42
Figure 1.14. Photographie du barrage de Martot..... 44
Figure 1.15. Les pôles recherche, public et sociétal autour de l'arasement du barrage de Martot. 46
Figure 1.16. Projet OSS 276 : un projet multidisciplinaire. 47

CHAPITRE 2 ENREGISTREMENTS DES ACTIVITES ANTHROPIQUES PAR LES LEGACY SEDIMENTS ACCUMULES EN AVAL DU BASSIN VERSANT DE L'EURE

Figure 2.1. Carte d'une partie de l'estuaire de Seine (1861) avant le début des grands travaux (i.e. construction du barrage de Martot, chenalisation, déplacement de l'exutoire de l'Eure) (Nord vers le bas) 83
Figure 2.2. Décret napoléonien validant les travaux "d'amélioration de la navigation de la Seine au passage de Martot". 84
Figure 2.3. Courrier de la préfecture de la Seine-Inférieure à l'attention de l'ingénieur en chef de la 3eme section de la navigation de la Seine portant sur l'approbation des travaux de la construction du Barrage de Martot en 1861. 85
Figure 2.4. Photographie du barrage de Martot au début du vingtième siècle. Au premier plan, la première partie du barrage entre la rive gauche et l'ile au Moine (169.6 m). Au second plan, le déversoir de Blancheterre (135.0 m). 86
Figure 2.5. Extrait d'une carte en long du profil de l'estuaire de Seine entre Poses et Martot représentant le niveau de la retenue de Martot. Certains hauts-fonds rendant la navigation difficile sont représentés. 86
Figure 2.6. Plan et indications des travaux à exécuter (1931) montrant le projet de déplacer l'exutoire de l'Eure en endiguant et chenalisant un bras de Seine (Nord vers le bas ; échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 87
Figure 2.7. Plan et indications des travaux à exécuter (1931) montrant les projets de construction d'une passe à canot et du déversoir de Pont-de-l'Arche. Cette carte montre l'intention d'endiguer et de combler un bras dont une partie correspond aujourd'hui à l'étang de Les Damps (Nord vers le bas ; échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 88
Figure 2.8. Plan et indications des travaux exécutés en 1931-1932 : dragage derrière le barrage de Martot, dans ce qui sera la partie amont de l'étang de Martot (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 89
Figure 2.9. Plan et indications des travaux exécutés en 1931-1932 : chenalisation de la Seine au niveau de Freuneuse exécutée avant 1931 ; début du comblement des bras entre le chenal principal de la Seine et le bras secondaire (bras de Criquebeuf) (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 90
Figure 2.10. Plan et indications des travaux exécutés en 1931-1932 : déplacement de l'exutoire de l'Eure jusqu'à Pont-de-l'Arche ; comblement d'un bras entre les iles St-Pierre et Sirop, dont le partie amont est aujourd'hui l'étang de Les Damps (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m)..... 91

Figure 2.11. Plan et indications des travaux exécutés en 1935 : construction d'une digue dans le sens du courant isolant, entre la rive gauche et la digue, le futur bras de l'Eure et entre la digue et l'ile aux Moines, le futur étang de Martot (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 92
Figure 2.12. Plan et indications des travaux exécutés en 1936 : dragage du bras de l'Eure entre les Damps et l'exutoire localisé à Pont-de-l'Arche (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m)..... 93
Figure 2.13. Plan et indications des travaux exécutés en 1937-1938 : dragage et chenalisation du bras de Quatre-Ages, isolé du chenal principal de l'estuaire de Seine (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 94
Figure 2.14. Plan et indications des travaux exécutés en 1937-1938 : dragage et chenalisation du bras de l'Eure jusqu'à son exutoire (Pont-de-l'Arche) ou est construit entre 1937-1939 un déversoir. Une partie des eaux de l'Eure va alors emprunter les bras de Criquebeuf et de Quatre-Ages jusqu'au barrage de Martot tout en étant déconnecté du futur étang de Martot, isolé par une digue (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 95
Figure 2.15. Lettre de l'ingénieur en chef des Ponts et Chaussées indiquant que l'arasement du barrage de Martot aura lieu durant l'hiver 1938-1939. 96
Figure 2.16. Plan et indications des travaux exécutés en 1939 : L'étang de Martot est isolé des apports de la Seine mais non connecté au bras de l'Eure, dont l'exutoire est allongé en aval du barrage de Martot. Une partie du barrage a été rendue obsolète par la construction de la digue, tandis que le déversoir de Blancheterre est comblé, ce qui raccorde l'ile aux Moines et une partie de l'ile Geoffroy. Les eaux de l'estuaire s'écoulent donc uniquement par le chenal creusé à travers l'ile Geoffroy (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m). 97
Figure 2.17. Plan général après l'exécution des travaux (1941) : barrage de Martot supprimé le 01 février 1939 (suppression terminée en 1942, notamment pour le déversoir de Blancheterre) et indication de l'emplacement du nouvel exutoire de l'Eure. L'étang de Martot n'est pas montré comme connecté au bras de l'Eure (échelle carte : 0.0001 m pour 2 m). 98
Figure 2.18. Plan général après l'exécution des travaux (1941) : le bras de l'Eure (ancien bras de l'estuaire) est totalement déconnecté du chenal de l'estuaire dragué et chenalisé (échelle carte : 0.0001 m pour 2 m). 99
Figure 2.19. Plan général après l'exécution des travaux (1941) : l'actuel étang de Les Damps est montré comme comblé. Néanmoins, ce comblement et l'endiguement n'est pas total puisque l'étang est aujourd'hui connecté au bras de l'Eure (échelle carte : 0.0001 m pour 2 m). 100
Figure 2.20. Plan récapitulatif des travaux (05 octobre 1949) : première carte montrant l'étang de Martot ouvert sur le bras de l'Eure. L'absence de cartes et autres documents durant les années

1940 ne permet pas d'affirmer que cette ouverture date de 1949. L'étang est également indiqué comme « à combler », ce qui ne sera pas effectué (échelle carte non précisée). 101
Figure 2.21. Plan récapitulatif des travaux (05 octobre 1949) : l'étang de Les Damps est montré comme séparé du bras de l'Eure par une digue mais pas comblé, à' l'inverse de précédentes cartes (échelle carte non précisée)..... 102

Figures 2.3. Article :

Figure 1. A. Historic sediment core sites in the lower reaches of the Seine River watershed and sediment core sites in the Eure River (present study). The length, time period represented and chemicals elements studied for each core sites are also mentioned; B. The Eure River watershed (present study). The Yonne and Oise rivers sub-watersheds studied in Ayrault et al., 2010b and Le Cloarec et al., 2011 are also represented. …...106
Figure 2. Morphological modifications of Martot Pond and Les Damps Pond study sites established from several unpublished documents (e.g. maps from "Pont et Chaussées" and meeting minutes) stored at "Voie Navigable de France" (VNF). The cities of Martot, Pont-de-l'Arche et Les Damps have been indicated on the maps to facilitate comparison with the actual study area. …….107
Figure 3. A. Study Area; B. Sediment core and GPR profiles locations in Les Damps Pond; C. Sediment core and GPR profiles locations in Martot Pond. ……108
Figure 4. A1. Colour log; and B. Grain size distribution and D_{50}; A2. Colour log; C. TOC, HI, and OI; D. Magnetic susceptibility (MS) and reflectance (L*); E. First derivative values; F. Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios along the DAM15-02 and DAM17-02 cores collected in Les Damps Pond. ……109
Figure 5. A. Colour log; B. Grain size distribution and D50; C. TOC, HI, and OI; D. Magnetic susceptibility (MS) and reflectance (L*); E. First derivative values; F. Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti and Ni/Ti ratios along MAR15-01 core collected in Martot Pond. ……110
Figure 6. Pb/Ti, Zn/Ti, and Cu/Ti ratios along the upper part of the MAR16-02 core. Pb (dark circle), Zn (dark square) and Cu (dark triangle) concentrations are also presented. ……...111
Figure 7. A. $^{210}Pb_{ex}$; B. ^{137}Cs and ^{241}Am; C. Age model for the MAR15-01 core. …….112
Figure 8. Radargram performed with a 400 mHz antenna, migration rate used: 0.075 m ns^{-1}. Due to the lengths and depths reached and to obtain adequate readability, the x-scales of the 3 profiles are different. For reasons of navigability, all the core sampling points previously presented could not be documented by GPR, in particular the MAR15-

01 and DAM15-02 cores. A. GPR-MAR_08 radargram, processed and interpreted from Martot Pond. To obtain a 2D information, the MAR15-02, MAR15-03, MAR15-04, and MAR15-06 cores with a simple description distinguishing only the U1 and U2 facies, have been positioned; B. GPR_DAM_03 radargram processed and interpreted from Les Damps Pond. The DAM15-03 and DAM18-02 cores have been positioned; C. GRP_DAM_05 radargram, processed and interpreted from Les Damps Pond. The DAM17-02 core has been positioned. ……...112

Figure 9. A. Pseudo Van-Krevelen diagram; B. Q7/4 vs L* ratio for the MAR15-01 core (U1 and U2 facies) and the DAM17-02 core. ……113

Figure 10. Evolution of Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios along the Eure Unit (MAR15-01 core). …….114

Figure S1. Correlation matrix with XRF core scanning data (Al, Si, Fe, Ti, Mn, Zn, Cu, Ni, and Pb), TOC, and grain size (D_{50}, clay (< 2 μm), silt (2-63 μm), and coarse fraction (> 63 μm)) from the Eure Unit of the MAR15-01 core (Pearson correlation, p-value < 0.001 for all the R < -0.6 and R > 0.6)..... 118

CHAPITRE 3 FLUX PARTICULAIRES, TENDANCES TEMPORELLES, ET SOURCES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET METALLOÏDES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE

Figure 3.1. A. Bassin versant de l'Eure ; B. Etangs du Perche et localisation des carottes sédimentaires. 132

Figure 3.2. Log sédimentaire, distribution granulométrique, D_{50} et TOC le long de la carotte FOR17-02. 134

Figure 3.3. Concentrations en TMM le long de la carotte FOR17-02. 136

Figure 3.4. Modèle d'âge pour la carotte sédimentaire FOR17-02 construit à partir du $^{210}Pb_{ex}$ et du ^{14}C..... 137

Figures 3.3. Article :

Figure 1. A. The Seine River Watershed; B. The Eure River Watershed; C. Study Area; D. Sediment core locations in the Les Damps Pond and current meter, turbidity probe and TIMS locations; E. Sediment core locations in the Martot Pond and F. Sediment core location in the La Forge Pond. ……...143

Figure 2. A. Flow (m^3 s^{-1}) and SPM Flux (x 10^4 t $month^{-1}$) at the Les Damps site; B. TMM concentrations (mg kg^{-1}) at the Les Damps site. ……145
Figure 3. A. Grain size distribution, D_{50} along the DAM15-02 core and TOC along the DAM17-02 core; B. Grain size distribution, D_{50} and TOC along the MAR15-01 core..148
Figure 4. Age model for MAR15-01 core building with A. $^{210}Pb_{ex}$; B. ^{137}Cs and. ^{241}Am (the first identification of ^{137}Cs in 1955 (FF 1955), the maximum fallout from atmospheric nuclear weapon testing in 1963 (NWT 1963) and the Chernobyl accident in 1986 (C 1986) are represented); and C. Age model. ……149
Figure 5. A. TMM concentrations along the MAR16-02 core; B. Pb isotope ratios along the MAR15-01 core (the Seine Unit U2 is represented in grey). ……150
Figure 6. TMM concentrations along the DAM17-02 core. Boxplot representing TMM concentrations from SPM. ……151
Figure 7. Eure River inputs to the Seine estuary and estimation of Eure River contributions. ……...154
Figure 8. Three isotope diagrams $^{208}Pb/^{206}Pb$ versus $^{206}Pb/^{207}Pb$. ……154

Figure S1. Schematic of the TIMS during the sampling period. 157
Figure S2. SPM (mg L^{-1}) versus Turbidity (NTU). 157
Figure S3. Calibration of radiocarbon age in calendar years. 158
Figure S4. Grain size distribution, D_{50}, and TOC along the FOR17-02 core. 159
Figure S5. Correlation matrix with TMM concentrations on SPM, Q_{mean}, SPM_{mean} and dry weight of SPM collected by TIMS (dw) for each sampling time interval (Spearman correlation, $p < 0.05$ for all circles presented). 159
Figure S6. Sediment core correlations based on Pb/Ti and Zn/Ti ratio. 160

CHAPITRE 4 RECONSTRUCTION DES TENDANCES TEMPORELLES ET DES SOURCES DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE

Figures 4.2. Article :

Figure 1. A. Seine River watershed; B. Study Area; C. Sediment core locations in Les Damps Pond and D. Sediment core locations in Martot Pond. 176
Figure 2. Grain size distribution, D_{50}, TOC, HI, OI, and RC/TOC for the MAR15-01 core (Martot Pond) and for the DAM15-02 and DAM17-02 cores (Les Damps Pond). 178

Figure 3. A. Correlation matrix of PAHs/PCBs and sediment characteristics for Martot and Les Damps ponds (Spearman correlation, $p < 0.05$ for all circles presented); B. ∑PAHs, 2-3-Rings, 4-Rings, 5-Rings, and 6-Rings (mg kg^{-1}) versus RC/TOC for Les Damps Pond (from the correlation matrix). 179
Figure 4. PAH concentrations (mg kg^{-1}) and molar weight (MW) distribution (%) in Martot Pond (MAR16-02 core) and Damps Pond (DAM17-02 core). 180
Figure 5. PAH diagnostic ratios A. BaA/228 vs Fl/(Fl+Py); B. IP/(IP+Bghi) vs Fl/(Fl+Py) and C. An/178 vs Fl/(Fl+Py) for the MAR16-02 (open circle) and DAM17-02 (black diamond) cores. 181
Figure 6. PCB concentrations and homolog distribution in Martot Pond (MAR16-02 core) and Les Damps Pond (DAM17-02 core). 183
Figure 7. PCBs ratios in Martot Pond (MAR16-02 core) and Les Damps Pond (DAM17-02 core). 184

Figures 4.3. Article :

Figure 1. A. Seine River watershed; B. Land use in the Eure River watershed; C. Study Area; D. Sediment core locations in Les Damps Pond; and E. Sediment core locations in Martot Pond. 191
Figure 2. A. Grain size distribution, D_{50} and TOC, HI, OI, and RC/TOC trends for the MAR15-01 core (Martot pond); B. Grain size distribution and D_{50} for the DAM15-02 core, and TOC, HI, OI, and RC/TOC trends for the DAM17-02 core (Les Damps pond). 195
Figure 3. α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, γ-HCH/HCHs, and α/γ HCH in the Martot pond and Les Damps pond sediment cores. Green boxes represent ratios corresponding to lindane application (i.e. γ-HCH/HCHs > 0.5 and α/γ HCH < 1). 200
Figure 4. 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, (4,4'-DDD + 4,4'-DDE)/DDTs, and 4,4'-DDD/4,4'-DDE in the Martot pond and Les Damps pond sediment cores. 201
Figure 5. Correlation matrix for OCP concentrations, D_{50}, Clay, Silt, Mud, Sand, TOC, HI, OI, and RC/TOC in Martot pond and Les Damps pond (Spearman's rank correlation, $p < 0.05$ for all circles represented). 203

Figure S1. Atrazine in the Martot and Les Damps ponds. 213

CHAPITRE 5 IMPACTS DE L'ARASEMENT DU BARRAGE DE MARTOT SUR LA MORPHOLOGIE DE L'EURE AVAL ET LA REMOBILISATION DE SEDIMENTS CONTAMINES

Figures 5.2. Article :

Figure 1. Etapes successives de l'arasement du barrage de Martot. 228
Figure 2. A. Bassin Versant de l'Eure ; B. Zone d'étude et C. profils sismiques dans le chenal de l'Eure et localisation des sites de carottages..... 230
Figure 3. A. Carte bathymétrique du chenal de l'Eure et profils sismiques ; B. Profils sismiques VHR et interprétations des profils. Le profil sismique 6 va (de l'aval vers l'amont) de quelques mètres en amont de l'(ex-)emplacement du barrage (0.00 m) jusqu'au seuil amont et le profil sismique 8 va (de l'amont vers l'aval) de quelques dizaines de mètres en aval du seuil naturel amont (0.00 m) jusqu'à quelques mètres en amont de l'(ex-)emplacement du barrage. 233
Figure 4. Modifications du chenal de l'Eure suite à l'arasement du barrage..... 237
Figure 5. Modifications de l'étang de Martot à la suite de l'arasement du barrage..... 238
Figure 6. L'étang de Martot lors de la crue cinquantennale (Février 2018). A. Partie aval de l'étang ; B. Partie amont de l'étang..... 239
Figure 7. Caractéristiques sédimentaires et concentrations en TMM pour la carotte EUR17-03 et concentrations en TMM pour la carotte EUR16-03. Sous le seuil N1, les impacts potentiels sont considérés comme négligeables ; entre les seuils N1 et N2, un risqué potentiel existe ; au-dessus du seuil N2, des analyses spécifiques sont nécessaires ; le seuil S1 est le niveau de qualité de référence des sediments de rivières (Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A). 242
Figure 8. Concentrations en TMM pour le carotte MAR16-02 ; Sous le seuil N1, les impacts potentiels sont considérés comme négligeables ; entre les seuils N1 et N2, un risqué potentiel existe ; au-dessus du seuil N2, des analyses spécifiques sont nécessaires ; le seuil S1 est le niveau de qualité de référence des sediments de rivières (Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A). 243
Figure 9. Concentrations en TMM (mg kg^{-1}) aux sites d'échantillonnages de Martot (MAR) et de Les Damps (DAM). La période d'arasement du barrage est représentée en gris. 246

Figure S1. Modifications morphologiques de la zone d'étude (Gardes et al., 2020a, modifié) 251
Figure S2. Matrice des corrélations avec les concentrations en TMM sur les MES (mg kg^{-1}), la masse sèches des MES collecté par les TIMS (dw ; g) (Spearman corrélation, $p < 0.05$ pour les cercles présentés). ……...252

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Tableau 1.1. Concentrations des éléments dans la croûte continentale supérieure (UC) et inférieure (LC) (mg kg^{-1}) (extrait de Wedephol, 1995)..... 12

Tableau 1.2. Types de PCBs utilisés (ici mélanges d'Aroclor) en fonction des différentes applications (selon Pellet et al. (1993). 20

Tableau 1.3. Métadonnées des carottes sédimentaires collectées pour le projet OSS 276 et les projets OSS2761 et Avant-Seine. 48

CHAPITRE 2 ENREGISTREMENTS DES ACTIVITES ANTHROPIQUES PAR LES LEGACY SEDIMENTS ACCUMULES EN AVAL DU BASSIN VERSANT DE L'EURE

Tableaux 2.3. Article :

Tableau 1 Characteristics of sediment cores collected in Les Damps Pond and Martot Pond (WGS 84). …….108

CHAPITRE 3 FLUX PARTICULAIRES, TENDANCES TEMPORELLES, ET SOURCES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET METALLOÏDES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE

Tableau 3.1. Caractéristiques des carottes sédimentaires collectées dans les étangs du Perche (WGS84). 133

Tableau 3.2. Age (A.D.), D_{50} (µm), TOC (%) et teneur en TMM (mg kg^{-1}) au fond de la carotte FOR17-02, donnant le BFG local du bassin de l'Eure. 139

Tableau 3.3. Article :

Tableau 1 Characteristics of sediment cores collected in the La Forge Pond, the Les Damps Pond and the Martot Pond (WGS 84). ……...145

Tableau 2 Age (A.D.), D_{50} (μm), TOC (%) and TMM (mg kg^{-1}) at the bottom of the FOR17-02 core. …….147
Tableau 3 Flux of particulate TMM (kg $month^{-1}$) at the Les Damps site. ……..147
Tableau 4 TMM concentrations (mg kg^{-1}) in the DAM17-02 core (ICP-MS). …….153
Tableau 5 Enrichment Factor (EF) based on the reference level from the DAM17-02 core (EF_{DAM}) and the geochemical background of the Eure River Watershed (EF_{FOR}). ……153

CHAPITRE 4 RECONSTRUCTION DES TENDANCES TEMPORELLES ET DES SOURCES DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE

Tableaux 4.2. Article
Tableau 1 Sediment cores collected in Les Damps and Martot ponds (WGS 84). …...176
Tableau 2 List of the analysed POPs. ……...… 177
Tableau 3 Comparison of maximum PCB concentrations in sediment cores of several watersheds. .....…… 183

Tableaux 4.3. Article :
Tableau 1. Sediment cores collected in Les Damps pond and Martot pond (WGS 84).191
Tableau 2. Assessment of potential ecotoxicological risks of DDTs in sediment cores using sediment quality guidelines. ……205

Tableau S1. Characteristics of Atrazine, γ-HCH and DDT. 213

CHAPITRE 5 IMPACTS DE L'ARASEMENT DU BARRAGE DE MARTOT SUR LA MORPHOLOGIE DE L'EURE AVAL ET LA REMOBILISATION DE SEDIMENTS CONTAMINES

Tableaux 5.2. Article :
Tableau 1. Caractéristiques des carottes sediments collectées dans le chenal de l'Eure et l'étang de Martot (WGS 84). …….229

Tableau 2. Stock maximal de contaminants (kg) concernés par une érosion totale du chenal (70 cm) et de l'étang (5 cm) suite à l'arasement du barrage. ……248

Tableau S1. Etudes françaises sur l'impact de l'arasement de barrages. ……250

Tableau S2. Concentrations en TMM dans les sediments de surfaces (~ 0-5 cm) au sein de différents réservoirs français et européens. ……251

Introduction Générale

Les changements environnementaux à l'échelle globale suggèrent que la Terre est entrée dans une nouvelle période géologique : l'Anthropocène (Crutzen et Stoermer, 2000 ; Crutzen, 2006 ; Steffen et al., 2011 ; Lewis et Maslin, 2015). Bien que les dates de début de cette période sont sujettes à un intense débat (Lewis et Maslin, 2015), la communauté scientifique s'accorde à dire que c'est une période pendant laquelle l'Homme de par ses activités, telles que l'agriculture, la sylviculture, l'exploitation minière, l'urbanisation, ainsi que le stockage de la ressource en eau, a profondément marqué son environnement, et a perturbé les équilibres géologiques, géochimiques, climatiques et écosystémiques (Steffen et al., 2011). Selon Hooke et al. (2012), les activités humaines ont contribué à la modification de plus de la moitié des surfaces continentales, tant dans la morphologie des bassins versants et des cours d'eau, que dans les flux de sédiments. A l'échelle de l'Anthropocène, l'impact anthropique a surpassé le climat comme facteur déterminant le contrôle de la dynamique sédimentaire (Meybeck et Vörösmarty, 2005 ; Wilkinson, 2005 ; Verstraeten et al., 2009), et Wilkinson (2005) estime la part de l'Homme à un ordre de grandeur plus important que la somme de tous les autres processus naturels opérant comme facteur d'érosion à la surface de la planète. Ainsi les sédiments produits par l'action érosive de l'Homme font l'objet d'une attention grandissante ces dernières années et font même l'objet d'une dénomination particulière : les *legacy sediments* (James, 2013, 2018). Les *legacy sediments* (ou sédiments « hérités ») sont généralement définis comme étant des alluvions qui se sont déposés à la suite de perturbations anthropiques au sein d'un bassin versant (James, 2013). Ces perturbations (e.g. augmentation de l'érosion suite à l'intensification de l'agriculture, de l'industrialisation ou de l'urbanisation) sont diverses car ces sédiments couvrent une grande période de temps, allant du Néolithique à l'actuel (James, 2013) et varient en fonction des zones géographiques. Ces perturbations peuvent durer de quelques décennies à quelques siècles et les sédiments anthropiques qui en découlent peuvent être stockés dans différentes parties d'un bassin versant, au sein des bas de pentes, des plaines d'inondations ou dans les zones de basses altitudes, où ils peuvent former des dépôts fins (Marcus et al., 1993 ; Gellis et al., 2009 ; Hupp et al., 2009 ; James, 2013). Ainsi, les cours d'eau sont aujourd'hui soumis à une pression anthropique avec un important héritage anthropo-géomorphique et écologique, de telle sorte que les scientifiques se demandent aujourd'hui s'il existe encore des rivières naturelles (Wohl et Merritts, 2007).

Parmi les zones de sédimentation des *legacy sediments*, l'une d'entre elles est particulièrement efficace en termes de remplissage et suscite de nombreuses inquiétudes quant au devenir de ces sédiments piégés : les barrages. Ces structures en travers de l'écoulement ont différents objectifs (e.g. production d'énergie, contrôle des crues, navigation, ressource en eau), mais ils modifient tous l'hydrodynamisme et le stockage sédimentaire (Nilsson et al., 2005 ; Yang et al., 2006). Or, ces sédiments, qui sont les témoins des dégradations environnementales passées, peuvent être porteurs de contaminants métalliques ou organiques issus d'activités anthropiques (Stanley et Doyle, 2003 ; Evans et Gottgens, 2007 ; Evans, 2015 ; Dow et al., 2020). Ils ont donc potentiellement archivé les trajectoires industrielles, agricoles, etc. des bassins versants, à condition que les contaminants (ou certains de leurs métabolites pour les contaminants organiques) aient pu persister sur une assez longue période de temps (plusieurs années, voire plusieurs siècles pour les contaminants métalliques).

L'inquiétude qui grandit quant au devenir de ces *legacy sediments* piégés provient du fait qu'ils sont susceptibles d'être un jour remis en suspension et transportés au sein du continuum terre-mer, notamment lors de l'arasement des barrages. En effet, l'effacement de ces structures au titre de la restauration de la continuité sédimentaire et écologique est courant aux Etats-Unis (Hart et al., 2002 ; Poff et Hart, 2002) et est devenu durant la dernière décennie un enjeu majeur eu Europe afin de répondre aux objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE ; 200/60/EC ; European Commission, 2000). Il est donc impératif d'étudier la réponse du système fluviatile à l'effacement de ces structures et d'évaluer la qualité chimique des l*egacy sediments* potentiellement remis en suspension suite aux travaux d'arasement.

Les objectifs principaux de cette étude ont donc été, d'une part, de reconstruire les tendances temporelles (contaminations passées) des contaminations métalliques et organiques particulaires dans le bassin versant de l'Eure, grâce à des enregistrements sédimentaires provenant de zones de dépôts proches de l'exutoire de la rivière Eure ; d'autre part, l'étude à consister à évaluer le devenir des *legacy sediments* à la suite de l'arasement d'un barrage localisé l'exutoire de la rivière Eure, le barrage de Martot (département de l'Eure, Normandie). Ce manuscrit constitue donc le premier bilan de la trajectoire anthropique du bassin versant de l'Eure depuis le milieu du siècle dernier, mais tente également d'apporter des données nouvelles concernant le devenir de stocks sédimentaires contaminés susceptibles d'être remaniés. Pour répondre à ces deux objectifs, cette étude présente des résultats issus d'une combinaison originale entre (i) mesures haute fréquence des paramètres hydrosédimentaires au sein du cours d'eau, (ii) échantillonnage des matières en suspension et de carottes sédimentaires en deux sites

de dépôts distincts, (iii) analyse diachronique des modifications morphologiques du cours d'eau, et (iv) couplage entre prospections géophysiques, et méthodes d'analyses sédimentologiques et géochimiques.

Le premier chapitre définit le projet OSS 276 et le contexte scientifique dans lequel s'est déroulé le projet, et présente les contaminants métalliques et organiques étudiés comme traceurs des activités anthropiques, l'intérêt porté aux archives sédimentaires comme témoins de la trajectoire d'un bassin versant, les conséquences de la construction des barrages sur les écosystèmes, et en quoi leur arasement peut être une réponse aux directives européennes.

Le second chapitre présente la première reconstruction de la trajectoire du bassin versant de l'Eure à partir d'archives sédimentaires collectées dans des annexes hydrauliques. Les différents objectifs de ce chapitre seront de déterminer la représentativité des archives sédimentaires en étudiant les conséquences des modifications morphologiques sur les zones d'accumulations, et la nature des dépôts sédimentaires, puis de reconstruire les tendances temporelles des activités anthropiques en se focalisant sur les éléments métalliques considérés comme marqueurs des activités industrielles. Ce chapitre fait l'objet d'un article scientifique publié dans le revue *CATENA* et intitulé « Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France) ». https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104513.

Le troisième chapitre présente la première évaluation des impacts anthropiques actuels et passés au sein du bassin versant de l'Eure et démontre l'importance d'étudier les affluents des grands cours d'eau afin de discriminer les sources de rejets responsables des contaminations enregistrées en aval des grands bassins versants. Les différents objectifs de ce chapitre seront de quantifier les flux particulaires en éléments métalliques et d'estimer des flux théoriques passés, d'estimer l'ampleur des contaminations passées, et de tracer les sources responsables des rejets. Ce chapitre fait l'objet d'un article scientifique publié dans la revue *Science of the Total Environment* et intitulé « Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France ». https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249.

Le quatrième chapitre présente la reconstruction temporelle des contaminations par des polluants organiques persistants au sein des archives sédimentaires et étudie les liens existant

entre les contaminants organiques et la matrice sédimentaire. Cette partie de l'étude porte sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les polychlorobiphényles (PCBs), et des pesticides organochlorés (OCPs). Cette reconstruction temporelle va permettre d'étudier les sources responsables des rejets de ces composés organiques dont la persistance dans l'environnement représente une problématique écotoxicologique pour les écosystèmes. Ce chapitre fait l'objet d'un article scientifique publié dans le revue *Applied Geochemistry* et intitulé « 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 ». https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104749 ; Un second article intitulé « Temporal distribution of organochlorine pesticides and relationships with sediment characteristics in the Eure River watershed, France » a été soumis à la revue de rang A à comité de lecture *Chemosphere*.

Le cinquième chapitre présente une première évaluation des impacts de l'arasement du barrage de Martot sur la morphologie du cours d'eau et la remobilisation des sédiments contaminés. Les objectifs seront ici d'évaluer le stock potentiel de sédiments contaminés qui sera soumis à une remise en suspension suite aux travaux d'arasement, de suivre les modifications de la morphologie du cours d'eau en réponse à l'arasement du barrage, notamment d'évaluer les zones impactées par les phénomènes d'érosion, et d'évaluer si des évolutions des concentrations en contaminants sur les matières en suspension sont enregistrées, grâce à un échantillonnage permanent et ce malgré les travaux d'effacement du barrage. Ce chapitre fait l'objet d'un article scientifique en cours de préparation et intitulé dans sa version française « Impacts à court-terme de l'arasement d'un barrage sur la morphologie du cours d'eau et la remobilisation de sédiments contaminés par les métaux traces », pour une soumission prochaine dans une revue de rang A à comité de lecture.

Références de l'Introduction Générale

Crutzen, P.J., 2006. The "Anthropocene," in: Ehlers, E., Krafft, T. (Eds.), Earth System Science in the Anthropocene. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 13–18. https://doi.org/10.1007/3-540-26590-2_3

Crutzen, P.J., Stoermer, E.F., 2000. The Anthropocene. International Geosphere–Biosphere Programme (IGBP) 17–18.

Dow, S., Snyder, N.P., Ouimet, W.B., Martini, A.M., Yellen, B., Woodruff, J.D., Newton, R.M., Merritts, D.J., Walter, R.C., 2020. Estimating the timescale of fluvial response to anthropogenic disturbance using two generations of dams on the South River, Massachusetts, USA. Earth Surface Processes and Landforms n/a. https://doi.org/10.1002/esp.4886

European Commission, 2000. EU Water Framework Directive.

Evans, J.E., 2015. Contaminated Sediment and Dam Removals: Problem or Opportunity? Eos 96, 10. https://doi.org/doi:10.1029/2015EO036385

Evans, J.E., Gottgens, J.F., 2007. Contaminant Stratigraphy of the Ballville Reservoir, Sandusky River, NW Ohio: Implications for Dam Removal. Journal of Great Lakes Research, Great Lakes Sea Lamprey Research Themes. Dam Removals and River Channel Changes 33, 182–193. https://doi.org/10.3394/0380-1330(2007)33[182:CSOTBR]2.0.CO;2

Gellis, A.C., Hupp, C.R., Pavich, M.J., Landwehr, J.M., Banks, W.S.L., Hubbard, B.E., Langland, M.J., Ritchie, J.C., Reuter, J.M., 2009. USGS Scientific Investigations Report 2008–5186: Sources, Transport, and Storage of Sediment at Selected Sites in the Chesapeake Bay Watershed.

Hart, D.D., Johnson, T.E., Bushaw-Newton, K.L., Horwitz, R.J., Bednarek, A.T., Charles, D.F., Kreeger, D.A., Velinsky, D.J., 2002. Dam Removal: Challenges and Opportunities for Ecological Research and River Restoration. BioScience 52, 669–682. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0669:DRCAOF]2.0.CO;2

Hooke, R.LeB., Martín-Duque, J.F., Pedraza, J., 2012. Land transformation by humans: A review. GSAT 12, 4–10. https://doi.org/10.1130/GSAT151A.1

Hupp, C.R., Pierce, A.R., Noe, G.B., 2009. Floodplain geomorphic processes and environmental impacts of human alteration along Coastal Plain rivers, USA. Wetlands 29, 413–429. https://doi.org/10.1672/08-169.1

James, L.A., 2018. Ten conceptual models of large-scale legacy sedimentation – A review. Geomorphology 317, 199–217. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.05.021

James, L.A., 2013. Legacy sediment: Definitions and processes of episodically produced anthropogenic sediment. Anthropocene, Geomorphology of the Anthropocene: Understanding The Surficial Legacy of Past and Present Human Activities 2, 16–26. https://doi.org/10.1016/j.ancene.2013.04.001

Lewis, S.L., Maslin, M.A., 2015. Defining the Anthropocene. Nature 519, 171–180. https://doi.org/10.1038/nature14258

Marcus, W.A., Nielsen, C.C., Cornwell, J.C., 1993. Sediment budget-based estimates of trace metal inputs to a Chesapeake estuary. Geo 22, 1–9. https://doi.org/10.1007/BF00775277

Meybeck, M., Vörösmarty, C., 2005. Fluvial filtering of land-to-ocean fluxes: from natural Holocene variations to Anthropocene. Comptes Rendus Geoscience 337, 107–123. https://doi.org/10.1016/j.crte.2004.09.016

Nilsson, C., Reidy, C.A., Dynesius, M., Revenga, C., 2005. Fragmentation and Flow Regulation of the World's Large River Systems. Science 308, 405–408. https://doi.org/10.1126/science.1107887

Poff, N.L., Hart, D.D., 2002. How Dams Vary and Why It Matters for the Emerging Science of Dam RemovalAn ecological classification of dams is needed to characterize how the tremendous variation in the size, operational mode, age, and number of dams in a river basin influences the potential for restoring regulated rivers via dam removal. BioScience 52, 659–668. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0659:HDVAWI]2.0.CO;2

Stanley, E.H., Doyle, M.W., 2003. Trading off: the ecological effects of dam removal. Frontiers in Ecology and the Environment 1, 15–22. https://doi.org/10.1890/1540-9295(2003)001[0015:TOTEEO]2.0.CO;2

Steffen, W., Grinevald, J., Crutzen, P., McNeill, J., 2011. The Anthropocene: conceptual and historical perspectives. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 369, 842–867. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0327

Verstraeten, G., Lang, A., Houben, P., 2009. Human impact on sediment dynamics - quantification and timing Introduction. Catena 77, 77–80. https://doi.org/10.1016/j.catena.2009.01.005

Wilkinson, B.H., 2005. Humans as geologic agents: A deep-time perspective. Geology 33, 161–164. https://doi.org/10.1130/G21108.1

Wohl, E., Merritts, D.J., 2007. What Is a Natural River? Geography Compass 1, 871–900. https://doi.org/10.1111/j.1749-8198.2007.00049.x

Yang, Z., Wang, H., Saito, Y., Milliman, J.D., Xu, K., Qiao, S., Shi, G., 2006. Dam impacts on the Changjiang (Yangtze) River sediment discharge to the sea: The past 55 years and after the Three Gorges Dam. Water Resources Research 42. https://doi.org/10.1029/2005WR003970

CHAPITRE 1

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

1.1. Les contaminants métalliques et organiques persistants : traceurs des activités anthropiques

L'ensemble des éléments traces métalliques et métalloïdes et organiques persistants étudiés sont répertoriés sur la liste des 126 « polluants prioritaires » de l'agence de protection de l'environnement des Etats-Unis (US EPA, 2015). En Europe, les PCBs et pesticides organochlorés étudiés sont également répertoriés par la Convention de Stockholm (2004), accord international signé par 152 pays visant à interdire l'utilisation de ces substances chimiques compte tenu de leur toxicité. Initialement composée de 12 composés organiques persistants (les « *dirty dozen* ») (e.g. PCBs, DDTs), 9 composés ont été ajoutés en 2009, dont le lindane (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2004).

Ces contaminants sont considérés comme des traceurs des activités anthropiques et leur présence et tendances temporelles témoignent des trajectoires actuelles et passées des bassins versants (Heim et al., 2004; Micić et al., 2011; Thevenon et al., 2011b; Cheyne et al., 2018).

1.1.1. Eléments traces métalliques et métalloïdes

1.1.1a. Généralités

Les éléments métalliques peuvent être séparés selon leurs teneurs naturelles dans la croûte terrestre. Ainsi, on distingue les éléments métalliques dits « majeurs » (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, et Fe), dont les concentrations dans la croûte terrestre sont supérieures à 1000 mg kg^{-1}, des éléments métalliques dits « traces » (e.g. Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Pb), car leurs concentrations moyennes dans la croûte continentale (supérieure et inférieure) sont inférieures à 100 mg kg^{-1} (Tableau 1.1) (Wedepohl, 1995). La majorité de ces métaux appartiennent à la famille des « métaux de transition » (i.e. éléments chimiques présentant (i) plusieurs états d'oxydations, (ii) des points de fusion, d'ébullition et une densité élevés, (iii) des propriétés catalytiques et (iv) une forte capacité à conduire l'électricité) (e.g. Cr, Co, Ni, Cu) ou « métaux pauvres » (i.e éléments chimiques présentant (i) des points de fusion, d'ébullition et une densité moins élevés, (ii) une plus forte électronégativité, et (iii) une moins bonne capacité à conduire l'électricité que les métaux de transition) (e.g. Pb) selon le tableau de Mendeleïev, mais on y associe régulièrement la famille des métalloïdes (i.e. éléments chimiques dont les propriétés sont intermédiaires entre les métaux de transition et les non-métaux) (e.g. As, Sb). Au sein de ce manuscrit, la distinction a été faite lorsque seuls les métaux traces ont été étudiés et ainsi

regroupés autour du terme « éléments traces métalliques » (ETM ou TME) (e.g. chapitre 2), et lorsque des métalloïdes ont également été étudiées, et ainsi regroupés autour du terme « éléments traces métalliques et métalloïdes » (TMM) (e.g chapitre 3).

Tableau 1.1. Concentrations des éléments dans la croûte continentale supérieure (UC) et inférieure (LC) (mg kg^{-1}) (extrait de Wedephol, 1995).

	UC	LC		UC	LC		UC	LC
Si	303480	271330	**Ce**	65.7	53.1	**Yb**	1.5	2.5
Al	77440	82120	**Ni**	18.6	99	**U**	2.5	0.93
Fe	30890	57060	**Nd**	25.9	28.1	**Br**	1.6	0.28
Ca	29450	48600	**La**	32.3	26.8	**Ge**	1.4	(1.4)
Na	25670	21200	**Cu**	14.3	37.4	**Be**	3.1	1.7
Mg	13510	31550	**Co**	11.6	38	**Mo**	1.4	0.6
K	28650	13140	**Y**	20.7	27.2	**Eu**	0.95	1.6
Ti	3117	5010	**Nb**	26	11.3	**Ta**	1.5	0.84
Ca	3240	588	**Li**	22	13	**I**	1.4	0.14
P	665	872	**Sc**	7	25.3	**Ho**	0.62	0.99
Mn	527	929	**Ga**	14	17	**W**	1.4	0.6
Si	953	408	**Pb**	17	12.5	**Tb**	0.5	0.81
Ba	668	568	**B**	17	5	**Tl**	0.75	0.26
Fe	611	429	**Th**	10.3	6.6	**Lu**	0.27	0.43
Cl	640	278	**Pr**	6.3	7.4	**Sb**	0.31	0.3
Sr	316	352	**Sm**	4.7	6	**Cd**	0.102	0.101
Zr	237	165	**Hf**	5.8	4	**Ag**	0.055	0.08
Cr	35	228	**Gd**	2.8	5.4	**Bi**	0.123	0.037
V	53	149	**Dy**	2.9	4.7	**Se**	0.083	0.17
Rb	110	41	**Sn**	2.5	2.1	**In**	0.061	0.052
Zn	52	79	**Cs**	5.8	0.8	**Hg**	0.056	0.021
N	83	34	**As**	2.0	1.5			

1.1.1b. Origines des métaux traces et métalloïdes : sources naturelles et anthropiques

Les TMM sont naturellement présents dans les cours d'eau par le biais de l'érosion mécanique et de l'altération chimique des roches et sols non contaminés. Les concentrations en éléments traces qui émanent de ces processus représentent donc les concentrations naturelles, et renseignent sur le « bruit de fond géochimique » d'un bassin versant ou d'une rivière, ce dernier étant donc fortement dépendant de la lithologie du bassin versant (Reimann et Garrett, 2005 ; Gałuszka, 2007). Dans certains cas, des « anomalies géochimiques » sont possibles lorsque les teneurs naturelles en TMM au sein de la roche mère excèdent fortement les concentrations moyennes de la croûte continentale ; il s'agit alors de « minerais » au sein desquels les concentrations sont élevées (Reimann et Garrett, 2005).

Les cycles géochimiques des éléments métalliques sont fortement perturbés par les activités anthropiques responsables de rejets métalliques dans les réservoirs environnementaux (Salomons et Forstner, 1984). Les systèmes fluviaux sont fortement sensibles à ces apports

anthropiques qui perturbent significativement la composition géochimique en éléments traces des systèmes aquatiques. Dans ce cas, les apports anthropiques peuvent être directs (e.g. effluents industriels ou urbains) ou indirects via les apports atmosphériques ou l'érosion de sols contaminés, et peuvent se faire à la fois sous forme dissoute et/ou particulaire.

L'extraction de minerais renfermant ces éléments traces a facilité l'érosion de ces éléments dès les zones d'extractions, et leur transformation visant à concentrer les éléments recherchés et leur valorisation et utilisation pour divers usages agricoles (e.g. pesticides, fertilisants), industriels (e.g. métallurgie) ou urbains ont également facilité leur dissémination dans les différents reversoirs du système Terre (e.g. atmosphère, hydrosphère, pédosphère, lithosphère (sédiments) et biosphère), au sein desquels les TMM peuvent transiter. A titre d'exemple, Nriagu (1989) a estimé que dans l'atmosphère, 85 % du Cd, 41 % du Cr, 56 % du Cu, et 66 % du Zn étaient d'origine anthropique.

1.1.1c. Distribution des éléments métalliques au sein des écosystèmes aquatiques

Dans les systèmes aquatiques, les TMM sont répartis entre (i) la phase dissoute au sein de laquelle ils sont transportés sous forme d'ions hydratés ou de complexes solubles (< 1 nm) ; (ii) la phase colloïdale, c'est-à-dire que les TMM sont associés à des particules dont la taille est comprise entre 1 nm–0.45 µm, et (iii) la phase particulaire, c'est-à-dire que les TMM sont associés à des particules dont la taille est supérieure à 0.45 µm.

Cette répartition entre les phases dissoutes et particulaires (et colloïdales) peut être modifiée au cours du temps sous les effets de variations des conditions physico-chimiques (e.g. oxygène, température, potentiel d'oxydo-réduction (Eh), pH, force ionique) et biologiques. La mobilité des métaux traces et donc leur bio-accessibilité potentielle pour les organismes vivants est contrôlée par leur spéciation chimique et minéralogique. Ils peuvent être (i) mobiles ou très mobiles s'ils sont présents sous forme soluble ou facilement solubilisable : ions libres hydratés en phase aqueuse (phase dissoute), cations faiblement adsorbés sur les surfaces négatives des silices ou alumino-silicates, complexes avec des ligands organiques (composés humiques et fulviques) ou inorganiques (e.g. Cl^-, OH^-, sulfates (SO_4^{2-}), carbonates (CO_3^{2-})) solubilisés ou faiblement adsorbés ; (ii) ils sont peu ou très peu mobiles s'ils sont sous forme de précipités solides non solubles (hydroxydes, oxydes, sulfures métalliques) fortement adsorbés/absorbés sur/dans des particules/colloïdes organiques (substances humiques) ou fortement adsorbés sur des particules inorganiques (e.g. oxydes de Fe, oxydes de Mn); (iii) ils sont immobiles (ou réfractaires) s'ils sont piégés dans les inter-feuillets des argiles, dans les micropores des silices

ou insérés dans les réseaux cristallins de certains minéraux (Tessier et al., 1979 ; Salomons et Forstner, 1984 ; Horowitz, 1985 ; Portet-Koltalo et al., 2020).

Dans les systèmes fluviatiles, le transport des TMM est très majoritairement effectué sous la forme particulaire (Audry et al., 2004a ; Viers et al., 2009) car les formes dissoutes sont très faibles en proportion., même pour les TMM les plus mobiles (Gaillardet et al., 2003). A titre d'exemple au sein du bassin versant de la Garonne, 80–95 % de Cd, 70–90 % de Zn, 80 % de Cu, 97–99 % de Pb (Audry et al., 2004a), et 73–100 % de Ag (Lanceleur et al., 2011) sont transportés sous forme particulaire. Par ailleurs, l'adsorption des TMM sur les particules les plus fines est favorisée (Horowitz et Elrick, 1987), ces dernières possédant une surface spécifique plus importante que les particules grossières ; en particulier, la surface spécifique des argiles (diamètre < 2 µm) est très importante, et leur charge de surface négative leur confère une grande capacité d'adsorption des cations métalliques (d'où leur capacité d'échange cationique (CEC) importante). La composition et la granulométrie des matières en suspension dans les cours d'eau joue donc un rôle important dans la dynamique des métaux traces (Horowitz, 2009). Ainsi, le devenir de ces éléments traces dans les systèmes aquatiques est lié au devenir des sédiments qui jouent un rôle « puits » pour ces contaminants.

1.1.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

1.1.2a. Généralités

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des composés organiques apolaires présentant au moins deux cycles aromatiques juxtaposés (Menzie et al., 1992 ; Bigus et al., 2014). Parmi les HAPs identifiés, 16 d'entre eux ont été classés « prioritaires » par l'agence de protection de l'environnement américaine (US-EPA) pour leur abondance dans les différents réservoirs environnementaux (atmosphère, hydrosphère, pédosphère, lithosphère (sédiments) et biosphère), et leurs propriétés mutagènes et cancérogènes (Waldman et al., 1991 ; US EPA, 2015), et seront étudiés au sein de ces travaux.

Les 16 HAPs prioritaires peuvent être divisés entre :

- les composés dits « légers » car de faibles masses molaires moléculaires (2-3 cycles) : naphtalène, acénaphtylène, acénaphthene, fluorène, phénanthrène et anthracène.
- les composés dits « lourds » car de masses moléculaires élevées (4-6 cycles) : fluoranthène, pyrène, benz[*a*]anthracène, chrysène, benzo[*b*]fluoranthène, benzo[*k*]fluoranthène,

benzo[*a*]pyrène, dibenz[*ah*]anthracène, indéno[*1,2,3,-cd*]pyrène, et benzo[*ghi*]périlène (Figure 1.1).

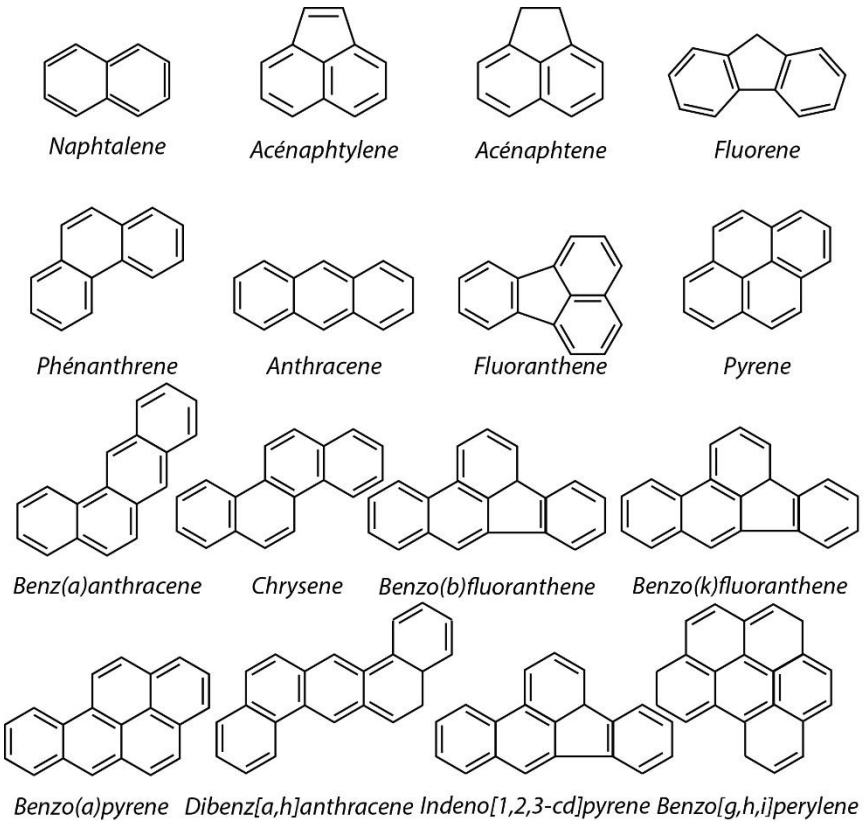


Figure 1.1. Structures des 16 HAPs classés prioritaires par l'US-EPA (US EPA, 2015).

1.1.2b. Sources et devenir des HAPs dans les réservoirs environnementaux

La présence de HAPs dans l'environnement peut être due à des sources naturelles d'origines diagénétiques (i.e. formation par transformation par des organismes vivants) ou pyrogéniques, comme la combustion incomplète de la biomasse, les éruptions volcaniques, les feux de forêts (Figure 1.2) (Readman et al., 2002 ; Micić et al., 2011). Mais ces apports depuis les sources naturelles sont généralement faibles comparés aux apports depuis des sources anthropiques, essentiellement depuis les débuts de l'ère industrielle (Witt, 1995).

Parmi les activités humaines responsables de rejets de HAPs dans l'atmosphère, on peut lister la combustion des ressources fossiles (pétrole, charbon), et de coke pour la production d'énergie, le trafic routier, naval, aérien pour les transports ; les rejets peuvent se faire également dans les eaux, notamment les eaux usées urbaines, suite à des fuites de produits pétroliers ou au lessivage des surfaces (Larsen et Baker, 2003 ; Huang et al., 2012). On peut distinguer les HAPs dits pétrogéniques qui proviennent des rejets directs de produits pétroliers dans l'environnement et notamment aquatiques (Bomboi et al., 1990 ; Takada et al., 1990 ;

Tobiszewski et Namieśnik, 2012) et les HAPs dits pyrogéniques, issus des processus de combustion incomplets tels que les systèmes de chauffages domestiques, les moyens de transports, les apports industriels (production d'énergie, incinération des déchets, pétrochimie, métallurgie), l'agriculture (e.g. activités de brûlis) qui peuvent être émis directement dans les systèmes aquatiques ou d'abord émis dans l'atmosphère, avant d'intégrer les systèmes aquatiques soit directement (précipitation, dépôts secs) soit indirectement via l'érosion des sols (Figure 1.2). Parmi ces différentes sources, les combustions représentent généralement plus de 50 % des émissions totales, suivis des feux de forêts (moins de 20 %), et du transport (~ 5 %). En France, les combustions représentent environ 50 % des sources de HAPs, tandis que les émissions industrielles, les feux de forêts et les transports représentent respectivement 32 %, 12 % et 3 % des sources (les 3 % restant sont attribués aux autres sources) (Crampon, 2015)

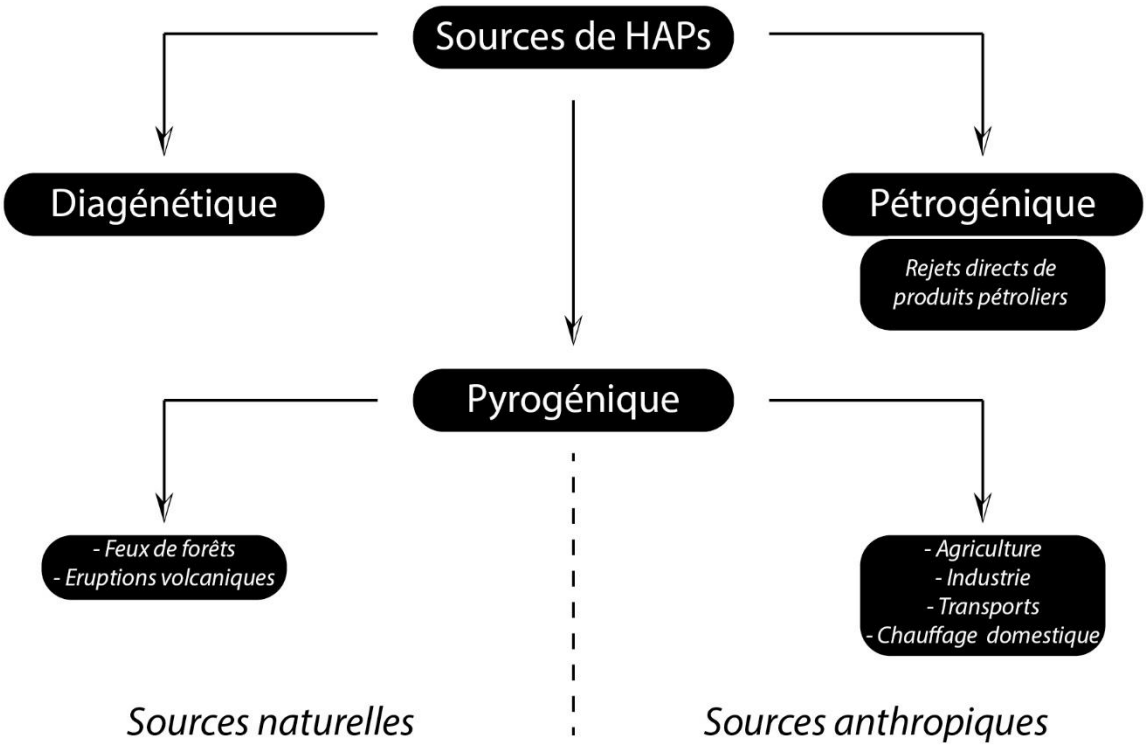


Figure 1.2. Sources de HAPs dans l'environnement.

Le transport des HAPs dans les différents réservoirs environnementaux (Figure 1.3) est dépendant de leurs propriétés physico-chimiques (e.g. solubilité dans l'eau, pression de vapeur, constante de Henry, coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}), coefficient de partage du carbone organique/eau) (K_{oc}). Les HAPs sont hydrophobes, avec un fort attrait pour les substances organiques lipophiles (forts coefficients K_{ow} : 2.10^3 – 7.10^6). A l'exception du naphtalène, les HAPs sont généralement faiblement à très faiblement volatils (faibles pressions de vapeur

saturante P_{vap} : $1{,}3.10^{-8}$ - 9.10^{-1} Pa à 25°C), peu ou très peu solubles dans l'eau (solubilités : 8.10^{-4} - 3,9 mg L^{-1} à 25°C), peu ou très peu mobiles dans le sol (forts coefficients de partage K_{oc} : $2{,}5.10^{2}$ - $5{,}5.10^{6}$ L kg^{-1}). Leur solubilité et leur volatilité diminuent avec l'augmentation du nombre de cycles aromatiques, tandis que leur attrait pour la matière organique et leur stabilité augmente quand le nombre de cycles aromatiques augmente. En effet, de par leur caractère fortement aromatique, les HAPs sont extrêmement stables et peu sensibles aux phénomènes de dégradation naturelle (hydrolyse, photolyse, oxydation, biodégradation). De par leurs propriétés physico-chimiques et leur persistance, les HAPs qui intègrent les réservoirs environnementaux vont donc avoir tendance à s'accumuler sur les particules, que ce soit dans l'atmosphère (et en particulier sur les particules fines PM_{10}) (Heemken et al., 2000 ; Tobiszewski et Namieśnik, 2012), les sols (Johnsen et Karlson, 2007), ou les sédiments dans les cours d'eau (Hatzinger et Alexander, 1995 ; Douglas et al., 1996 ; Page et al., 1999 ; Savinov et al., 2003). L'accumulation des HAPs sur les particules dépend des caractéristiques sédimentaires, comme la taille des particules et la teneur en carbone organique (Means et al., 1980 ; Tobiszewski et Namieśnik, 2012). En effet, les HAPs sont préférentiellement accumulés sur les particules fines et les matrices sédimentaires riches en carbone organique (Karickhoff, 1984 ; Zhang et al., 2004 ; Shi et al., 2007).

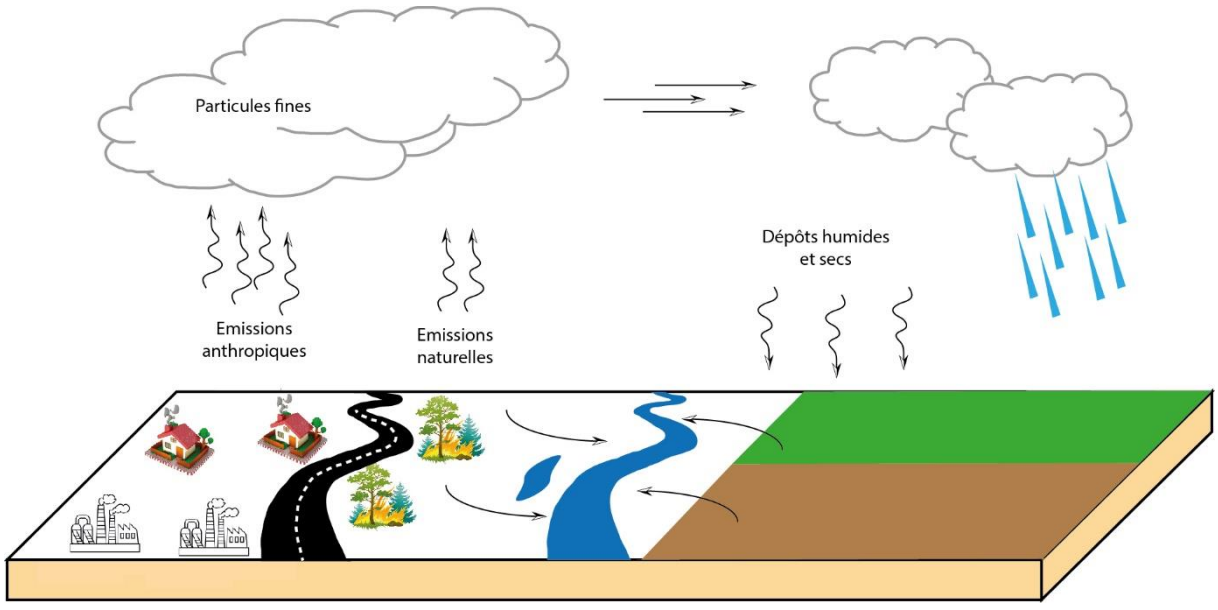


Figure 1.3. Transfert des HAPs dans l'environnement.

1.1.3. Les polychlorobiphényles

1.1.3a. Généralités

Les polychlorobiphényles (PCBs) sont des composés aromatiques organochlorés synthétiques, composés de deux cycles aromatiques de type biphényle pouvant porter chacun jusqu'à cinq atomes de chlore, et dont la formule chimique générale est $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, avec n compris entre 1 et 10. Il existe donc 10 homologues distincts et 209 congénères en fonction de la position des atomes de chlores sur la molécule (Breivik et al., 2002). Les congénères sont généralement regroupés selon deux catégories : (i) les PCBs « dioxin-like » (DL-PCB) (12 congénères) et (ii) les PCBs « 'non-dioxine-like » (NDL-PCB) (197 congénères) ; ceux appartenant à la première catégorie ont une configuration plane et ont donc des propriétés toxicologiques comparables aux dioxines (ils sont notamment tératogènes). Comme précédemment évoqué, les PCBs ont été listés par la convention de Stockholm et donc interdit d'utilisation (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2004), et parmi les 197 congénères, 7 ont été listés comme « prioritaires » par l'agence de protection de l'environnement américaine (US EPA, 2015) car ils représentent près de 80 % des PCBs totaux détectés dans les réservoirs environnementaux. Ces 7 PCBs ont également été désignés comme PCB indicateurs (PCB_i) par le Bureau Communautaire de Référence (BCR) de la Commission Européenne comme étant les composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques du fait de leur persistance et de leur abondance dans l'environnement (Dargnat et Fisson, 2010). Hormis le PCB118 (DL-PCB), 6 d'entre eux (PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180) seront étudiés au sein de ces travaux de thèse (Figure 1.4).

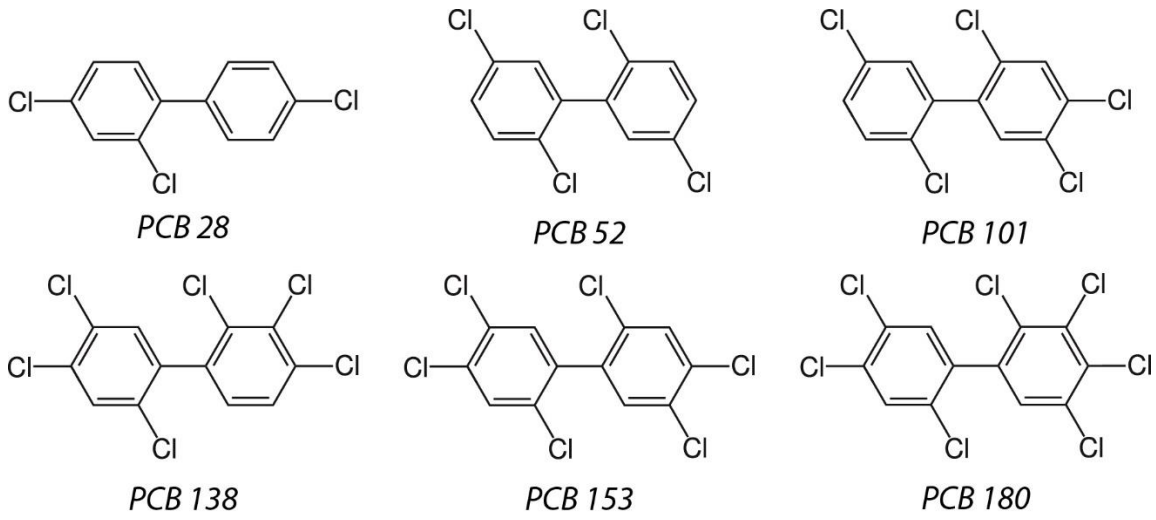


Figure 1.4. Structure chimique des 6 PCBs indicateurs.

Les PCBs appartiennent à la famille des « polluants organiques persistants » (POPs) car omniprésents dans l'environnement, avec des temps de demi-vie dans les réservoirs

environnementaux allant de quelques jours à plusieurs années, et une diminution du taux de (bio)dégradation avec l'augmentation du nombre de chlores. De plus, la solubilité des PCBs dans les milieux aqueux est faible, puisqu'ils ont un très fort coefficient K_{ow} compris entre $1{,}3.10^5$ et $1{,}6.10^8$, et qui augmente avec le nombre d'atomes de chlore (Hawker et Connell, 1988). Concernant les 6 PCB_i (NDL) étudiés, leur fort coefficient K_{ow} (5.10^6–$6{,}3.10^7$), leur très faible solubilité ($1{,}5.10^{-5}$–5.10^{-7} mg L^{-1} à 25°C), leur faible volatilité (8.10^{-5}– $2{,}8.10^{-2}$ Pa à 25°C) font qu'ils ont tendance à se fixer sur les matrices particulaires organiques ou à s'accumuler dans les graisses animales (Manz et al., 2001).

1.1.3b. Sources et devenir des PCBs dans les réservoirs environnementaux

Les PCBs ont été synthétisés pour la première fois aux Etats-Unis en 1881, puis produits à grande échelle à partir de 1929 aux Etats-Unis (par le groupe Monsanto), puis en Europe et notamment en Allemagne (par le groupe Bayer) dès l'année suivante (de Voogt et Brinkman, 1989; Breivik et al., 2002). En France, les PCBs ont été produits et commercialisés à partir des années 1930 et jusque dans les années 1980 (1987 en France), décennie durant laquelle leur utilisation a massivement été interdite (de Voogt et Brinkman, 1989), bien qu'une première interdiction dans les systèmes ouverts (voir ci-après) avait été déclarée dès 1975 en France. Mondialement, la quantité totale de PCBs produits, des années 1930 à 1984, a été estimée à 1,5 Mt et environ 10 % (134 654 t) a été produite en France (de Voogt et Brinkman, 1989 ; Breivik et al., 2002). Leur utilisation s'est accélérée après la seconde guerre mondiale et leur utilisation a principalement été industrielle, à cause de leurs propriétés diélectriques et de leur stabilité chimique (Breivik et al., 2002), leur permettant d'être utilisés dans des « systèmes ouverts », les PCBs étant alors utilisés comme :

- agents plastifiants et adhésifs dans les peintures, laques, vernis, colles, encres, textiles synthétiques, joints d'isolation et mastics, revêtement de sols, produits en PVC, caoutchouc, papier, lubrifiants,
- agents limitant la volatilisation des principes actifs dans les traitements phytosanitaires, mais également dans le « systèmes fermés », où les PCBs étaient utilisés comme :
- fluides isolant pour les matériels électriques comme les transformateurs et condensateurs,
- fluides caloporteur pour les échangeurs thermiques et hydrauliques comme les circuits à haute température, les environnements présentant des risques d'incendies (e.g. navire transportant des combustibles), et les environnements à risque thermique (e.g. mines de charbon) (de Voogt et Brinkman, 1989 ; Kannan et al., 1992 ; Pellet et al., 1993 ; INERIS, 2011 ; Bigus et al., 2014) (Tableau 1.2).

Tableau 1.2. Types de PCBs utilisés (ici mélanges d'Aroclor) en fonction des différentes applications (selon Pellet et al. (1993).

UTILISATION	TYPE D' AROCLOR
SYSTEMES CLOS	
Transformateurs électriques	*1242, 1254, 1260*
Condensateurs électriques	*1221, 1254, 1016*
SYSTEMES SEMI-CLOS	
Fluides caloporteurs	*1242*
Fluides hydrauliques	*1232, 1242, 1248, 1254, 1260*
SYSTEMES OUVERTS	
Adhésif	*1221, 1232, 1242, 1248, 1254*
Plastifiant des caoutchoucs	*1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1264*
Plastifiant pour encaustiques	*1242, 1254, 1268*
Anti-poussières, antistatiques	*1242, 1254, 1268*
Adjuvant des encres	*1254*
Adjuvant des huiles de coupe	*1254*
Adjuvant des huiles de moteur	*1260*
Adjuvant des produits phyto-sanitaires	*1254, 1260*
Photocopies au carbone	*1242*
Huile à immersion pour microscopes	*1260*
Plastifiant de résine synthétique	*1248, 1254, 1260, 1262, 1268*

Comme noté dans le Tableau 1.2, les PCBs sont souvent présentés sous leurs marques commerciales telles que Aroclor (Etats-Unis), et Phénoclor et Pyralène (France) qui sont des mélanges de différents congénères plus ou moins chlorés (Figure 1.5).

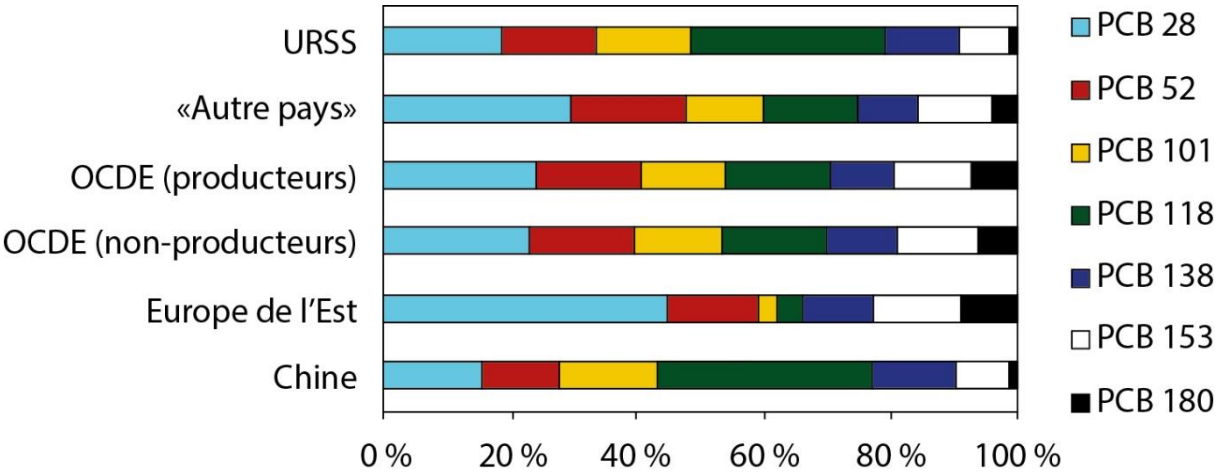


Figure 1.5. Différences régionales dans la consommation cumulée de certains congénères (%) (Breivik et al., 2002).

L'apport des PCBs vers les environnements aquatiques (Figure 1.6) peut provenir de rejets directs (e.g fuites) (Abarnou et al., 1987 ; Duursma et al., 1989), ou de sources dites diffuses, comme les dépôts atmosphériques (Chevreuil et al., 1989 ; Granier et Chevreuil, 1997), les

rejets domestiques, les ruissellements urbains, les rejets depuis des sites de traitements ou depuis les parcs de transformateurs électriques (Breivik et al., 2002 ; Bigus et al., 2014 ; Halfadji et al., 2019). Selon Marchand (1989), 30 % de la production mondiale de PCB cumulée a été dispersée dans l'environnement, et principalement dans les systèmes aquatiques. En France, environ la moitié de la production française a été utilisée sur le territoire national et les rejets vers les zones côtières via les fleuves et l'atmosphère ont été estimés à 2.5–3.0 t an^{-1} (Launay, 2014).

Une fois dans les environnements aquatiques, les PCBs s'accumulent sur les matrices sédimentaires du fait de leur nature lipophile (Chevreuil et al., 1998), et préférentiellement sur les particules fines et les matrices riches en carbone organique (Karickhoff, 1984 ; Gschwend et Wu, 1985 ; Piérard et al., 1996).

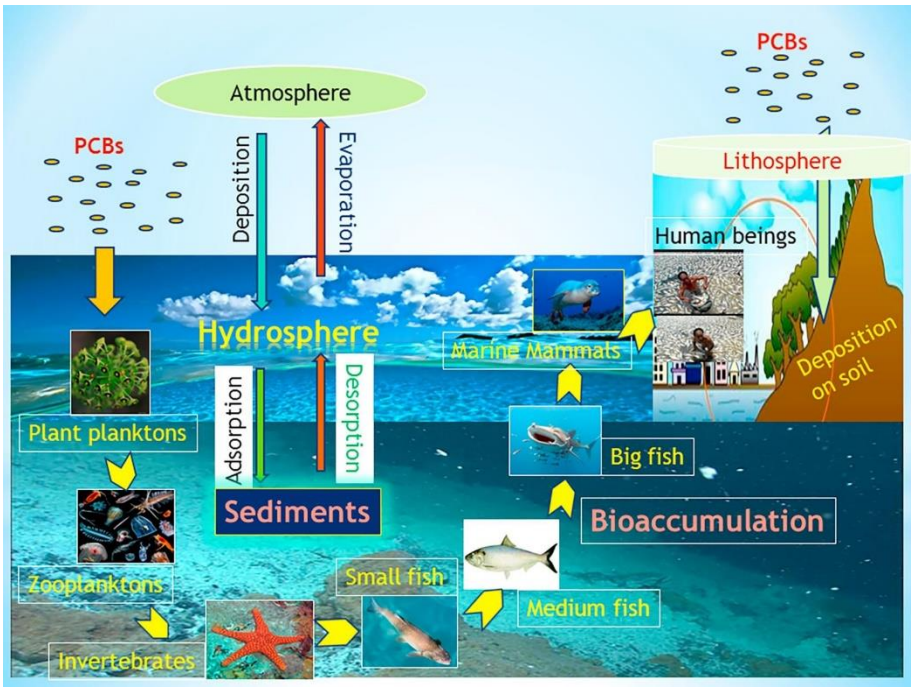


Figure 1.6. Transfert des PCBs dans les réservoirs environnementaux (Reddy et al., 2019).

1.1.4. Les pesticides organochlorés

1.1.4a. Généralités

Les pesticides sont pour la plupart des composés synthétiques utilisés en agriculture ou en milieux urbains pour lutter contre les parasites et les maladies qu'ils induisent (insecticides, fongicides) ou contre la prolifération d'espèces végétales dites nuisibles (herbicides) (Abhilash et Singh, 2009). A l'instar des HAPs et des PCBs, les pesticides sont qualifiés de contaminants

« micro-organiques » car leur présence dans l'environnement, même en faible quantité, peut causer des préjudices, notamment écotoxicologiques (Warren et al., 2003). Les pesticides organochlorés (OCPs), composés organiques possédant au moins un atome de chlore, sont parmi les pesticides synthétiques les plus anciens, mis sur le marché au début du vingtième siècle (essentiellement après la première guerre mondiale) et ont remplacé peu à peu les pesticides à base de formulations minérales (notamment les pesticides arsenicaux) (Lachambre et Fisson, 2007). Malgré le fait que les OCPs ont eux-mêmes été remplacés pour la plupart par des pesticides organophosphorés après les années 1970, on les retrouve dans l'environnement car ils présentent une forte persistance (Covaci et al., 2005). Les OCPs ou certains de leurs métabolites stables peuvent présenter des effets négatifs sur les écosystèmes et les êtres humains car ces composés sont cancérigènes et peuvent provoquer des maladies cardiovasculaires (Biziuk et al., 1996). Les OCPs sont faiblement polaires et donc plutôt lipophiles, caractérisés par une faible solubilité dans l'eau, de forts coefficients K_{ow} (log K_{ow}>3), et une faible (bio)dégradadabilité.

1.1.4b. Source et devenir des OCPs dans les réservoirs environnementaux

Les OCPs sont, à l'instar des HAPs et PCBs, qualifiés de « persistants » car ils sont très stables chimiquement, donc difficiles à (bio)dégrader. Le fait qu'ils puissent être transportés puis transférés dans les différents compartiments environnementaux, particulièrement via les particules, les rend omniprésents dans l'environnement et leur distribution à travers les différents réservoirs environnementaux est globale, ces derniers étant détectés jusque dans des régions peu influencées par les activités anthropiques comme les cercles Arctique (Li et Macdonald, 2005 ; Su et al., 2008) et Antarctique (Wang et al., 2018 ; Wu et al., 2020).

Leur utilisation a été massive durant les années 1950–1960 (Warren et al., 2003) et tandis que leurs teneurs dans les eaux sont très faibles, leur caractère relativement lipophile fait qu'ils sont très souvent détectés au sein de la matrice sédimentaire (Tuncer et al., 1998 ; Foster et al., 2000 ; Meharg et al., 2000). Une fois rejetés dans les réservoirs environnementaux, et notamment dans les sols et les milieux aquatiques, ces composés organochlorés ont tendance à s'accumuler sur les particules fines (Lee et al., 2001 ; Wang et al., 2013 ; Li et al., 2015). Néanmoins, ce comportement n'est pas toujours observé, comme dans le cas de Sanger et al. (1999) qui a montré que la distribution de composés organochlorés (comme le dichlorodiphényltrichloroéthane ou DDT) n'était pas corrélée à la distribution granulométrique, et plus particulièrement celle des particules fines. De plus, les OCPs semblent présenter une forte affinité pour la matière organique (Karickhoff, 1984 ; Di Toro et al., 1991 ; Li et al., 2015),

mais ce comportement n'est pas systématique (Sanger et al., 1999 ; Salvadó et al., 2013). Néanmoins, les matières en suspension qui transitent et sédimentent dans les cours d'eau sont tout de même considérées comme des réservoirs pour les OCPs (Albone et al., 1972 ; Warren et al., 2003). Néanmoins, les OCPs peuvent également être volatilisés suite à leur utilisation sur les cultures et ainsi être transportés dans l'atmosphère vers des régions éloignées des zones d'utilisation (Richards et al., 1987 ; Waite et al., 1995 ; Bintein et Devillers, 1996 ; Wania et MacKay, 1996 ; Richards et al., 2016). Selon Warren et al. (2003), les études menées sur la diffusion des OCPs au sein de sédiments de rivières, estuariens ou de carottes sédimentaires marines (Kelly, 1995 ; Wakeham et al., 1980 ; Latimer et Quinn, 1996 ; Daniels et al., 2000) ont montré qu'au sein de la matrice sédimentaire, leur diffusion était fortement limitée de par leur caractère hydrophobe et leur forte adsorption sur les sédiments.

Au cours de ces travaux de thèse, un mélange de différents OCPs, ainsi que quelques-uns de leurs métabolites stables, a été recherché dans la matrice sédimentaire (Figure 1.7). Hormis le DDT (et ses métabolites) et les HCHs (hexachlorocyclohexanes, dont le lindane est un isomère), la plupart des pesticides recherchés n'ont été que très peu détectés, car probablement peu répandus sur le marché français. Ce n'est pas le cas de l'herbicide atrazine, qui a été très utilisé en France entre 1960 et 2001, mais n'a été que rarement détecté dans les matrices sédimentaires étudiées. L'atrazine est plus soluble dans l'eau que le lindane ou le DDT, et son K_{ow} et son K_{oc} sont nettement plus faibles (donc ce composé est moins retenu par le carbone organique). De manière générale, les herbicides sont plus polaires, donc plus solubles dans l'eau, pour favoriser leur absorption par les plantes. Les insecticides sont généralement plus lipophiles de manière à s'accumuler dans les tissus cellulaires (particulièrement les cellules nerveuses) ; ils sont donc moins soumis aux processus de lixiviation et d'infiltration dans les sols ou sédiments. Donc un focus a été réalisé plus spécialement sur les pesticides organochlorés DDT et HCH.

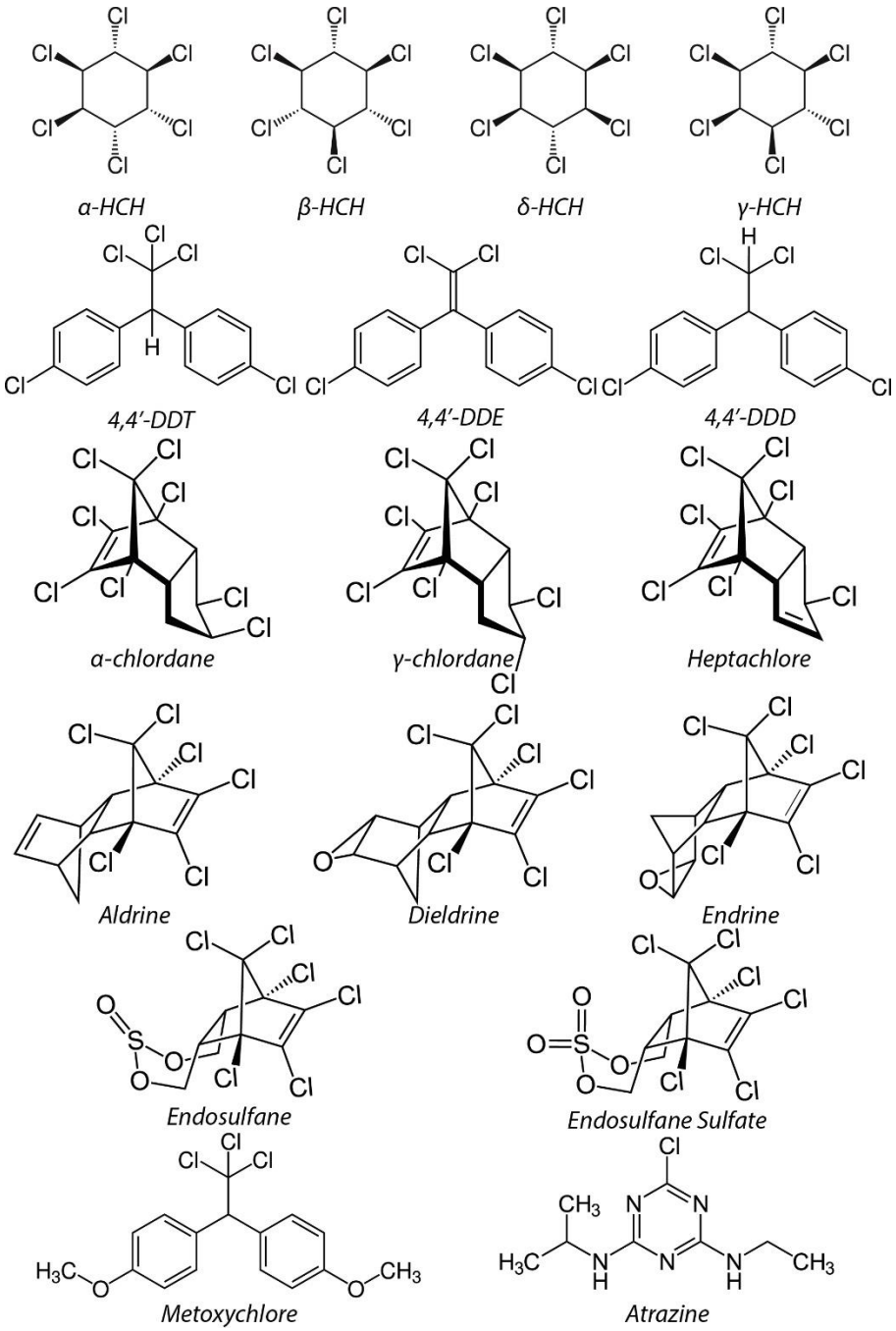


Figure 1.7. Structures des OCPs étudiés.

Le dichlorodiphényltrichloroéthane DDT a été synthétisé en 1834 mais ses propriétés insecticides n'ont été mises en lumière qu'en 1939 et il est le premier OCP a avoir produit en quantité industrielle (Sericano et al., 2014). En plus de son utilisation agricole, qui a été interdite en France en 1972 (Chevreuil et al., 1989), le DDT a été utilisé contre les maladies telles que le paludisme ou le typhus, transmis par des insectes, notamment durant la seconde guerre mondiale (Combi et al., 2020). Couramment appelé « DDT », le produit phytosanitaire utilisé est le « DDT technique », qui est un mélange de différents isomères, dont le 4,4'-DDT qui est

le composé actif et qui correspond à environ 80 % de la composition (Bopp et al., 1982 ; Hendy et Peake, 1996). Dans les sols et les sédiments, le DDT se dégrade sous des conditions aérobies en DDE (dichlorodiphenyldichloroethylene), et en DDD (dichlorodiphenyldichloroethane) sous des conditions anaérobies (Aislabie et al., 1997 ; Hitch et Day, 1992) (Figure 1.8), et l'utilisation des rapports 4,4'-DDE + 4,4'-DDD)/DDTs et 4.4'-DDD/4.4'-DDE sont utilisés afin de distinguer les apports anciens (marqués par une forte dégradation du DDT) ou récents, mais également le type de dégradation (aérobie ou anaérobie).

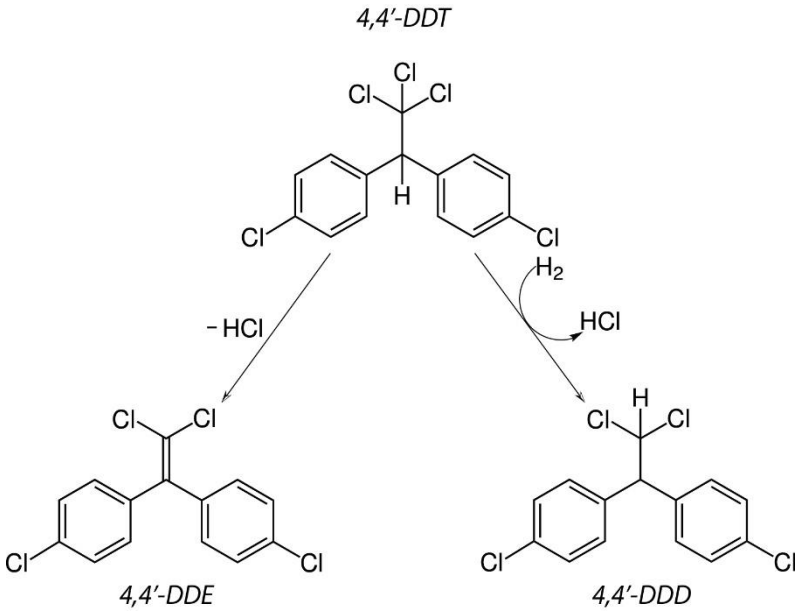


Figure 1.8. Structures et dégradation du 4,4'-DDT en 4,4'-DDE et 4,4'-DDD.

L'hexachlorocyclohexane (HCH) a été synthétisé en 1824 mais n'a été reconnu qu'un siècle plus tard pour ses propriétés d'insecticide, et largement utilisé entre les années 1970 et 1990 (interdiction d'utilisation en France en 1998). Le HCH technique est notamment composé des isomères α (60–70%), β (5–12%), δ (6–10%), et γ (10–12%), ce dernier étant aussi appelé "lindane", le produit phytosanitaire lindane étant composé à 99 % de γ-HCH (Figure 1.9).

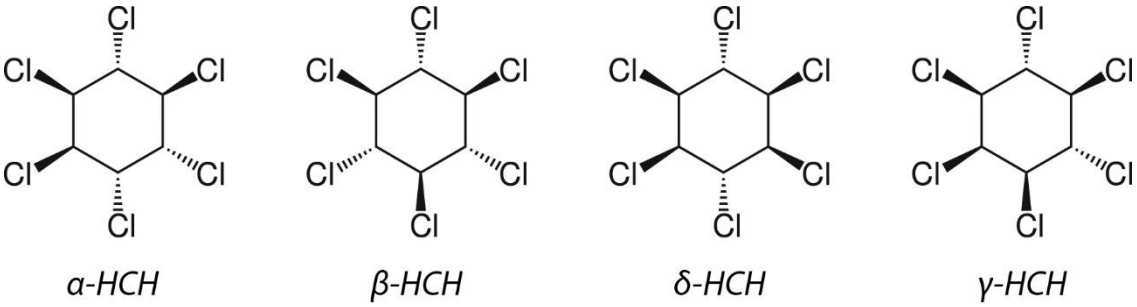


Figure 1.9. Structures des principaux isomères de HCH.

1.2. Les enregistrements sédimentaires : témoins de la trajectoire des bassins versants

Les *legacy sediments* qui s'accumulent en bas des pentes, dans les plaines d'inondations ou dans les zones de basse altitude (Figure 1.10) (Marcus et al., 1993 ; Gellis et al., 2009 ; Hupp et al., 2009 ; James, 2013), et préférentiellement dans des zones où l'hydrodynamisme est faible par rapport au chenal d'une rivière ou d'un estuaire, contiennent des signatures biologiques, géochimiques et minéralogiques qui caractérisent les sources des sédiments (James, 2013). Parmi ces signatures géochimiques, on retrouve les contaminants métalliques ou organiques persistants, qui présentent une forte affinité pour les matières en suspension et les sédiments présents dans les cours d'eau.

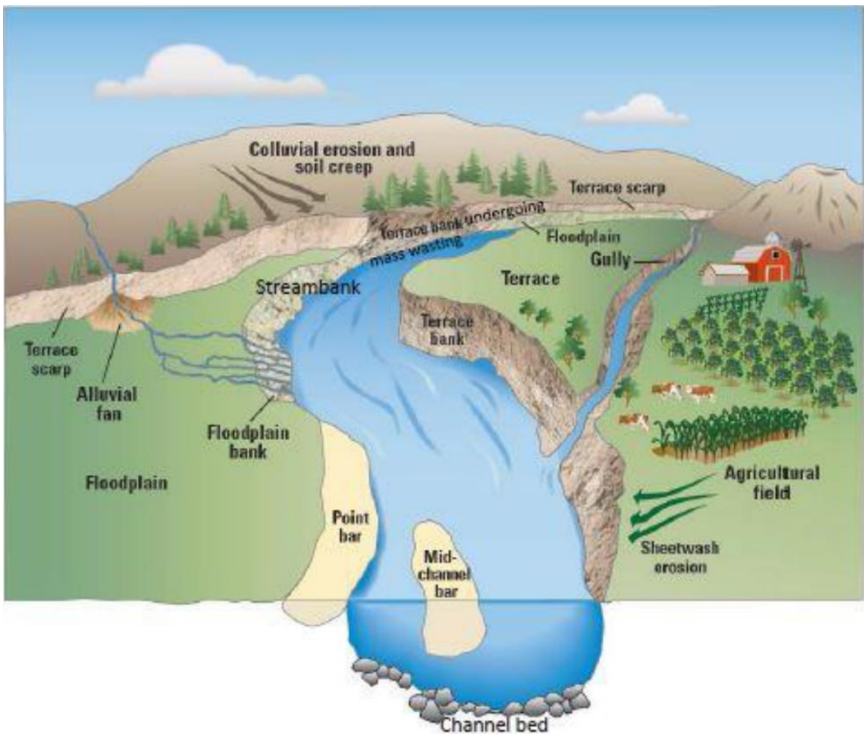


Figure 1.10. Schéma des sources et puits des *legacy sediments* (Gellis et al., 2016).

Dans les systèmes aquatiques, différents processus physico-chimiques et biologiques affectent les matières en suspension avant leur sédimentation, ce processus étant lui-même contrôlé par des facteurs environnementaux et anthropiques. Le devenir des contaminants inorganiques et organiques est ainsi contrôlé par les interactions avec la phase liquide, à l'interface eau-

sédiment mais aussi au sein même du sédiment, matériau complexe hétérogène. De nombreux facteurs internes liés aux sédiments (teneur en matière organique, en particules fines, en carbonates…), externes (e.g. pression, température, pH de l'eau), liés aux processus physico-chimiques (e.g. vaporisation, oxydation, réduction, hydrolyse) ou aux processus biologiques (e.g. biodégradation, bioconcentration) peuvent intervenir dans le devenir des contaminants inorganiques et organiques au sein même du matériel sédimentaire. De plus, la composition des matières en suspension (taille des particules, teneurs en carbone organique), réceptacles des contaminants, influence les processus d'adsorption.

Ainsi, le devenir des sédiments et leurs caractéristiques associées jouent un rôle essentiel dans la distribution des contaminations au sein des systèmes fluviatiles, aussi bien spatiale que temporelle. L'archivage de ces sédiments présente donc un intérêt pour étudier les dynamiques passées des bassin versants, autrement dit réaliser une rétro-observation. Les tendances temporelles des contaminants peuvent alors être reconstruites en lien avec les rejets de ces dits contaminants au sein du bassin versant (ou au-delà dans le cas de rejets atmosphériques), ou avec les réglementations environnementales, autrement dit les trajectoires industrielles, sociétales et économiques des bassins versants. Ces sédiments sont donc les témoins des activités anthropiques (e.g. agricoles, industrielles, urbaines) passées, sous réserve de la persistance à long terme des marqueurs choisis pour retracer ces activités, de leur faible mobilité, ainsi que de faibles perturbations lors du processus de dépôt.

1.2.1. Variabilité spatiale des zones d'archivages au sein d'un bassin versant

Comme mentionné par Heim et Schwarzbauer (2013), les reconstructions temporelles des contaminations sont réalisées à partir de particules qui ont été transportées vers l'aval au gré des débits des cours d'eau, voire des effets de marées, et l'accumulation de sédiments est favorisée dans les zones de faible énergie où les vitesses de courants et les processus de remise en suspension sont faibles, permettant ainsi un dépôt quasi-continu de sédiments non perturbés.

Au sein des systèmes aquatiques, l'archivage sédimentaire peut se faire au sein de trois principaux environnements de dépôts : marins : estuariens-côtiers, lacustres ou fluviatiles.

1.2.1a. Environnements estuariens – côtiers – marins

Ces environnements sont souvent dynamiques ce qui peut perturber l'enregistrement sédimentaire. Néanmoins, la présence de zones naturelles plus calmes peut permettre la

reconstruction historique des contaminations passées, à l'instar des travaux de Pavoni et al.(1987), et Frignani et al. (2005) dans le lagon vénitien, ou des travaux de (Fox et al., 2001 ; Baudrimont et al., 2005 ; Cundy et al., 2005 ; Elbaz-Poulichet et al., 2011 ; Leorri et al., 2014), à partir d'archives sédimentaires collectées dans des marais salants. Les zones à faible énergie créées par les activités humaines au sein des environnements estuariens ou côtiers permettent également la reconstruction des tendances temporelles, à l'instar des travaux de Grousset et al. (1999) ; Feo et al. (2011) ; Vrel, (2012) ; Birch et al. (2020) menées sur des archives sédimentaires collectées dans des ports ou bassins à flots.

1.2.1b. Environnements lacustres

Les archives sédimentaires en provenance d'environnements lacustres sont souvent utilisées pour les reconstructions temporelles des contaminations (Hites, 2006 ; Heim et Schwarzbauer, 2013), car considérées comme les plus intéressantes pour retracer les contaminants au sein des bassin versants (Kober et al., 1999). Que ce soit pour les contaminants métalliques ou organiques, ces reconstructions ont pu être réalisées à partir d'archives sédimentaires provenant de lacs d'altitude (Gschwend and Hites, 1981 ; Kober et al., 1999 ; Thevenon et al., 2011b ; Garçon et al., 2012 ; Bettinetti et al., 2016 ; Mariet et al., 2018 ; Elbaz-Poulichet et al., 2020), ou de basse altitude (Sanders et al., 1992 ; Monna et al., 2000 ; Bábek et al., 2008 ; Elmquist et al., 2007 ; D'Anjou et al., 2012).

1.2.1c. Environnements fluviatiles

Au sein des environnements fluviatiles, les contaminants métalliques et organiques peuvent provenir d'apports atmosphériques, de sources localisées (e.g. sites industriels, stations d'épurations) ou de sources dites diffuses (e.g. remobilisation de sédiments ou d'alluvions contaminés, érosion des sols agricoles, ruissellement urbain) (Hudson-Edwards, 2003). Toujours selon ces auteurs, au sein des systèmes aquatiques, les plaines d'inondation, les zones humides, les chenaux et les réservoirs de barrages sont les principaux puits de contaminants. Les plaines d'inondation sont le réceptacle des particules en suspension qui s'y déposent lors des épisodes de crues qui se succèdent au cours des décennies. Ces dépôts sédimentaires peuvent alors être utilisés pour reconstruire les grandes tendances temporelles sur plusieurs décennies, à l'instar des travaux de Owens et al. (1999) ; Gocht et al. (2001) ; Le Cloarec et al. (2011) ; Ayrault et al. (2012) ; Berner et al. (2012) ; et Lorgeoux et al. (2016), de même que les dépôts sédimentaires accumulés au sein des zones humides situées près des cours d'eau (Peters et al., 2001 ; Heim et al., 2004 ; Lebrun et al., 2019). De plus, les réservoirs des barrages

constituent l'un des environnements les plus favorables à l'accumulation de *legacy sédiments* au cours du temps, sans discontinuité temporelle (à l'inverse des sédiments de plaines d'inondations par exemple). En effet, de nombreuses reconstructions temporelles des contaminations passées ont pu être réalisées à partir des sédiments accumulés derrière les barrages, que ce soit pour les cours d'eau français (Audry et al., 2004b ; Grosbois et al., 2012 ; Mourier et al., 2014 ; Dhivert et al., 2016) ou internationaux (Van Metre et al., 1997 ; Wildi et al., 2004 ; Evans et Gottgens, 2007 ; Franců et al., 2010 ; Bábek et al., 2020).

1.2.2. Les traces des activités anthropiques dans les archives sédimentaires : de la préhistoire à l'ère moderne

1.2.2a. Enregistrements des contaminations en éléments traces métalliques et métalloïdes

En Europe, les premiers enregistrements d'apports non-naturels en éléments métalliques dans l'environnement datent des débuts de l'exploitation minière et de la métallurgie à l'ère préhistorique (Néolithique), comme l'ont montré les travaux de Mighall et al. (2002) sur des sédiments de mines préhistoriques au Pays de Galles, les travaux de Bindler et al. (2009) en Suède à partir d'archives sédimentaires lacustres, ou plus récemment les travaux de Elbaz-Poulichet et al. (2020) à partir d'une archive sédimentaire lacustre alpine. Les archives sédimentaires ont également permis d'enregistrer les influences gréco-romaines sur les cycles biogéochimiques des TMM (Renberg et al., 1994). Comme montré par Thevenon et al. (2011) à partir d'archives sédimentaires de lacs alpins, les influences gréco-romaines ont eu un plus fort impact sur les cycles naturels des TMM que les activités d'extractions minières durant l'Age de Bronze (3800 – 2500 BC). De plus, des contaminations métalliques, notamment en Pb, et liées aux activités d'extractions minières et métallurgiques romaines ont également été enregistrées dans des archives sédimentaires lacustres alpines (Arnaud et al., 2006, 2010 ; Guyard et al., 2007 ; Thevenon et al., 2011b ; Simonneau et al., 2014 ; Elbaz-Poulichet et al., 2020), mais également méditerranéennes (Elbaz-Poulichet et al., 2011 ; Sabatier et al., 2020). Selon Brännvall et al. (1999), et Schettler et Romer, (2006), les archives sédimentaires lacustres ont montré que les contaminations gréco-romaines sont suivies d'une période (400 – 900 AD) moins marquée par les activités anthropiques, mais qui précède la période médiévale (900 – 1600 AD) qui marque le début d'une augmentation des rejets en TMM quasi-constante jusqu'à l'ère moderne. Parmi les archives sédimentaires dont les enregistrements remontent au moins jusqu'à la période médiévale (e.g. Renberg et al., 1994 ; Brännvall et al., 1999 ; Elbaz-Poulichet

et al., 2011, 2020 ; Heemken et al., 2000 ; Schettler et Romer, 2006), il a été enregistré que les contaminations métalliques durant cette période pouvaient être équivalentes à celles enregistrées depuis la révolution industrielle (Brännvall et al., 1999). Néanmoins, à l'échelle globale, il semble que depuis la révolution industrielle entamée vers 1850 dans les pays occidentaux, l'impact anthropique matérialisé par les rejets métalliques dans l'environnement est devenu significativement plus important (Nriagu, 1989; Boutron et al., 1995; Foster et Charlesworth, 1996). A titre d'exemple, les travaux de Aston et al. (1973) dès les années 1970, portant sur Hg, ou plus récemment les travaux de Thevenon et Anselmetti (2007) et Thevenon et al. (2011a, 2011b), ont révélé des augmentations majeures récentes (i.e. à partir de la révolution industrielle) des teneurs en Hg et Pb au sein d'archives sédimentaires collectées dans des lacs alpins. Egalement à partir de carottes sédimentaires lacustres alpines, Guédron et al. (2016) ont montré une augmentation des apports en Hg anthropique à partir du début du vingtième siècle, à l'instar des travaux de Elbaz-Poulichet et al. (2020) portant sur Cu, Hg, Sb et Pb.

1.2.2b. Enregistrements des contaminations en composés organiques

En plus des contaminations métalliques, les archives sédimentaires permettent également de reconstruire les tendances temporelles des contaminations organiques persistantes. Des rejets en HAPs en lien avec les activités humaines ont pu être enregistrées dès ~ 300 BC selon les travaux de D'Anjou et al. (2012) sur des carottes sédimentaires lacustres norvégiennes, marquant ici l'augmentation de la déforestation au profit des activités agricoles. Les concentrations avant cette date sont donc uniquement dues à des apports non-anthropiques (e.g. feux de forêts). De même, Argiriadis et al. (2018), ont récemment montré que de fortes contaminations en HAPs avaient été enregistrées en 1350 AD dans des archives sédimentaires lacustres néo-zélandaises, en lien avec la colonisation européenne. Mais, selon Leorri et al. (2014), les teneurs en HAPs enregistrées dans des sédiments d'un marais salant côtier espagnol, datant d'avant la révolution industrielle (1300–1850 AD pour cette étude), ne varient pas significativement et correspondraient plutôt à un seuil pré-révolution industrielle. Les archives sédimentaires ont enregistré des augmentations significatives des teneurs en HAPs à l'échelle globale essentiellement à partir de la révolution industrielle, principalement liées à la combustion du bois et l'utilisation du charbon (Bigus et al., 2014), comme par exemple au sein des dépôts sédimentaires estuariens britanniques (Vane et al., 2011), ou dans un lac suédois (Elmquist et al., 2007). Des augmentations de concentrations en HAPs sont également enregistrées mondialement durant la première partie du vingtième siècle, avec des maximums

durant les années 1950 et 1970 (Heim et Schwarzbauer, 2013), comme aux Etats-Unis (e.g. Van Metre et al., 2000 ; Lima et al., 2003) ou en Europe (Bábek et al., 2008 ; Leorri et al., 2014; Bertrand et al., 2015 ; Lorgeoux et al., 2016). La baisse de l'utilisation du charbon durant la seconde partie du vingtième siècle a eu pour conséquence une baisse globale des concentrations en HAPs dans les dépôts sédimentaires, notamment en Europe (Bigus et al., 2014).

Les PCBs étant des composés synthétiques, leur présence dans l'environnement n'est due qu'à des apports anthropiques. Les PCBs ayant été synthétisés à partir des années 1930, ils n'ont pu être enregistrés dans les archives sédimentaires avant cette période, et les tendances temporelles sont liées à l'augmentation de leur utilisation ou aux interdictions d'utilisation (Heim et Schwarzbauer, 2013 ; Bigus et al., 2014). Heim et Schwarzbauer (2013), ont estimé dans une review que les teneurs maximales en PCB au sein des archives sédimentaires dataient du début des années 1980, ce qui s'accorde avec plusieurs études européennes : les travaux de Sanders et al. (1992) et Bruckmeier et al. (1997) à partir d'archives sédimentaires lacustres collectées respectivement au Royaume-Uni et en Allemagne, les travaux de Frignani et al. (2005) et Combi et al. (2020) sur des archives sédimentaires collectées respectivement dans le lagon de Venise et la mer Adriatique (Italie), ou ceux de Desmet et al. (2012) et Mourier et al. (2014) à partir d'archives sédimentaires fluviatiles collectées dans le Rhône (France). La majorité des études européennes et américaines sur les tendances temporelles en PCBs s'accordent à dire que les archives sédimentaires ont enregistré une baisse générale des teneurs en PCBs liée aux interdictions d'utilisation prononcées durant les années 1970 (Heim and Schwarzbauer, 2013 ; Bigus et al., 2014 ; Dendievel et al., 2019).

A l'instar des PCBs, les OCPs sont des composés synthétiques dont la présence dans l'environnement et donc au sein des archives sédimentaires n'est liée qu'aux activités anthropiques. De ce fait les tendances temporelles en OCPs sont liées aux utilisations et interdictions de ces composés organiques. Les tendances générales montrent des fortes teneurs durant les années 1940–1980 (Thevenon et al., 2013). Néanmoins, certains OCPs ou leurs métabolites stables sont enregistrés dans les archives sédimentaires et les sédiments après les interdictions d'usage (Covaci et al., 2005 ; Lü et al., 2007 ; Zhang et al., 2011). La présence des OCPs ou de leur métabolites stables après leur interdiction d'usage a également été montrée au sein de sédiments et d'archives sédimentaires européennes, et est à mettre principalement au crédit de l'intensification de l'érosion des sols, processus permettant le transfert de ces contaminants et l'imprégnation des sédiments même si la source primaire a disparu : on peut

alors parler de source secondaire de contamination (Cavanagh et al., 1999 ; Evenset et al., 2007; Franců et al., 2010 ; Sabatier et al., 2014).

1.2.3. Représentativité des apports des bassins versants au sein des archives sédimentaires

Il est couramment admis que les signatures géochimiques enregistrées au sein des archives sédimentaires sont représentatives de la qualité de l'eau au cours du temps et permettent ainsi de reconstruire les tendances temporelles des contaminations passées, et peu d'études semblent avoir contredit cette affirmation. Parmi ces travaux, Strandberg et al. (1998) ont, dans le nord de la Mer Baltique, comparé les teneurs en composés organiques (HAPs, PCBs, OCPs (HCHs, DDTs, Chlordanes, Dieldrines) dans les matières en suspension en décantation avec celles des sédiments de fonds superficiels. Leurs résultats montrent généralement des teneurs semblables, notamment pour les HAPs et PCBs, mais certaines différences (notamment pour les HCHs, Chlordanes et Dieldrines) en terme de concentrations et composition, sont expliquées par les processus de dégradation qui interviennent uniquement pour les particules sédimentées, ainsi que des effets de bioturbation (transfert des contaminants eu sein du sédiment par des êtres vivants). Cependant et toujours en Mer Baltique, les teneurs en PCBs sur les particules en décantation peuvent parfois être inférieures aux teneurs mesurées sur les particules récemment sédimentées (Axelman et al., 2000). Egalement, dans l'estuaire Humber (Royaume-Uni), de plus faibles teneurs en HAPs sur les particules en suspension que sur les sédiments de fond ont été mesurées, à l'exception d'échantillons collectés dans des affluents où le processus inverse a été observé (Zhou et al., 1998).

Afin d'éclaircir la question, Van Metre et Mahler (2004) ont mesuré les concentrations en contaminants métalliques et organiques sur des particules en suspension et des particules sédimentées derrière des barrages mais, et à l'inverse des études précédemment citées, ont travaillé sur des petits bassins versants au sein desquels la réponse du cours d'eau aux événements pluvieux et le temps de transport au sein du cours d'eau sont rapides. De plus, le court temps de résidence dans la colonne d'eau dans les réservoirs des barrages et les forts taux de sédimentation limitent les effets de diagenèse précoce et la remise en suspension des sédiments (Callender, 2000). Ainsi, selon les principaux résultats de Van Metre et Mahler (2004), les teneurs en métaux traces et métalloïdes sont bien conservées au sein des archives sédimentaires accumulées dans les sédiments de barrages, et leur utilisation pour les

reconstructions historiques a été rendue possible. Néanmoins, certains contaminants organiques hydrophobes (notamment Dieldrine et DDTs) présentent parfois des concentrations inférieures dans les sédiments par rapport aux matières en suspension, suggérant une perte durant le transport ou dès la sédimentation. Parmi les processus biogéochimiques pouvant expliquer cela, des phénomènes de désorption (i) lors de la phase d'équilibre entre les particules en provenance des sols et les poussières lors de leur entrée dans le système aquatique, (ii) mais aussi lors de la dégradation de la matière organique, ainsi qu'une dégradation bactérienne ont été avancées (Van Metre et Mahler, 2004). La part des composés organiques désorbée pourrait ne concerner que la phase rapidement désorbable.

Néanmoins, les archives sédimentaires peuvent être utilisées pour reconstruire les contaminations historiques en composés organiques, les tendances temporelles étant tout de même conservées, mais ces archives peuvent sous-estimer les quantités réelles émises.

1.3. Les barrages : marqueurs de la pression anthropique sur les écosystèmes

1.3.1. Généralités

Les barrages représentent des ouvrages artificiels construits en travers des vallées et cours d'eau dans le but de retenir un important volume d'eau en amont dans la zone appelée « réservoir », ou de maintenir le niveau d'eau à une certaine hauteur toujours en amont de l'ouvrage. On différencie donc les barrages d'accumulation (e.g. barrages hydroélectriques) des barrages dits « au fil de l'eau » (*terme anglais : « run of the river dam »*) qui ne disposent pas toujours de « réservoir » de stockage d'eau.

Les premiers barrages ont été construits il y a plus de 5 000 ans (Petts et Gurnell, 2005), et une accélération des constructions à l'échelle mondiale a été enregistrée dans les années 1950, avec un pic en 1968 (Beaumont, 1978 ; Milliman, 1997). Dès lors, au début du vingt-et-unième siècle, environ 8 000 000 constructions ont été dénombrées à travers le globe (Gleick, 1998 ; Friedl et Wüest, 2002). Parmi ces structures, 45 000 d'entre elles sont considérés comme des « grandes structures » car présentant une hauteur supérieure à 15 m (un barrage est également qualifié de « grande structure » si sa hauteur est supérieure à 5 m et que le volume d'eau retenu est supérieur à 3 millions de m^3), et ont la capacité de retenir environ 15 % du débit annuel mondial (Nilsson et al., 2005), ce qui par conséquent indique que plus de 99 % des structures

construites à travers le monde sont considérées comme des petites structures. En Europe, entre 0.6 et 1.8 million de barrages ont été construits (Garcia de Leaniz, 2008 ; Gough et al., 2018), ce qui équivaudrait à environ un barrage tous les kilomètres de cours d'eau (Belletti et al., 2018), mais moins de 3 % d'entre eux sont des grandes structures. En France, près de 77 000 ouvrages ont été recensés et moins de 600 d'entre eux sont considérés comme des grands barrages (World Commission on Dam, 2000).

De nombreux auteurs s'accordent à dire que les barrages ont eu un rôle important dans le développement des civilisations car leur construction a permis (i) le contrôle des épisodes de crues, (ii) d'augmenter l'irrigation des cultures, (iii) de répondre à la demande en eau potable, ou encore (iv) la production d'électricité (World Commission on Dam, 2000 ; Katopodis et Aadland, 2006 ; Lehner et al., 2011 ; Wang et al., 2013 ; Bellmore et al., 2017). Mais, la construction de ces structures a de nombreuses conséquences sur les cours d'eau, car elles modifient le cycle des cours d'eau et des sédiments, les caractéristiques biologiques et physiques des chenaux et plaines d'inondations, fragmentent la continuité des cours d'eau et altèrent la qualité de l'eau des rivières (Dynesius et Nilsson, 1994 ; Brandt, 2000 ; Bednarek, 2001 ; Poff et Hart, 2002 ; Stanley et Doyle, 2003 ; Nilsson et al., 2005 ; Petts et Gurnell, 2005 ; Evans et al., 2007 ; Rubin et al., 2015), et donc, plus généralement, participent à la dégradation des écosystèmes fluviatiles.

1.3.2. Impact des barrages sur la continuité sédimentaire

La construction de barrages entraine une discontinuité des transferts hydrosédimentaires (Gupta et al., 2012), et force la sédimentation d'une partie des apports amont, et donc une baisse des flux de sédiments vers l'aval, ce qui a des conséquences sur les zones côtières (Milliman et Meade, 1983 ; Meade et Parker, 1985 ; Walling et Fang, 2003 ; Baker et al., 2011 ; Milliman et Farnsworth, 2013 ; O'Flynn et al., 2013). Ainsi, plus de 40 % des débits mondiaux sont interceptés par des grandes structures, avec pour conséquence le piégeage de près de 30 % des flux sédimentaires vers les océans, auquel il faut ajouter la contribution des petites structures, responsables du piégeage d'environ 23 % des flux de sédiments, ce qui signifie que plus de 50 % des flux sédimentaires sont piégés par ces structures artificielles (Vörösmarty et al. 1997, 2003). Parmi les exemples les plus significatifs, il a été constaté que la construction de retenues avait drastiquement participé à la diminution des flux sédimentaires du fleuve Colorado qui a vu ses apports sédimentaires vers le Golfe de Californie chuter de 135×10^6 t an^{-1} dans les

années 1930 à 0.1×10^6 t an^{-1} (Milliman et Meade, 1983 ; Meade et Parker, 1985). Un autre cas des plus significatifs fut la construction du barrage Aswan sur le Nil qui a fait diminuer le flux sédimentaire annuel de 100×10^6 t à un flux quasi-nul, avec pour conséquence une érosion de la côte (Milliman et Meade, 1983 ; Milliman, 1997 ; Walling et Fang, 2003). De tels constats ont également été observés en Europe et ainsi, pour le Danube, la construction de barrages a contribué à une diminution des flux sédimentaires vers la Mer Noire d'environ 70 % (Walling et Fang, 2003).

1.3.3. Enjeux environnementaux et socio-économiques

Dans la revue *Nature* du 27 Mars 1997, un article intitulé « Blessed dams or damned dams » (Milliman, 1997) illustre parfaitement les problématiques liées à ces structures. Les impacts positifs résultant de la construction des barrages sont certes très significatifs. Néanmoins, en plus de l'abaissement des flux hydrosédimentaires, leur présence a entrainé de nombreuses conséquences environnementales négatives. Suite à la construction de barrages sur le Danube, qui contribuait à 70 % des apports en eau douce vers la Mer Noire, les flux de silice dissoute ont diminué et provoqué un changement dans la composition des espèces de phytoplanctons dans la Mer Noire (Humborg et al., 1997),. Selon Milliman (1997), en additionnant les répercussions des divers barrages construits sur les grands fleuves dont l'exutoire est le bassin méditerranéen, leur construction a entrainé une augmentation de la salinité (notamment par la baisse significative des apports en eau douce) et de la température des eaux méditerranéennes (Rohling et Bryden, 1992). Milliman (1997) a également rapporté le cas de la construction du barrage Farakka sur le Gange (Inde) dont la réduction de 75 % des débits en aval a provoqué une désertification de terres cultivées au Bangladesh, illustrant ici les conséquences négatives sur les plans environnementaux et socio-économiques. Récemment, la presse internationale a relayé les problèmes liés à la construction du « Ethiopian Renaissance Dam », barrage hydroélectrique dont la fin des travaux est prévue pour 2023, qui aura des conséquences sur la production agricole égyptienne, puisque qu'en cas d'un remplissage rapide (~ 3 ans) du réservoir du barrage, il a été estimé que 67 % des terres agricoles égyptiennes seraient perdues, dû à la réduction de près de 50 % du débit du Nil.

Comme évoqué dans la section *1.2.1c*, les barrages sont responsables de l'accumulation de sédiments parfois fortement contaminés en métaux traces et métalloïdes ou composés

organiques persistants, comme montré dans de nombreuses études américaines (e.g. Shuman, 1995 ; Bednarek, 2001 ; Bushaw-Newton et al., 2002 ; Hart et al., 2002 ; Ashley et al., 2006 ; Cantwell et al., 2014 ; Bellmore et al., 2017), asiatiques (e.g. Dang et al., 2010 ; Zhao et al., 2013) et européennes (e.g. Wildi et al., 2004 ; Colas et al., 2013 ; Frémion et al., 2016). Or, ces sédiments contaminés peuvent faire l'objet d'une remise en suspension des particules et même d'une ressolubilisation des contaminants dans la colonne d'eau lors des opérations de vidange ou dragage des sédiments (Lepage et al., 2020) ou lors de rupture d'une partie du barrage (Estigoni et al., 2020 ; Evans et al., 2000), comme cela est récemment arrivé au barrage de Edenville (Etats-Unis) dont la rupture partielle a été provoquée par une phénomène de crue ("Edenville Dam failure," 2020). Par conséquent, les sédiments contaminés accumulés et accidentellement (ou non) remis en suspension peuvent constituer une source secondaire de contamination du milieu aquatique, longtemps après que les sources primaires de contamination ont disparu.

Il existe donc une balance entre les conséquences positives de la construction des barrages et conséquences négatives, qu'elles soient environnementales (accumulation de contaminants, perturbation des équilibres écologiques, etc.) ou socio-économiques.

1.4. L'arasement des barrages comme réponse aux problématiques environnementales

L'arasement des barrages et notamment des petites structures (i.e. < 5 m) est devenu courant aux Etats-Unis depuis les années 1970 (Hart et al., 2002; Poff et Hart, 2002). Ces arasements doivent permettre une restauration de la continuité écologique, qui se traduit par l'amélioration (i) des transferts des particules en suspension, (ii) de la qualité de l'eau, (iii) du déplacement des espèces aquatiques migratoires. En Europe, c'est sous le couvert de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE ; 2000/60/EC) que des arasements de barrages ont été réalisés, cette directive ayant pour principal objectif le retour à un bon état écologique des masses d'eau européennes.

Cependant des auteurs (e.g. Bednarek, 2001 ; Hart et al., 2002 ; Evans, 2015) pointent certains risques écologiques liés à ces arasements, notamment à cause de la libération potentielle des contaminants accumulés dans les sédiments. A ce titre, Gordon Grant publiait dans la revue *Hydrological Processes* un commentaire intitulé « Dam removal : Pancea or Pandora for

rivers ? » démontrant ainsi que l'arasement des barrages pouvait être, dans certains cas, problématique pour le système aquatique (Grant, 2001).

1.4.1. Aspects écologiques

Bien que la construction de barrages ait pu dans certains cas avoir des impacts écologiques positifs (Graf, 2006 ; Poff et al., 2007), leur présence dans les cours d'eau a majoritairement eu des impacts négatifs pour la biodiversité et la circulation des espèces migratoires (Winston et al., 1991 ; Drinkwater et Frank, 1994 ; Dynesius et Nilsson, 1994 ; Dadswell, 1996 ; Bednarek, 2001). Par conséquent l'arasement de ces structures doit permettre des améliorations écologiques, comme une augmentation de la migration de certaines espèces aquatiques, ou la végétalisation de zones immergées (Bednarek, 2001 ; Stanley et Doyle, 2003).

1.4.2. Modifications morphologiques

Parmi les objectifs liés à l'arasement des barrages, un retour à la morphologie naturelle pré-construction du barrage est souvent espérée mais peu souvent observée (e.g. Gregory et al., 2002). Dans certains cas, la morphologie du cours d'eau (en amont et/ou aval du barrage arasé) n'est que peu modifiée, principalement car le stock sédimentaire derrière le barrage est faible, n'entrainant pas ou peu de remise en suspension de sédiment en amont du barrage (Cantwell et al., 2014). Mais dans la majorité des cas, les modifications qui suivent l'effacement de la structure conduisent à la formation d'une morphologie du cours d'eau qui diffère de celle qui existait avant la construction du barrage démontrant que le système fluviatile a changé d'équilibre (e.g. Katopodis et Aadland, 2006) et qu'un retour à la morphologie dite « naturelle » peut être considéré comme « utopique ».

1.4.3. La problématique des sédiments contaminés

Les barrages jouent un rôle de barrière physique derrière lesquels l'accumulation et le stockage à long-terme des sédiments et des contaminants associés sont favorisés (Shuman, 1995 ; Audry et al., 2004 ; Ashley et al., 2006 ; Evans et Gottgens, 2007 ; Cantwell et al., 2014 ; et Evans, 2015), ce qui peut avoir des conséquences pour la qualité chimique de la zone concernée (Zhao et al., 2013). La quantité de sédiments remobilisés durant les années qui suivent les

travaux d'arasement d'un barrage peut être très variable du fait des conditions hydrologiques (e.g. crues), et peut représenter jusqu'à 80 % des sédiments stockés derrière le barrage (Rathbun et al., 2005). De plus, cette remobilisation des sédiments semble majoritairement s'effectuer dès les premiers mois ou la première année qui suivent l'arasement du barrage (Dow et al., 2020). Le barrage fonctionnant initialement comme un « puit » de contaminants devient finalement une source non négligeable pour les zones en aval (Shuman, 1995 ; Doyle et al., 2003 ; Stanley et Doyle, 2003 ; Ashley et al., 2006 ; Evans et Gottgens, 2007 ; Cantwell et al., 2014 ; Evans, 2015 ; McManamay et al., 2019).

1.5. Contexte de l'étude : arasement du barrage de Martot (Eure)

1.5.1. La rivière Eure : affluent de l'estuaire de Seine

Au sein du bassin versant de la Seine (78 650 km^3), le bassin versant de l'Eure, qui s'étend sur 6 017 km², est le quatrième plus vaste sous bassin versant derrière les bassins de l'Oise, de la Marne et de l'Yonne. Avec un débit moyen de 22.1 ± 6.7 $m^3 s^{-1}$ depuis un demi-siècle, la rivière Eure est le cinquième contributeur au bassin versant de la Seine, derrière les rivières Marne, Oise, Yonne et Aube. Avec un exutoire localisé à une quinzaine de kilomètres en aval du barrage de Poses, la rivière Eure est le principal affluent direct de l'estuaire de Seine, tandis que le second affluent estuarien est la Risle (~ 14 $m^3 s^{-1}$).

La Seine s'écoule dans le bassin de Paris dont 97 % de sa surface est recouverte de formations sédimentaires (calcaire et marnes du Jurassique ; craie du Crétacé ; alluvions carbonatés) en majorité carbonatées (~ 78% des formations sédimentaires) (Thibert, 1994). Le bassin versant de l'Eure (6 017 km²) repose sur une formation calcaire du Crétacé Supérieur couverte par des dépôts argilo-sableux du Tertiaire et des dépôts plus récents datant du Quaternaire (Quesnel, 1997) (Figure 1.11A).

A travers le bassin versant de la Seine sont réparties d'importantes aires urbaines (30 % de la population française), industrielles (40 % de l'industrie française) mais aussi agricoles (25% de l'agriculture nationale), ces dernières représentant plus de 60 % de la superficie du bassin versant). Ainsi, il s'agit d'un des bassins versants les plus impactés par les activités anthropiques à l'échelle européenne (Meybeck, 2002). Le bassin versant de l'Eure est lui aussi majoritairement composé de surfaces agricoles, mais également forestières, et les aires urbaines

sont minoritaires, principalement représentées par les agglomérations d'Evreux (120 000 h.), Dreux (60 000 h.), et Chartres (150 000 h.) (Figure 1.11B).

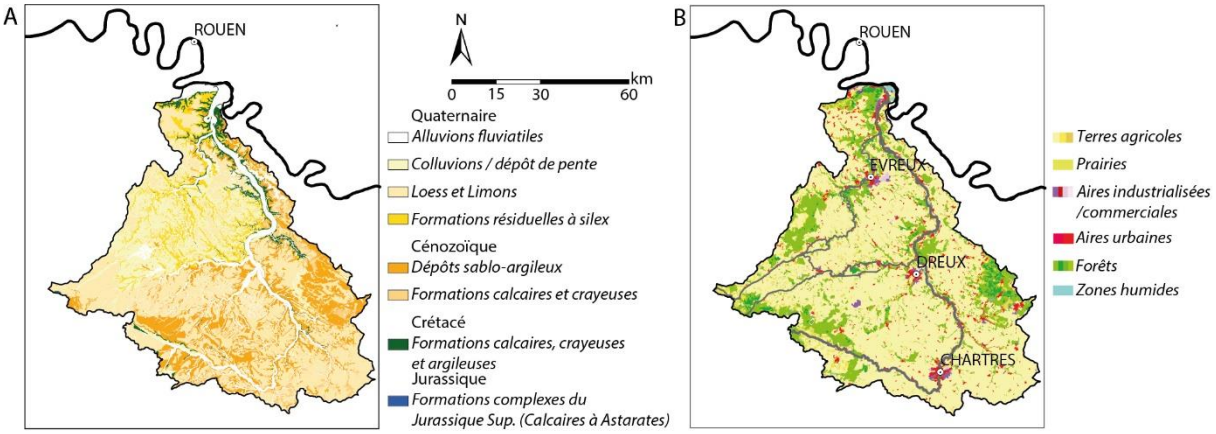


Figure 1.11. A. Géologie du bassin versant de l'Eure et B. Occupation du sol au sein du bassin versant de l'Eure.

1.5.2. Observatoire des Sédiments de la Seine : OSS 276

La trajectoire du bassin de la Seine fluviatile est aujourd'hui bien documenté grâce aux reconstructions temporelles en contaminants métalliques et organiques réalisées sur des archives sédimentaires collectées en amont du barrage de Poses, qui délimite le bassin fluviatile et l'estuaire de Seine (Figure 1.12 ; Bonté et al., 2004 ; Meybeck et al., 2007 ; Ayrault et al., 2010a, 2010b ; Le Cloarec et al., 2011 ; Tamtam et al., 2011 ; Ayrault et al., 2012 ; Vrel, 2012; Vrel et al., 2013 ; Lorgeoux et al., 2016). De même au sein de l'estuaire de Seine, des enregistrements recouvrant les cinquante (Vrel, 2012) et soixante-dix (Van Metre et al., 2008) dernières années ont été étudiés, bien que les estuaires soient des environnements dynamiques au sein desquels il est difficile d'effectuer des reconstruction temporelles. De plus les enregistrements sédimentaires estuariens ne permettent pas toujours de distinguer les sources intra-estuariennes et les sources originaires du bassin versant fluviatile, ni de discriminer les apports des différents affluents. De ce fait, il devient nécessaire d'étudier les contaminations passées au sein même des affluents pour estimer leur contribution aux contaminations estuariennes. Or, dans le cas du bassin versant de la Seine, peu d'études ont porté sur les affluents (Ayrault et al., 2010b ; Le Cloarec et al., 2011 ; Ayrault et al., 2012) et les positions géographiques des points de carottage limitent les études à une partie des bassins versants des affluents (Figure 1.12).

Dans le cas de l'Eure, peu de travaux ont été rapportés jusqu'à maintenant. Néanmoins, les travaux de Meybeck et al. (2004) sur la géochimie des matières en suspension du bassin de la Seine et leur classification selon un indice de pollution métallique ont montré que l'Eure était l'affluent de la Seine le plus impacté par des contaminations métalliques, et plus particulièrement en Pb (Figure 1.13A). Ces premières constatations ont été confirmées par Chiffoleau et al. (2012), dont les travaux sur les contaminations métalliques dans l'estuaire de Seine ont montré que les teneurs en Pb particulaires et dissous dans l'Eure étaient plus élevées que dans l'estuaire, de même que le rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ de l'Eure (sur des échantillons particulaires ou dissous) se distinguaient fortement de ceux mesurés dans l'estuaire (Figure 1.13B-C). L'investigation menée par les auteurs avait mis en lumière une contamination en Pb dans l'Eure, dont l'origine industrielle avait même été enregistrée dans les sédiments estuariens. Plus récemment, Dendievel et al. (2019) ont suspecté les apports de l'Eure d'être partiellement responsables de contaminations en PCBs enregistrées par les sédiments de l'estuaire de Seine.

De ce fait, ces travaux se proposent d'étudier la trajectoire du principal affluent estuarien de la Seine, l'Eure, à partir d'archives sédimentaires collectées dans des annexes hydrauliques localisées en aval du bassin versant. Pour cela, et comme mentionné dans le plan du manuscrit présenté en introduction générale, la **représentativité des archives sédimentaires sera étudiée** afin de s'assurer que les résultats issus de ces archives soient représentatifs des apports de l'ensemble du bassin versant de l'Eure.

De plus, l'ampleur des contaminations enregistrées sera évaluée au regard d'autres bassins versants afin de montrer l'importance d'étudier les affluents comme (i) **source majeure potentielle en contamination** et (ii) d'apporter des informations quant à la **discrimination des diverses sources responsables des contaminations** enregistrées en aval des grands bassins versants.

Les matières en suspension étant le réceptacle des contaminants dans les systèmes aquatiques, il sera nécessaire au cours de cette étude de **déterminer les liens existant entre matrice sédimentaire et contaminants** afin de comprendre leur rôle dans la distribution des contaminants métalliques et organiques au sein des archives sédimentaires.

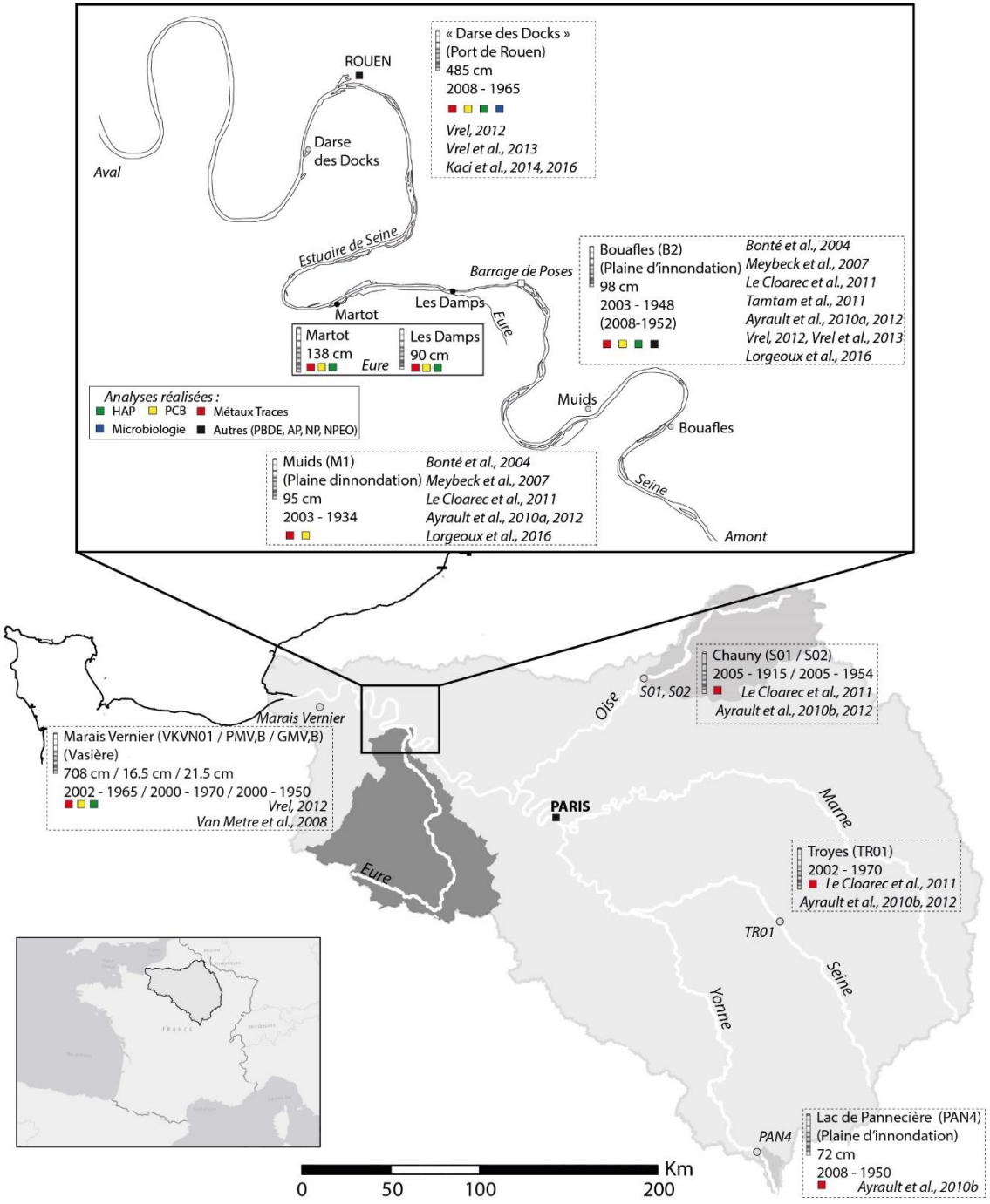


Figure 1.12. Carottes sédimentaires datées et étudiées au sein du continuum fluvio-estuarien de la Seine.

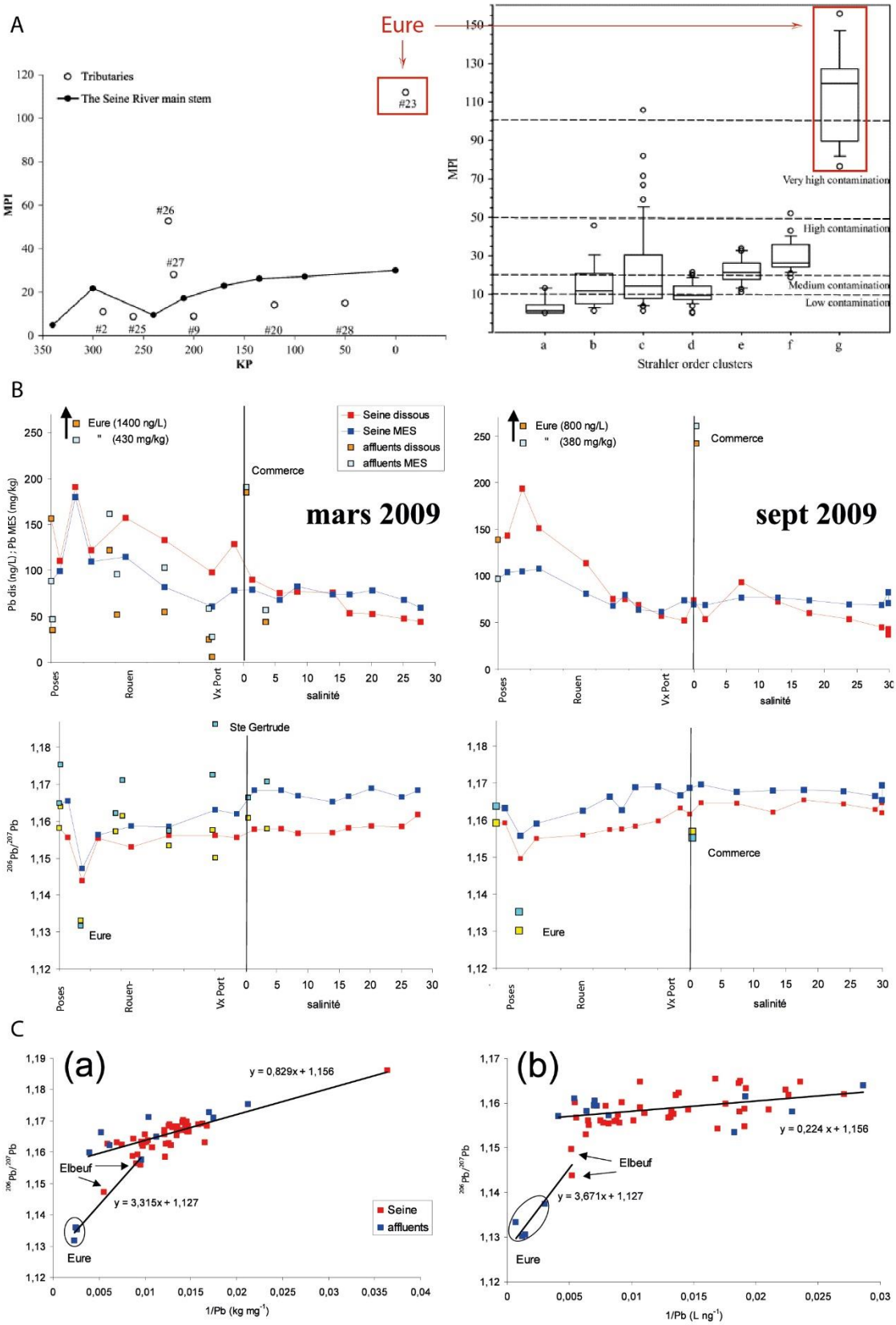


Figure 1.13. Extraits des travaux de Meybeck et al. (2004) montrant que des matières en suspension de l'Eure présentent un MPI (Metal pollution Index ; calculé par rapport aux concentrations en TMM mesurées dans l'échantillon et les teneurs naturelles pour les éléments Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) plus élevé que les autres affluents de la Seine ; B et C. Extraits des travaux de Chiffoleau et al. (2012) montrant que les concentrations en Pb particulaire

(mg kg^{-1}) et dissous (mg L^{-1}) sur des échantillons de l'Eure sont plus élevées que celles mesurées sur des particules estuariennes ou provenant d'autres affluents estuariens. De plus les matières en suspension collectées dans l'Eure présentent un rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$ qui se distingue fortement de ceux couramment rencontrés dans l'estuaire.

Près de 11 500 obstacles sont comptabilisés à travers le bassin versant de la Seine, dont environ 600 à travers le bassin versant de l'Eure. L'un de ces obstacles, le barrage de Martot (Figure 1.14), est localisé en aval du bassin versant, à moins d'un kilomètre de l'exutoire du cours d'eau.

En 2012, la direction générale de l'Environnement de la commission européenne publiait le "Blueprint", un bilan de la Directive Cadre sur l'Eau européenne (DCE ; 2000/60/EC), où elle encourageait une gestion écologique et durable des ressources en eau (mise en place entre autres de "trames vertes et bleues" assurant la continuité biologique et sédimentaire dans les corridors fluviaux). Elle marquait l'inflexion des "infrastructures grises" (bétonnées) vers des "infrastructures vertes". Les planifications territoriales ont donc eu tendance à araser d'anciennes structures bétonnées dans les rivières. Or, pour répondre aux demandes de la DCE qui a donc pour objectif d'encadrer la protection des eaux souterraines et de surface des rivières jusqu'aux zones côtières, et un retour à un bon état écologique des masses d'eau européennes, l'arasement du barrage de Martot a été classé prioritaire pour une restauration de la continuité écologique sur l'Eure.

Bien que l'arasement du barrage de Martot ne soit pas le premier cas recensé à travers l'Europe, puisque 4000 à 5000 structures ont déjà été arasées, dont 1600 en France au titre de la DCE (Gough et al., 2018), cette étude autour de l'effacement du barrage de Martot est novatrice car parmi les premières à instrumenter les travaux d'arasement, à combiner différents types de données (géophysiques, sédimentologiques, géochimiques) et à s'intéresser à la qualité des sédiments promis à une érosion post-arasement. De plus, selon les études précédemment réalisées, et notamment celles référencées par Gough et al. (2018) à l'échelle européenne, les questions scientifiques qui ont accompagné les arasements de barrages se sont tournées essentiellement vers les conséquences écologiques de ces arasements (e.g. végétalisation, colonisation par les espèces migratoires) et une zone d'ombre concernant (i) **la qualité chimique des sédiments accumulés en amont du barrage**, en lien avec l'héritage agricole et industriel du bassin versant, et (ii) **la remobilisation potentielle de ces sédiments contaminés** existe. Les travaux portant sur l'arasement du barrage de Martot auront pour but d'étudier ces deux points encore peu étudiés à ce jour dans les contextes d'arasements de barrages.

Figure 1.14. Photographie du barrage de Martot.

C'est autour de l'arasement du barrage de Martot qu'a été conçu le projet **Observatoire des Sédiments de la Seine** dans l'Eure (27) et la Seine-Maritime (76) : **OSS 276**, financé par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN) et la Région Normandie (Figure 1.15). A travers ce projet novateur à l'échelle nationale, les instances publiques (e.g. agence de l'eau, région, préfecture) ont pris conscience de l'intérêt d'étudier la réponse du système fluviatile à l'effacement des structures bétonnées et d'évaluer la qualité chimique des l*egacy sediments* potentiellement remis en suspension suite aux travaux d'arasement. Ce projet est porté à l'Université de Rouen-Normandie par les laboratoires de recherche UMR CNRS 6143 M2C et UMR CNRS 6014 COBRA et la fédération de recherche UMR CNRS 3730 SCALE.

Pour ce projet OSS276, outre l'intérêt de la région Normandie, de l'agence de l'eau AESN et de la DDTM 27, principaux financeurs, de nombreuses collaborations scientifiques ont eu lieu avec différents laboratoires nationaux : UMR CNRS 7266 LIENSs ; UMR CNRS 5085 EPOC ; EA 6293 GEHCO ; UMR CNRS 5023 LEHNA ; UMR CNRS 5204 EDYTEM ; SEDISOR ; IRSN ; UMR CNRS 8212 LSCE ; INERIS ; UMR-I 02 SEBIO ; UMR CNRS 6113 ISTO.

Des échanges réguliers avec d'autres partenaires (bureau d'étude CAD'EN, communauté d'agglomération Seine-Eure, GIP Seine Aval) ont également eu lieu. L'arasement du barrage de Martot a suscité un élan sociétal important, notamment de la part des voisins du site, attachés à leur « patrimoine » local, nécessitant de la part des agences publiques (e.g. agence de l'eau),

des municipalités locales, et de la part du « pôle recherche » des échanges avec les administrés expliquant les travaux de recherche menés. La Figure 1.16 synthétise la multidisciplinarité du projet OSS 276, nécessaire à la caractérisation environnementale souhaitée, afin de répondre aux objectifs fixés.

Pour le projet OSS 276, mais également pour le projet OSS 2761 (Observatoire des Sédiments de la Seine dans l'Eure 27 et l'Orne (61)) mené en complément du projet OSS 276, ainsi que pour le projet Avant-Seine (soutenu par le CNRS via un financement EC2CO), 63 carottes sédimentaires ont été collectées dans le Parc Naturel Régional du Perche (amont du bassin versant de l'Eure ; en collaboration avec Aurélie Tran Van Loc), en aval du bassin versant, et dans l'estuaire de Seine (Tableau 1.3). Les données acquises pour chacune de ces carottes et utilisées dans ce manuscrit ont été rendues disponibles, ou sont en cours de publication, au sein du centre de données international « Pangaea » (voir Annexe 3 pour les DOI).

Les archives sédimentaires collectées pour ce projet sont référencées au sein de la cyber carothèque nationale (https://www.cybercarotheque.fr/) initiée par le projet CLIMCOR et soutenue par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), et qui archive les métadonnées provenant d'archives sédimentaires marines, lacustres et fluviatiles. Les articles scientifiques publiés durant ces travaux apportent aussi une contribution au projet ROZA-LTER-fr : Rétro-Observation des archives sédimentaires au sein des Zones Ateliers du réseau français LTER (http://ccwbvps18.in2p3.fr/maps/visualiseur-coyoxhup#project), portail d'accès aux données associées à des carottes marines, lacustres et fluviatiles des laboratoires du réseau français LTER.

---

*Le projet **OSS 276** en quelques chiffres*

***13** missions carottages*

***63** carottes sédimentaires (Tableau 1.3)*

***62.2** m de carottes sédimentaires cumulées*

***4** journées consacrées aux prospections géophysiques*

***2** sites instrumentés*

***46** journées consacrées à la maintenance du réseau de mesures*

*Un total d'environ **80** journées de terrain*

*Mesures débits et paramètres physico-chimiques : **1 mesure / 15 min** depuis sept. 2016*

***68** pièges à sédiments collectés*

Figure 1.15. Les pôles recherche, public et sociétal autour de l'arasement du barrage de Martot.

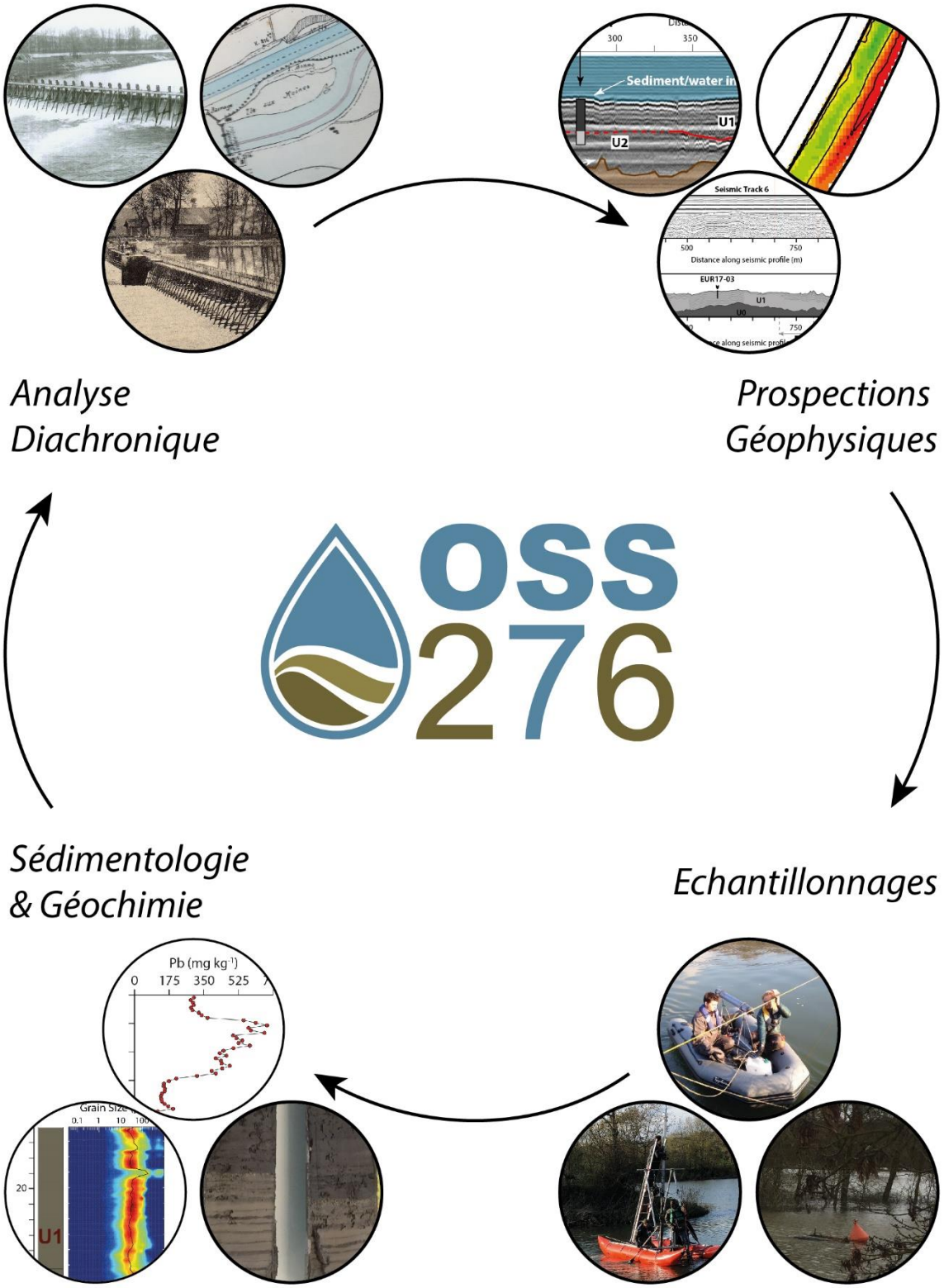


Figure 1.16. Projet OSS 276 : un projet multidisciplinaire.

Tableau 1.3. Métadonnées des carottes sédimentaires collectées pour le projet OSS 276 et les projets OSS2761 et Avant-Seine.

Archives	Photos	Log Sédimentaire	Datation	Granulométrie	Spectrophotometrie	Susceptibilité Magnétique	Rock Eval 6	XRF core scanner	Caméra Hyperspectral	Isotopie	Métaux traces	HAPs & PCBs	OCPs	Microbiologie
EURE AVAL														
ETANG DE MARTOT - 2015														
MAR15-01	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓ Pb				
MAR15-02	✓	✓			✓									
MAR15-03	✓	✓			✓									
MAR15-04	✓	✓			✓									
MAR15-05	✓	✓			✓	✓			✓					
MAR15-06	✓	✓												
ETANG DE MARTOT - 2016														
MAR16-01														
MAR16-02	✓	✓			✓			✓			✓	✓	✓	
MAR16-03		✓						✓						
ETANG DE MARTOT - 2017														
MAR17-01														
MAR17-02	✓	✓			✓	✓								
ETANG DE MARTOT - 2018														
MAR18-01														
MAR18-02		✓		✓	✓	✓			✓					
MAR18-03														
MAR18-04	✓	✓		✓		✓			✓	✓ Pb	✓	✓		
ETANG DE MARTOT - 2019														
MAR19-01		✓		✓	✓	✓			✓					
MAR19-02		✓			✓	✓								
ETANG DE MARTOT - 2020														
MAR20-01									✓					✓
ETANG DE LES DAMPS - 2015														
DAM15-01														
DAM15-02	✓	✓		✓	✓	✓		✓						
DAM15-03	✓	✓			✓	✓								
ETANG DE LES DAMPS - 2017														
DAM17-01							✓							
DAM17-02	✓	✓			✓	✓		✓			✓	✓	✓	
IDD17-01														
ETANG DE LES DAMPS - 2018														
DAM18-01														
DAM18-02	✓	✓		✓	✓	✓				✓ Pb	✓	✓		
ETANG DE LES DAMPS - 209														
DAM19-01		✓		✓	✓	✓			✓					
EURE - 2016														
EUR16-01	✓	✓			✓	✓								
EUR16-02	✓	✓			✓	✓								
EUR16-03	✓	✓			✓	✓					✓			
EURE - 2017														
EUR17-01														
EUR17-02														
EUR17-03	✓	✓			✓	✓		✓			✓			
EUR17-04									✓					
ESTUAIRE DE SEINE														
BOUCLE DE FRENEUSE - 2017														
FRE17-01														
FRE17-02														
BRAS D'ORIVAL - 2017														
ORI17-01						✓		✓						
ORI17-02	✓		✓	✓		✓	✓	✓			✓	✓	✓	
PORT DE SAINT-AUBIN-LES-ELBEUF - 2017														
AUB17-01														
AUB17-02														
AUB17-04														
AUB17-05								✓						
ETANGS DU PERCHE														
ETANG DE LA FORCHE - 2017/208														
FOR17-01	✓	✓			✓	✓								
FOR17-02	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓			✓			
FOR18-01	✓	✓												
FOR18-02														
ETANG DE LA TREFILERIE - 2017														
TRE17-01								✓						
TRE17-02														
TRE17-03														
ETANG DE BELLEFAUSSE - 2017														
BEL17-01														
BEL17-02														
BEL17-03								✓						
ETANG DU GRE - 2017														
GRES17-01														
GRES17-02														
ETANG DE CACHOT - 2017														
CAC17-01														
CAC17-02														
CAC17-03								✓						
ETANG DE GAILLON - 2017/2018														
GAI17-01	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓				✓	✓		
GAI17-02														
GAI17-03	✓	✓			✓	✓		✓						
GAI18-01	✓	✓												
GAI18-02	✓	✓												
ETANG DE SAINTE NICOLLE - 2018														
NIC18-01														

Références du Chapitre 1

Abarnou, A., Avoine, J., Dupont, J.P., Lafite, R., Simon, S., 1987. Role of suspended sediments on the distribution of PCB in the Seine Estuary (France). Continental Shelf Research, Dynamics of Turbid Coastal Environments 7, 1345–1350. https://doi.org/10.1016/0278-4343(87)90038-0

Abhilash, P.C., Singh, N., 2009. Pesticide use and application: An Indian scenario. Journal of Hazardous Materials 165, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.061

Aislabie, J.M., Richards, N.K., Boul, H.L., 1997. Microbial degradation of DDT and its residues—A review. New Zealand Journal of Agricultural Research 40, 269–282. https://doi.org/10.1080/00288233.1997.9513247

Albone, E.S., Eglinton, G., Evans, N.C., Hunter, J.M., Rhead, M.M., 1972. Fate of DDT in Severn estuary sediments. Environmental Science & Technology 6, 914–919.

Argiriadis, E., Battistel, D., McWethy, D.B., Vecchiato, M., Kirchgeorg, T., Kehrwald, N.M., Whitlock, C., Wilmshurst, J.M., Barbante, C., 2018. Lake sediment fecal and biomass burning biomarkers provide direct evidence for prehistoric human-lit fires in New Zealand. Scientific Reports 8, 12113. https://doi.org/10.1038/s41598-018-30606-3

Arnaud, F., Serralongue, J., Winiarski, T., Desmet, M., 2010. Antique Metal Pollution in an Upper Valley of the Arve River. ArcheoSciences No 34, 197–201.

Arnaud, F., Serralongue, J., Winiarski, T., Desmet, M., Paterne, M., 2006. Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–IIIe s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne. Comptes Rendus Geoscience 338, 244–252. https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.11.008

Ashley, J.T.F., Bushaw-Newton, K., Wilhelm, M., Boettner, A., Drames, G., Velinsky, D.J., 2006. The Effects of Small Dam Removal on the Distribution of Sedimentary Contaminants. Environ Monit Assess 114, 287–312. https://doi.org/10.1007/s10661-006-4781-3

Aston, S.R., Bruty, D., Chester, R., Padgham, R.C., 1973. Mercury in Lake Sediments: a Possible Indicator of Technological Growth. Nature 241, 450–451. https://doi.org/10.1038/241450a0

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

Axelman, J., Broman, D., Näf, C., 2000. Vertical Flux and Particulate/Water Dynamics of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in the Open Baltic Sea. Ambio 29, 210–216.

Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. Chemosphere 87, 902–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043

Ayrault, S., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Lherm, D., Tassin, B., Bonté, P., Roy-Barman, M., Le, M.-F., Lefèvre, I., Priadi, C., Evrard, O., Bordier, L., Mouchel, J.-M., Eurin, J., Tamtam, F., Dinh, T., Boust, D., Vrel, A., 2010a. Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans. PIREN-Seine, Rapport d'activité 2010 34.

Ayrault, S., Priadi, C.R., Evrard, O., Lefèvre, I., Bonté, P., 2010b. Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. J. Environ. Monit. 12, 2177–2185. https://doi.org/10.1039/C0EM00153H

Bábek, O., Kielar, O., Lenďáková, Z., Mandlíková, K., Sedláček, J., Tolaszová, J., 2020. Reservoir deltas and their role in pollutant distribution in valley-type dam reservoirs: Les Království Dam, Elbe River, Czech Republic. CATENA 184, 104251. https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104251

Bábek, O., Hilscherová, K., Nehyba, S., Zeman, J., Famera, M., Francu, J., Holoubek, I., Machát, J., Klánová, J., 2008. Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. J Soils Sediments 8, 165–176. https://doi.org/10.1007/s11368-008-0002-8

Baker, D.W., Bledsoe, B.P., Albano, C.M., Poff, N.L., 2011. Downstream effects of diversion dams on sediment and hydraulic conditions of Rocky Mountain streams. River Research and Applications 27, 388–401. https://doi.org/10.1002/rra.1376

Baudrimont, M., Schäfer, J., Marie, V., Maury-Brachet, R., Bossy, C., Boudou, A., Blanc, G., 2005. Geochemical survey and metal bioaccumulation of three bivalve species (Crassostrea gigas, Cerastoderma edule and Ruditapes philippinarum) in the Nord Médoc salt marshes (Gironde estuary, France). Science of The Total Environment 337, 265–280. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.009

Beaumont, P., 1978. Man's Impact on River Systems: A World-Wide View. Area 10, 38–41.

Bednarek, A.T., 2001. Undamming Rivers: A Review of the Ecological Impacts of Dam Removal. Environmental Management 27, 803–814. https://doi.org/10.1007/s002670010189

Belletti, B., Bizzi, S., Castelletti, A., Garcia de Leaniz, C., Borger, L., Jones, J., Olivo del Amo, R., Segura, G., Tummers, J., der Bund, W. va, 2018. Small isn't beautiful: the impact of small barriers on longitudinal connectivity of European rivers 20, 14377.

Bellmore, J.R., Duda, J.J., Craig, L.S., Greene, S.L., Torgersen, C.E., Collins, M.J., Vittum, K., 2017. Status and trends of dam removal research in the United States. WIREs Water 4, e1164. https://doi.org/10.1002/wat2.1164

Berner, Z.A., Bleeck-Schmidt, S., Stüben, D., Neumann, T., Fuchs, M., Lehmann, M., 2012. Floodplain deposits: A geochemical archive of flood history – A case study on the River Rhine, Germany. Applied Geochemistry 27, 543–561. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.007

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

Bettinetti, R., Quadroni, S., Boggio, E., Galassi, S., 2016. Recent DDT and PCB contamination in the sediment and biota of the Como Bay (Lake Como, Italy). Science of The Total Environment 542, 404–410. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.099

Bigus, P., Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. Marine Pollution Bulletin 78, 26–42. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.008

Bindler, R., Renberg, I., Rydberg, J., Andrén, T., 2009. Widespread waterborne pollution in central Swedish lakes and the Baltic Sea from pre-industrial mining and metallurgy. Environmental Pollution 157, 2132–2141. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.02.003

Bintein, S., Devillers, J., 1996. Evaluating the environmental fate of atrazine in France. Chemosphere 32, 2441–2456. https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00145-2

Birch, G.F., Lee, J.-H., Tanner, E., Fortune, J., Munksgaard, N., Whitehead, J., Coughanowr, C., Agius, J., Chrispijn, J., Taylor, U., Wells, F., Bellas, J., Besada, V., Viñas, L., Soares-Gomes, A., Cordeiro, R.C., Machado, W., Santelli, R.E., Vaughan, M., Cameron, M., Brooks, P., Crowe, T., Ponti, M., Airoldi, L., Guerra, R., Puente, A., Gómez, A.G., Zhou, G.J., Leung, K.M.Y., Steinberg, P., 2020. Sediment metal enrichment and ecological risk

assessment of ten ports and estuaries in the World Harbours Project. Marine Pollution Bulletin 155, 111129. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111129

Biziuk, M., Przyjazny, A., Czerwinski, J., Wiergowski, M., 1996. Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters. Journal of Chromatography A 754, 103–123. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00297-X

Bomboi, M.T., Hernández, A., Mariño, F., Hontoria, E., 1990. Application of multivariate analysis for characterization of organic compounds from urban runoff. Science of The Total Environment, Highway Pollution 93, 523–536. https://doi.org/10.1016/0048-9697(90)90143-I

Bonté, P., Cloarec, M.-F.L., Sornein, M.-O., Lefèvre, I., Desalle, T., Mouchel, J.-M., Ayrault, S., 2004. Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique, Piren-Seine, Rapport d'activité 2003.

Bopp, R.F., Simpson, H.James., Olsen, C.R., Trier, R.M., Kostyk, Nadia., 1982. Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies in sediments of the Hudson River and estuary, New York. Environ. Sci. Technol. 16, 666–676. https://doi.org/10.1021/es00104a008

Boutron, C.F., Candelone, J.-P., Hong, S., 1995. Greenland snow and ice cores: unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals. Science of The Total Environment, Ecological Effects of Arctic Airborne Contaminants 160–161, 233–241. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04359-9

Brandt, S.A., 2000. Prediction of Downstream Geomorphological Changes after Dam Construction: A Stream Power Approach. International Journal of Water Resources Development 16, 343–367. https://doi.org/10.1080/713672510

Brännvall, M.-L., Bindler, R., Renberg, I., Emteryd, O., Bartnicki, J., Billström, K., 1999. The Medieval Metal Industry Was the Cradle of Modern Large-Scale Atmospheric Lead Pollution in Northern Europe. Environ. Sci. Technol. 33, 4391–4395. https://doi.org/10.1021/es990279n

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: 1. Global production and consumption. Science of The Total Environment 290, 181–198. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01075-0

Bruckmeier, B.F.A., Jüttner, I., Schramm, K.-W., Winkler, R., Steinberg, C.E.W., Kettrup, A., 1997. PCBs and PCDD/Fs in lake sediments of Großer Arbersee, Bavarian Forest, South Germany. Environmental Pollution 95, 19–25. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00118-2

Bushaw-Newton, K.L., Hart, D.D., Pizzuto, J.E., Thomson, J.R., Egan, J., Ashley, J.T., Johnson, T.E., Horwitz, R.J., Keeley, M., Lawrence, J., Charles, D., Gatenby, C., Kreeger, D.A., Nightengale, T., Thomas, R.L., Velinsky, D.J., 2002. An Integrative Approach Towards Understanding Ecological Responses to Dam Removal: The Manatawny Creek Study1. JAWRA Journal of the American Water Resources Association 38, 1581–1599. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2002.tb04366.x

Callender, E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. Journal of Paleolimnology 23, 243–260. https://doi.org/10.1023/A:1008114630756

Cantwell, M.G., Perron, M.M., Sullivan, J.C., Katz, D.R., Burgess, R.M., King, J., 2014. Assessing organic contaminant fluxes from contaminated sediments following dam removal in an urbanized river. Environ Monit Assess 186, 4841–4855. https://doi.org/10.1007/s10661-014-3742-5

Cavanagh, J.E., Burns, K.A., Brunskill, G.J., Coventry, R.J., 1999. Organochlorine Pesticide Residues in Soils and Sediments of the Herbert and Burdekin River Regions, North Queensland – Implications for Contamination of the Great Barrier Reef. Marine Pollution Bulletin 39, 367–375. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(99)00058-2

Chevreuil, M., Blanchard, M., Teil, M.J., Chesterikoff, A., 1998. Polychlorobiphenyl behaviour in the water/sediment system of the Seine river, France. Water Research 32, 1204–1212. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00328-X

Chevreuil, M., Chesterikoff, A., Létolle, R., Granier, L., 1989. Atmospheric pollution and fallout by PCBS and organochlorine pesticides (Ile-De-France). Water Air Soil Pollut 43, 73–83. https://doi.org/10.1007/BF00175584

Cheyne, C.A.L., Thibodeau, A.M., Slater, G.F., Bergquist, B.A., 2018. Lead isotopes as particulate contaminant tracers and chronostratigraphic markers in lake sediments in northeastern North America. Chemical Geology 477, 47–57. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.043

Chiffoleau, J.-F., Sonke, J.E., Auger, D., Bretaudeau, J., Joguet, T., Larrieu, M., Laffont, L., Prunier, J., Rozuel, E., Zouiten, C., 2012. Etude de la signature isotopique des métaux dans l'estuaire de la Seine. Une information essentielle pour le traçage et la discrimination des sources et processus.

Colas, F., Archaimbault, V., Férard, J.-F., Bouquerel, J., Roger, M.-C., Devin, S., 2013. Benthic indicators of sediment quality associated with run-of-river reservoirs. Hydrobiologia 703, 149–164. https://doi.org/10.1007/s10750-012-1355-y

Combi, T., Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martín, P.A., Lopes-Rocha, M., Miserocchi, S., Langone, L., Guerra, R., 2020. Historical sedimentary deposition and flux of PAHs, PCBs and DDTs in sediment cores from the western Adriatic Sea. Chemosphere 241, 125029. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125029

Covaci, A., Gheorghe, A., Voorspoels, S., Maervoet, J., Steen Redeker, E., Blust, R., Schepens, P., 2005. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): analytical aspects and depth profiles. Environment International 31, 367–375. https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.08.009

Crampon, M., 2015. Influence des facteurs biogéochimiques et de l'ajout de biosurfactant sur la biodégradation des HAP dans des sols contaminés de manière diffuse. Université de Rouen.

Cundy, A.B., Hopkinson, L., Lafite, R., Spencer, K., Taylor, J.A., Ouddane, B., Heppell, C.M., Carey, P.J., Charman, R., Shell, D., Ullyott, S., 2005. Heavy metal distribution and accumulation in two Spartina sp.-dominated macrotidal salt marshes from the Seine estuary (France) and the Medway estuary (UK). Applied Geochemistry 20, 1195–1208. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.01.010

Dadswell, M., 1996. The removal of Edwards Dam, Kennebec River, Maine: Its effects on the restoration of anadromous fishes. Draft environmental impact statement, Kennebec River, Maine, appendices 1–3.

Dang, T.H., Coynel, A., Orange, D., Blanc, G., Etcheber, H., Le, L.A., 2010. Long-term monitoring (1960–2008) of the river-sediment transport in the Red River Watershed (Vietnam): Temporal variability and dam-reservoir impact. Science of The Total Environment 408, 4654–4664. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.007

Daniels, W.M., House, W.A., Rae, J.E., Parker, A., 2000. The distribution of micro-organic contaminants in river bed-sediment cores. Science of The Total Environment 253, 81–92. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00379-X

D'Anjou, R.M., Bradley, R.S., Balascio, N.L., Finkelstein, D.B., 2012. Climate impacts on human settlement and agricultural activities in northern Norway revealed through sediment biogeochemistry. PNAS 109, 20332–20337. https://doi.org/10.1073/pnas.1212730109

Dargnat, C., Fisson, C., 2010. Les PolyChloroBiphényles (PCB) dans le bassin de la Seine et son estuaire. Etude réalisée par le GIP Seine-Aval.

de Voogt, P., Brinkman, U., 1989. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls, in: Halogenated Biphenyls, Terphenyls, Naphtalenes, Dibenzodioxins and Related Products. Topics in Environmental Health. pp. 3–45.

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., 2019. Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in the four main French River Basins (1945–2018). Earth System Science Data Discussions 1–23. https://doi.org/10.5194/essd-2019-167

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

Di Toro, D.M.D., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A., Paquin, P.R., 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. Environmental Toxicology and Chemistry 10, 1541–1583. https://doi.org/10.1002/etc.5620101203

Douglas, G.S., Bence, A.E., Prince, R.C., McMillen, S.J., Butler, E.L., 1996. Environmental Stability of Selected Petroleum Hydrocarbon Source and Weathering Ratios. Environ. Sci. Technol. 30, 2332–2339. https://doi.org/10.1021/es950751e

Dow, S., Snyder, N.P., Ouimet, W.B., Martini, A.M., Yellen, B., Woodruff, J.D., Newton, R.M., Merritts, D.J., Walter, R.C., 2020. Estimating the timescale of fluvial response to anthropogenic disturbance using two generations of dams on the South River, Massachusetts, USA. Earth Surface Processes and Landforms n/a. https://doi.org/10.1002/esp.4886

Doyle, M.W., Harbor, J.M., Stanley, E.H., 2003. Toward Policies and Decision-Making for Dam Removal. Environmental Management 31, 0453–0465. https://doi.org/10.1007/s00267-002-2819-z

Drinkwater, K.F., Frank, K.T., 1994. Effects of river regulation and diversion on marine fish and invertebrates. Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst. 4, 135–151. https://doi.org/10.1002/aqc.3270040205

Duursma, E.K., Nieuwenhuize, J., van Liere, J.M., 1989. Polychlorinated biphenyl equilibria in an estuarine system. Science of The Total Environment 79, 141–155. https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90358-6

Dynesius, M., Nilsson, C., 1994. Fragmentation and Flow Regulation of River Systems in the Northern Third of the World. Science 266, 753–762. https://doi.org/10.1126/science.266.5186.753

Edenville Dam failure: the astonishing video of the collapse sequence, 2020. . The Landslide Blog. URL https://blogs.agu.org/landslideblog/2020/05/21/edenville-dam-failure-2/ (accessed 7.6.20).

Elbaz-Poulichet, F., Guédron, S., Anne-Lise, D., Freydier, R., Perrot, V., Rossi, M., Piot, C., Delpoux, S., Sabatier, P., 2020. A 10,000-year record of trace metal and metalloid (Cu, Hg, Sb, Pb) deposition in a western Alpine lake (Lake Robert, France): Deciphering local and regional mining contamination. Quaternary Science Reviews 228, 106076. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106076

Elbaz-Poulichet, F., Dezileau, L., Freydier, R., Cossa, D., Sabatier, P., 2011. A 3500-Year Record of Hg and Pb Contamination in a Mediterranean Sedimentary Archive (The Pierre Blanche Lagoon, France). Environ. Sci. Technol. 45, 8642–8647. https://doi.org/10.1021/es2004599

Elmquist, M., Zencak, Z., Gustafsson, Ö., 2007. A 700 Year Sediment Record of Black Carbon and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons near the EMEP Air Monitoring Station in Aspvreten, Sweden. Environ. Sci. Technol. 41, 6926–6932. https://doi.org/10.1021/es070546m

Estigoni, M.V., Nelson, A.D., Dufficy, A., Torrealba, S.F., de Lima, G., 2020. Sediment Transport Assessment for Rio Gualaxo Do Norte After the Fundão Dam Failure. Integrated Environmental Assessment and Management n/a. https://doi.org/10.1002/ieam.4293

Evans, J.E., 2015. Contaminated Sediment and Dam Removals: Problem or Opportunity? Eos 96, 10. https://doi.org/doi:10.1029/2015EO036385

Evans, J.E., Gottgens, J.F., 2007. Contaminant Stratigraphy of the Ballville Reservoir, Sandusky River, NW Ohio: Implications for Dam Removal. Journal of Great Lakes Research, Great Lakes Sea Lamprey Research Themes. Dam Removals and River Channel Changes 33, 182–193. https://doi.org/10.3394/0380-1330(2007)33[182:CSOTBR]2.0.CO;2

Evans, J.E., Huxley, J.M., Vincent, R.K., 2007. Upstream Channel Changes Following Dam Construction and Removal Using a GIS/Remote Sensing Approach1. JAWRA Journal of the American Water Resources Association 43, 683–697. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00055.x

Evans, J.E., Mackey, S.D., Gottgens, J.F., Gill, W.M., 2000. Lessons from a Dam Failure.

Evenset, A., Christensen, G.N., Carroll, J., Zaborska, A., Berger, U., Herzke, D., Gregor, D., 2007. Historical trends in persistent organic pollutants and metals recorded in sediment from Lake Ellasjøen, Bjørnøya, Norwegian Arctic. Environmental Pollution 146, 196–205. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.04.038

Feo, M.L., Sprovieri, M., Gherardi, S., Sammartino, S., Marsella, E., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in the harbour of Naples (Southern Italy): time and spatial distribution patterns. Environ Monit Assess 174, 445–459. https://doi.org/10.1007/s10661-010-1469-5

Foster, G.D., Roberts, E.C., Gruessner, B., Velinsky, D.J., 2000. Hydrogeochemistry and transport of organic contaminants in an urban watershed of Chesapeake Bay (USA). Applied Geochemistry 15, 901–915. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00107-9

Foster, I.D.L., Charlesworth, S.M., 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation. Hydrol. Process. 10, 227–261. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199602)10:2<227::AID-HYP357>3.0.CO;2-X

Fox, W.M., Connor, L., Copplestone, D., Johnson, M.S., Leah, R.T., 2001. The organochlorine contamination history of the Mersey estuary, UK, revealed by analysis of sediment cores from salt marshes. Marine Environmental Research 51, 213–227. https://doi.org/10.1016/S0141-1136(00)00093-3

Franců, E., Schwarzbauer, J., Lána, R., Nývlt, D., Nehyba, S., 2010. Historical Changes in Levels of Organic Pollutants in Sediment Cores from Brno Reservoir, Czech Republic. Water Air Soil Pollut 209, 81–91. https://doi.org/10.1007/s11270-009-0182-x

Frémion, F., Bordas, F., Mourier, B., Lenain, J.-F., Kestens, T., Courtin-Nomade, A., 2016. Influence of dams on sediment continuity: A study case of a natural metallic contamination. Science of The Total Environment 547, 282–294. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.023

Friedl, G., Wüest, A., 2002. Disrupting biogeochemical cycles – Consequences of damming 64, 11.

Frignani, M., Bellucci, L.G., Favotto, M., Albertazzi, S., 2005. Pollution historical trends as recorded by sediments at selected sites of the Venice Lagoon. Environment International,

Lagoon of Venice: Loads, Distribution, and Effects of Nutrients and Pollutants 31, 1011–1022. https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.011

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., Heinrich, D., Karl, K., 2003. Trace Elements in River Waters, Treatise on Geochemistry.

Gałuszka, A., 2007. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. Environ Geol 52, 861–870. https://doi.org/10.1007/s00254-006-0528-2

Garcia de Leaniz, C., 2008. Weir removal in salmonid streams: implications, challenges and practicalities. Hydrobiologia 609, 83–96. https://doi.org/10.1007/s10750-008-9397-x

Garçon, M., Chauvel, C., Chapron, E., Faïn, X., Lin, M., Campillo, S., Bureau, S., Desmet, M., Bailly-Maître, M.-C., Charlet, L., 2012. Silver and lead in high-altitude lake sediments: Proxies for climate changes and human activities. Applied Geochemistry 27, 760–773. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.010

Gellis, A.C., Fitzpatrick, F.A., Schubauer-Berigan, J., 2016. A manual to identify sources of fluvial sediment (Federal Government Series No. EPA/600/R-16/210), A manual to identify sources of fluvial sediment. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Gellis, A.C., Hupp, C.R., Pavich, M.J., Landwehr, J.M., Banks, W.S.L., Hubbard, B.E., Langland, M.J., Ritchie, J.C., Reuter, J.M., 2009. USGS Scientific Investigations Report 2008–5186: Sources, Transport, and Storage of Sediment at Selected Sites in the Chesapeake Bay Watershed.

Gleick, P.H., 1998. The world's water 1998-1999: the biennial report on freshwater resources. Island Press.

Gocht, T., Moldenhauer, K.-M., Püttmann, W., 2001. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). Applied Geochemistry 16, 1707–1721. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00063-4

Gough, P., Fernández Garrido, P., Van Herk, J., 2018. Dam Removal, a viable solution for the future of our European rivers - report now available., Dam Removal Europe.

Graf, W.L., 2006. Downstream hydrologic and geomorphic effects of large dams on American rivers. Geomorphology, 37th Binghamton Geomorphology Symposium 79, 336–360. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.06.022

Granier, L.K., Chevreuil, M., 1997. Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. Atmospheric Environment 31, 3787–3802. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00210-0

Grant, G., 2001. Dam removal: Panacea or Pandora for rivers? Hydrological Processes 15, 1531–1532.

Gregory, S., Li, H., Li, J., 2002. The Conceptual Basis for Ecological Responses to Dam RemovalResource managers face enormous challenges in assessing the consequences of removing large dams from rivers and evaluating management options. BioScience 52, 713–723. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0713:TCBFER]2.0.CO;2

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

Gschwend, P.M., Wu, Shianchee., 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. Environ. Sci. Technol. 19, 90–96. https://doi.org/10.1021/es00131a011

Gschwend, P.M., Hites, R.A., 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. Geochimica et Cosmochimica Acta 45, 2359–2367. https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90089-2

Guédron, S., Amouroux, D., Sabatier, P., Desplanque, C., Develle, A.-L., Barre, J., Feng, C., Guiter, F., Arnaud, F., Reyss, J.L., Charlet, L., 2016. A hundred year record of industrial and urban development in French Alps combining Hg accumulation rates and isotope composition in sediment archives from Lake Luitel. Chemical Geology 431, 10–19. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.016

Gupta, H., Kao, S.-J., Dai, M., 2012. The role of mega dams in reducing sediment fluxes: A case study of large Asian rivers. Journal of Hydrology 464–465, 447–458. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.07.038

Guyard, H., Chapron, E., St-Onge, G., Anselmetti, F.S., Arnaud, F., Magand, O., Francus, P., Mélières, M.-A., 2007. High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif). Quaternary Science Reviews 26, 2644–2660. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.07.007

Halfadji, A., Touabet, A., Portet-Koltalo, F., Derf, F.L., Merlet-Machour, N., 2019. Concentrations and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Agricultural, Urban/Residential, and Industrial Soils, East of Oran (Northwest Algeria). Polycyclic Aromatic Compounds 39, 299–310. https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1326947

Hart, D.D., Johnson, T.E., Bushaw-Newton, K.L., Horwitz, R.J., Bednarek, A.T., Charles, D.F., Kreeger, D.A., Velinsky, D.J., 2002. Dam Removal: Challenges and Opportunities for Ecological Research and River Restoration. BioScience 52, 669–682. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0669:DRCAOF]2.0.CO;2

Hatzinger, P.B., Alexander, Martin., 1995. Effect of Aging of Chemicals in Soil on Their Biodegradability and Extractability. Environ. Sci. Technol. 29, 537–545. https://doi.org/10.1021/es00002a033

Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. Environmental Science & Technology 22, 382–387. https://doi.org/10.1021/es00169a004

Heemken, O.P., Stachel, B., Theobald, N., Wenclawiak, B.W., 2000. Temporal Variability of Organic Micropollutants in Suspended Particulate Matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 38, 11–31. https://doi.org/10.1007/s002449910003

Heim, S., Schwarzbauer, J., 2013. Pollution history revealed by sedimentary records: a review. Environmental Chemistry Letters 11, 255–270.

Heim, S., Schwarzbauer, J., Kronimus, A., Littke, R., Woda, C., Mangini, A., 2004. Geochronology of anthropogenic pollutants in riparian wetland sediments of the Lippe River (Germany). Organic Geochemistry, Advances in Organic Geochemistry 2003. Proceedings of the 21st International Meeting on Organic Geochemistry 35, 1409–1425. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.03.008

Hendy, E.J., Peake, B.M., 1996. Organochlorine pesticides in a dated sediment core from Mapua, Waimea Inlet, New Zealand. Marine Pollution Bulletin 32, 751–754. https://doi.org/10.1016/0025-326X(96)00068-9

Hitch, R.K., Day, H.R. (Environmental P.A., 1992. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology; (United States) 48:2. https://doi.org/10.1007/BF00194381

Hites, R.A., 2006. Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes: An Overview, in: Hites, R.A. (Ed.), Persistent Organic Pollutants in the Great Lakes, The Handbook of

Environmental Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–12. https://doi.org/10.1007/698_5_038

Horowitz, A.J., 2009. Monitoring suspended sediments and associated chemical constituents in urban environments: lessons from the city of Atlanta, Georgia, USA Water Quality Monitoring Program. J Soils Sediments 9, 342–363. https://doi.org/10.1007/s11368-009-0092-y

Horowitz, A.J., 1985. A primer on trace metal-sediment chemistry (USGS No. 2277), Water Supply Paper. U.S. G.P.O.,.

Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Applied Geochemistry 2, 437–451. https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90027-8

Huang, W., Wang, Z., Yan, W., 2012. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from Zhanjiang Bay and Leizhou Bay, South China. Marine Pollution Bulletin 64, 1962–1969. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2012.05.023

Hudson-Edwards, K., 2003. The geochemistry of sediment-borne contaminants in fluvial, urban and estuarine environments. Applied Geochemistry, vol. 18, issue 2, pp. 155-157 18, 155–157. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00120-8

Humborg, C., Ittekkot, V., Cociasu, A., Bodungen, B. v, 1997. Effect of Danube River dam on Black Sea biogeochemistry and ecosystem structure. Nature 386, 385. https://doi.org/10.1038/386385a0

Hupp, C.R., Pierce, A.R., Noe, G.B., 2009. Floodplain geomorphic processes and environmental impacts of human alteration along Coastal Plain rivers, USA. Wetlands 29, 413–429. https://doi.org/10.1672/08-169.1

INERIS, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB), DRC-11-118962-11081A (No. DRC-11-118962-11081A).

James, L.A., 2013. Legacy sediment: Definitions and processes of episodically produced anthropogenic sediment. Anthropocene, Geomorphology of the Anthropocene: Understanding The Surficial Legacy of Past and Present Human Activities 2, 16–26. https://doi.org/10.1016/j.ancene.2013.04.001

Johnsen, A.R., Karlson, U., 2007. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. Appl Microbiol Biotechnol 76, 533–543. https://doi.org/10.1007/s00253-007-1045-2

Kannan, N., Schulz-bull, D.E., Petrick, G., Duinker, J.C., 1992. High Resolution PCB Analysis of Kanechlor, Phenoclor and Sovol Mixtures Using Multidimensional Gas Chromatography.

International Journal of Environmental Analytical Chemistry 47, 201–215. https://doi.org/10.1080/03067319208027029

Karickhoff, S.W., 1984. Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. Journal of Hydraulic Engineering 110, 707–735. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1984)110:6(707)

Katopodis, C., Aadland, L.P., 2006. Effective dam removal and river channel restoration approaches. International Journal of River Basin Management 4, 153–168. https://doi.org/10.1080/15715124.2006.9635285

Kelly, A.G., 1995. Accumulation and persistence of chlorobiphenyls, organochlorine pesticides and faecal sterols at the Garroch Head sewage sludge disposal site, Firth of Clyde. Environmental Pollution 88, 207–217. https://doi.org/10.1016/0269-7491(95)91445-Q

Kober, B., Wessels, M., Bollhöfer, A., Mangini, A., 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 1293–1303. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00064-2

Lachambre, M., Fisson, C., 2007. La contamination chimique: quel risque en estuaire de Seine. Rapport Seine-Aval.

Lanceleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M., Blanc, G., 2011. Silver fluxes to the Gironde Estuary – Eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. Applied Geochemistry 26, 797–808. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.02.001

Larsen, R.K., Baker, J.E., 2003. Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Urban Atmosphere: A Comparison of Three Methods. Environ. Sci. Technol. 37, 1873–1881. https://doi.org/10.1021/es0206184

Latimer, J.S., Quinn, J.G., 1996. Historical Trends and Current Inputs of Hydrophobic Organic Compounds in an Urban Estuary: The Sedimentary Record. Environ. Sci. Technol. 30, 623–633. https://doi.org/10.1021/es950367h

Launay, M., 2014. Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée (phdthesis). Université Claude Bernard - Lyon I.

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, Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003

Lebrun, J.D., Ayrault, S., Drouet, A., Bordier, L., Fechner, L.C., Uher, E., Chaumont, C., Tournebize, J., 2019. Ecodynamics and bioavailability of metal contaminants in a

constructed wetland within an agricultural drained catchment. Ecological Engineering 136, 108–117. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2019.06.012

Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. Environmental Pollution 114, 207–213. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00217-7

Lehner, B., Liermann, C., Revenga, C., Vörösmarty, C., Fekete, B., Crouzet, P., Döll, P., Endejan, M., Frenken, K., Magome, J., 2011. High resolution mapping of the world's reservoirs and dams to assess the degree of global river regulation. Frontiers in Ecology and the Environment 9, 494–502.

Leorri, E., Mitra, S., Irabien, M.J., Zimmerman, A.R., Blake, W.H., Cearreta, A., 2014. A 700year record of combustion-derived pollution in northern Spain: Tools to identify the Holocene/Anthropocene transition in coastal environments. Science of The Total Environment 470–471, 240–247. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.09.064

Lepage, H., Launay, M., Le Coz, J., Angot, H., Miège, C., Gairoard, S., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020. Impact of dam flushing operations on sediment dynamics and quality in the upper Rhône River, France. Journal of Environmental Management 255, 109886. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109886

Li, C., Huo, S., Xi, B., Yu, Z., Zeng, X., Zhang, J., Wu, F., Liu, H., 2015. Historical deposition behaviors of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of a shallow eutrophic lake in Eastern China: Roles of the sources and sedimentological conditions. Ecological Indicators 53, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.01.018

Li, Y.F., Macdonald, R.W., 2005. Sources and pathways of selected organochlorine pesticides to the Arctic and the effect of pathway divergence on HCH trends in biota: a review. Science of The Total Environment, Sources, Occurrence, Trends and Pathways of Contaminants in the Arctic 342, 87–106. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.027

Lima, A.L.C., Eglinton, T.I., Reddy, C.M., 2003. High-Resolution Record of Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition during the 20th Century. Environ. Sci. Technol. 37, 53–61. https://doi.org/10.1021/es025895p

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

Lü, J., Wang, Y., Zhang, Q., Gao, E., Jiang, G., 2007. Contamination trends of polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides and heavy metals in sediments from Dagu

Drainage River estuary, Tianjin. CHINESE SCI BULL 52, 1320–1326. https://doi.org/10.1007/s11434-007-0202-4

Manz, M., Wenzel, K.-D., Dietze, U., Schüürmann, G., 2001. Persistent organic pollutants in agricultural soils of central Germany. Science of The Total Environment 277, 187–198. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00877-9

Marchand, M., 1989. Les PCB dans l'environnement marin. Aspects géochimiques d'apports et de distribution. Cas du littoral français. rseau 2, 373–403. https://doi.org/10.7202/705036ar

Marcus, W.A., Nielsen, C.C., Cornwell, J.C., 1993. Sediment budget-based estimates of trace metal inputs to a Chesapeake estuary. Geo 22, 1–9. https://doi.org/10.1007/BF00775277

Mariet, A.-L., Monna, F., Gimbert, F., Bégeot, C., Cloquet, C., Belle, S., Millet, L., Rius, D., Walter-Simonnet, A.-V., 2018. Tracking past mining activity using trace metals, lead isotopes and compositional data analysis of a sediment core from Longemer Lake, Vosges Mountains, France. J Paleolimnol 1–14. https://doi.org/10.1007/s10933-018-0029-9

McManamay, R.A., Perkin, J.S., Jager, H.I., 2019. Commonalities in stream connectivity restoration alternatives: an attempt to simplify barrier removal optimization. Ecosphere 10, e02596. https://doi.org/10.1002/ecs2.2596

Meade, R., Parker, R., 1985. Sediment in rivers of the United States. US Geological Survey Water-Supply Paper 2275, 49–60.

Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J., Banwart, W.L., 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Environ. Sci. Technol. 14, 1524–1528. https://doi.org/10.1021/es60172a005

Meharg, A.A., Wright, J., Leeks, G.J.L., Wass, P., Osborn, D., 2000. Spatial and temporal regulation of the pesticide dieldrin within industrial catchments. Science of The Total Environment 251–252, 255–263. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00388-0

Menzie, C.A., Potocki, B.B., Santodonato, J., 1992. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. Environ. Sci. Technol. 26, 1278–1284. https://doi.org/10.1021/es00031a002

Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.-. L., Rousselot, O., Hervé, D., de Ponteves, C., Grosbois, C., Thévenot, D., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). The Science of the Total Environment 375.

Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. Science of The Total Environment 328, 219–236. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.024

Meybeck, M., 2002. Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River. Aquat. Sci. 64, 376–393. https://doi.org/10.1007/PL00012593

Micić, V., Kruge, M.A., Köster, J., Hofmann, T., 2011. Natural, anthropogenic and fossil organic matter in river sediments and suspended particulate matter: A multi-molecular marker approach. Science of The Total Environment 409, 905–919. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.009

Mighall, T.M., Timberlake, S., Clark, S.H.E., Caseldine, A.E., 2002. A Palaeoenvironmental Investigation of Sediments from the Prehistoric Mine of Copa Hill, Cwmystwyth, mid-Wales. Journal of Archaeological Science 29, 1161–1188. https://doi.org/10.1006/jasc.2001.0772

Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., 2013. River Discharge to the Coastal Ocean: A Global Synthesis. Cambridge University Press.

Milliman, J.D., 1997. Blessed dams or damned dams? Nature 386, 325–327. https://doi.org/10.1038/386325a0

Milliman, J.D., Meade, R.H., 1983. World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. The Journal of Geology 91, 1–21. https://doi.org/10.1086/628741

Monna, F., Clauer, N., Toulkeridis, T., Lancelot, J.R., 2000. Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. Applied Geochemistry 15, 1291–1305. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00117-1

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). Sci. Total Environ. 476–477, 568–576. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.026

Nilsson, C., Reidy, C.A., Dynesius, M., Revenga, C., 2005. Fragmentation and Flow Regulation of the World's Large River Systems. Science 308, 405–408. https://doi.org/10.1126/science.1107887

Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature 338, 47–49. https://doi.org/10.1038/338047a0

O'Flynn, K., Phillips, D.H., Toland, M., 2013. Sediment changes upstream and downstream of the Altnahinch Dam in the River Bush in Northern Ireland: a preliminary study. Environ Earth Sci 70, 2645–2657. https://doi.org/10.1007/s12665-013-2315-1

Owens, P.N., Walling, D.E., Leeks, G.J.L., 1999. Use of floodplain sediment cores to investigate recent historical changes in overbank sedimentation rates and sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. CATENA 36, 21–47. https://doi.org/10.1016/S0341-8162(99)00010-7

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1999. Pyrogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments Record Past Human Activity: A Case Study in Prince William Sound, Alaska. Marine Pollution Bulletin 38, 247–260. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00142-8

Pavoni, B., Donazzolo, R., Marcomini, A., Degobbis, D., Orio, A.A., 1987. Historical development of the Venice lagoon contamination as recorded in radiodated sediment cores. Marine Pollution Bulletin 18, 18–24. https://doi.org/10.1016/0025-326X(87)90651-5

Pellet, M., Baranger, P., Mouvet, C., 1993. Contamination du milieu naturel par des polychlorobiphényles (PCB): connaissance du polluant et techniques de dépollution. Rapport BRGM R37798.

Peters, A.J., Jones, K.C., Flower, R.J., Appleby, P.G., Ramdani, M., Kraïem, M.M., Fathi, A.A., 2001. Recent environmental change in North African wetland lakes: a baseline study of organochlorine contaminant residues in sediments from nine sites in the CASSARINA Project. Aquatic Ecology 35, 449–459. https://doi.org/10.1023/A:1011980226851

Petts, G.E., Gurnell, A.M., 2005. Dams and geomorphology: Research progress and future directions. Geomorphology, Dams in Geomorphology 71, 27–47. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2004.02.015

Piérard, C., Budzinski, H., Garrigues, P., 1996. Grain-Size Distribution of Polychlorobiphenyls in Coastal Sediments. Environ. Sci. Technol. 30, 2776–2783. https://doi.org/10.1021/es9600035

Poff, N.L., Olden, J.D., Merritt, D.M., Pepin, D.M., 2007. Homogenization of regional river dynamics by dams and global biodiversity implications. Proceedings of the National Academy of Sciences 104, 5732–5737. https://doi.org/10.1073/pnas.0609812104

Poff, N.L., Hart, D.D., 2002. How Dams Vary and Why It Matters for the Emerging Science of Dam RemovalAn ecological classification of dams is needed to characterize how the tremendous variation in the size, operational mode, age, and number of dams in a river basin influences the potential for restoring regulated rivers via dam removal. BioScience 52, 659–668. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0659:HDVAWI]2.0.CO;2

Portet-Koltalo, F., Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Marcotte, S., Morin, C., Laperdrix, Q., 2020. Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements:

Influencing factors and determination in a river sediment core. Journal of Hazardous Materials 384, 121499. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499

Quesnel, F., 1997. Digital mapping in regolith geology. Cartographie numérique en géologie de surface. Application aux altérites à silex de l'Ouest du bassin de Paris (Theses). Université de Rouen.

Rathbun, J., Graber, B.E., Pelto, K.I., Turek, J., Wildman, L., 2005. A Sediment Quality Assessment and Management Framework for Dam Removal Projects. Managing Watersheds for Human and Natural Impacts, Proceedings 1–12. https://doi.org/10.1061/40763(178)19

Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C., Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollution Bulletin 44, 48–62. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00189-8

Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background—concept and reality. Science of The Total Environment 350, 12–27. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047

Renberg, I., Persson, M.W., Emteryd, O., 1994. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. Nature 368, 323–326. https://doi.org/10.1038/368323a0

Richards, J., Reif, R., Luo, Y., Gan, J., 2016. Distribution of pesticides in dust particles in urban environments. Environmental Pollution 214, 290–298. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.025

Richards, R.P., Kramer, J.W., Baker, D.B., Krieger, K.A., 1987. Pesticides in rainwater in the northeastern United States. Nature 327, 129–131.

Rohling, E.J., Bryden, H.L., 1992. Man-induced salinity and temperature increases in western Mediterranean deep water. Journal of Geophysical Research: Oceans 97, 11191–11198. https://doi.org/10.1029/92JC00767

Rubin, Z.K., Kondolf, G.M., Carling, P.A., 2015. Anticipated geomorphic impacts from Mekong basin dam construction. International Journal of River Basin Management 13, 105–121. https://doi.org/10.1080/15715124.2014.981193

Sabatier, P., Nicolle, M., Piot, C., Colin, C., Debret, M., Swingedouw, D., Perrette, Y., Bellingery, M.-C., Chazeau, B., Develle, A.-L., Leblanc, M., Skonieczny, C., Copard, Y., Reyss, J.-L., Malet, E., Jouffroy-Bapicot, I., Kelner, M., Poulenard, J., Didier, J., Arnaud, F., Vannière, B., 2020. Past African dust inputs in the western Mediterranean area controlled by the complex interaction between the Intertropical Convergence Zone, the North Atlantic Oscillation, and total solar irradiance. Clim. Past 16, 283–298. https://doi.org/10.5194/cp-16-283-2020

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

Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin, Heidelberg.

Salvadó, J.A., Grimalt, J.O., López, J.F., Durrieu de Madron, X., Pasqual, C., Canals, M., 2013. Distribution of organochlorine compounds in superficial sediments from the Gulf of Lion, northwestern Mediterranean Sea. Progress in Oceanography, Integrated study of a deep submarine canyon and adjacent open slopes in the Western Mediterranean Sea: an essential habitat 118, 235–248. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.07.014

Sanders, G., Jones, K.C., Hamilton-Taylor, J., Doerr, H., 1992. Historical inputs of polychlorinated biphenyls and other organochlorines to a dated lacustrine sediment core in rural England. Environ. Sci. Technol. 26, 1815–1821. https://doi.org/10.1021/es00033a016

Sanger, D.M., Holland, A.F., Scott, G.I., 1999. Tidal Creek and Salt Marsh Sediments in South Carolina Coastal Estuaries: II. Distribution of Organic Contaminants. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 37, 458–471. https://doi.org/10.1007/s002449900540

Savinov, V.M., Savinova, T.N., Matishov, G.G., Dahle, S., Næs, K., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorines (OCs) in bottom sediments of the Guba Pechenga, Barents Sea, Russia. Science of The Total Environment, Persistent Organic Pollutants and Heavy Metal Contamination in the Russian Arctic Marine and Freshwater Environment 306, 39–56. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00483-7

Schettler, G., Romer, R.L., 2006. Atmospheric Pb-pollution by pre-medieval mining detected in the sediments of the brackish karst lake An Loch Mór, western Ireland. Applied Geochemistry 21, 58–82. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.09.009

Sericano, J.L., Wade, T.L., Sweet, S.T., Ramirez, J., Lauenstein, G.G., 2014. Temporal trends and spatial distribution of DDT in bivalves from the coastal marine environments of the continental United States, 1986–2009. Marine Pollution Bulletin, U.S. Coastal Monitoring: NOAA's Mussel Watch investigates Contaminants of Emerging Concern 81, 303–316. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.12.049

Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Liu, W.X., Shen, W.R., 2007. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. Environmental Pollution, Lichens in a Changing Pollution Environment 146, 492–500. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.07.009

Shuman, J.R., 1995. Environmental considerations for assessing dam removal alternatives for river restoration. Regulated Rivers: Research & Management 11, 249–261. https://doi.org/10.1002/rrr.3450110302

Simonneau, A., Chapron, E., Garçon, M., Winiarski, T., Graz, Y., Chauvel, C., Debret, M., Motelica-Heino, M., Desmet, M., Di Giovanni, C., 2014. Tracking Holocene glacial and high-altitude alpine environments fluctuations from minerogenic and organic markers in proglacial lake sediments (Lake Blanc Huez, Western French Alps). Quaternary Science Reviews 89, 27–43. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.02.008

Stanley, E.H., Doyle, M.W., 2003. Trading off: the ecological effects of dam removal. Frontiers in Ecology and the Environment 1, 15–22. https://doi.org/10.1890/1540-9295(2003)001[0015:TOTEEO]2.0.CO;2

Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2006/507/EC: Council Decision of 14 October 2004 concerning the conclusion, on behalf of the European Community, of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants No. OJ L 209, 31.7.2006), 2004.

Strandberg, B., van Bavel, B., Bergqvist, P.-A., Broman, D., Ishaq, R., Näf, C., Pettersen, H., Rappe, C., 1998. Occurrence, Sedimentation, and Spatial Variations of Organochlorine Contaminants in Settling Particulate Matter and Sediments in the Northern Part of the Baltic Sea. Environ. Sci. Technol. 32, 1754–1759. https://doi.org/10.1021/es970789m

Su, Y., Hung, H., Blanchard, P., Patton, G.W., Kallenborn, R., Konoplev, A., Fellin, P., Li, H., Geen, C., Stern, G., Rosenberg, B., Barrie, L.A., 2008. A circumpolar perspective of atmospheric organochlorine pesticides (OCPs): Results from six Arctic monitoring stations in 2000–2003. Atmospheric Environment 42, 4682–4698. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.054

Takada, H., Onda, T., Ogura, N., 1990. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. Environ. Sci. Technol. 24, 1179–1186. https://doi.org/10.1021/es00078a005

Tamtam, F., Le Bot, B., Dinh, T., Mompelat, S., Eurin, J., Chevreuil, M., Bonté, P., Mouchel, J.-M., Ayrault, S., 2011. A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediments. J Soils Sediments 11, 852–859. https://doi.org/10.1007/s11368-011-0364-1

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, 844–851. https://doi.org/10.1021/ac50043a017

Thevenon, F., Alencastro, L.F. de, Loizeau, J.-L., Adatte, T., Grandjean, D., Wildi, W., Poté, J., 2013. A high-resolution historical sediment record of nutrients, trace elements and organochlorines (DDT and PCB) deposition in a drinking water reservoir (Lake Brêt, Switzerland) points at local and regional pollutant sources. Chemosphere 90, 2444–2452. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.002

Thevenon, F., Graham, N.D., Chiaradia, M., Arpagaus, P., Wildi, W., Poté, J., 2011a. Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries. Science of The Total Environment 412–413, 239–247. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.025

Thevenon, F., Guédron, S., Chiaradia, M., Loizeau, J.-L., Poté, J., 2011b. (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes. Quaternary Science Reviews 30, 224–233. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.10.013

Thevenon, F., Anselmetti, F.S., 2007. Charcoal and fly-ash particles from Lake Lucerne sediments (Central Switzerland) characterized by image analysis: anthropologic, stratigraphic and environmental implications. Quaternary Science Reviews 26, 2631–2643. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.05.007

Thibert, S., 1994. Exportations naturelles et anthropiques des ions majeurs et des éléments nutritifs dans le bassin de la Seine : approches méthodologiques. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

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

Tuncer, G., Karakas, T., Balkas, T.I., Gökçay, C.F., Aygnn, S., Yurteri, C., Tuncel, G., 1998. Land-based sources of pollution along the black sea coast of Turkey: Concentrations and annual loads to the black sea. Marine Pollution Bulletin 36, 409–423. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00205-1

US EPA, 2015. Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act [WWW Document]. URL https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act (accessed 10.17.19).

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

Van Metre, P.C., Mahler, B.J., 2004. Contaminant Trends in Reservoir Sediment Cores as Records of Influent Stream Quality. Environ. Sci. Technol. 38, 2978–2986. https://doi.org/10.1021/es049859x

Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Furlong, E.T., 2000. Urban Sprawl Leaves Its PAH Signature. Environ. Sci. Technol. 34, 4064–4070. https://doi.org/10.1021/es991007n

Van Metre, P.C., Callender, E., Fuller, C.C., 1997. Historical Trends in Organochlorine Compounds in River Basins Identified Using Sediment Cores from Reservoirs. Environ. Sci. Technol. 31, 2339–2344. https://doi.org/10.1021/es960943p

Vane, C.H., Chenery, S.R., Harrison, I., Kim, A.W., Moss-Hayes, V., Jones, D.G., 2011. Chemical signatures of the Anthropocene in the Clyde estuary, UK: sediment-hosted Pb, 207/206Pb, total petroleum hydrocarbon, polyaromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyl pollution records. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 369, 1085–1111. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0298

Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Science of The Total Environment 407, 853–868. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053

Vörösmarty, C.J., Meybeck, M., Fekete, B., Sharma, K., Green, P., Syvitski, J.P.M., 2003. Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. Global and Planetary Change, The supply of flux of sediment along hydrological pathways: Anthropogenic influences at the global scale 39, 169–190. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00023-7

Vörösmarty, C.J., Meybeck, M., Fekete, B., Sharma, K., 1997. The potential impact of neo-Castorization on sediment transport by the global network of, in: Human Impact on Erosion and Sedimentation. IAHS Publication, Wallingford, UK, pp. 261–273.

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

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.

Waite, D.T., Sommerstad, H., Grover, R., Kerr, L.A., Westcott, N.D., Irvine, D.G., 1995. Atmospheric deposition of pesticides in a small southern Saskatchewan watershed. Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal 14, 1171–1175.

Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Recent lake sediments—I. Compounds having anthropogenic origins. Geochimica et Cosmochimica Acta 44, 403–413. https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90040-X

Waldman, J., Lioy, P., Greenberg, A., Butler, J., 1991. Analysis of human exposure to benzo (a) pyrene via inhalation and food ingestion in the Total Human Environmental Exposure Study (THEES). Journal of exposure analysis and environmental epidemiology 1, 193–225.

Walling, D.E., Fang, D., 2003. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. Global and Planetary Change, The supply of flux of sediment along hydrological pathways: Anthropogenic influences at the global scale 39, 111–126. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00020-1

Wang, L., Jia, H., Liu, X., Sun, Y., Yang, M., Hong, W., Qi, H., Li, Y.-F., 2013. Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river. Ecotoxicology and Environmental Safety 93, 112–120. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.04.009

Wang, P., Meng, W., Li, Y., Zhang, Q., Zhang, L., Fu, J., Yang, R., Jiang, G., 2018. Temporal variation (2011–2014) of atmospheric OCPs at King George Island, west Antarctica. Atmospheric Environment 191, 432–439. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.036

Wang, P., Dong, S., Lassoie, J., 2013. The Large Dam Dilemma: An Exploration of the Impacts of Hydro Projects on People and the Environment in China. Springer Science & Business Media.

Wania, F., MacKay, D., 1996. Peer Reviewed: Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. Environ. Sci. Technol. 30, 390A-396A. https://doi.org/10.1021/es962399q

Warren, N., Allan, I.J., Carter, J.E., House, W.A., Parker, A., 2003. Pesticides and other micro-organic contaminants in freshwater sedimentary environments—a review. Applied Geochemistry 18, 159–194. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00159-2

Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1217–1232. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2

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

Winston, M.R., Taylor, C.M., Pigg, J., 1991. Upstream Extirpation of Four Minnow Species Due to Damming of a Prairie Stream. Transactions of the American Fisheries Society 120, 98–105. https://doi.org/10.1577/1548-8659(1991)120<0098:UEOFMS>2.3.CO;2

Witt, G., 1995. Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin, Selected Papers from the International Conference on Marine Pollution and Ecotoxicology 31, 237–248. https://doi.org/10.1016/0025-326X(95)00174-L

World Commission on Dam, 2000. Dams and Development: A New Framework for Decision-making : the Report of the World Commission on Dams. United Kingdom: Earthscan Publications.

Wu, X., Chen, A., Yuan, Z., Kang, H., Xie, Z., 2020. Atmospheric organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Antarctic marginal seas: Distribution, sources and transportation. Chemosphere 258, 127359. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127359

Zhang, J., Qi, S., Xing, X., Tan, L., Gong, X., Zhang, Y., Zhang, J., 2011. Organochlorine pesticides (OCPs) in soils and sediments, southeast China: A case study in Xinghua Bay. Marine Pollution Bulletin 62, 1270–1275. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.010

Zhang, Z., Huang, J., Yu, G., Hong, H., 2004. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. Environmental Pollution 130, 249–261. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.12.002

Zhao, Q., Liu, S., Deng, L., Dong, S., Wang, C., 2013. Longitudinal distribution of heavy metals in sediments of a canyon reservoir in Southwest China due to dam construction. Environ Monit Assess 185, 6101–6110. https://doi.org/10.1007/s10661-012-3010-5

Zhou, J.L., Fileman, T.W., Evans, S., Donkin, P., Llewellyn, C., Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., Rowland, S.J., 1998. Fluoranthene and pyrene in the suspended particulate matter and surface sediments of the Humber Estuary, UK. Marine Pollution Bulletin 36, 587–597. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00036-8

CHAPITRE 2

ENREGISTREMENT DES ACTIVITES ANTHROPIQUES PAR LES *LEGACY SEDIMENTS* ACCUMULES EN AVAL DU BASSIN VERSANT DE L'EURE

2.1. Introduction

Depuis le début de l'Anthropocène, l'impact anthropique a égalé le climat comme facteur déterminant le contrôle de la dynamique sédimentaire (Meybeck and Vörösmarty, 2005; Wilkinson, 2005; Verstraeten et al., 2009). Cela peut s'expliquer par les nombreuses activités (e.g. agriculture, sylviculture, exploitation minière, stockage et détournement de l'eau, urbanisation) qui impactent fortement l'environnement (Steffen et al., 2011).

Selon James (2013, 2018), les sédiments hérités des actions érosives anthropiques, appelés les *legacy sediments*, sont définis comme étant des alluvions qui se sont déposés à la suite de perturbations anthropiques au sein d'un bassin versant. Ces perturbations sont diverses et variées car ces sédiments couvrent une grande période de temps, allant de l'actuel jusqu'au Néolithique (James, 2013) et varient en fonction des zones géographiques. De plus, elles peuvent durer de quelques décennies à quelques siècles et les sédiments anthropiques qui en découlent peuvent être stockés dans différentes parties d'un bassin versant, au sein des pentes, des plaines d'inondations ou dans les zones de basse altitude, où ils peuvent former des dépôts fins (Marcus et al., 1993; Gellis et al., 2009; Hupp et al., 2009; James, 2013).

Parmi ces zones de sédimentation, les barrages sont particulièrement efficaces en terme de remplissage et suscitent de nombreuses inquiétudes quant au devenir de ces *legacy sediments* piégés, particulièrement dans le cas de l'arasement de ces structures (Evans, 2015). Ces sédiments ont la particularité de pouvoir archiver les trajectoires industrielles, agricoles, etc. des bassins versants et il est donc courant de retrouver des contaminants métalliques et organiques accumulés derrière les barrages (Shuman, 1995; Bednarek, 2001; Stanley and Doyle, 2003; Audry et al., 2004; Ashley et al., 2006; Devault et al., 2009; Dhivert et al., 2015; Evans, 2015).

Le bassin versant de la Seine est un bassin fortement impacté par les activités anthropiques. En effet, la Seine et son estuaire ont connu d'importantes modifications morphologiques depuis la révolution industrielle, dans le but de faciliter la navigation (Horowitz et al., 1999; Lestel et al., 2019). Ainsi, L'essentiel des modifications hydromorphologiques qui ont impacté la Seine depuis la révolution industrielle sont d'origines anthropiques (Lescure et al., 2011). Ces modifications ont également impacté les affluents de la Seine. En effet, des réservoirs ont été aménagés à travers les corridors des rivières Marne, Aube et Yonne afin de stocker cette ressource mais également de faciliter la régulation des crues (Lescure et al., 2011), et, les modifications entreprises afin de faciliter la navigation dans l'estuaire de Seine ont impacté

l'Eure et principalement l'exutoire du cours d'eau. Afin de reconstruire la trajectoire de l'Eure et principalement de l'Eure aval, impactée par les travaux menés sur l'estuaire de Seine depuis le dix-huitième siècle, de nombreux documents historiques ont été collectés (voir partie suivante 2.2).

Par ailleurs, la Seine a connu d'importantes contaminations, notamment durant le vingtième siècle, dont les tendances temporelles ont été abondamment explorées que ce soit dans la partie fluviatile (e.g. Le Cloarec et al., 2011; Ayrault et al., 2010, 2012) ou estuarienne (Van Metre et al., 2008; Vrel, 2012) du bassin versant. Cependant, les affluents de la Seine ont été peu étudiés, à l'image de l'Eure pour laquelle seules quelques mesures à partir de matières en suspension (MES) ou laisses de crues ont été réalisées (Thévenot et al., 2002; Meybeck et al., 2004; Chiffoleau et al., 2012). Or, de précédents exemples ont montré que les contaminations en aval des grands bassins versants pouvaient provenir des affluents (e.g. estuaire de la Gironde, Audry et al., 2004).

C'est la raison pour laquelle les activités anthropiques dans l'Eure ont été étudiées, pour la première fois, à l'aide de carottes sédimentaires collectées dans deux étangs (environnements de dépôts) près de l'exutoire.

L'ensemble des aménagements réalisés dans l'estuaire de Seine et ayant impacté l'Eure a favorisé la mise en place d'environnements de dépôts en aval du bassin versant propices au stockage de sédiments, dont l'analyse permet à priori une reconstruction des activités anthropiques du bassin versant. Il est donc impératif de caractériser ces modifications morphologiques qui se sont succédées au cours du temps afin de reconstruire la trajectoire temporelle du bassin versant. Pour cela, il est nécessaire de réaliser une analyse diachronique à partir de documents anciens (e.g. cartes, photographies). Ces évolutions morphologiques peuvent faire suite à des événements extrêmes (e.g. crues) ou des modifications anthropiques (e.g. construction de barrages). Les cartes anciennes permettent ainsi de caractériser l'état d'un milieu à un moment donné tout en intégrant l'héritage des dynamiques passées, et la reconstruction de la trajectoire d'un cours d'eau émane de l'assemblage des évolutions spatiales, temporelles et des modifications anthropiques qui se sont succédées (Lestel et al. 2019).

A titre d'exemple, parmi les études diachroniques réalisées à grandes échelles spatiales et/ou temporelles, avec pour objectif de reconstruire l'évolution des fleuves, on retrouve les travaux de Braga et Gervasoni, (1989) menés sur le fleuve Po (Italie), de Amoros et Petts, (1996) portant sur différents cours d'eau européens et d'Amérique du Nord ou encore plus récemment ceux de

Hohensinner et al. (2013) sur le fleuve Danube (Autriche), qui avaient pour objectif de reconstruire les modifications du paysage de Vienne depuis 1500 suite aux interventions humaines. En France, des travaux comparables ont été entrepris pour les fleuves Loire (Burnouf et Carcaud, 2000) et Rhône (Fruget et Dessaix, 2003), mais aussi pour la Seine à travers les travaux de Lescure et al. (2011) ou plus récemment de Lestel et al. (2019).

Pittam et al. (2009) et Grygar et al. (2016) ont rapporté des travaux sur des reconstructions historiques à partir de carottes sédimentaires (respectivement dans le lac « Aqualate Mere » (Angleterre) et la rivière Ohre (République Tchèque)) qui ont nécessité des analyses diachroniques afin de caractériser les changements morphologiques qui ont modifié les conditions de dépôt. Les analyses diachroniques peuvent également apporter des informations supplémentaires dans le cadre d'études géomorphologiques, comme celle menée par Arnaud et al. (2015) sur le fleuve Rhin (France, Allemagne), pour qui l'étude diachronique a fourni des informations complémentaires sur des ajustements et schémas de restaurations récents. Quant à Grasso et Le Hir, 2019, ils ont récemment réalisé une analyse diachronique afin de déterminer l'influence des changements morphologiques sur la dynamique sédimentaire en estuaire de Seine. Des travaux portant sur la restauration des cours d'eau ont également nécessité des analyses diachroniques à l'instar des travaux menés sur la rivière Trent (Angleterre) par Large et Petts, (1996), sur le fleuve Rhin (Pays-Bas) par Schoor et al. (1999), la rivière Ebre (Espagne) par Ollero, (2010), ou encore sur la rivière Ain (France) par Rollet et al. (2014). Dans d'autres cas, d'anciennes photographies aériennes ont été utilisées pour des travaux portant sur les transferts sédimentaires dans une rivière en Corse (France) (Gob et al., 2003), tandis que Ferrand et al. (2012) ont utilisé des cartes et photographies anciennes afin de sélectionner le meilleur site de carottage pour la reconstruction de contaminations métalliques anciennes en aval du bassin versant du Rhône.

Ce chapitre permettra de montrer comment les sédiments accumulés en aval du bassin versant de l'Eure ont enregistré au cours du temps les activités anthropiques qui ont impacté le bassin versant de l'Eure.

Pour répondre à cela, le premier objectif de ce chapitre sera de reconstruire l'historique des modifications de la morphologie de l'Eure aval. Pour cela, une analyse diachronique a été menée et son mode opératoire sera décrit (partie 2.2).

Le second objectif de ce chapitre sera de déterminer les conséquences des modifications morphologiques sur la dynamique sédimentaire, (ii) déterminer la nature des sédiments, et (iii) reconstruire les tendances temporelles des activités anthropiques, en analysant certains

éléments traces métalliques (ETM), considérés comme des marqueurs des activités industrielles dans le bassin versant de l'Eure. Ces résultats sont discutés dans l'article « Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France) » (partie 2.3).

2.2. Analyse diachronique de l'évolution de la morphologie de l'Eure aval

Cette analyse diachronique a d'une part été réalisée à l'aide de cartes historiques de l'Institut National de l'Information Géographique et Forestière (IGN) qui a mis à disposition des cartes de l'Etat-Major (1825-1966) ou des cartes de Cassini (dix-huitième siècle). L'IGN a également mis à disposition des photos aériennes historiques qui permettent de lister annuellement les modifications effectuées. De plus, une grande partie de cette analyse diachronique a été réalisée à partir de ressources conservées à la subdivision « Action Territoriale » de Voie Navigable de France (VNF) (Amfreville-Sous-Les-Monts). Les archives de VNF sont composées de très nombreux documents portant sur l'avancée des travaux menés par les « Pont-et-Chaussés » depuis la fin du dix-huitième siècle. Ces archives sont composées d'échanges entre les ingénieurs ou avec les municipalités et préfectures de la Seine-Maritime (anciennement Seine-Inférieure) et de l'Eure, portant notamment sur la construction du barrage de Martot. De plus, ces archives comportaient des documents relatifs à l'avancée des travaux durant le vingtième siècle, et notamment des cartes historiques sur lesquelles figuraient les travaux aboutis, en cours de réalisation ou restant à réaliser. Néanmoins, il a été nécessaire d'effectuer un tri entre les documents portant sur les travaux effectués et ceux portant sur les travaux envisagés mais dont la réalisation n'a pas abouti. De même, les musées et associations locaux (e.g. musée de la Batellerie) ont recueilli des documents historiques du même ordre que ceux stockés par VNF. A nouveau, il aura été nécessaire de trier les informations conservées. Enfin, les archives de mairie de certaines municipalités (e.g. Martot, Pont-de-l'Arche) nous ont été ouvertes. En effet, les communes bordant les cours d'eau de l'estuaire de Seine et de l'Eure ont été impactées par les modifications hydromorphologiques et leurs archives respectives ont conservé des documents tels que des comptes rendus des conseils municipaux ou des échanges par courrier avec les ingénieurs en chef des « Ponts et Chaussés » responsables des travaux. Ces documents ont permis une interprétation plus précise des modifications entreprises, indispensables à nos travaux, et ont montré que certaines d'entre elles n'ont eu lieu qu'après des demandes locales.

A titre d'exemple, les archives de la Mairie de Pont-de-l'Arche ont conservé des documents portant sur le bras de l'Eure qui borde la commune. Ces documents ont notamment permis d'apprendre que l'une des raisons de la prolongation de l'exutoire de l'Eure via un ancien bras de la Seine, qui aurait pu être comblé, n'est pas directement liée à la facilitation de la navigation sur l'estuaire de Seine (et l'Eure aval) mais à une demande municipale. Enfin, il est important de préciser que malgré le recoupement de nombreuses sources (VNF, archives de mairies, etc.), il semblerait que certaines périodes de travaux n'aient pas été (ou peu) documentées, ces dernières ayant eu lieu pendant les deux guerres mondiales qui ont touché le pays.

L'analyse diachronique réalisée dans le cadre de ce projet est présentée sous forme de frise chronologique sur laquelle les événements majeurs sont répertoriés depuis la fin du dix-neuvième siècle. Pour chaque événement, des documents légendés sont présentés ci-après. L'ensemble des documents présentés ci-après sont issus des archives de Voie Navigable de France à l'exception de la Figure 2.4 qui provient des archives de la marie de Martot.

Etat initial (jusqu'à la fin du XIX^{e} siècle) :
- chenaux entrecoupés par de nombreuses iles,
- exutoire de l'Eure localisé ~ 11 km en amont,
- absence du barrage de Martot

(*Fig. 2.1*).

Construction du barrage à équilles de Martot acceptée
(*Figs. 2.2 et 2.3*)

Construction du barrage à équilles de Martot achevée
- barrage construit en deux parties (169.6 m et 135.0 m),
- a permis une hausse du niveau facilitant la navigation

(*Figs. 2.4 et 2.5*).

1937-1938 - Rallongement du bras de l'Eure :
- comblement des derniers passages entre l'estuaire et l'Eure,
- construction du déversoir de Pont-de-l'Arche,
- dragage du bras de l'Eure,

(*Figs. 2.13 et 2.14*).

1938-1939 - Arasement du barrage de Martot :
- suppresion du barrage,
- formation de l'étang de Martot,
- allongement du bras de l'Eure

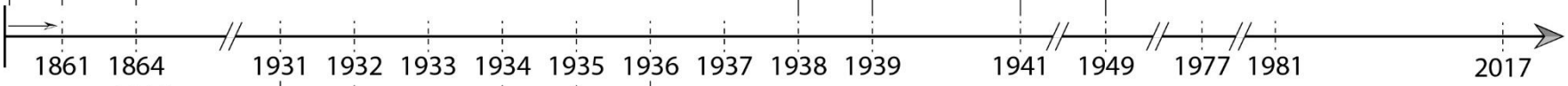
(*Figs. 2.15 et 2.16*).

1941 - Fin des travaux :
- allongement du bras de l'Eure,
- suppression du barrage (sauf partie Eure),
- formation des étangs de Martot et de Les Damps

(Figs. 2.17, 2.18 et 2.19)

1949 - Etang de Martot :
- étang de Martot ouvert sur l'Eure
- étang de Les Damps représenté

(Figs. 2.20 et 2.21)



1936 - Dragage du bras de l'Eure :
- dragage du bras entre Les Damps et P^{t}-de-l'Arche (Fig. 2.12).

1935 - Début de l'isolement de l'étang de Martot :
- construction d'une digue qui isole le bras secondaire de la Seine sur la rive gauche (Fig. 2.11).

1933-1934 - Dragage de l'estuaire de Seine :
- bras principal toujours en cours de dragage et chenalisé.

1931-1932 - Dragage de l'estuaire de Seine :
- chenalisation de l'estuaire en amont du barrage de Martot,
- exutoire de l'Eure déplacé vers l'aval (localisé à Pont-de-l'Arche)

(*Figs. 2.8, 2.9 et 2.10*).

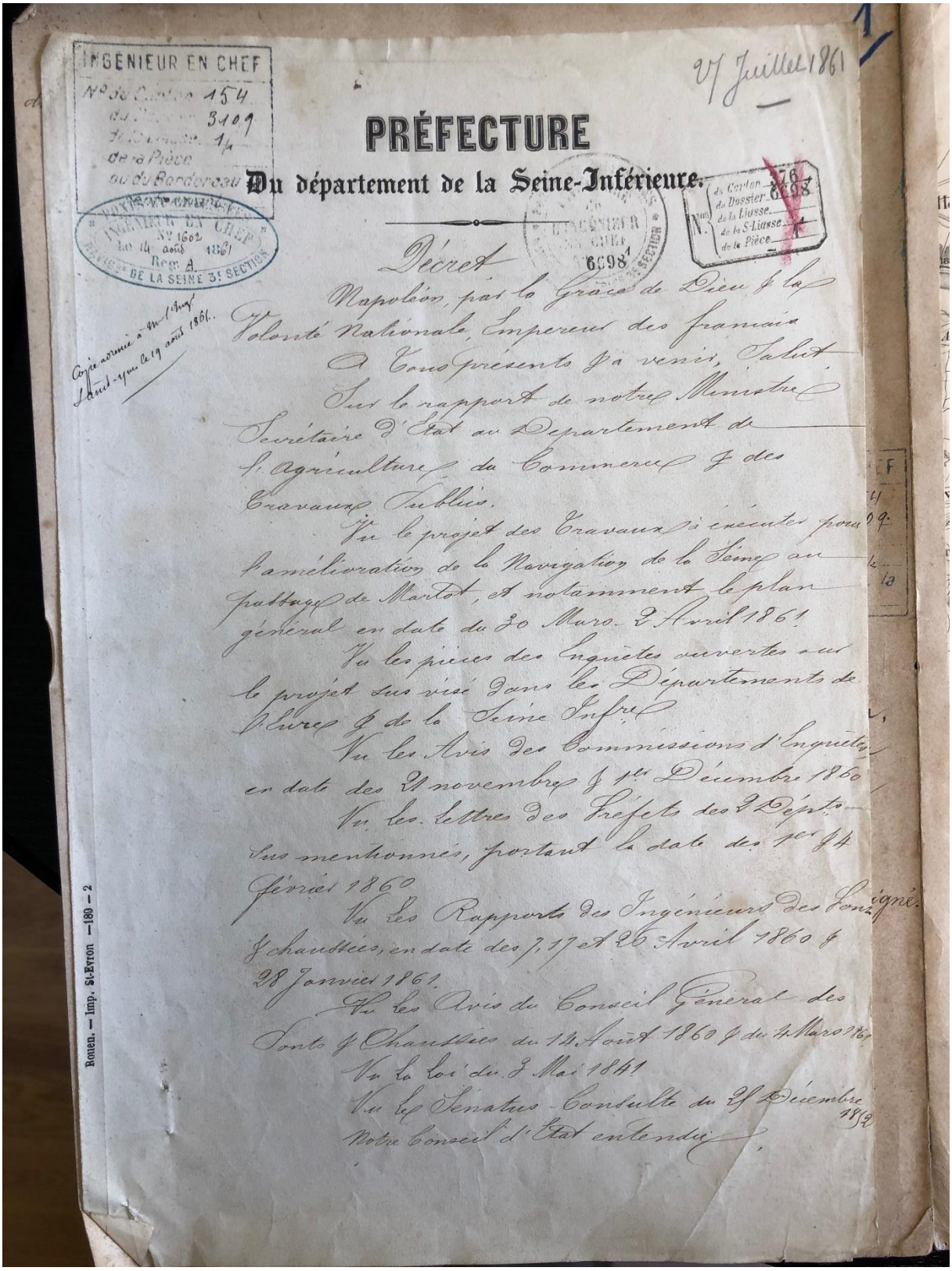
1931 - Déplacement exutoire de l'Eure :
- prévision de combler l'exutoire de l'Eure,
- prévision de combler le futur étang de Les Damps

(*Figs. 2.6 et 2.7*).

1977-1981 - Barrage de Martot cède :
- étang de Martot asséché,
- barrage reconstruit en 1981.

2017 - Suppression du barrage de Martot :
- suppression du barrage de Martot dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau.

Figure 2.1. Carte d'une partie de l'estuaire de Seine (1861) avant le début des grands travaux (i.e. construction du barrage de Martot, chenalisation, déplacement de l'exutoire de l'Eure) (Nord vers le bas)



PRÉFECTURE

Du département de la Seine-Inférieure.

Décret

Napoléon, par la Grâce de Dieu et la Volonté Nationale, Empereur des Français

A Tous présents et à venir, Salut.

Sur le rapport de notre Ministre Secrétaire d'État au Département de l'Agriculture, du Commerce et des Travaux Publics.

Vu le projet des Travaux à exécuter pour l'amélioration de la Navigation de la Seine au passage de Martot, et notamment le plan général en date du 30 Mars et 2 Avril 1861

Vu les pièces des Enquêtes ouvertes sur le projet tant visé dans les Départements de l'Eure et de la Seine Inférieure

Vu les Avis des Commissions d'Enquête en date des 21 novembre et 1er Décembre 1860

Vu les Lettres des Préfets des 2 Départements susmentionnés, portant la date des 1er et 4 Février 1860

Vu les Rapports des Ingénieurs des Ponts et Chaussées, en date des 7, 17 et 26 Avril 1860 et 28 Janvier 1861.

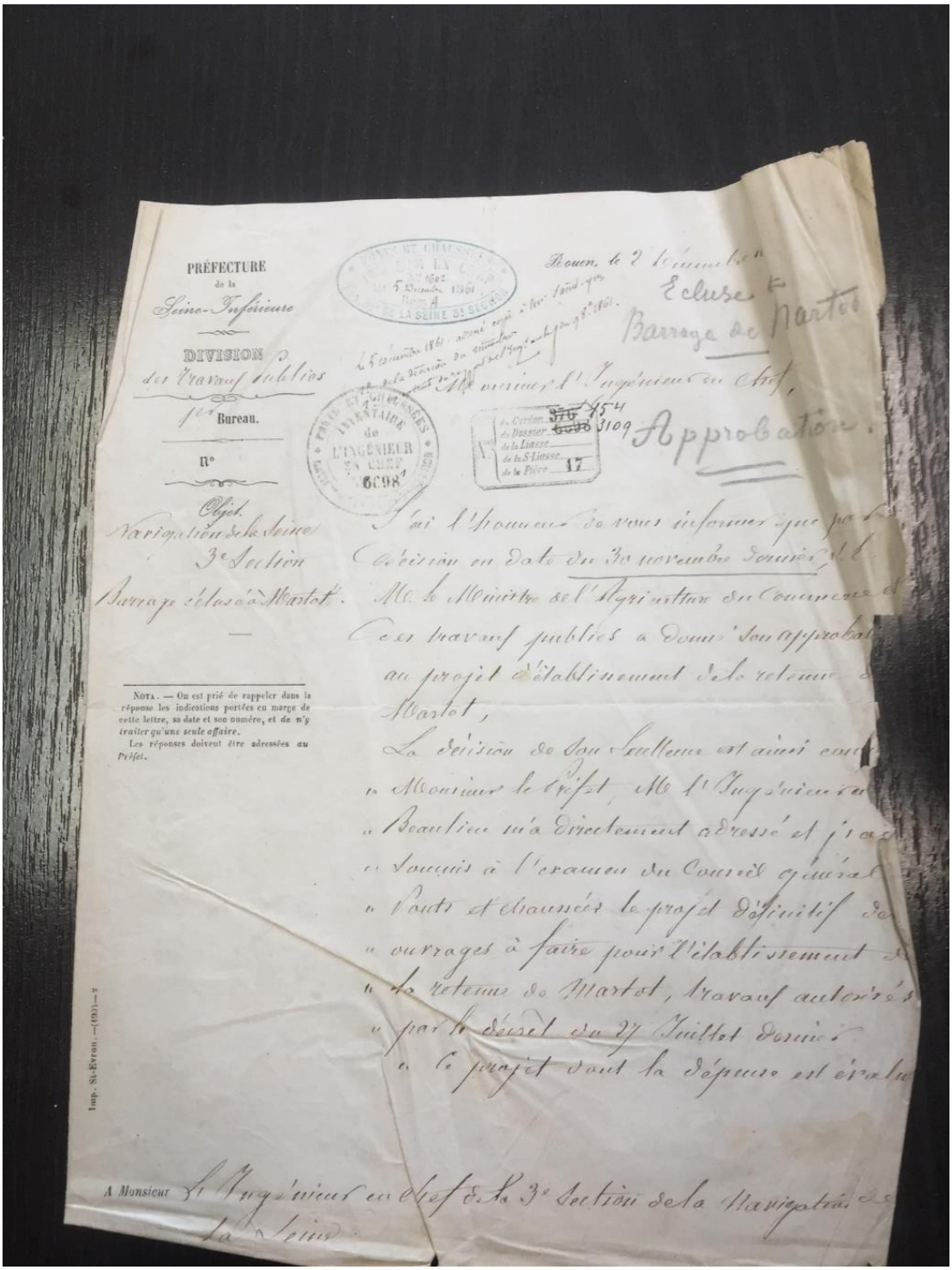
Vu les Avis du Conseil Général des Ponts et Chaussées du 14 Août 1860 et du 4 Mars 1861

Vu la Loi du 3 Mai 1841

Vu les Sénatus-Consulte du 25 Décembre 1852

Notre Conseil d'État entendu

Figure 2.2. Décret napoléonien validant les travaux "d'amélioration de la navigation de la Seine au passage de Martot".



PRÉFECTURE
de la
Seine-Inférieure

DIVISION
des travaux publics
1er Bureau.

N°

Objet
Navigation de la Seine
3e Section
Barrage-écluse à Martot.

NOTA. — On est prié de rappeler dans la réponse les indications portées en marge de cette lettre, sa date et son numéro, et de n'y traiter qu'une seule affaire.
Les réponses doivent être adressées au Préfet.

Imp. St-Evroul. —(193)—7

Rouen, le 2 décembre 1861

Ecluse et Barrage de Martot

Approbation.

Monsieur l'Ingénieur en Chef,

J'ai l'honneur de vous informer que par décision en date du 30 novembre dernier, M. le Ministre de l'Agriculture du Commerce et des Travaux publics a donné son approbation au projet d'établissement de la retenue de Martot,

La décision de Son Excellence est ainsi conçue :
« Monsieur le Préfet, M. l'Ingénieur en chef Beautier m'a directement adressé et j'ai soumis à l'examen du Conseil général des Ponts et Chaussées le projet définitif des ouvrages à faire pour l'établissement de la retenue de Martot, travaux autorisés par le décret du 27 Juillet dernier.
« Ce projet dont la dépense est évaluée

A Monsieur l'Ingénieur en chef de la 3e Section de la Navigation de la Seine.

Figure 2.3. Courrier de la préfecture de la Seine-Inférieure à l'attention de l'ingénieur en chef de la 3eme section de la navigation de la Seine portant sur l'approbation des travaux de la construction du Barrage de Martot en 1861.

Figure 2.4. Photographie du barrage de Martot au début du vingtième siècle. Au premier plan, la première partie du barrage entre la rive gauche et l'ile au Moine (169.6 m). Au second plan, le déversoir de Blancheterre (135.0 m).

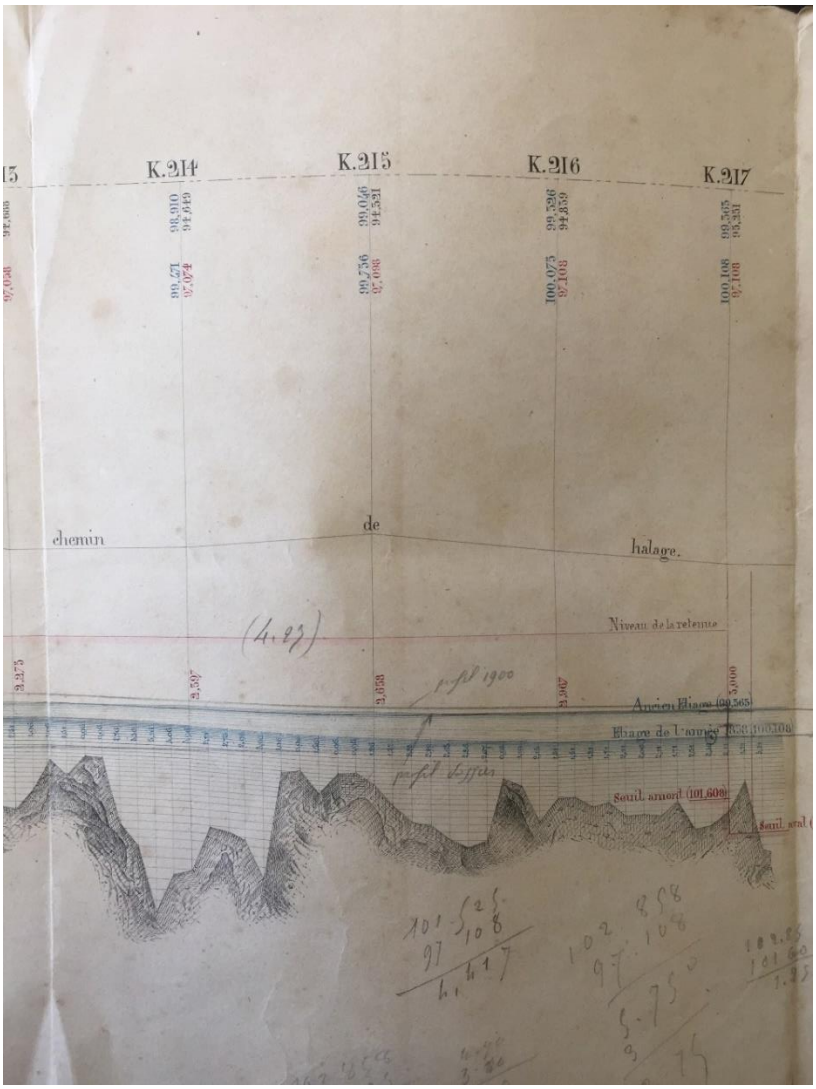


Figure 2.5. Extrait d'une carte en long du profil de l'estuaire de Seine entre Poses et Martot représentant le niveau de la retenue de Martot. Certains hauts-fonds rendant la navigation difficile sont représentés.

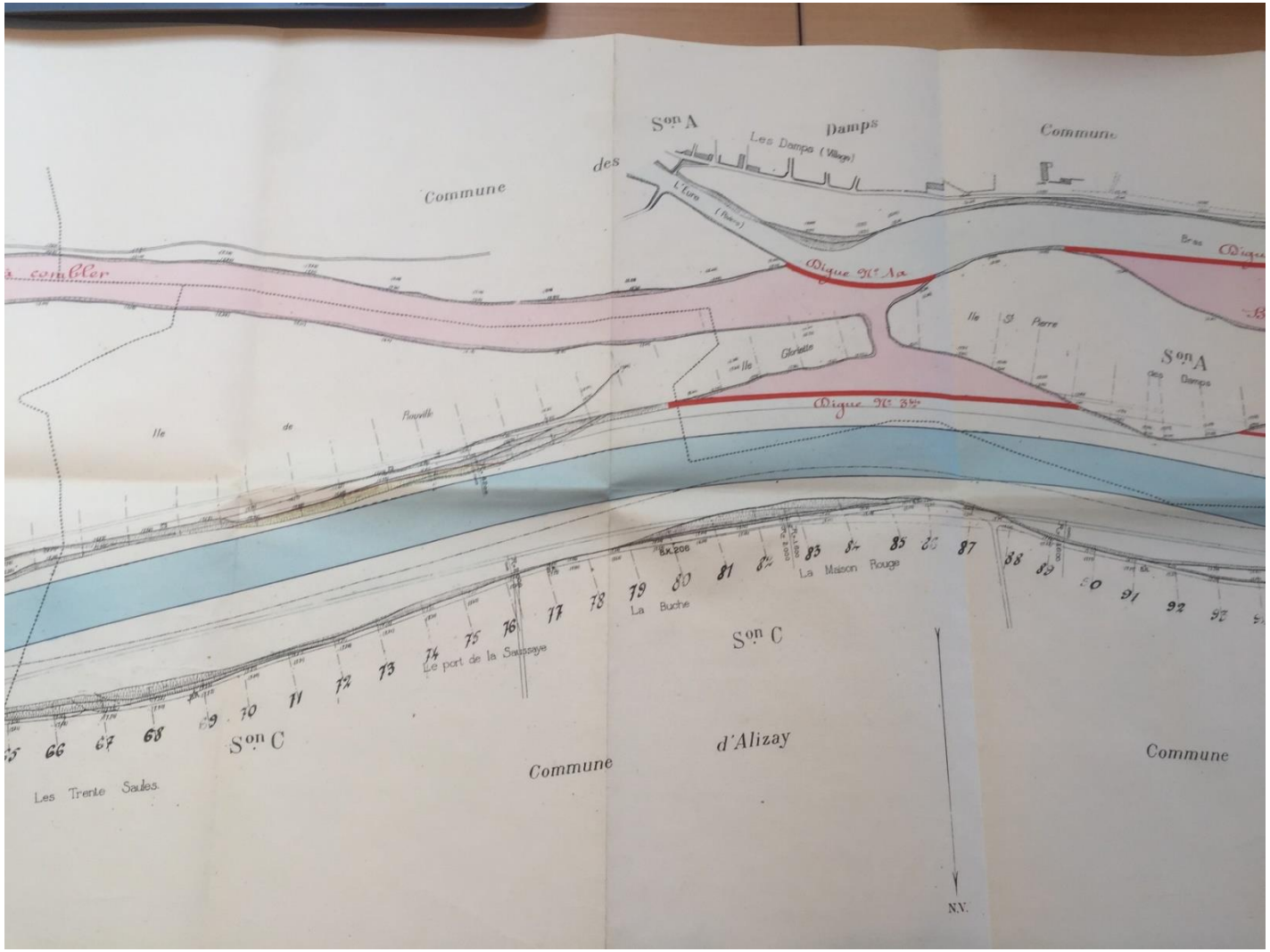


Figure 2.6. Plan et indications des travaux à exécuter (1931) montrant le projet de déplacer l'exutoire de l'Eure en endiguant et chenalisant un bras de Seine (Nord vers le bas ; échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

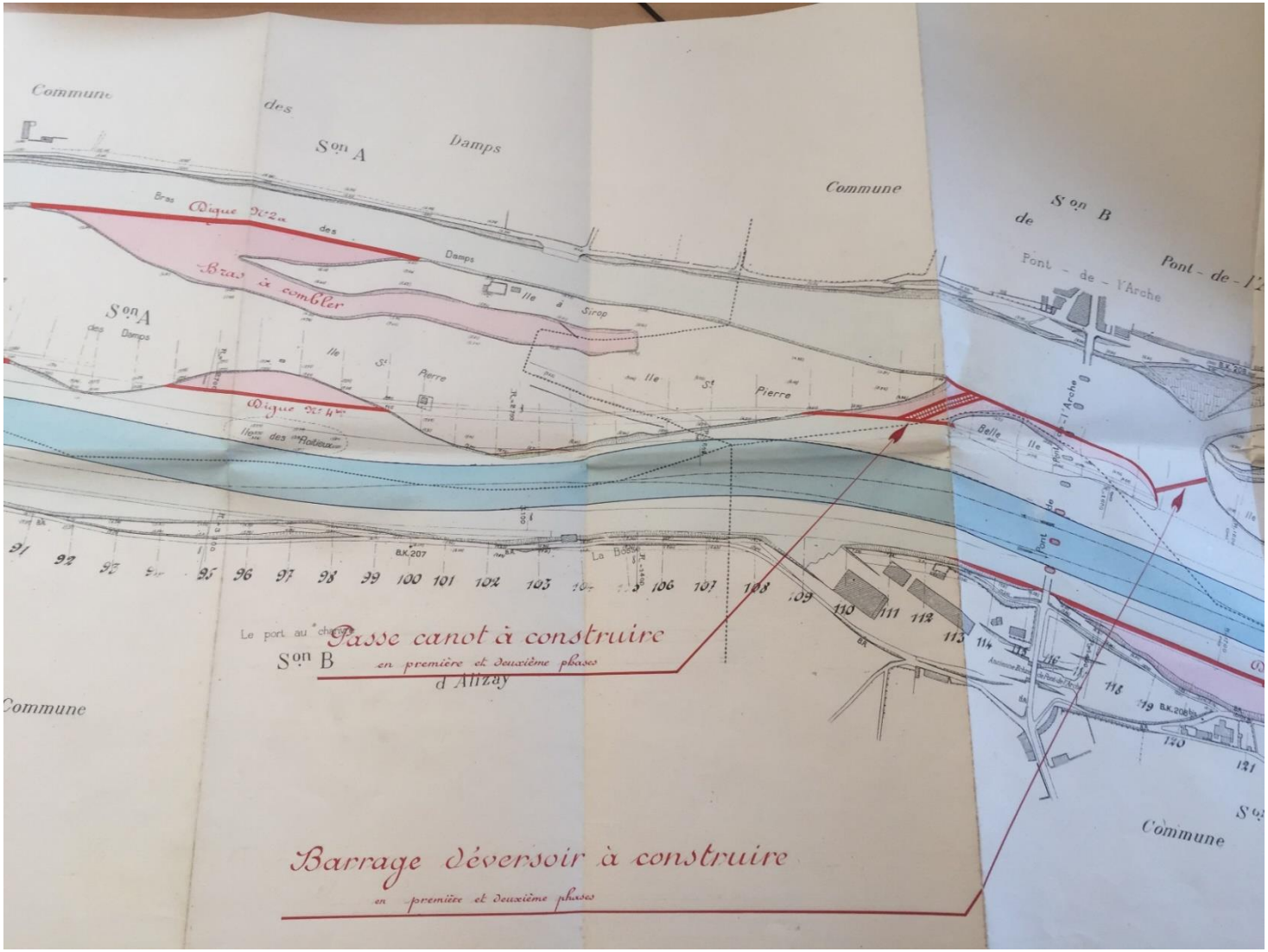


Figure 2.7. Plan et indications des travaux à exécuter (1931) montrant les projets de construction d'une passe à canot et du déversoir de Pont-de-l'Arche. Cette carte montre l'intention d'endiguer et de combler un bras dont une partie correspond aujourd'hui à l'étang de Les Damps (Nord vers le bas ; échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

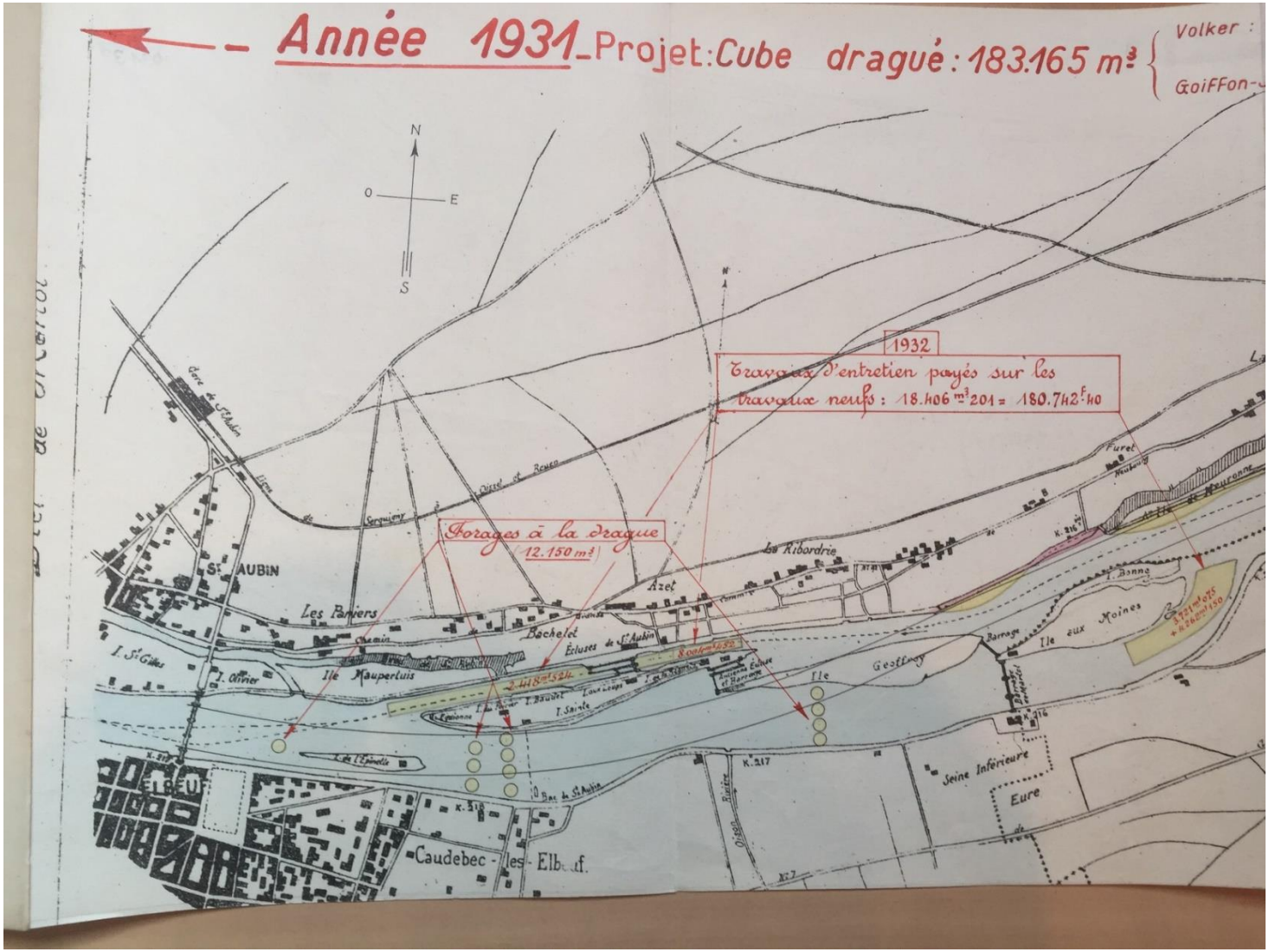


Figure 2.8. Plan et indications des travaux exécutés en 1931-1932 : dragage derrière le barrage de Martot, dans ce qui sera la partie amont de l'étang de Martot (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

Figure 2.9. Plan et indications des travaux exécutés en 1931-1932 : chenalisation de la Seine au niveau de Freuneuse exécutée avant 1931 ; début du comblement des bras entre le chenal principal de la Seine et le bras secondaire (bras de Criquebeuf) (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

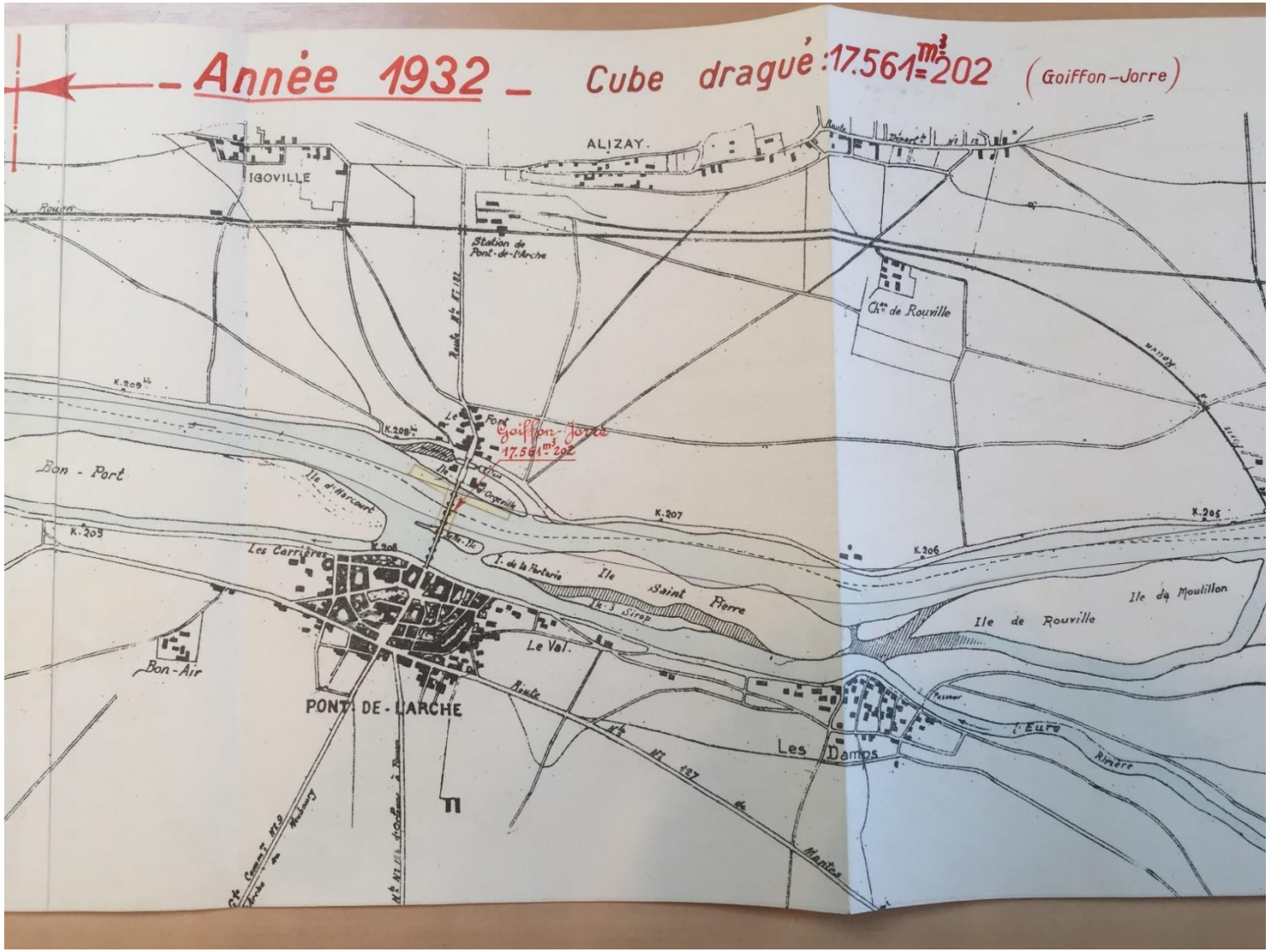


Figure 2.10. Plan et indications des travaux exécutés en 1931-1932 : déplacement de l'exutoire de l'Eure jusqu'à Pont-de-l'Arche ; comblement d'un bras entre les iles St-Pierre et Sirop, dont le partie amont est aujourd'hui l'étang de Les Damps (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

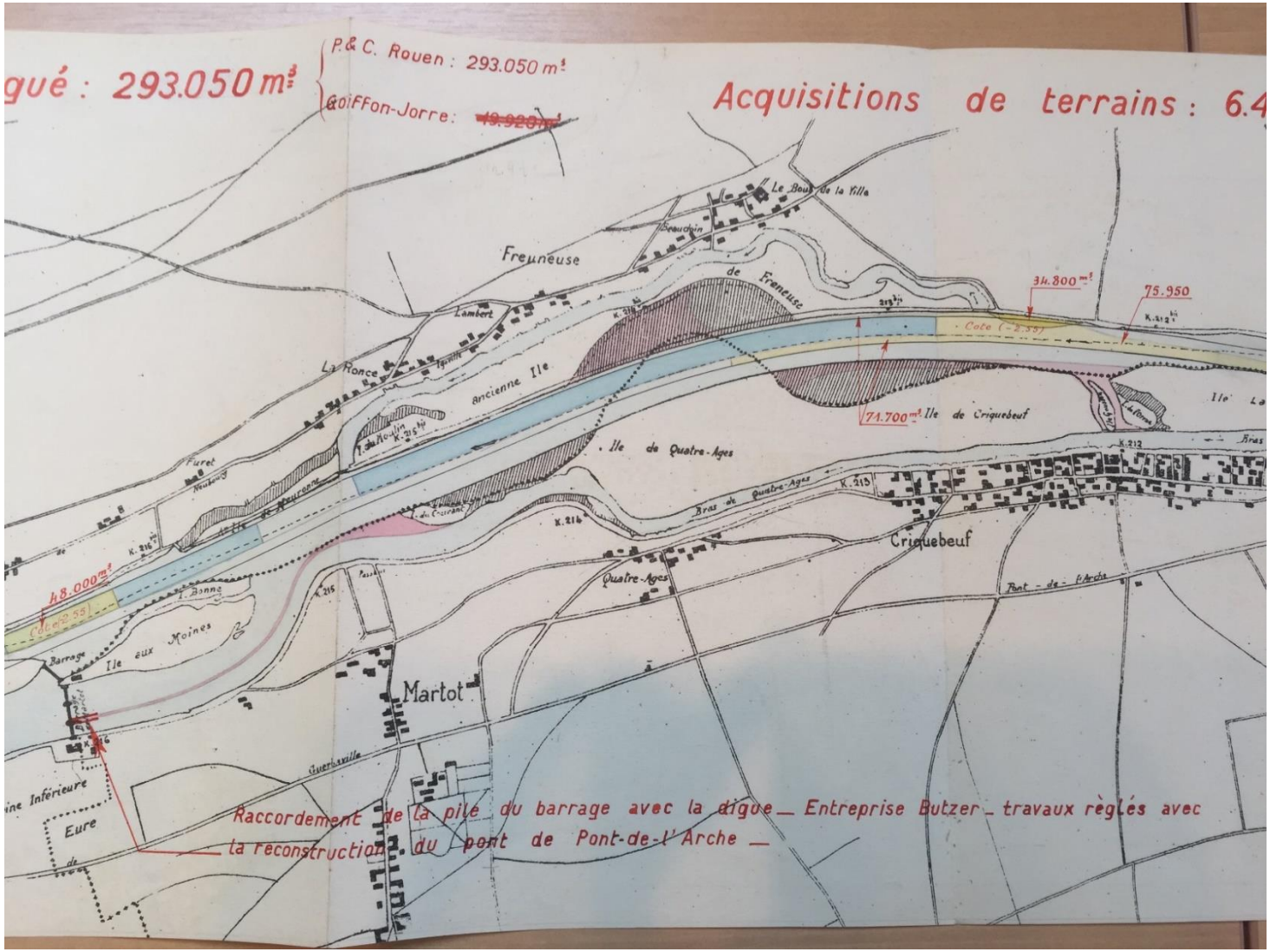


Figure 2.11. Plan et indications des travaux exécutés en 1935 : construction d'une digue dans le sens du courant isolant, entre la rive gauche et la digue, le futur bras de l'Eure et entre la digue et l'ile aux Moines, le futur étang de Martot (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

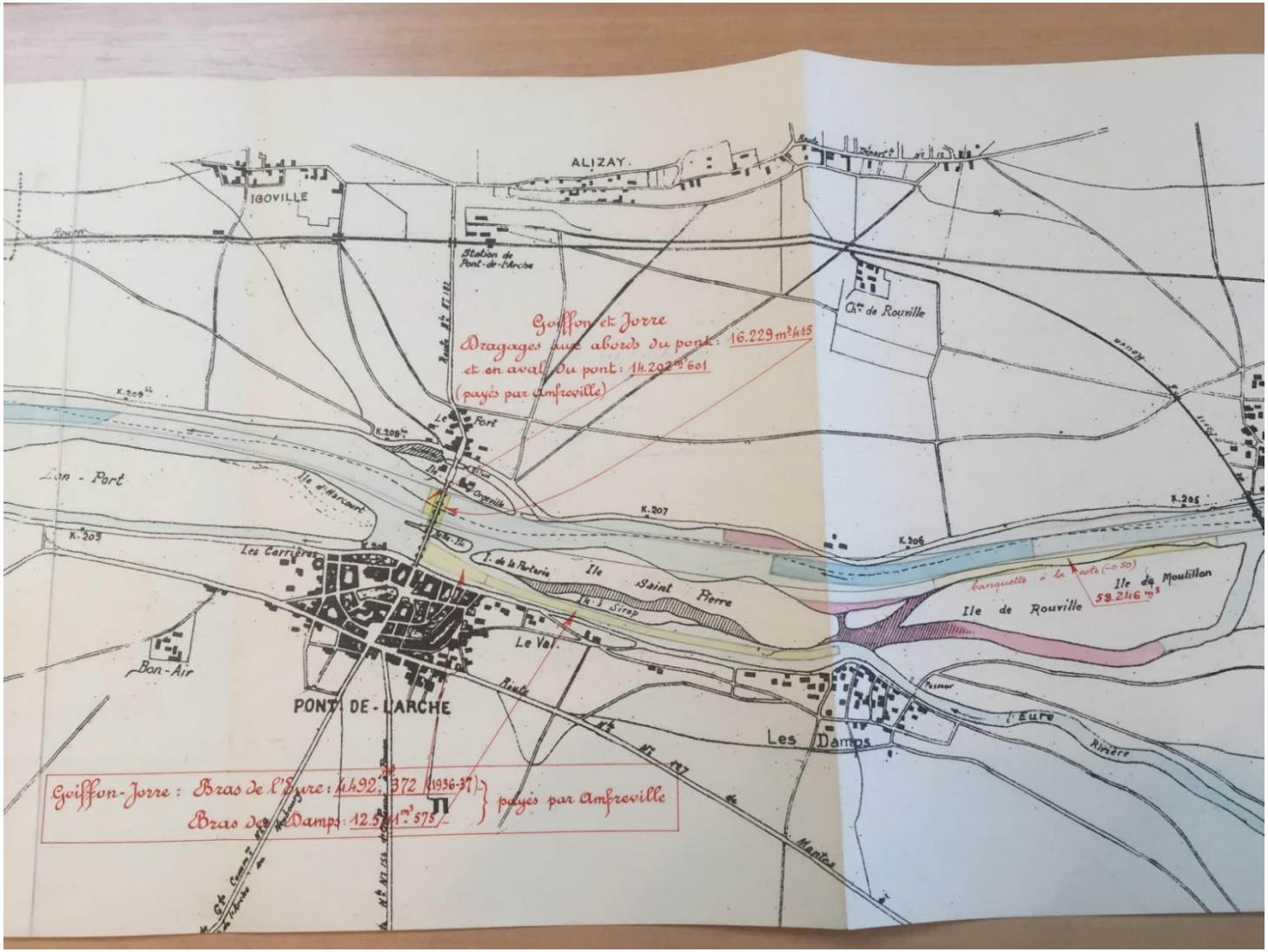


Figure 2.12. Plan et indications des travaux exécutés en 1936 : dragage du bras de l'Eure entre les Damps et l'exutoire localisé à Pont-de-l'Arche (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

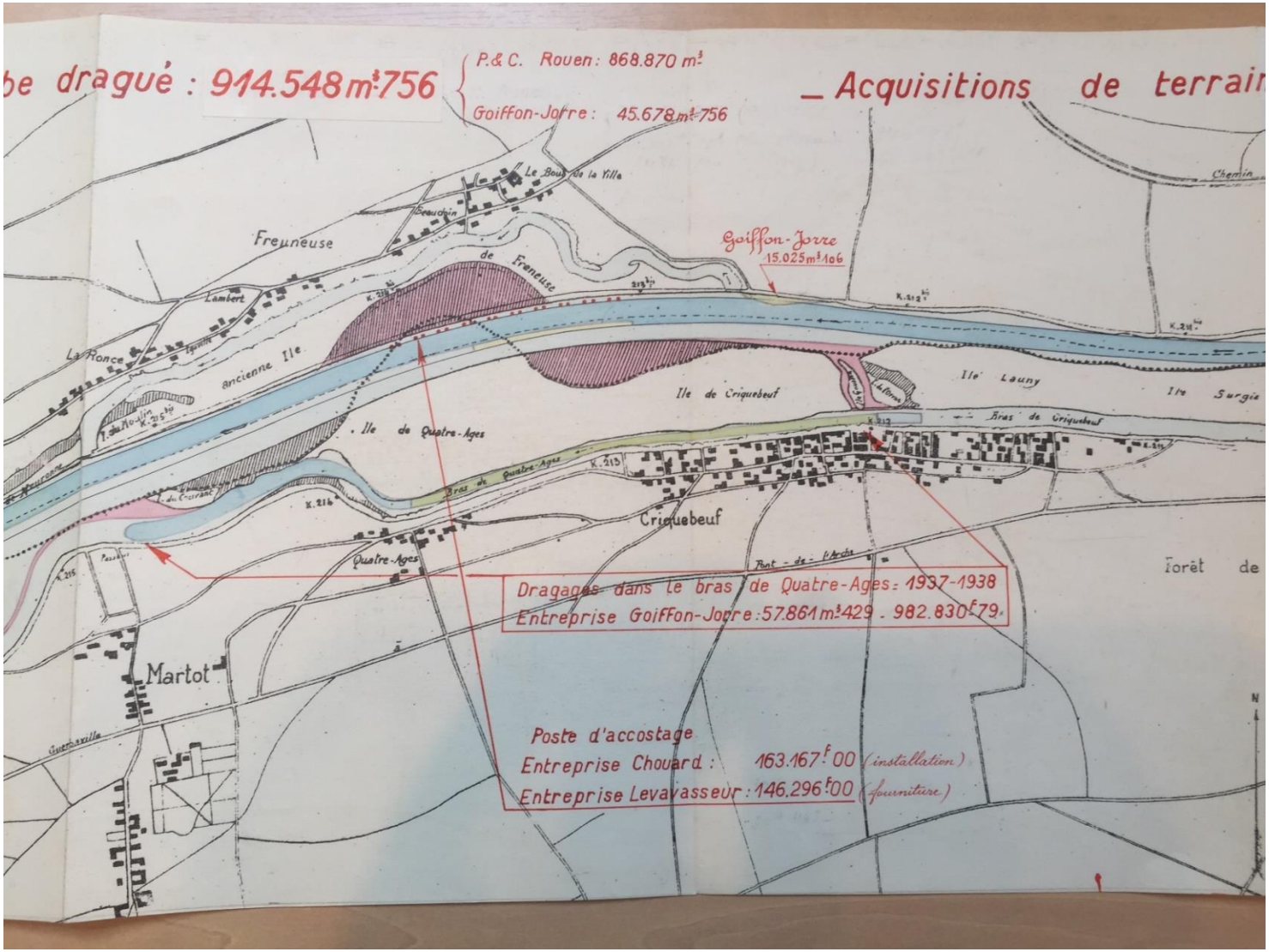


Figure 2.13. Plan et indications des travaux exécutés en 1937-1938 : dragage et chenalisation du bras de Quatre-Ages, isolé du chenal principal de l'estuaire de Seine (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

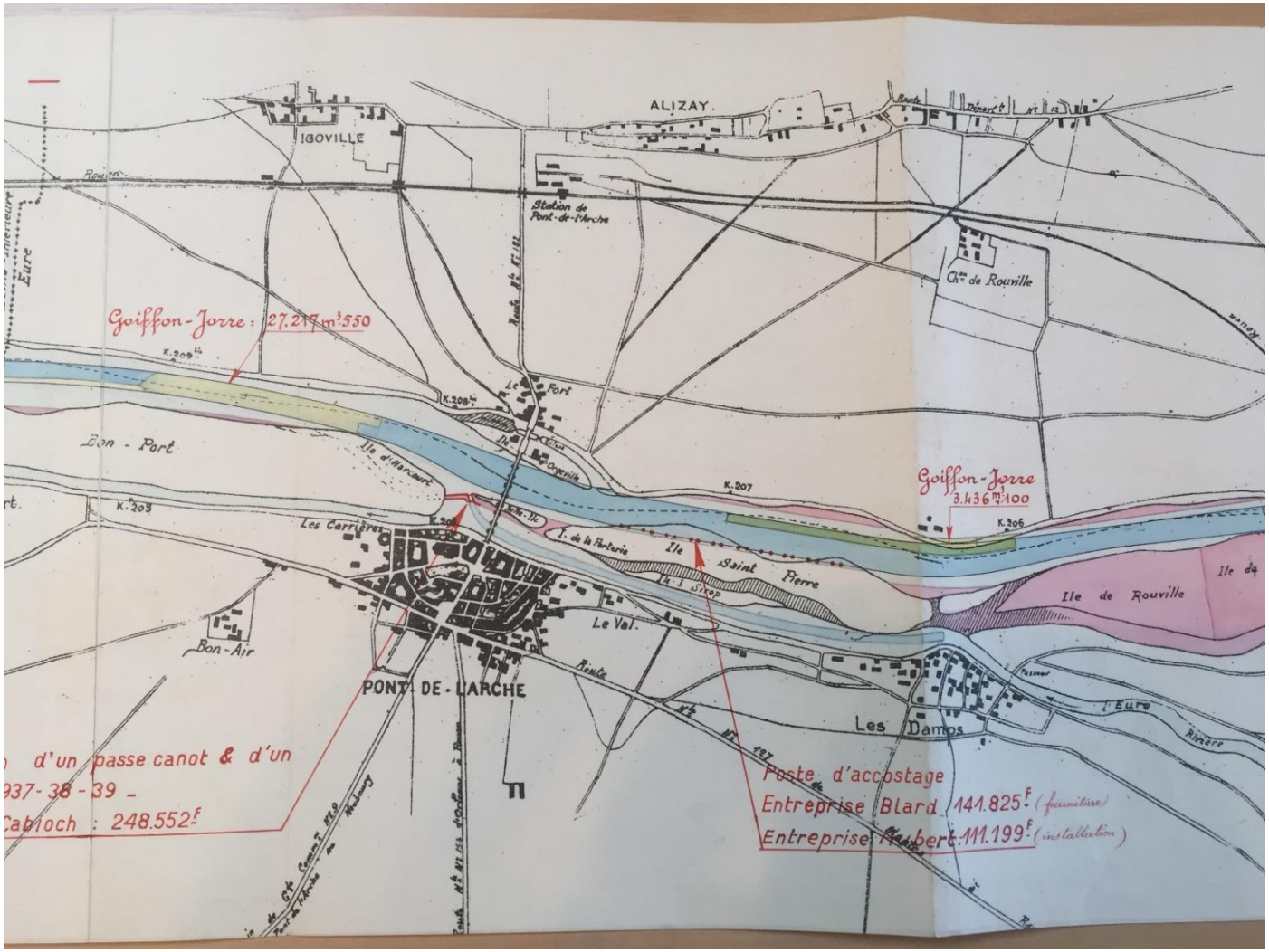
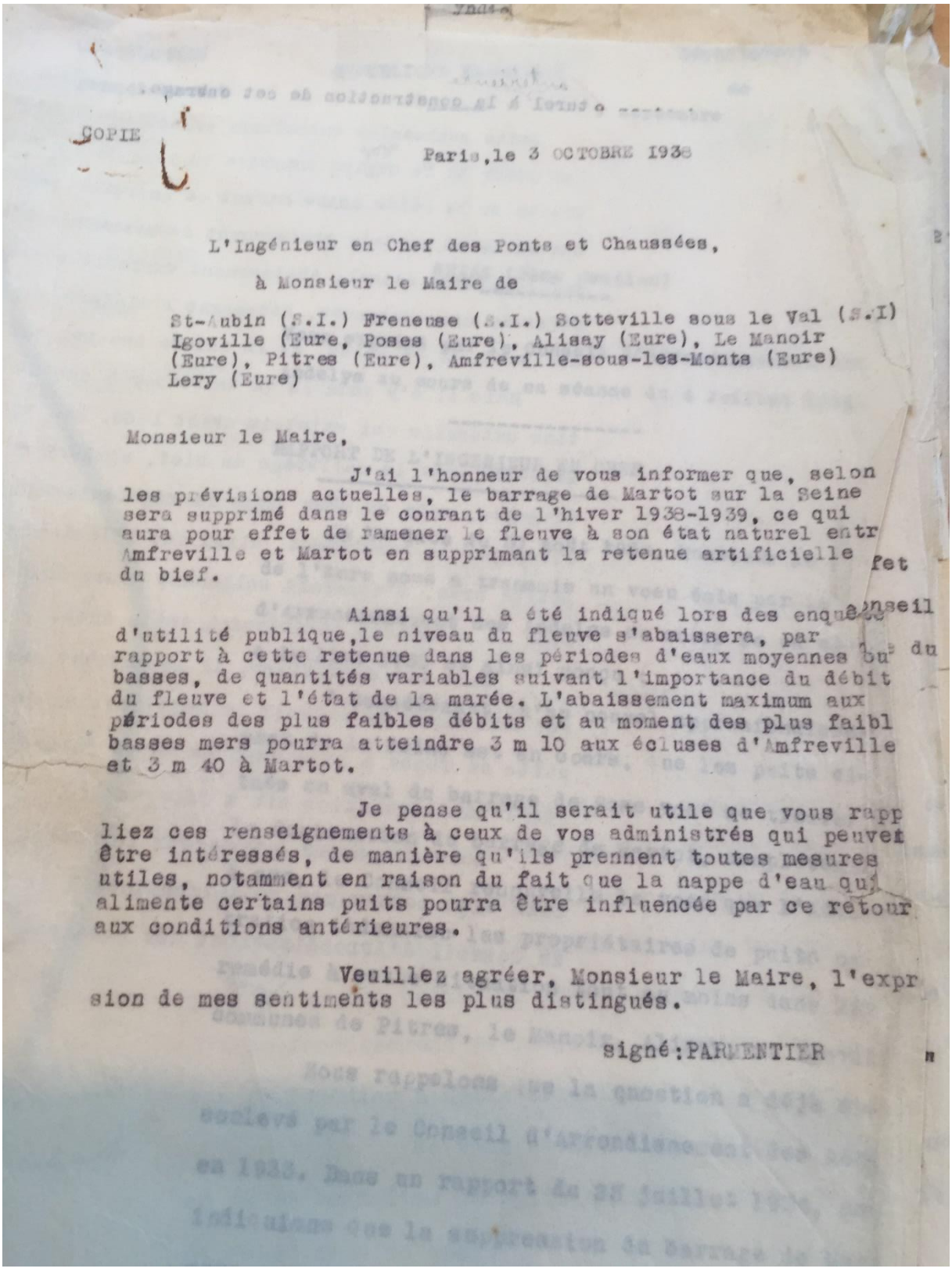


Figure 2.14. Plan et indications des travaux exécutés en 1937-1938 : dragage et chenalisation du bras de l'Eure jusqu'à son exutoire (Pont-de-l'Arche) ou est construit entre 1937-1939 un déversoir. Une partie des eaux de l'Eure va alors emprunter les bras de Criquebeuf et de Quatre-Ages jusqu'au barrage de Martot tout en étant déconnecté du futur étang de Martot, isolé par une digue (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).



COPIE

Paris,le 3 OCTOBRE 1938

L'Ingénieur en Chef des Ponts et Chaussées,

à Monsieur le Maire de

St-Aubin (S.I.) Freneuse (S.I.) Sotteville sous le Val (S.I) Igoville (Eure, Poses (Eure), Alisay (Eure), Le Manoir (Eure), Pitres (Eure), Amfreville-sous-les-Monts (Eure) Lery (Eure)

Monsieur le Maire,

J'ai l'honneur de vous informer que, selon les prévisions actuelles, le barrage de Martot sur la Seine sera supprimé dans le courant de l'hiver 1938-1939, ce qui aura pour effet de ramener le fleuve à son état naturel entr Amfreville et Martot en supprimant la retenue artificielle du bief.

Ainsi qu'il a été indiqué lors des enquêtes d'utilité publique,le niveau du fleuve s'abaissera, par rapport à cette retenue dans les périodes d'eaux moyennes bu basses, de quantités variables suivant l'importance du débit du fleuve et l'état de la marée. L'abaissement maximum aux périodes des plus faibles débits et au moment des plus faibl basses mers pourra atteindre 3 m 10 aux écluses d'Amfreville et 3 m 40 à Martot.

Je pense qu'il serait utile que vous rapp liez ces renseignements à ceux de vos administrés qui peuvet être intéressés, de manière qu'ils prennent toutes mesures utiles, notamment en raison du fait que la nappe d'eau qui alimente certains puits pourra être influencée par ce retour aux conditions antérieures.

Veuillez agréer, Monsieur le Maire, l'expr sion de mes sentiments les plus distingués.

signé:PARMENTIER

Figure 2.15. Lettre de l'ingénieur en chef des Ponts et Chaussées indiquant que l'arasement du barrage de Martot aura lieu durant l'hiver 1938-1939.

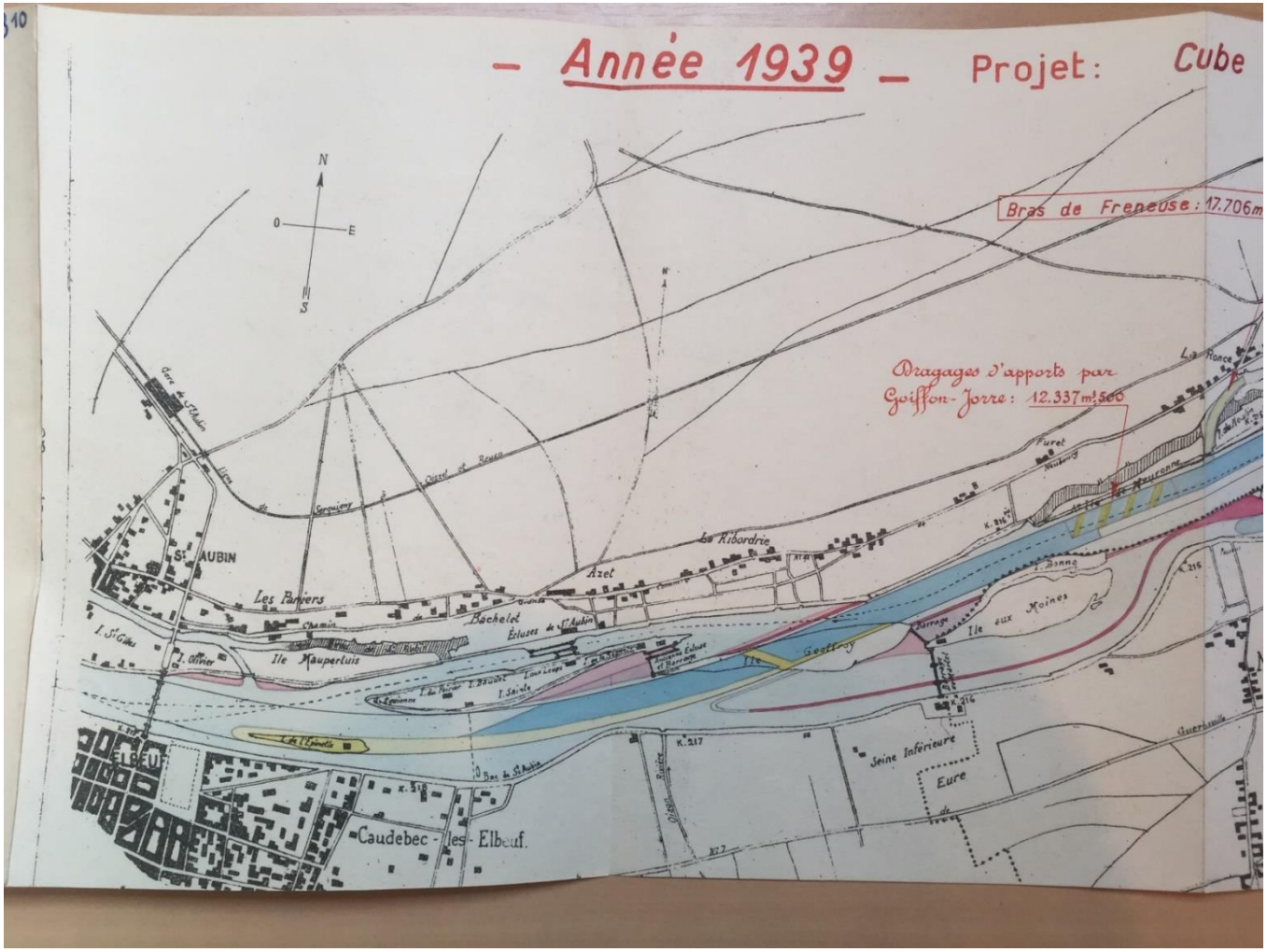


Figure 2.16. Plan et indications des travaux exécutés en 1939 : L'étang de Martot est isolé des apports de la Seine mais non connecté au bras de l'Eure, dont l'exutoire est allongé en aval du barrage de Martot. Une partie du barrage a été rendue obsolète par la construction de la digue, tandis que le déversoir de Blancheterre est comblé, ce qui raccorde l'ile aux Moines et une partie de l'ile Geoffroy. Les eaux de l'estuaire s'écoulent donc uniquement par le chenal creusé à travers l'ile Geoffroy (échelle carte : 0.0001 m pour 1 m).

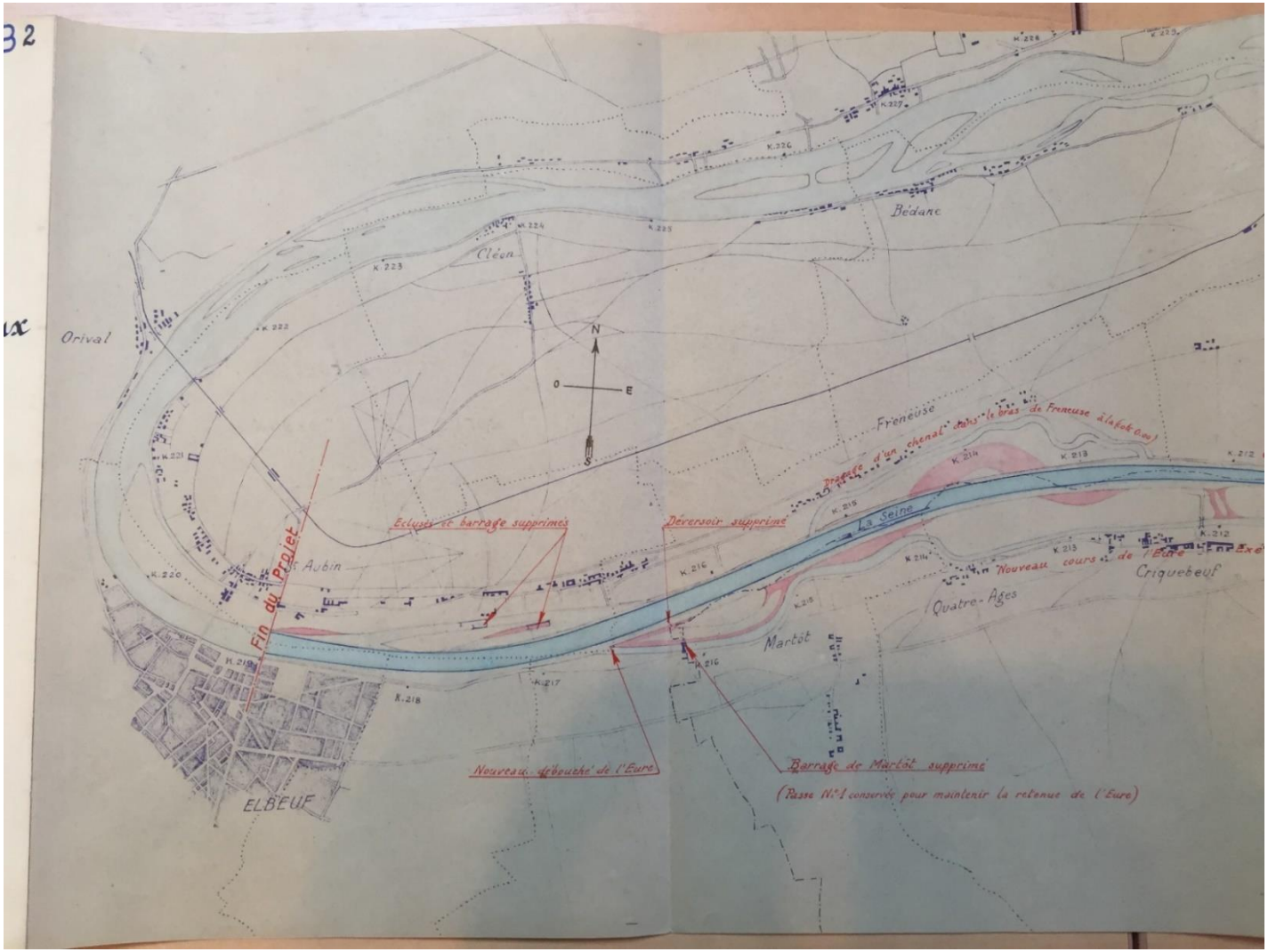


Figure 2.17. Plan général après l'exécution des travaux (1941) : barrage de Martot supprimé le 01 février 1939 (suppression terminée en 1942, notamment pour le déversoir de Blancheterre) et indication de l'emplacement du nouvel exutoire de l'Eure. L'étang de Martot n'est pas montré comme connecté au bras de l'Eure (échelle carte : 0.0001 m pour 2 m).

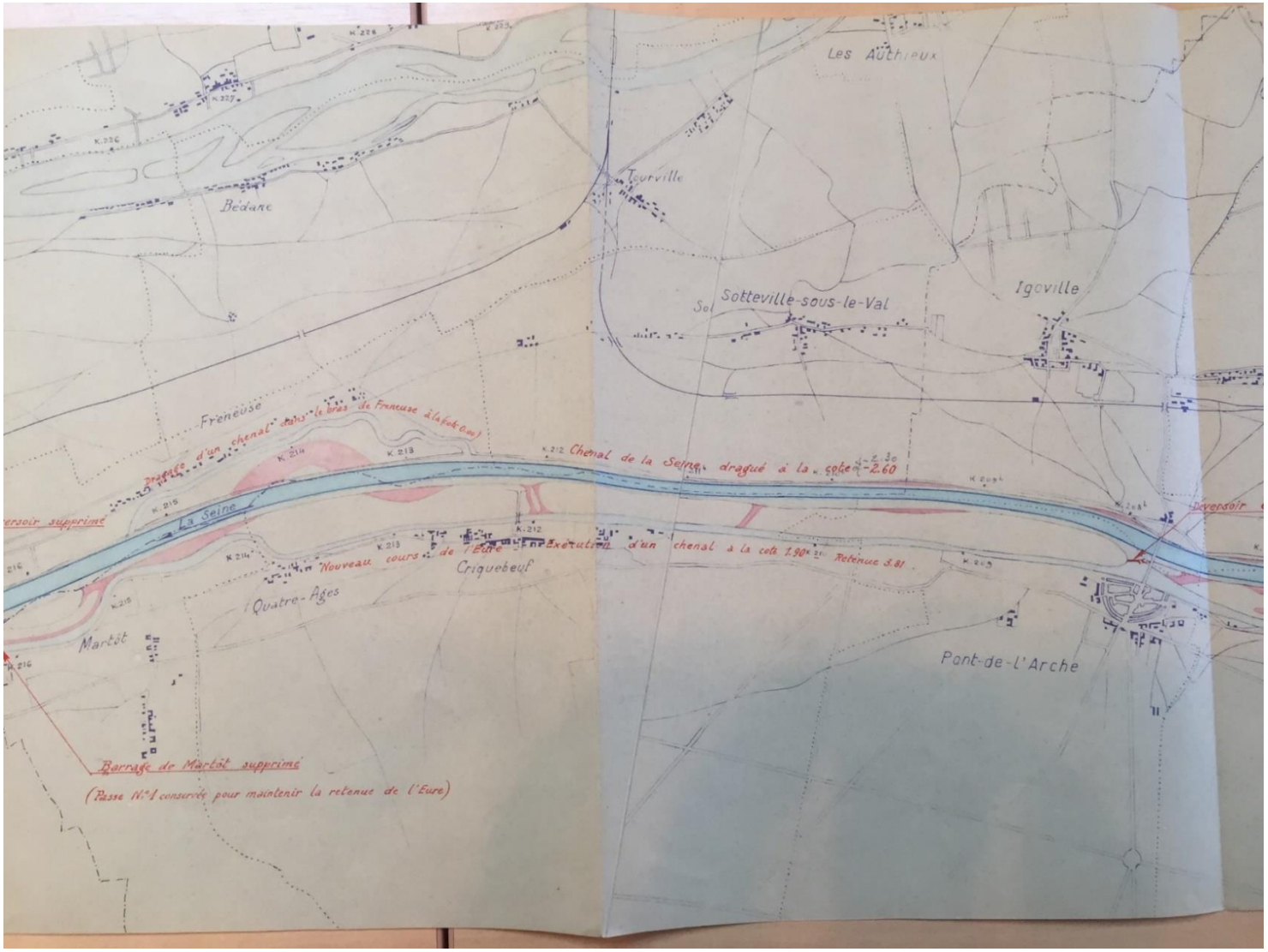


Figure 2.18. Plan général après l'exécution des travaux (1941) : le bras de l'Eure (ancien bras de l'estuaire) est totalement déconnecté du chenal de l'estuaire dragué et chenalisé (échelle carte : 0.0001 m pour 2 m).

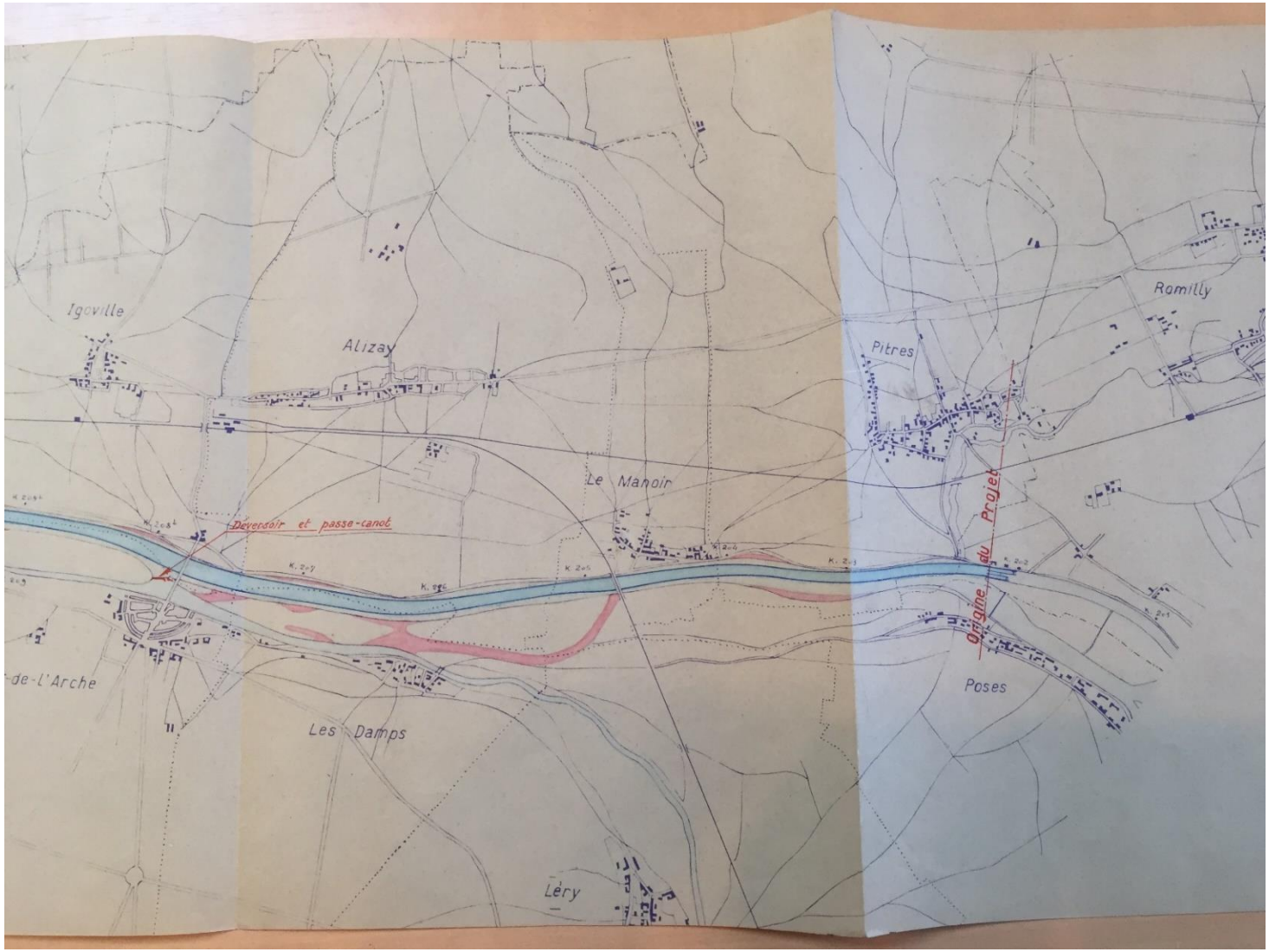


Figure 2.19. Plan général après l'exécution des travaux (1941) : l'actuel étang de Les Damps est montré comme comblé. Néanmoins, ce comblement et l'endiguement n'est pas total puisque l'étang est aujourd'hui connecté au bras de l'Eure (échelle carte : 0.0001 m pour 2 m).

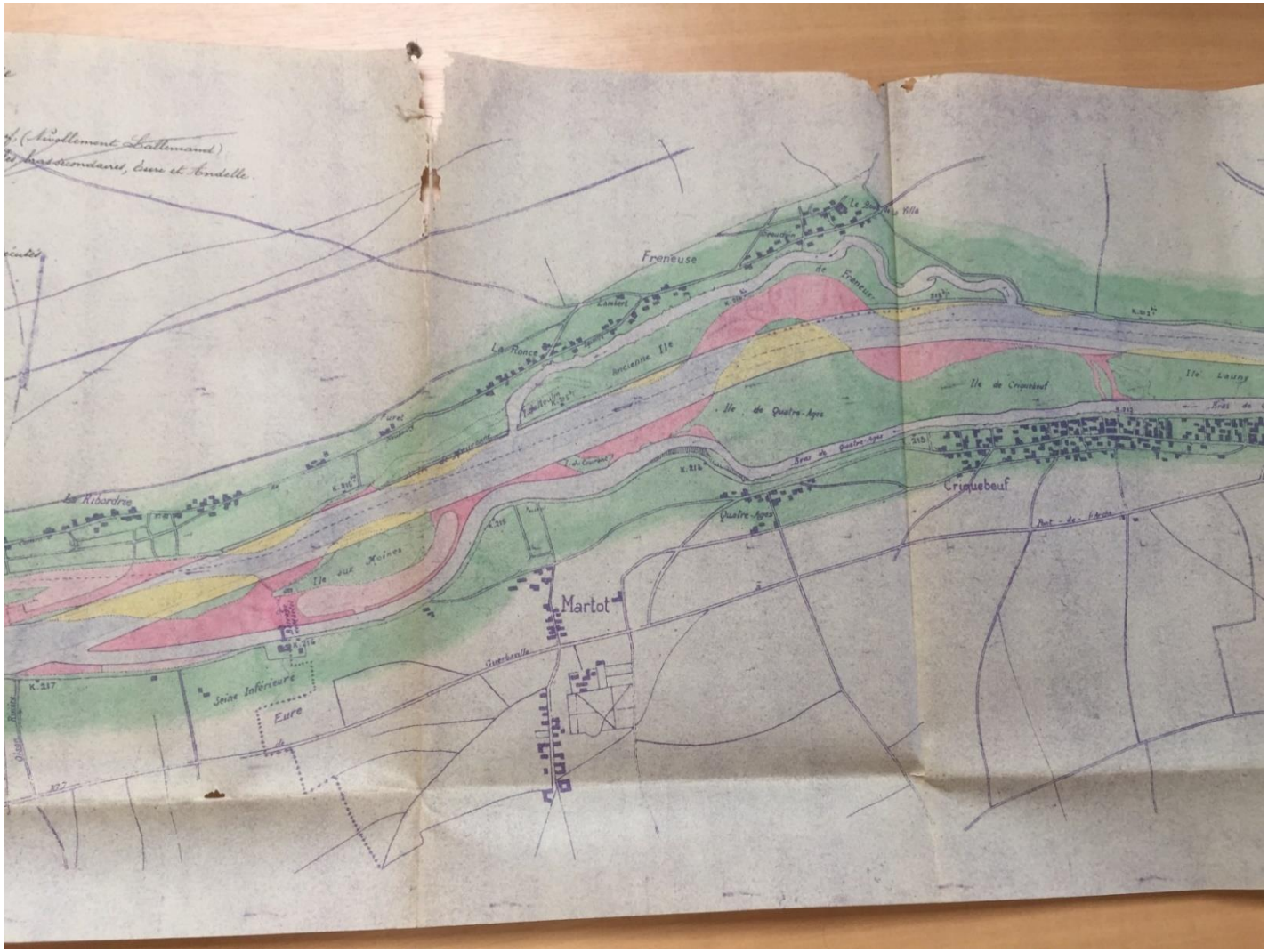


Figure 2.20. Plan récapitulatif des travaux (05 octobre 1949) : première carte montrant l'étang de Martot ouvert sur le bras de l'Eure. L'absence de cartes et autres documents durant les années 1940 ne permet pas d'affirmer que cette ouverture date de 1949. L'étang est également indiqué comme « à combler », ce qui ne sera pas effectué (échelle carte non précisée).

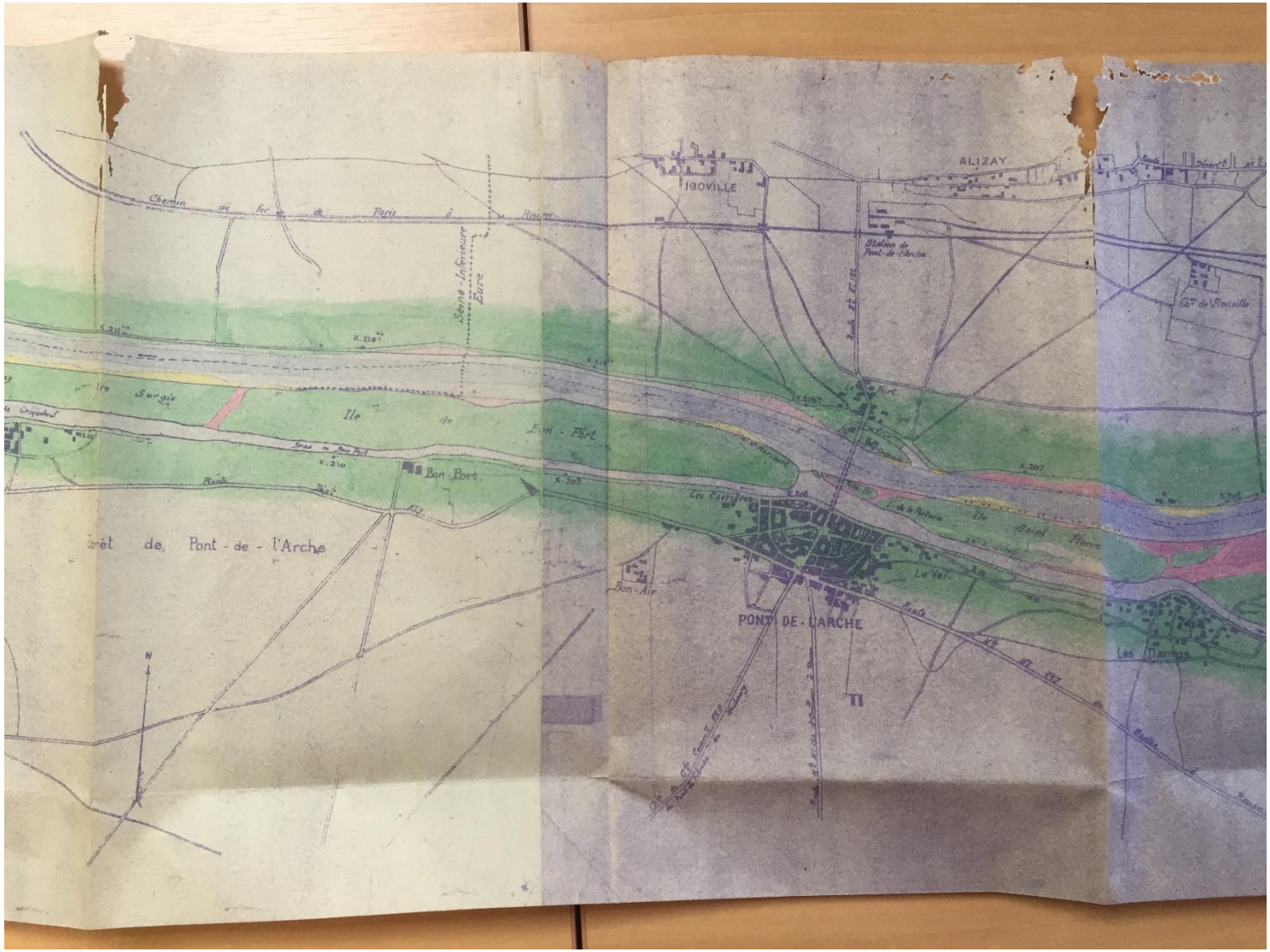


Figure 2.21. Plan récapitulatif des travaux (05 octobre 1949) : l'étang de Les Damps est montré comme séparé du bras de l'Eure par une digue mais pas comblé, à' l'inverse de précédentes cartes (échelle carte non précisée).

2.3. Article : « Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France) »

Catena 190 (2020) 104513

Contents lists available at ScienceDirect

Catena

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catena

Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France)

Thomas Gardes[a,b,*], Maxime Debret[a], Yoann Copard[a], Edouard Patault[a], Thierry Winiarski[c], Anne-Lise Develle[d], Pierre Sabatier[d], André-Marie Dendievel[c], Brice Mourier[c], Stéphane Marcotte[e], Barbara Leroy[f], Florence Portet-Koltalo[b]

[a] Normandie Univ, Rouen, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, 76000 Rouen, France
[b] Normandie Univ, Rouen, UMR CNRS 6014 COBRA, 55 Rue Saint Germain, 27000 Evreux, France
[c] Université Lyon 1, ENTPE, UMR CNRS 5023 LEHNA, 3 Rue Maurice Audin, 69518 Vaux-en-Velin, France
[d] Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, EDYTEM, 73000 Chambéry, France
[e] Normandie Univ, Rouen, INSA de Rouen, UMR CNRS 6014 COBRA, Avenue de l'Université, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray Cedex, France
[f] Agence de l'eau Seine-Normandie, Quai de Boisguilbert, 76000 Rouen, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Anthropogenic activities
Eure River
Legacy sediments
Sediment cores
Trace metals

ABSTRACT

Most rivers worldwide are contaminated by various trace metals from different origins, which may be stored for considerable periods of time in depositional areas. Most of these studies are focused on the main river of a watershed and the tributaries are often neglected which can be important sources of contamination. The aim of this study was to reconstruct the anthropogenic activities that occurred in the Eure River, tributary of the Seine Estuary, since the 1940s using "legacy sediments". The results showed that the temporal trends of trace metals were not related to detrital inputs and TOC variations but with the industrial history of the Eure River watershed. The high levels of Zn, Cu, and Ni during the 1950s and the 1960s, and the decrease with the decline of the probable main source of release showed the watershed reactivity to anthropogenic activities. The high levels of Pb during the 1990s and the 2000s showed that the watershed reacted immediately to anthropogenic pressures. The Pb levels remained important after the cease of industrial activity, showing that a resilience period is necessary for the system, and that interactions between human activities and the environment go beyond of the activities themselves.

1. Introduction

Many researchers agree that the Earth has entered a new geological period, the Anthropocene (Crutzen and Stoermer, 2000; Crutzen, 2006; Steffen et al., 2011; Lewis and Maslin, 2015). While the beginning of this period is the subject of intense debate (Lewis and Maslin, 2015), there is consensus that humans have seriously impacted their environment during this period (Steffen et al., 2011). Such human activities as agriculture, forestry, mining, and water storage and diversion contribute significantly to landscape change and environmental contamination. The sediments generated by the erosive actions of humans have received increasing attention in recent years and have even been categorised as a particular type, known as legacy sediments (James, 2013, 2018); these are generally defined as alluvial sediments that are deposited as a result of anthropogenic disturbances within a watershed (James, 2013). Among the several sedimentation and storage zones throughout the watershed, there is particular concern about how legacy sediments trapped behind dams are managed (i.e. dredging). Structures such as dams change the flow of a river to achieve particular objectives (e.g. energy production, flood control, and navigation) and serve to modify the hydrodynamic cycle and thus the sediment storage in catchment (Nilsson et al., 2005; Yang et al., 2006). Many studies have examined the storage of metallic and organic contaminants behind dams (e.g. Shuman, 1995; Müller et al., 2000; Bednarek, 2001; Stanley and Doyle, 2003; Audry et al., 2004; Ashley et al., 2006; Devault et al., 2009; Dhivert et al., 2015; Evans, 2015). Hence, legacy sediments can be viewed as the industrial and agricultural testimonies of past anthropogenic activities in, and can reflect the trajectory of, any studied watersheds. In addition, estuaries are dynamic environments where it is difficult to reconstruct temporal trends of contamination and the origins of these latter from legacy sediments. So, determining the origins of contamination in an estuary requires to study its tributaries.

* Corresponding author at: Université de Rouen-Normandie, Bat. Blondel, Place Emile Blondel 76821 Mont-Saint-Aignan, France.
E-mail address: thomas.gardes2@univ-rouen.fr (T. Gardes).

https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104513
Received 8 October 2019; Received in revised form 5 February 2020; Accepted 8 February 2020
0341-8162/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

The Seine River watershed (France) provides an example of a basin experiencing anthropogenic activities. The industrial revolution increased the anthropogenic pressure on the Seine River considerably over a period of about 150 years, resulting in specific and drastic changes in the stream morphology. These modifications meant that the flow of the Seine River was regulated, mainly to facilitate navigation in the nineteenth century (Horowitz et al., 1999; Lestel et al., 2019). The morphological modifications also impacted the tributaries of the Seine River. Thus, the Eure River, the most important contributor to the Seine Estuary, saw its outlet diverted 11 km downstream between 1929 and 1939. All these adjustments have promoted the establishment of depositional environments favouring the storage of legacy sediments suitable for reconstructing anthropogenic activities in the watershed. However, if the history of the Seine River is well known, there is less historical information about its tributaries; the latter could potentially be the main source of contamination in the lower reaches of the watershed, i.e., the estuary (e.g. the Gironde Estuary; Audry et al., 2004; Masson et al., 2006). Most sediment cores covering at least the last 70 years were extracted along the Seine Estuary (Van Metre et al., 2008; Vrel, 2012; Vrel et al., 2013; Kaci et al., 2014, 2016) and along the fluvial part of the Seine River, upstream from the Poses Dam (Fig. 1A; Bonté et al., 2004; Meybeck et al., 2007; Ayrault et al., 2010a; Le Cloarec et al., 2011; Tamtam et al., 2011; Ayrault et al., 2012; Vrel et al., 2013; Lorgeoux et al., 2016). In contrast, there are few sediment records for the tributaries (Fig. 1B; Ayrault et al., 2010b; Le Cloarec et al., 2011; Ayrault et al., 2012). Unfortunately, the geographic locations of the cores from the Oise and Marne rivers restricted the reconstruction of the sedimentary and contamination history to a limited area of these two tributaries. The best location for coring is at the outlet of a tributary, where the geochemical signatures of the river being studied can best be captured.

This is the reason that anthropogenic activities in the Eure River watershed were investigated, for the first time, using sediment cores collected from two ponds near the outlet. As recently raised by Bábek et al. (2020), the spatial distribution of sediments in the depositional zones (behind a dam in the case of this study) and thus the spatial distribution of sediment-associated contaminants, is rarely studied. In addition, it is generally accepted that the studied sediment core is representative of the watershed signals, but without the absolute certainty that a local disruption could have disturbed the global recorded signal. Hence, it is difficult to know if the studied sediment core is representative of (i) the whole depositional zones and, (ii) the global signature of the inputs from the whole watershed. To circumvent this uncertainty, sediment cores were collected in our study in two ponds in order to ensure that the recorded sedimentological and geochemical signatures are not disturbed by local inputs and can be considered as representative of the whole watershed. In addition, and for each ponds, the representativeness of the sediment cores was investigated with ground-penetrating radar profiles. Our study also proposes an original coupling between sedimentological and geochemical analyses to assess the deposition conditions and the nature of the sediment deposits as they can influence the temporal trends of trace metal elements (TME) (Dhivert et al., 2015). Lastly, the morphological changes modifying the depositional conditions have been studied by using historical documentaries as seen in previous studies (Pittam et al., 2009; Grygar et al., 2016).

Hence, combining a comprehensive set of geophysical, sedimentological, geochemical methods and, historical documentaries, our main objectives were to (i) determine the consequences of the morphological modifications of depositional zones during the diversion of the Eure River outlet on the sedimentary dynamic, (ii) determine the nature of these legacy sediment deposits and (iii) reconstruct the temporal trends of anthropogenic activities with a focus on TME considered as markers of industrial activities in the Eure River watershed. This study also discussed the reactivity of the watershed to anthropogenic activities, and the resilience of the system to overcome these stresses.

2. Material and methods

2.1. Setting

The Seine River flows into the Paris Basin. Sedimentary formations (Jurassic limestone and marls, Cretaceous chalk, carbonaceous alluvial, and Tertiary quartz deposits) cover most of the basin, with carbonate formations dominating (Thibert, 1994). The Eure River watershed (Fig. 1B) is underlain by a chalk formation from the Upper Cretaceous, covered by sandy-clay deposits from the Tertiary and Quaternary deposits (Quesnel, 1997; Laignel et al., 1998). The Eure River is the fourth largest tributary of the Seine Basin in terms of area (6017 km^2), and the fifth in terms of flow at the outlet (Q_{mean} = 22.1 ± 6.7 $m^3 s^{-1}$) for the period from 1971 to 2019 (www.hydro.eaufrance.fr).

Until the end of the nineteenth century, there were numerous islands spread through the channel of the Seine Estuary. At that time, the Eure River outlet was more than 11 km upstream of the present outlet (Fig. 2A). Therefore, the studied coring sites at Martot and Les Damps did not exist (see Section 2.2) and were in the left branch of the Seine Estuary, which was a dynamic riverine environment, unfavourable to sediment deposition.

Between 1861 and 1864, the Martot Dam (needle dam), the first of its scale in the Seine Estuary, was built in two parts (169.6 m + 135.0 m) across two branches of the Seine River (Fig. 2B). During the 1880s, the Poses Dam was constructed further upstream (Fig. 1A). These two dams were built in a section of the Seine Estuary where navigation was made difficult by the presence of the islands and natural weirs. The first major modification that impacted the Eure River dates back to the 1930s (1929–1935), when the Eure River outlet was moved 2 km downstream by following a former part of the left branch of the Seine River (Fig. 2C). This morphological modification formed a pond connected to the Eure River (Les Damps Pond). The entire section was completely disrupted during the 1930s, and the channel of the Seine River was deeply restructured. During this period, the channel morphology of the Seine River was modified, in some cases by passing through former islands or by filling connections between the many islands present in its channel. Between 1937 and 1939, the Eure River outlet was moved 9 km downstream by following the former branch of the Seine River and was relocated at the Martot Dam. At the same time, a dike was built in the middle of the Martot Dam in the direction of the flow to isolate a pond (Martot Pond). In 1939, the connection between Martot Pond and the Seine River was filled to calibrate the Seine River channel while a connection between Martot Pond and the Eure River was opened thereafter. The Martot Dam became obsolete when the connections between the islands were filled and was partially removed between 1938 and 1941, leaving only the part across the branch of the Eure River (Fig. 2D).

The area did not experience further evolution until 2017 when the Martot Dam was removed following the Water Framework Directive (2000/60/CE), to facilitate the continuity of sediment transport.

2.2. Sampling sites

2.2.1. Upstream site: Les Damps Pond

Les Damps Pond (formed between 1929 and 1935) is upstream of the Eure River spillway (Fig. 3A). The pond, which has an average depth of 50 cm and an area of less than 1 ha, is connected to the Eure River, even during low water periods, and continually accumulates suspended particulate matter (SPM) from the Eure River watershed (Fig. 3B). Because the site is 2 km upstream of a spillway, the tides have no noticeable effect, even in the case of a high tidal coefficient.

The cores were extracted from this pond in January 2015 and 2017, using a gravity corer (UWITEC) and PVC tubes with a diameter of 90 mm. The water-sediment interface was preserved during coring (Table 1).

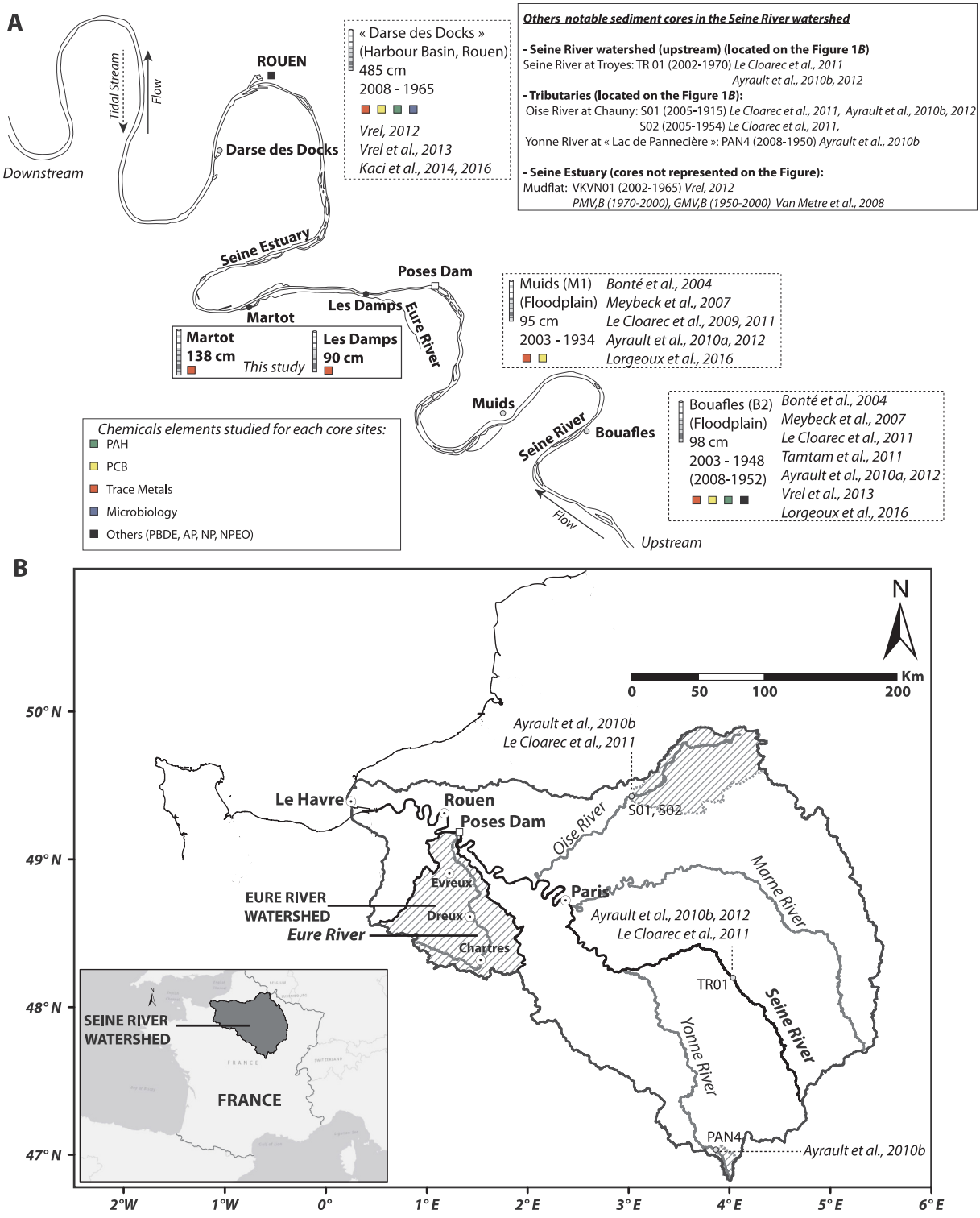


Fig. 1. A. Historic sediment core sites in the lower reaches of the Seine River watershed and sediment core sites in the Eure River (present study). The length, time period represented and chemicals elements studied for each core sites are also mentioned; B. The Eure River watershed (present study). The Yonne and Oise rivers sub-watersheds studied in Ayrault et al., 2010b and Le Cloarec et al., 2011 are also represented.

2.2.2. Downstream site: Martot Pond

Cores were also extracted from Martot Pond (area ~7 ha), in the lower reaches of the study area (Fig. 3A). Martot Pond is affected by the waters of the Seine River during tidal flows through the Eure River outlet. However, the impact of the tide is limited and temporally variable, as its flow persists for about 3 h and does not occur every day, because the dam, located 200 m downstream from the connection with this pond, stops tidal flows for tidal coefficients lower than 70 (until the removal of the dam in 2017) (Fig. 3C). Thus, to ensure Martot Pond was not impacted by the Seine River flow, results from this core site were compared with those from Les Damps Pond. The Martot Dam also regulated the water level in the river and the latter was continuously connected to the Martot Pond, even during periods of low flow.

The cores were extracted from this pond in January and May 2015

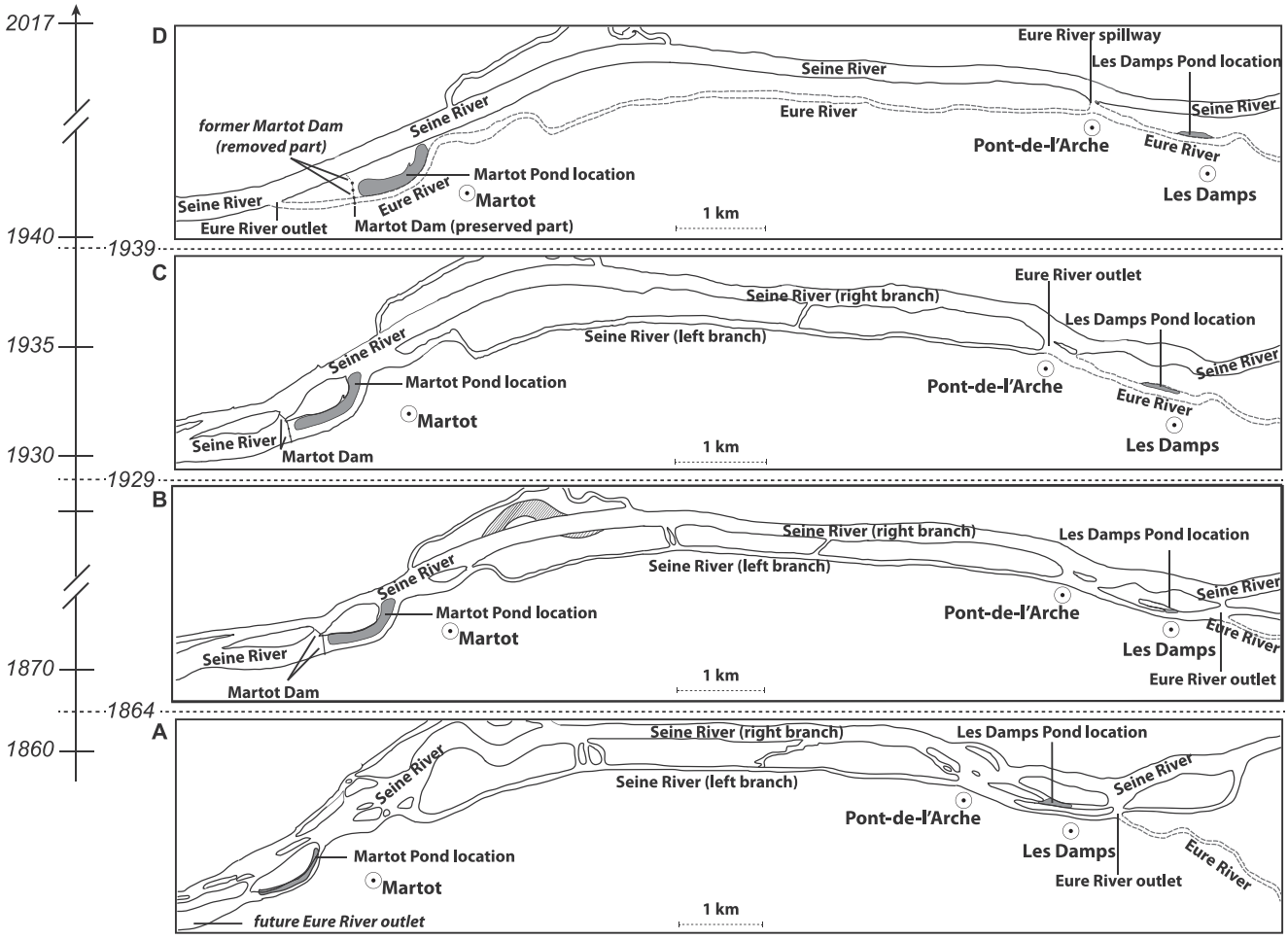


Fig. 2. Morphological modifications of Martot Pond and Les Damps Pond study sites established from several unpublished documents (e.g. maps from "Pont et Chaussées" and meeting minutes) stored at "Voie Navigable de France" (VNF). The cities of Martot, Pont-de-l'Arche et Les Damps have been indicated on the maps to facilitate comparison with the actual study area.

and February 2017, using a gravity corer (UWITEC) and PVC tubes with a diameter of 90 mm. The water-sediment interface was preserved during coring (Table 1).

2.3. Geophysical investigation: GPR

Ground penetrating radar (GPR) is a non-invasive geophysical technique that detects electrical discontinuities. It is based on the generation, transmission, propagation, reflection, and reception of discrete pulses of high frequency electromagnetic energy (MHz). For several years, it has been particularly used in the study of sedimentary structures and deposition environments in fluvial environments (Huggenberger et al., 1994; Asprion and Aigner, 1999; Beres et al., 1999; Bristow and Jol, 2003; Neal, 2004; Kostic et al., 2005; Huggenberger and Regli, 2006; Bábek et al., 2008; Słowik, 2015; Gu et al., 2019). In this study, the surveys were carried out in an aquatic environment (Water GPR-WGPR) because it is possible to tow the antennas of the geological radar in or behind a boat (Mellett, 1995; Lin et al., 2009; Sebok et al., 2018). The GSSI SIR 4000 acquisition system (Geophysical Survey System Inc., Salem, USA) was connected to a Trimble GPS with a 400 MHz antenna. The instrumentation was loaded on a high density polyethylene boat. A total of five longitudinal profiles was acquired closest to the sampled cores, at both of the two sites (Fig. 3B & 3C). The data were processed with Radan 7 software (GSSI copyright) to obtain interpretable radargrams. A velocity of 0.075 m ns^{-1} was determined using the hyperbola method and the correlation with sediment cores. This is of the same order of magnitude as the measurements made by Lin et al. (2009) (0.076 m ns^{-1}) and O'Driscoll et al. (2010) (0.06 m ns^{-1}) on comparable sediments.

2.4. Sedimentological analysis

2.4.1. Grain size distribution

The grain size distribution can influence the behaviour of chemical compounds. Radioactive tracers (^{210}Pb, ^{137}Cs, and ^{241}Am) are preferentially adsorbed onto fine particles (Livens and Baxter, 1988; Walling and Woodward, 1992; Wang and Cornett, 1993; He and Walling, 1996; Monna et al., 1998; Gil-García et al., 2009) as well as organic and metallic contaminants (Horowitz and Elrick, 1987; Walling et al., 2003; Grosbois et al., 2006; Devault et al., 2009; Coynel et al., 2016). Thus, the grain size distribution can have a considerable impact on radioactive tracers and TME concentrations along sediment cores (He and Walling, 1996). Differences in grain size are also excellent indicators of flood events or anthropogenic activities (e.g. changes in land use) (Kurashige and Fusejima, 1997; Weltje, 2012; Toonen et al., 2015; Collins et al., 2017).

The grain size distribution of the sediment cores was measured by laser diffraction (LS 13320 Particle Size Analyser Beckman Coulter™). The measurements were realised every cm by integrating 1 cm on the DAM15-02 and MAR15-01 cores.

2.4.2. Total organic carbon content

The total organic carbon (TOC) and organic matter (OM) quality can also influence TME concentrations (Audry et al., 2006; Tseng et al.,

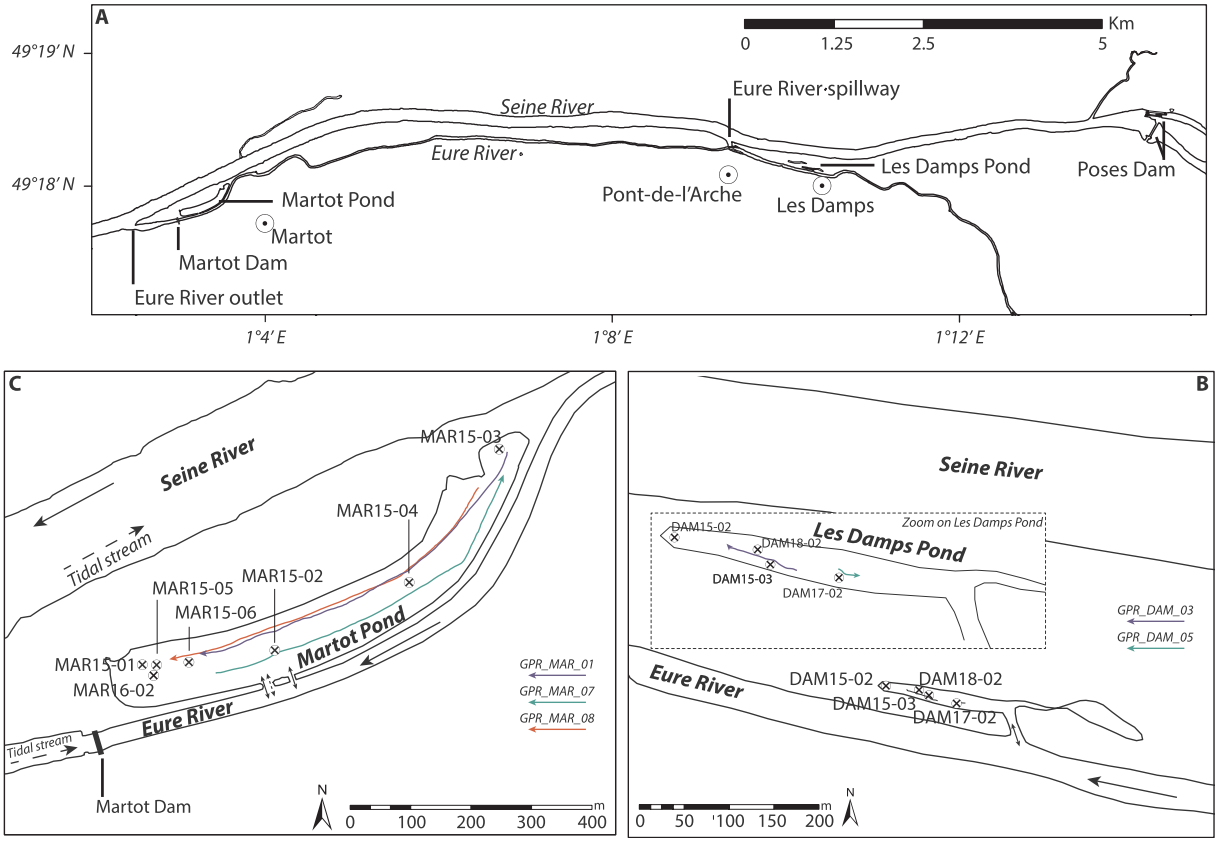


Fig. 3. A. Study Area; B. Sediment core and GPR profiles locations in Les Damps Pond; C. Sediment core and GPR profiles locations in Martot Pond.

2001; Masson et al., 2011; Petit et al., 2013; Coynel et al., 2016). Moreover, variations in TOC and related parameters (e.g. HI and OI) provide information on the hydrological dynamics and anthropogenic impact in a watershed.

The TOC content was measured using Rock-Eval 6 (RE6) pyrolysis ("Turbo" model RE6 pyrolyzer, at the ISTO laboratory, University of Orléans), as described in Copard et al. (2006). The OM quality was obtained from measuring HI (hydrogen index, in mg HC g^{-1} TOC) and OI (oxygen index, in mg O_2 g^{-1} TOC). HI corresponds to the quantity of HC released relative to TOC, while OI reflects the quantity of oxygen released as CO and CO2 relative to TOC. Used together, these two parameters in the pseudo Van-Krevelen diagram (HI vs OI) can support the identification of the OM origin and its subsequent processes (Tissot and Welte, 1984). These variables were measured on the DAM17-02 (at intervals of 2 cm) and MAR15-01 cores (at intervals of 1 cm).

2.4.3. Magnetic susceptibility

The magnetic properties of accumulated stored sediments are generally used to identify detrital inputs (e.g. from floods) (Debret et al., 2010) and anthropogenic modifications (e.g. metallic pollution in soils and sediments) (Hanesch and Scholger, 2002; Knab et al., 2006; Magiera et al., 2006; Blaha et al., 2008). The magnetic properties of the sediment can also be used to determine the origin of the particles (Caitcheon, 1998; Hatfield and Maher, 2008, 2009; Hatfield and Stoner, 2013; Collins et al., 2017).

The magnetic susceptibility (MS) of the cored sediments was measured using a Bartington MS2E point sensor as described in Debret et al. (2010). The MS of the sediment from the DAM15-02, DAM15-03, DAM17-02, MAR15-01, and MAR15-05 cores was determined.

2.4.4. Spectrocolorimetry

Various parameters that can be determined using a spectrocolorimeter, such as reflectance (L*) and the first derivative reflectance

Table 1
Characteristics of sediment cores collected in Les Damps Pond and Martot Pond (WGS 84).

Pond	Core ID	IGSN	Longitude (X)	Latitude (Y)	Core length (cm)
LES DAMPS (DAM)	DAM15-02	IEM2C0016	1°10′9.05″E	49°18′16.13″N	80
	DAM15-03	IEM2C0017	1°10′11.58″E	49°18′15.83″N	67
	DAM17-02	IEM2C000E	1°10′13.26″E	49°18′15.66″N	90
	DAM18-02	IEM2C001C	1°10′11.14″E	49°18′16.09″N	208
MARTOT (MAR)	MAR15-01	IEM2C0001	1°03′1.68″E	49°17′49.68″N	138
	MAR15-02	IEM2C0002	1°03′12.49″E	49°17′50.63″N	93
	MAR15-03	IEM2C0003	1°03′30.45″E	49°18′1.69″N	68
	MAR15-04	IEM2C0004	1°03′23.34″E	49°17′54.44″N	104
	MAR15-05	IEM2C0005	1°03′2.84″E	49°17′49.69″N	161
	MAR15-06	IEM2C0006	1°03′5.49″E	49°17′49.88″N	96
	MAR16-02	IEM2C0008	1°03′2.60″E	49°17′49.30″N	129

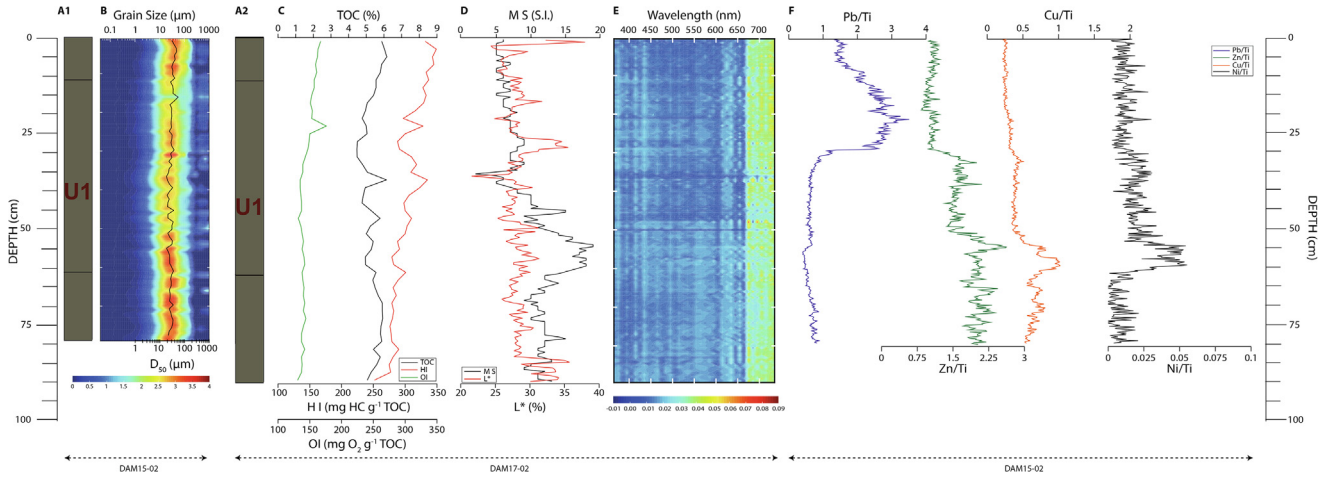


Fig. 4. A1. Colour log; and B. Grain size distribution and D_{50}; A2. Colour log; C. TOC, HI, and OI; D. Magnetic susceptibility (MS) and reflectance (L*); E. First derivative values; F. Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios along the DAM15-02 and DAM17-02 cores collected in Les Damps Pond.

spectra (FDS), may be used to determine the nature and the origin of sediment deposits, and sediment dynamics (Debret et al., 2006, 2011; Sebag et al., 2013). L* describes the lightness of the sediment without any information on the nature of the sediment. FDS provides qualitative information about the major components (such as clay and carbonates) of the sediment deposits. The Q7/4 diagram (700 nm/400 nm ratio vs L*) proposed by Debret et al. (2011) is used to determine the sedimentary dynamics.

A Konica Minolta CM 2600d was used to measure the intensity of the reflectance of the sediment in the visible domain (360–740 nm with a spacing of 10 nm) as described in Debret et al. (2011).

These measurements were obtained for the DAM15-02, DAM15-03, DAM17-02, MAR15-01, MAR15-02, MAR15-03, MAR15-04, MAR15-05, and MAR16-02 cores.

2.5. Geochemical analysis by XRF core scanning (XRF-CS)

X-Ray fluorescence spectrometry (XRF) is used to determine the major and trace element composition of sediment deposits (Richter et al., 2006). The XRF core scanning data can be used to describe particular TME contamination in sediment cores (Battiston et al., 1989; Dickinson et al., 1996; Lepland et al., 2010; Sabatier et al., 2014; Guédron et al., 2016; Hennekam et al., 2019). The data presented were normalised by Ti (considered as a better "normalising element" than Al) to remove possible variations because of detrital inputs (Kylander et al., 2011; Duan et al., 2014; Bábek et al., 2015; Chawchai et al., 2016).

The relative contents of the major and trace elements were measured using an XRF Avaatech core scanner (EDYTEM, University of Savoie Mont Blanc). An X-Ray beam was generated with a rhodium anode and a 125 µm beryllium window, which allows a voltage range from 7 to 50 kV and a current range of 0 to 2 mA. The analytical settings were adjusted at 10 kV and 1 mA to detect light elements, and trace elements (namely Pb, Cu, Zn, and Ni) were detected in a second run, performed at 30 kV for 0.75 mA. Each individual power spectrum was transformed by deconvolution into its relative contents (intensities), expressed in counts per second (cps). Measurements were realised every 5 mm for the MAR15-01 and DAM17-02 cores and every 2 mm for the MAR16-02 and DAM15-02 cores.

2.6. TME analysis

Microwave-assisted sediment digestion for particulate trace metal analysis (Pb, Zn, Cu, presented in this study) was performed on samples collected in the MAR16-02 core (0.5 g of dry, powdered and homogenised sediment) with aqua regia (HNO_3: 3 mL TraceMetal™ Grade; HCl: 9 mL TraceMetal™ Grade). Following the mineralisation, the solutions were diluted in 100 mL of Milli-Q® water. Particulate trace metal concentrations were measured by inductively-coupled-plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (iCAP 6000 Series, Thermo Fischer®) performed with external calibration. The accuracy and precision of the measurements were checked against a certified reference material (Trace Element on Fresh Water Sediment CNS301-04-050, Sigma Aldrich) and the results showed accuracies of ≥98% with a precision of ≤4% (RSD). All of the analyses were carried out in triplicate (standard deviation ≤1.1%).

2.7. Short-lived radionuclides

The activities of ^{210}Pb in excess ($^{210}Pb_{ex}$), ^{137}Cs, and ^{241}Am were determined on samples from the MAR15-01 core (at steps of 1, 4, or 6 cm) using a germanium spectrometer with ultra-low background noise at the Laboratoire Souterrain de Modane (LSM). The age model was computed with the *serac* R package (https://github.com/rosalieb/serac, (Bruel and Sabatier, Submitted)).

3. Results

3.1. Sedimentological characterisation of the sediment cores

3.1.1. Les Damps Pond

The sediment cores all showed similar sedimentary facies called U1 (Fig. 4A1 & A2). The grain size distribution was homogeneous (median (D_{50}) = 29.5 ± 6.7 µm) and showed only one population, centred around the D_{50} (Fig. 4B). The TOC content was high and constant (TOC_{mean} = 5.36 ± 0.47%). HI and OI were also constant, and the values of HI were higher than those of OI (HI_{mean} = 302 ± 23 mg HC g^{-1} TOC and OI_{mean} = 145 ± 10 mg O_2 g^{-1} TOC) (Fig. 4C).

The MS values were high and constant between 60 and 90 cm (MS_{mean} = 12 ± 2) but had a peak at 50–60 cm. The values decreased between 50 and 30 cm and were constant above 30 cm (MS_{mean} = 6 ± 1) (Fig. 4D).

The values of L* were low and constant (L^*_{mean} = 28.5 ± 2.3%), with values between 22 and 38% (Fig. 4D).

The intensities of FDS were high at wavelengths between 675 and 735 nm. This signature was continuous, and the intensity did not vary, which may mean that the origin of the sedimentary inputs remained the same throughout the sedimentation (Fig. 4E).

The Pb/Ti ratio was low and constant (Pb/Ti_{mean} = 0.64 ± 0.12) between 30 and 80 cm but increased at 30 cm. The values of the ratio were generally high between 0 and 30 cm (Pb/Ti_{mean} = 2.26 ± 0.58)

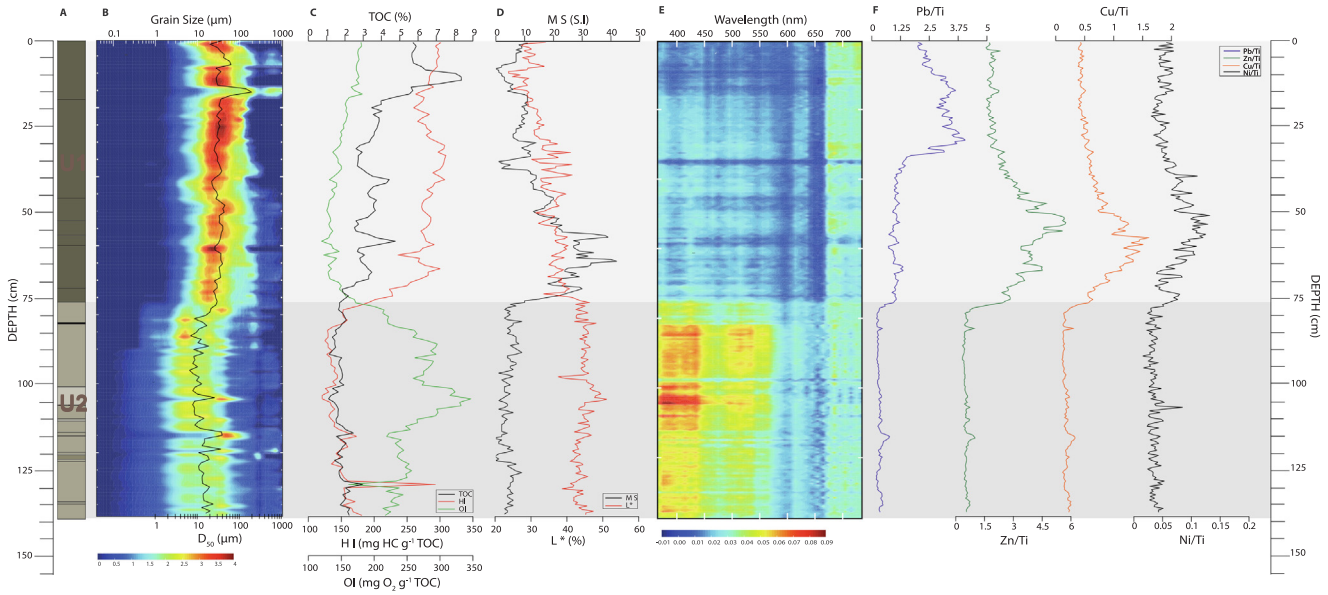


Fig. 5. A. Colour log; B. Grain size distribution and D50; C. TOC, HI, and OI; D. Magnetic susceptibility (MS) and reflectance (L*); E. First derivative values; F. Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti and Ni/Ti ratios along MAR15-01 core collected in Martot Pond.

and decreased from 15 cm to the surface (Fig. 4F). The Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios showed the same trend. These three ratios were high between 30 and 80 cm and reached maximum values between 50 and 60 cm (Zn/Ti_{mean} = 2.04 ± 0.24, Cu/Ti_{mean} = 1.43 ± 0.71, and Ni/Ti_{mean} = 0.04 ± 0.01). Around 30 cm, the ratios decreased and were constant between 0 and 30 cm (Fig. 4F).

3.1.2. Martot Pond

The sediment cores showed two sedimentary facies delimited by a transition zone at 75–80 cm. In this section, the results from the MAR15-01 core are presented. The upper facies (0–75 cm) is referred to as U1, while the lower facies (75–138 cm) is referred to as U2 (Fig. 5A).

- U2 facies:

The grain size distribution was homogeneous (median (D_{50}) = 13.8 ± 7.0 µm) and showed one population centred around D_{50} (Fig. 5B). The TOC content was low and constant (TOC_{mean} = 1.75 ± 0.33%). HI was constant (HI_{mean} = 147 ± 24 mg HC g^{-1} TOC) and lower than OI (OI_{mean} = 260 ± 35 mg O_2 g^{-1} TOC). OI increased, peaked at 103.5 cm (OI = 347 mg O_2 g^{-1} TOC), then decreased. The only exception to this trend was at the depth of 128.5 cm (Fig. 5C).

The MS was low and L* was high and constant (L^*_{mean} = 44.4 ± 2.1%), with values between 40 and 50% (Fig. 5D).

The intensities of FDS were high for wavelengths between 365 and 550 nm. A second signature, less intense, was also visible for high wavelengths (675–735 nm). This indicates that several signatures were marked within the facies and the small variations in intensity suggest the origin of the whole U2 facies was unique (Fig. 4E).

The Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios were low and constant (Pb/Ti_{mean} = 0.33 ± 0.10, Zn/Ti_{mean} = 0.54 ± 0.11, Cu/Ti_{mean} = 0.18 ± 0.05, and Ni/Ti_{mean} = 0.04 ± 0.01) and were higher only at the transition between the two facies in the 75–80 cm depth interval (Fig. 5F).

- U1 facies:

The grain size distribution was homogeneous (median (D_{50}) = 33.9 ± 7.8 µm) and had one population centred around D_{50} (Fig. 5B) as in Les Damps Pond. The TOC content was twice as high in U1 (TOC_{mean} = 3.88 ± 1.49%) as in U2, and the values were particularly high near the top of the core (TOC = 8.26 ± 0.19% between 9 and 12 cm). HI increased upwards from the transition between U1 and U2 and stabilised at a depth of 66.5 cm. OI continued to decrease in U1 and stabilised at a depth of 66.5 cm in U1. At the opposite end of the U2 facies, HI was high (HI_{mean} = 279 ± 23 mg HC g^{-1} TOC) and OI was low (OI_{mean} = 150 ± 17 mg O_2 g^{-1} TOC) (Fig. 5C) as described along the U1 facies in Les Damps Pond.

The U1/U2 transition was marked by a strong increase in MS and a decrease in L*. The MS values were high (MS_{mean} = 25 ± 7) from 45 to 75 cm but were lower (MS_{mean} = 8 ± 4) between 0 and 45 cm (Fig. 5D). The L* was lower in the U1 facies ($L^*_{mean.}$ = 34.1 ± 4.2%) than in the U2 facies, and was almost the same as the values between 24 and 40, and decreased next to the top of the core (Fig. 5D). The sediment colour was similar to that in the U1 facies in Les Damps Pond.

The intensities of FDS were high at high wavelengths (675–735 nm) but, unlike the U2 facies, low wavelength signatures were not noticeable. This indicates a major change in the nature of the sediment stored in Martot Pond (Fig. 5E). Moreover, the signature was continuous and the intensity did not vary as in Les Damps Pond.

The Pb/Ti ratio increased at the U1/U2 transition but remained stable to a depth of 35 cm (Pb/Ti_{mean} = 1.06 ± 0.15 between 35 and 75 cm). The ratio was higher from 35 to 10 cm (Pb/Ti_{mean} = 3.17 ± 0.53 between 10 and 35 cm) and trended to decrease closer to the top of the core (Fig. 5F). The patterns in the Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios were similar. Indeed, from the transition between U1 and U2, the ratios increased and peaked between 50 and 60 cm (Zn/Ti_{mean} = 4.79 ± 0.73, Cu/Ti_{mean} = 1.19 ± 0.20, and Ni/Ti_{mean} = 0.11 ± 0.01). The ratios decreased from 50 to 35 cm and then stabilised above 35 cm (Fig. 5F). The variations in the Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios generally followed a similar pattern to those described for Les Damps Pond.

3.2. TME concentrations along the U1 facies in Martot Pond

The trends in the Pb/Ti, Zn/Ti, and Cu/Ti ratios for the top 77 cm of the MAR16-02 core and the U1 facies of the MAR15-01 core were similar, which shows that this facies was also well represented within MAR16-02. The Pb, Zn, and Cu concentrations were measured at the depths for which the XRF ratios reached maximum and minimum values within the MAR16-02 core (Fig. 6).

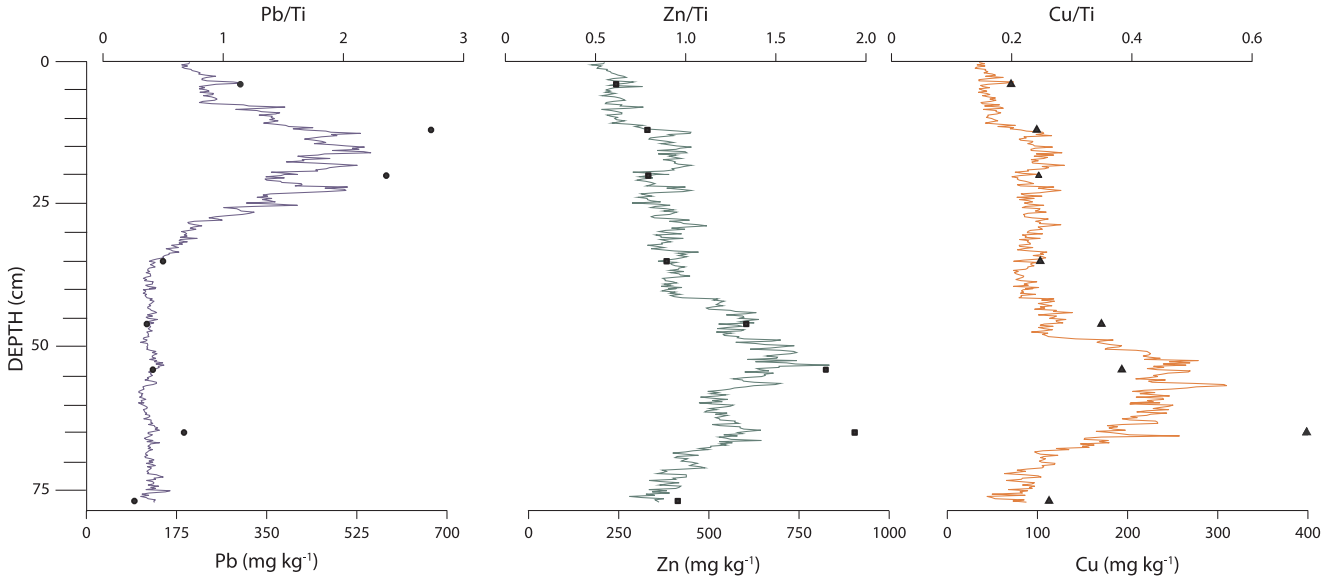


Fig. 6. Pb/Ti, Zn/Ti, and Cu/Ti ratios along the upper part of the MAR16-02 core. Pb (dark circle), Zn (dark square) and Cu (dark triangle) concentrations are also presented.

The Pb concentration was constant to a depth of 35 cm (Pb_{mean} = 120 ± 28 mg kg^{-1}), apart from at 65 cm (Pb = 190 mg kg^{-1}). The Pb concentrations increased in the same way as the Pb/Ti ratio, and the concentrations were highest at 12 cm (Pb = 669 mg kg^{-1}). Near the top of the core (4 cm), the Pb concentration decreased, similar to the Pb/Ti ratio, and at 299 mg kg^{-1} it was less than half the maximum concentration at 12 cm but almost 2.5 times the average concentration below 35 cm (Fig. 6). The Zn and Cu concentrations were 415 mg kg^{-1} and 113 mg kg^{-1} at 77 cm, respectively. The concentrations of these two TME peaked at 65 cm (Zn = 905 mg kg^{-1}, Cu = 399 mg kg^{-1}). Between 10 and 40 cm, the Zn and Cu concentrations were less than half and less than a quarter of the maximum concentrations, respectively, and the Zn/Ti and Cu/Ti ratios were also low close to the top of the MAR16-02 core (Fig. 6). The Zn and Cu concentrations at 4 cm were lower than those measured at 77 cm.

3.3. Age model of the MAR15-01 core

Recent deposit dating and sedimentation rate estimates have been realised from short-life radionuclides (Robbins and Edgington, 1975; Appleby and Oldfield, 1978; Appleby et al., 1991; He and Walling, 1996; Mabit et al., 2014). The sedimentation rate was determined from the $^{210}Pb_{ex}$ by subtracting the ^{226}Ra activity from the $^{210}Pb_{total}$ (Krishnaswamy et al., 1971). The ^{137}Cs and ^{241}Am activities were used to identify nuclear weapon testing with maximum activity in 1963, and the Chernobyl accident in 1986 and are used to confirm the age model established with $^{10}Pb_{ex}$.

The activity of $^{210}Pb_{ex}$ was measured to 80 cm and decreased almost continuously with depth. A sedimentation rate of 12.73 mm y^{-1} (R^2 = 0.60) was estimated using the 'constant flux, constant sedimentation rate' (CFCS) model (Krishnaswamy et al., 1971) (Fig. 7A). The ^{137}Cs and ^{241}Am activities peaked at 60 and 58 cm, respectively, corresponding to the maximum fallout from atmospheric nuclear weapon testing in 1963 (Robbins and Edgington, 1975; Appleby et al., 1991) (Fig. 7B). There was also a peak in the ^{137}Cs activity at 40 cm, perhaps related to the Chernobyl accident in 1986 (Fig. 7B). An age model was realised for the U1 facies of the MAR15-01 core using the sedimentation rate obtained from the $^{10}Pb_{ex}$ (Fig. 7C).

4. Discussion

4.1. Sedimentary filling in the depositional zones

As the sedimentological parameters are presented for one core from Martot Pond (two cores in the case of Les Damps Pond), it is essential to ensure that the studied cores are representative of sediment records in the entire respective pond. Concerning Martot Pond, a sediment thickness between 2.0 and 2.5 m is showed by the radargram GPR_MAR_08 (Fig. 8A). The reflector R1 made it possible to distinguish two islands without a well-differentiated structure on this scale, which may correspond to parts of the central island that separated the two branches of the Seine River (Fig. 2). A second reflector (R2, solid red line) between 350 m and 550 m separates U1 and U2 and this interpretation is justified by the MAR15-02 core in which this limit is observed at 85 cm (corresponding to the transition between U1 and U2 observed on MAR15-01 core at 75–80 cm). Beyond this section, it is more difficult to locate R2, but the position of the MAR15-03, MAR15-04 and MAR15-06 cores, with the aid of some clues, allowed us to position R2 (red dotted line). Geophysical prospecting shows a homogeneous filling within Martot Pond and thus validates the representativeness of the studied core.

Concerning Les Damps Pond, two quality profiles have been obtained (Fig. 8B & 8C) in which a reflector (R3) showed the lower limit of U1. In this facies, few continuous structures were detectable, probably because of the fine accumulated sediments and the monotony of the sediment as observed in the DAM15-02 and DAM17-02 cores. However, under R3, it was possible to distinguish less powerful reflectors, probably attributed to the presence of a bed of coarser material (Fig. 8B). This reflector was therefore interpreted as the upper limit of the former stream-bed of the Seine River. Hence, the two studied sediment cores are representative of the sedimentary records of the entire pond.

4.2. Identification of the deposition conditions and sediment origin

The grain size in the U2 facies (D_{50} = 13.8 ± 7.0 μm) of Martot Pond and in the U1 facies of Martot and Les Damps Ponds (D_{50} ~ 30 μm) suggests a weak sedimentation dynamic, that is, deposition under very low flow conditions, but also suggests two distinct unidentified origins. U2 was also characterised by an HI/OI ratio < 1

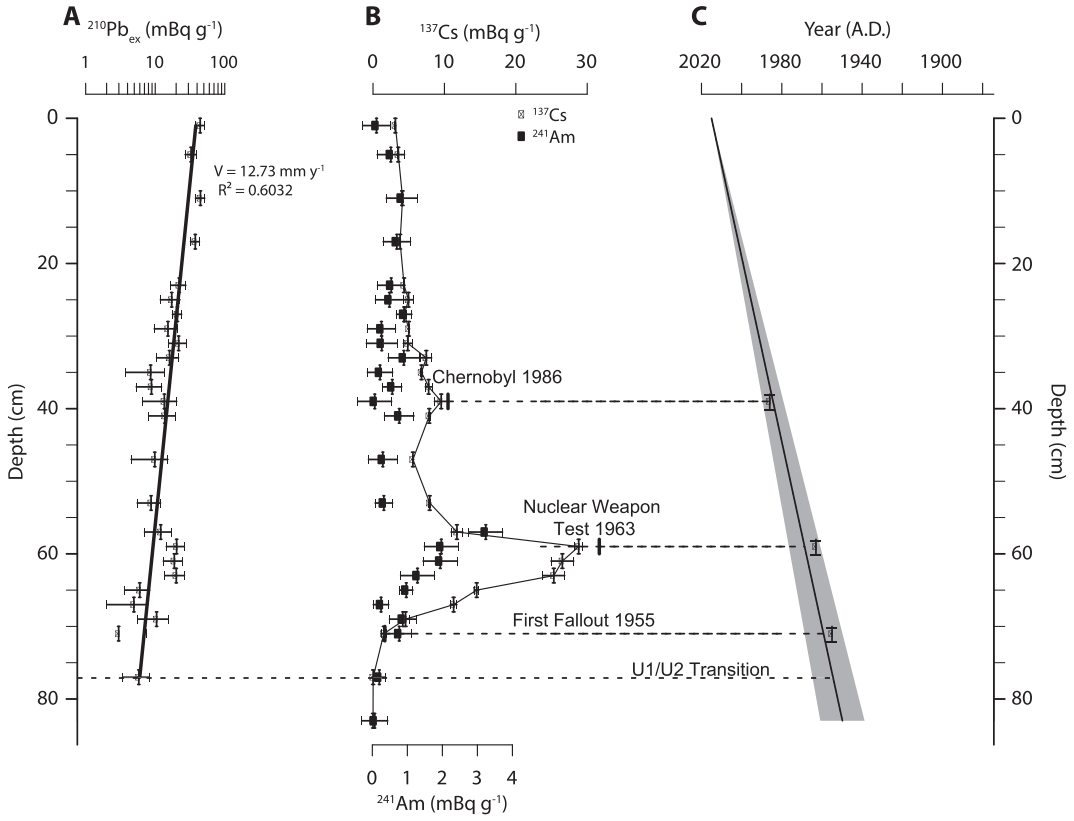


Fig. 7. A. $^{210}Pb_{ex}$; B. ^{137}Cs and ^{241}Am; C. Age model for the MAR15-01 core.

(Fig. 9A), reflecting the input of material from a terrestrial origin (Carrie et al., 2012). In detail, the values of these two indicators of OM quality reflect an organo-mineral soil horizons origin (A horizon) (Disnar et al., 2003). Conversely, the U1 facies of both ponds are characterised by an HI/OI ratio of approximately 2 (Fig. 9A), suggesting that the OM origin is either aquatic (Carrie et al., 2012) or, with respect to the HI and OI values, detrital (OH or A horizons) (Disnar et al., 2003). Therefore, OM in the U1 facies is less altered and may have a mix aquatic/terrestrial origin, than that stored in the U2 facies.

Spectrocolorimetry data for U2 showed a sedimentary dynamic

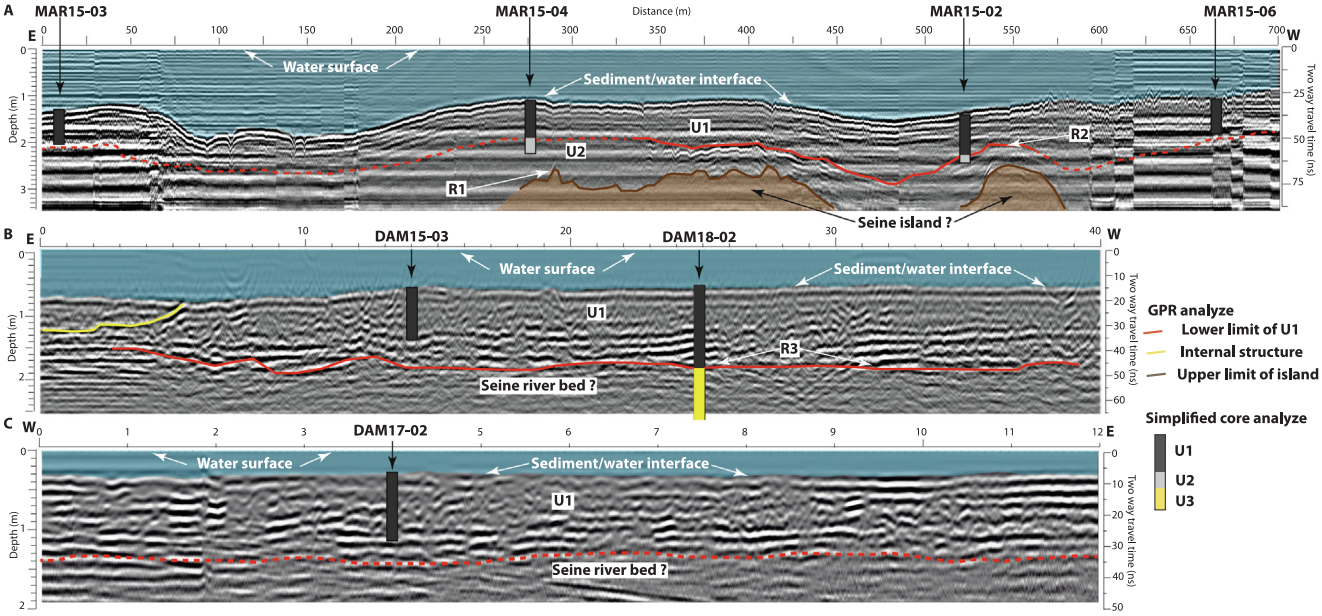


Fig. 8. Radargram performed with a 400 mHz antenna, migration rate used: 0.075 m ns^{-1}. Due to the lengths and depths reached and to obtain adequate readability, the x-scales of the 3 profiles are different. For reasons of navigability, all the core sampling points previously presented could not be documented by GPR, in particular the MAR15-01 and DAM15-02 cores. A. GPR-MAR_08 radargram, processed and interpreted from Martot Pond. To obtain a 2D information, the MAR15-02, MAR15-03, MAR15-04, and MAR15-06 cores with a simple description distinguishing only the U1 and U2 facies, have been positioned; B. GPR_DAM_03 radargram processed and interpreted from Les Damps Pond. The DAM15-03 and DAM18-02 cores have been positioned; C. GRP_DAM_05 radargram, processed and interpreted from Les Damps Pond. The DAM17-02 core has been positioned.

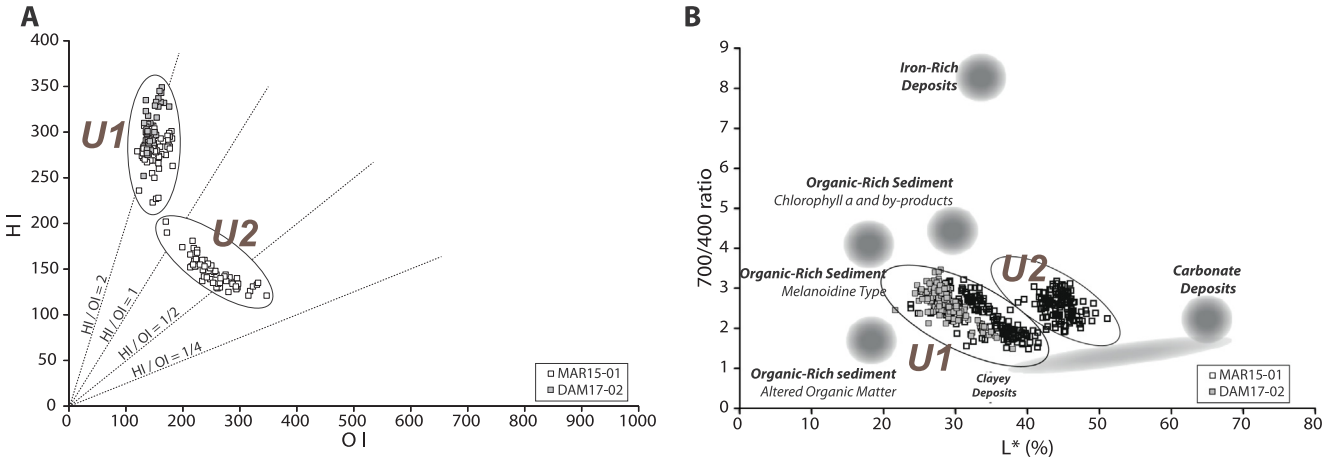


Fig. 9. A. Pseudo Van-Krevelen diagram; B. Q7/4 vs L* ratio for the MAR15-01 core (U1 and U2 facies) and the DAM17-02 core.

mainly structured around two end-members which are poles "clayey deposits" and "carbonate deposits" (Fig. 9B). The clayey deposits pole reflects the input of detrital clay sediments while the carbonate deposits pole reflects the input of light sediments because of their carbonate contents. These results were confirmed by FDS and show a predominance of the carbonate signature (Debret et al., 2011). The U2 facies is therefore the consequence of the sedimentation of a clay-carbonate material, with an organic component that had a terrestrial origin. This terrigeneous deposit, which accumulated in a low intensity zone, may be derived from the erosion of the carbonate substratum of the Seine River watershed.

In terms of the U1 facies of both ponds, there was sedimentation consisting of fine sediments enriched in OM. Indeed, the U1 facies is close to the poles of "clayey deposits" and "organic-rich sediment (*Chlorophyll-a and by-products*)" (Fig. 9B). This organic pole, also confirmed by the FDS (Debret et al., 2011), could be explained by high aquatic primary production and also by a less degraded soil OM. Such mixing is also verified by the pseudo Van-Krevelen diagram.

The similar trend of the U1 facies from the two ponds, and the absence of a clear depth distribution in the pseudo Van-Krevelen and Q7/4 diagrams (Fig. 9), suggest that (i) SPM are not altered by any processes between the ~10 km separating the two ponds and, (ii) sediment deposits were not submitted to post-depositional alterations (e.g., early diagenesis), probably due to a high sedimentation rate (Van Metre et al., 1997; Horowitz et al., 1988; Callender and Robbins, 1993; Callender, 2000; Audry et al., 2004). Hence, there is a common origin of sediments from both U1 facies, corresponding to the inputs from the Eure River (U1 = Eure Unit) and consequently, intrusions of the Seine River into Martot Pond (during tidal flow) do not alter the Eure River signature. Therefore, the U1 facies from Martot Pond was considered as representative of the Eure River signal recorded in sediments, and so was used to build an age model.

4.3. Links with the morphological modification of the Seine and Eure rivers

According to the age model established for the MAR15-01 core, the transition between the U2 facies and the Eure Unit date from around 1954 ± 10 y. The history of the study site showed that Martot Pond was disconnected from the Seine River from 1939. The recently shaped connection between Martot Pond and the Eure River seems consistent with this change, or else dated from the early 1940s. The age model therefore seems consistent with the morphological modification, and the facies change was established at 1939–1944, when Martot Pond was isolated from the Seine River.

The U2 facies was deposited before this major change. The history of the study site shows that, before the Eure River oulet was diverted, the present Martot Pond corresponded to the area behind the Martot Dam, supplied by waters from the Seine River. The U2 facies corresponds to sedimentation of material from the Seine River watershed upstream of the dam. Moreover, the GPR prospecting showed that, in some places, the potential lower limit of this unit corresponded to parts of the island seperating the two branches of the Seine River.

The sediment stored in Martot Pond would be useful to study the Eure River basin from the early 1940s. However, the lack of dating means that, to date, the U2 facies (Seine Unit) has not been analysed in detail and will be the subject of a future prospsection.

4.4. Identification of an anthropogenic imprint in the Eure River facies

According to the correlation matrix, the major elements (Si, Fe, Al, and Ti) were strongly correlated with each other ($0.69 < R < 0.87$) (Fig. S1). The input of these major elements represents the detrital inputs from the Eure River watershed. The trace elements (Zn, Cu, Ni, and Pb) were not correlated with major elements, demonstrating that their presence within the Eure Unit was not linked to the natural input of the Eure River watershed. In addition, Zn, Cu, and Ni were positively correlated with each other ($0.79 < R < 0.88$), indicating a common source in the watershed (Fig. S1). The lack of correlation between TME and fine particles, as well as the homogeneity of the grain size distribution, indicates that the TME variations were related to anthropogenic contributions rather than lithological variations. This lack is also seen with the OM, because the variation in TOC vs TME is not correlated. Lastly, the sedimentation rate does not control the TME variations, as the latter was estimated as constant over the considered period.

As a consequence, the temporal variations in the semi-quantitative Zn, Cu, Ni, and Pb data were related to changes in the input of particulate TME. These variations may reflect the presence of new sources within the watershed, and may be related to anthropogenic activities that occurred during the second half of the twentieth century.

4.5. Reconstruction of Pb history

In large European watersheds, Pb levels generally exhibit similar temporal trends with increases from the 1940s until the 1970s, then decreases until the 1990s (Danube and Rhine Rivers: Winkels et al., 1998; Loire River: Grosbois et al., 2006; Seine River: Le Cloarec et al., 2011; Ayrault et al., 2012; Rhône River: Ferrand et al., 2012). Conversely, in the Eure River, Pb levels were stable during the 1960s, increased at the end of the 1980s, and reached a maximum in the 1990s and 2000s followed by a decrease after 2006 (Fig. 10). The high Pb/Ti ratio values in Martot Pond in the 1990s and 2000s reflect the high Pb concentrations measured along the MAR16-02 core. This high concentration was also seen in SPM and dissolved load collected in the

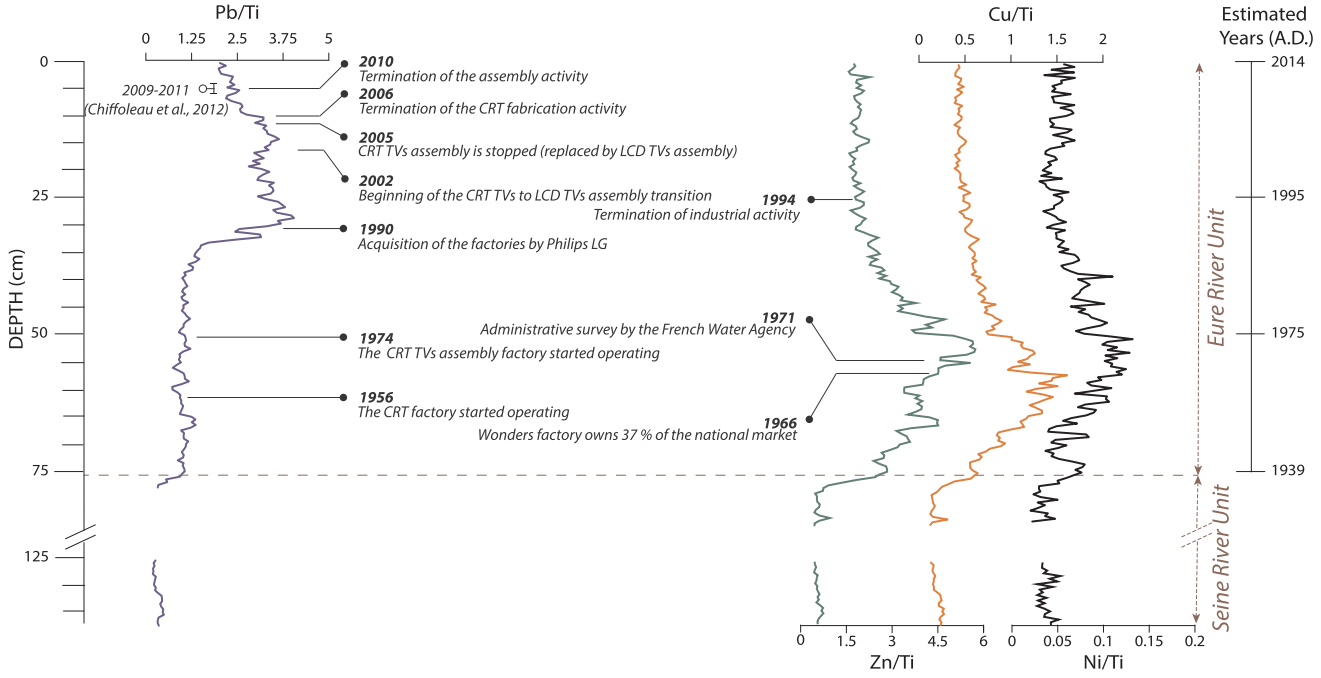


Fig. 10. Evolution of Pb/Ti, Zn/Ti, Cu/Ti, and Ni/Ti ratios along the Eure Unit (MAR15-01 core).

lower reaches of Eure River from March and September 2009 (Chiffoleau et al., 2012). In detail, the concentrations were 4–5 times (for particulate concentrations: Pb_p = 430 and 380 mg kg^{-1}; measured on SPM) and 5–10 times (for dissolved concentrations: Pb_d = 1400 ng L^{-1} and 800 ng L^{-1}) higher than those measured in the Seine River at Poses and during the same period. Chiffoleau et al. (2012) hypothesised that the high Pb levels were not related to atmospheric input but rather to a cathode-ray tube (CRT) factory containing 1 to 3 kg of Pb (Tsydenova and Bengtsson, 2011) in their leaded glass (Singh et al., 2016). The CRT factory started operating at Dreux in 1956 and a second factory, specialising in the assembly of CRT TVs and the manufacture of electrical circuits, opened in 1974 in the same industrial site. The Pb content in the sediments showed little evidence of the successive commencement of these two factories (Fig. 10). The industrial production increased from 1990 to the 2000s, when the factories were taken over by the Philips Group, increasing the Pb discharge from the site. To illustrate our statement, the European Environment Agency reported a direct release of 3540 kg of Pb into the water in 2001, exposing it as one of the highest European Pb emitters. Between 2002 and 2005, production decreased, as did Pb release (1900 to 1500 kg of Pb into the water in the years 2003 and 2004) (IREP, 2018). At the commencement of industrial growth, the Pb/Ti ratio began to increase, and reflecting the instantaneous reactivity of the watershed to this anthropogenic disturbance. However, the fall in industrial output did not produce a decrease in the Pb/Ti ratio, which continued to rise into the late 2000s when the industrial sites were definitively closed (Fig. 10). Again, this signifies that the watershed reacts to anthropogenic changes, however, the decrease in the ratio is slower than initially expected and remains high after the termination of industrial activity. As an example, near the top of the core, the Pb concentration is twice as high as than the average concentration estimated before 1990. As the levels of the Pb/Ti ratio and the Pb concentrations before industrial activity increased (1990s) may correspond to a reference level of Pb concentration in the Eure River, an additional Pb source is expected in the Eure River watershed. Without any other anthropogenic Pb emitters, it is reasonable to conjecture that this is likely related to Pb contaminated soil surrounding the factory and Pb contaminated sediments stored in the riverbanks and channel, which fed Pb into the river during erosion processes. Hence, the watershed was not able to react immediately to the cease of industrial activity, and a resilience period of the system could be identified (Holling, 1973; Folke et al., 2002). In this case, and due to the erosion of contaminated soil and sediments further realising Pb into the environment, it will be take several years or decades for the river to reach the reference level in Pb concentration. The close relationship between this industrial activity and the observed temporal trends in Pb content suggests that this activity is the main source of contamination but does not allow to state that it is the only one.

4.6. Reconstruction of Zn, Cu, and Ni

First, the sharp increase in Zn, Cu, and Ni at the transition between the Seine and the Eure Units shows how the modification of the Seine River channel (for navigation) instantly impacted the quality of the sediments deposited in Martot Pond. The historical trends of Zn, Cu, and Ni, reported by several studies in large European rivers, such as the Danube, Rhine, Loire and Seine basins, show that the concentrations increased between 1940 and the 1970s, then decreased (Winkels et al., 1998; Grosbois et al., 2006; Le Cloarec et al., 2011). Just as in these watersheds, the Zn, Cu, and Ni contents in the Eure River watershed were high until the 1980s and peaked during the 1960s and 1970s (Fig. 10). The strong correlations between these elements suggest a single source to the Eure River, that started before the facies transition, with the Wonder battery factory the likely source. This factory near the Eure River (20 km upstream from Les Damps) manufactured saline batteries (from Zn) and supplied nearly 40% of the national market in 1966. The history of this industrial activity indicates that in 1971, the factory was the subject of an increased administrative survey by a national agency, prompting reduced discharge into the Eure River (Agence Financière de Bassin “Seine-Normandie,” 1971). This survey is recorded in the sedimentary archive and corresponds to the beginning of the decrease in Cu (Fig. 10). Due to a global evolution of the industry (relocation, change in type of batteries), this industry declined in the late 1960s, which is reflected in the Zn, Cu, and Ni content in the sediments. After the termination of industrial activity (1994), the Zn, Cu, and Ni content remains stable. Here, the watershed seemed to react instantly with the change in anthropogenic activity. Even if we had no historical and industrial arguments to state that this industrial site was

the single source of TME in the river, we would suggest that it was the main one, which is supported by the close relationship between its activity and the observed trends in Zn, Cu, and Ni content in the studied core.

The stability of the ratios may indicate that TME release has ceased, but this has to be monitored as there is no record of the TME concentrations before the factory opened in 1938 (Guermond, 1981). Hence, it is therefore impossible to confirm whether the pre-contamination levels have been restored or whether contaminants are still being released, even at lower levels, as was the case for Pb.

5. Conclusion

The modification of the Seine River morphology since the nineteenth century has generated depositional zones in the lower Eure River. The transition between the Seine River and the Eure River units was the marker of one of the last main morphological changes undertaken in the Seine River Estuary.

A geophysical investigation of both ponds showed a homogeneous filling validating the representativeness of the studied sediment cores. Consequently, our results revealed a regional signature and are not linked to some local conditions.

The sedimentary dynamic during deposition and the nature of the sediment were determined to ensure that the TME evolution over time was related to anthropogenic activities.

The study of legacy sediments allowed the reconstruction of the industrial trajectory of the watershed since the 1940s. Our results suggested that the Eure River watershed was submitted to high human pressures that could have affected the Seine Estuary.

We have demonstrated that the watershed is very sensitive to any disturbance though a resilience period occurs that extends beyond the period of these disturbances, due to erosion of contaminated soil and sediment.

In the course of the Anthropocene, sedimentation zones containing contaminated sediments may be impacted by extreme events (e.g. floods) or modified by human activities (e.g. dam destruction, dredging, and channelisation), which may cause a resuspension of these sediments within rivers, constituting a new source of contamination. Such complex processes concern most worldwide rivers, and for the foreseeable future, it will become necessary to determine their own resilience periods.

Reference data

The dataset is available at https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911102 (Gardes et al., 2020).

Acknowledgements

This project (OSS 276) was financially supported by the Seine-Normandie Water Agency and the Region Normandie.

Authors thank “Voie Navigable de France” and the “Batellerie” Museum for the access to their historical maps and documents.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104513.

References

Agence Financière de Bassin “Seine-Normandie,” 1971. Délibération n°71-16 du 21 Octobre 1971 désignant les entreprises industrielles soumises à la mesure pour le calcul de leur redevance pollution.

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

Appleby, P.G., Richardson, N., Nolan, P.J., 1991. 241Am dating of lake sediments. Hydrobiologia 214, 35–42. https://doi.org/10.1007/BF00050929.

Ashley, J.T.F., Bushaw-Newton, K., Wilhelm, M., Boettner, A., Drames, G., Velinsky, D.J., 2006. The effects of small dam removal on the distribution of sedimentary contaminants. Environ. Monit. Assess. 114, 287–312. https://doi.org/10.1007/s10661-006-4781-3.

Asprion, U., Aigner, T., 1999. Towards realistic aquifer models: three-dimensional georadar surveys of Quaternary gravel deltas (Singen Basin, SW Germany). Sediment. Geol. 129, 281–297. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00068-8.

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 2264–2282. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.001.

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

Ayrault, S., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Lherm, D., Tassin, B., Bonté, P., Roy-Barman, M., Le, M.-F., Lefèvre, I., Priadi, C., Evrard, O., Bordier, L., Mouchel, J.-M., Eurin, J., Tamtam, F., Dinh, T., Boust, D., Vrel, A., 2010a. Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans. PIREN-Seine Rapp. Act. 2010, 34.

Ayrault, S., Priadi, C.R., Evrard, O., Lefèvre, I., Bonté, P., 2010b. Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. J. Environ. Monit. 12, 2177–2185. https://doi.org/10.1039/C0EM00153H.

Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. Chemosphere 87, 902–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043.

Bábek, O., Grygar, T.M., Faměra, M., Hron, K., Nováková, T., Sedláček, J., 2015. Geochemical background in polluted river sediments: How to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? CATENA 135, 240–253. https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.07.003.

Bábek, O., Hilscherová, K., Nehyba, S., Zeman, J., Famera, M., Francu, J., Holoubek, I., Machát, J., Klánová, J., 2008. Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. J. Soils Sediments 8, 165–176. https://doi.org/10.1007/s11368-008-0002-8.

Bábek, O., Kielar, O., Lenďáková, Z., Mandlíková, K., Sedláček, J., Tolaszová, J., 2020. Reservoir deltas and their role in pollutant distribution in valley-type dam reservoirs: Les Království Dam, Elbe River. Czech Republic. CATENA 184, 104251. https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.104251.

Battiston, G.A., Degetto, S., Gerbasi, R., Sbrignadello, G., 1989. Determination of sediment composition and chronology as a tool for environmental impact investigations. Mar. Chem. 26, 91–100. https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90054-6.

Bednarek, A.T., 2001. Undamming rivers: a review of the ecological impacts of dam removal. Environ. Manage. 27, 803–814. https://doi.org/10.1007/s002670010189.

Beres, M., Huggenberger, P., Green, A.G., Horstmeyer, H., 1999. Using two- and three-dimensional georadar methods to characterize glaciofluvial architecture. Sediment. Geol. 129, 1–24. https://doi.org/10.1016/S0037-0738(99)00053-6.

Blaha, U., Appel, E., Stanjek, H., 2008. Determination of anthropogenic boundary depth in industrially polluted soil and semi-quantification of heavy metal loads using magnetic susceptibility. Environ. Pollut. 156, 278–289. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.02.013.

Bonté, P., Cloarec, M.-F.L., Sornein, M.-O., Lefèvre, I., Desalle, T., Mouchel, J.-M., Ayrault, S., 2004. Enregistrement sédimentaire de la contamination métallique, Piren-Seine, Rapport d’activité 2003.

Bristow, C.S., Jol, H.M., 2003. An introduction to ground penetrating radar (GPR) in sediments. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 211, 1–7.

Bruel, R., Sabatier, P., Submitted. serac: a R package for ShortlivEd RAdionuclide Chronology of recent sediment cores. Quat. Geochronol.

Caitcheon, G.G., 1998. The significance of various sediment magnetic mineral fractions for tracing sediment sources in Killimicat Creek. CATENA 32, 131–142. https://doi.org/10.1016/S0341-8162(97)00057-X.

Callender, E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. J. Paleolimnol. 23, 243–260. https://doi.org/10.1023/A:1008114630756.

Callender, E., Robbins, J.A., 1993. Transport and accumulation of radionuclides and stable elements in a Missouri River Reservoir. Water Resour. Res. 29, 1787–1804. https://doi.org/10.1029/93WR00387.

Carrie, J., Sanei, H., Stern, G., 2012. Standardisation of Rock-Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. Org. Geochem. 46, 38–53. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.011.

Chawchai, S., Kylander, M.E., Chabangborn, A., Löwemark, L., Wohlfarth, B., 2016. Testing commonly used X-ray fluorescence core scanning-based proxies for organic-rich lake sediments and peat. Boreas 45, 180–189. https://doi.org/10.1111/bor.12145.

Chiffoleau, J.-F., Sonke, J.E., Auger, D., Bretaudeau, J., Joguet, T., Larrieu, M., Laffont, L., Prunier, J., Rozuel, E., Zouiten, C., 2012. Etude de la signature isotopique des métaux dans l’estuaire de la Seine. Une information essentielle pour le traçage et la discrimination des sources et processus.

Collins, A.L., Pulley, S., Foster, I.D.L., Gellis, A., Porto, P., Horowitz, A.J., 2017. Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: A review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. J. Environ. Manage. Sediment Source Fingerprinting Informing Catchment Manage.: Methodol. Approaches, Problems Uncertainty 194, 86–108. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.075.

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J.-E., 2006. Using Rock-Eval

6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. Earth Surf. Process. Landf. 31, 135–153. https://doi.org/10.1002/esp.1319.
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. J. Sea Res. 118, 77–91. https://doi.org/10.1016/j.seares.2016.08.005.
Crutzen, P.J., 2006. The "Anthropocene,". In: Ehlers, E., Krafft, T. (Eds.), Earth System Science in the Anthropocene. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 13–18. https://doi.org/10.1007/3-540-26590-2_3.
Crutzen, P.J., Stoermer, E.F., 2000. The anthropocene. Int. Geosphere-Biosphere Programme IGBP 17–18.
Debret, M., Chapron, E., Desmet, M., Rolland-Revel, M., Magand, O., Trentesaux, A., Bout-Roumazeille, V., Nomade, J., Arnaud, F., 2010. North western Alps Holocene paleohydrology recorded by flooding activity in Lake Le Bourget. France. Quat. Sci. Rev. 29, 2185–2200. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.05.016.
Debret, M., Desmet, M., Balsam, W., Copard, Y., Francus, P., Laj, C., 2006. Spectrophotometer analysis of Holocene sediments from an anoxic fjord: Saanich Inlet, British Columbia, Canada. Mar. Geol. 229, 15–28. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2006.01.005.
Debret, M., Sebag, D., Desmet, M., Balsam, W., Copard, Y., Mourier, B., Susperrigui, A.-S., Arnaud, F., Bentaleb, I., Chapron, E., Lallier-Vergès, E., Winiarski, T., 2011. Spectrocolorimetric interpretation of sedimentary dynamics: The new "Q7/4 diagram". Earth-Sci. Rev. 109, 1–19. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2011.07.002.
Devault, D.A., Gérino, M., Laplanche, C., Julien, F., Winterton, P., Merlina, G., Delmas, F., Lim, P., Miguel Sánchez-Pérez, J., Pinelli, E., 2009. Herbicide accumulation and evolution in reservoir sediments. Sci. Total Environ. 407, 2659–2665. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.064.
Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., Desmet, M., 2015. 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.
Dickinson, W.W., Dunbar, G.B., McLeod, H., 1996. Heavy metal history from cores in Wellington Harbour, New Zealand. Environ. Geol. 27, 59–69. https://doi.org/10.1007/BF00770603.
Disnar, J.R., Guillet, B., Keravis, D., Di-Giovanni, C., Sebag, D., 2003. Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. Org. Geochem. 34, 327–343. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00239-5.
Duan, D., Ran, Y., Cheng, H., Chen, J., Wan, G., 2014. Contamination trends of trace metals and coupling with algal productivity in sediment cores in Pearl River Delta, South China. Chemosphere 103, 35–43. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.011.
Evans, J.E., 2015. Contaminated sediment and dam removals: problem or opportunity? Eos 96, 10. https://doi.org/10.1029/2015EO036385.
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). Geochim. Cosmochim. Acta, Environ. Records Anthropogenic Impacts 82, 163–182. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023.
Folke, C., Carpenter, S., Elmqvist, T., Gunderson, L., Holling, C.S., Walker, B., 2002. Resilience and sustainable development: building adaptive capacity in a world of transformations. AMBIO J. Hum. Environ. 31, 437–440. https://doi.org/10.1579/0044-7447-31.5.437.
Gil-García, C., Rigol, A., Vidal, M., 2009. New best estimates for radionuclide solid–liquid distribution coefficients in soils, Part 1: radiostrontium and radiocaesium. J. Environ. Radioact. 100, 690–696. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.10.003.
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). Sci. Total Environ. 356, 22–37. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.049.
Grygar, T.M., Elznicová, J., Kiss, T., Smith, H., 2016. Using sedimentary archives to reconstruct pollution history and sediment provenance: the Ohře River, Czech Republic. Catena 144, 109–129.
Gu, Z., Shi, C., Yang, H., Yao, H., 2019. Analysis of dynamic sedimentary environments in alluvial fans of some tributaries of the upper Yellow River of China based on ground penetrating radar (GPR) and sediment cores. Quat. Int. Bridging Europe Asia: Quarter. Stratigr. Palaeolithic Hum. Occup. 509, 30–40. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.05.001.
Guédron, S., Amouroux, D., Sabatier, P., Desplanque, C., Develle, A.-L., Barre, J., Feng, C., Guiter, F., Arnaud, F., Reyss, J.L., Charlet, L., 2016. A hundred year record of industrial and urban development in French Alps combining Hg accumulation rates and isotope composition in sediment archives from Lake Luitel. Chem. Geol. 431, 10–19. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.016.
Guermond, Y., 1981. Louviers - Le Vaudreuil : l'impact spatial d'un pôle d'emploi comme moyen d'évaluation du changement social. Norois 112, 577–598. https://doi.org/10.3406/noroi.1981.3996.
Hanesch, M., Scholger, R., 2002. Mapping of heavy metal loadings in soils by means of magnetic susceptibility measurements. Environ. Geol. 42, 857–870. https://doi.org/10.1007/s00254-002-0604-1.
Hatfield, R.G., Maher, B.A., 2009. Fingerprinting upland sediment sources: particle size-specific magnetic linkages between soils, lake sediments and suspended sediments. Earth Surf. Process. Landf. 34, 1359–1373. https://doi.org/10.1002/esp.1824.
Hatfield, R.G., Maher, B.A., 2008. Suspended sediment characterization and tracing using a magnetic fingerprinting technique: Bassenthwaite Lake, Cumbria, UK. Holocene 18, 105–115. https://doi.org/10.1177/0959683607085600.
Hatfield, R.G., Stoner, J.S., 2013. Magnetic proxies and susceptibility. Elias SA Ed. Encycl. Quat. Sci. 2, 884–898.
He, Q., Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of 137Cs and unsupported 210Pb by mineral soils and sediments. J. Environ. Radioact. 30, 117–137. https://doi.org/10.1016/0265-931X(96)89275-7.
Hennekam, R., Sweere, T., Tjallingii, R., de Lange, G.J., Reichart, G.-J., 2019. Trace metal analysis of sediment cores using a novel X-ray fluorescence core scanning method. Quat. Int. Adv. Data Quantif. Appl. High Resolut. XRF Core Scanners 514, 55–67. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.10.018.
Holling, C.S., 1973. Resilience and stability of ecological systems. Annu. Rev. Ecol. Syst. 4, 1–23. https://doi.org/10.1146/annurev.es.04.110173.000245.
Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Appl. Geochem. 2, 437–451. https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90027-8.
Horowitz, A.J., Elrick, K.A., Callender, E., 1988. The effect of mining on the sediment - trace element geochemistry of cores from the Cheyenne River arm of Lake Oahe, South Dakota, USA. Chem. Geol. 67, 17–33. https://doi.org/10.1016/0009-2541(88)90003-4.
Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. Hydrol. Process. 13, 1329–1340. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990630)13:9<1329::AID-HYP811>3.0.CO;2-H.
Huggenberger, P., Meier, E., Pugin, A., 1994. Ground-probing radar as a tool for heterogeneity estimation in gravel deposits: advances in data-processing and facies analysis. J. Appl. Geophys. Geophys. Environ. 31, 171–184. https://doi.org/10.1016/0926-9851(94)90056-6.
Huggenberger, P., Regli, C., 2006. A Sedimentological model to characterize braided river deposits for hydrogeological applications. In: Sambrook Smith, G.H., Best, J.L., Bristow, C.S., Petts, G.E. (Eds.), Braided Rivers. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 51–74. https://doi.org/10.1002/9781444304374.ch3.
IREP, 2018. http://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep/form-polluant/details/3284#/ (accessed 4.25.19).
James, L.A., 2018. Ten conceptual models of large-scale legacy sedimentation – a review. Geomorphology 317, 199–217. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.05.021.
James, L.A., 2013. Legacy sediment: Definitions and processes of episodically produced anthropogenic sediment. Anthropocene, Geomorphol. Anthropocene: Understand. Surficial Legacy Past Present Hum. Activit. 2, 16–26. https://doi.org/10.1016/j.ancene.2013.04.001.
Kaci, A., Petit, F., Fournier, M., Cécillon, S., Boust, D., Lesueur, P., Berthe, T., 2016. Diversity of active microbial communities subjected to long-term exposure to chemical contaminants along a 40-year-old sediment core. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 4095–4110. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4506-7.
Kaci, A., Petit, F., Lesueur, P., Boust, D., Vrel, A., Berthe, T., 2014. Distinct diversity of the czcA gene in two sedimentary horizons from a contaminated estuarine core. Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 10787–10802. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3029-y.
Knab, M., Hoffmann, V., Petrovský, E., Kapička, A., Jordanova, N., Appel, E., 2006. Surveying the anthropogenic impact of the Moldau river sediments and nearby soils using magnetic susceptibility. Environ. Geol. 49, 527–535. https://doi.org/10.1007/s00254-005-0080-5.
Kostic, B., Becht, A., Aigner, T., 2005. 3-D sedimentary architecture of a Quaternary gravel delta (SW-Germany): Implications for hydrostratigraphy. Sediment. Geol. 181, 147–171. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2005.07.004.
Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J.M., Meybeck, M., 1971. Geochronology of lake sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 11, 407–414. https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90202-0.
Kurashige, Y., Fusejima, Y., 1997. Source identification of suspended sediment from grain-size distributions: I. Application of nonparametric statistical tests. CATENA 31, 39–52. https://doi.org/10.1016/S0341-8162(97)00033-7.
Kylander, M.E., Ampel, L., Wohlfarth, B., Veres, D., 2011. High-resolution X-ray fluorescence core scanning analysis of Les Echets (France) sedimentary sequence: new insights from chemical proxies. J. Quat. Sci. 26, 109–117. https://doi.org/10.1002/jqs.1438.
Laignel, B., Quesnel, F., Lecoustumer, M.-N., Meyer, R., 1998. Variabilité du cortège argileux des formations résiduelles à silex de l'Ouest du bassin de Paris. Comptes Rendus Académie Sci. - Ser IIA - Earth Planet. Sci. 326, 467–472. https://doi.org/10.1016/S1251-8050(98)80072-4.
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. Phys. Chem. Earth Parts ABC, Man River Syst.: From Pressures Phys., Chem. Ecolog. Status 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003.
Lepland, Aivo, Andersen, T.J., Lepland, Aave, Arp, H.P.H., Alve, E., Breedveld, G.D., Rindby, A., 2010. Sedimentation and chronology of heavy metal pollution in Oslo harbor. Norway. Mar. Pollut. Bull. 60, 1512–1522. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.04.017.
Lestel, L., Eschbach, D., Steinmann, R., Gastaldi, N., 2019. ArchiSEINE: une approche géohistorique du bassin de la Seine (No. 18).
Lewis, S.L., Maslin, M.A., 2015. Defining the anthropocene. Nature 519, 171–180. https://doi.org/10.1038/nature14258.
Lin, Y.-T., Schuettpelz, C.C., Wu, C.H., Fratta, D., 2009. A combined acoustic and electromagnetic wave-based techniques for bathymetry and subbottom profiling in shallow waters. J. Appl. Geophys. 68, 203–218. https://doi.org/10.1016/j.jappgeo.2008.11.010.
Livens, F.R., Baxter, M.S., 1988. Particle size and radionuclide levels in some west Cumbrian soils. Sci. Total Environ. Environ. Radiochem. Anal. 70, 1–17. https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90248-3.
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. Sci. Total Environ. 541, 1355–1363. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147.
Mabit, L., Benmansour, M., Abril, J.M., Walling, D.E., Meusburger, K., Iurian, A.R., Bernard, C., Tarján, S., Owens, P.N., Blake, W.H., Alewell, C., 2014. Fallout 210Pb as a soil and sediment tracer in catchment sediment budget investigations: A review. Earth-Sci. Rev. 138, 335–351. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.06.007.
Magiera, T., Strzyszcz, Z., Kapicka, A., Petrovsky, E., 2006. Discrimination of lithogenic and anthropogenic influences on topsoil magnetic susceptibility in Central Europe. Geoderma 130, 299–311. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.02.002.
Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. Sci. Total Environ. 370, 133–146. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.06.011.
Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E., Le Coustumer, P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. Sci. Total Environ. 409, 1539–1549. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.022.
Mellett, J.S., 1995. Profiling of ponds and bogs using ground-penetrating radar. J. Paleolimnol. 14, 233–240. https://doi.org/10.1007/BF00682425.
Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D.R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). Sci. Total Environ. Hum. Activity Mater. Fluxes Regional River Basin: Seine River Watershed 375, 204–231. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017.
Monna, F., Lancelot, J., Bernat, M., Mercadier, H., 1998. Sedimentation rate in the Thau basin (France) according to geochronological, geochemical and stratigraphical data. Oceanogr. Lit. Rev. 2, 279–280.
Müller, J., Ruppert, H., Muramatsu, Y., Schneider, J., 2000. Reservoir sediments – a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). Environ. Geol. 39, 1341–1351. https://doi.org/10.1007/s002540000117.
Neal, A., 2004. Ground-penetrating radar and its use in sedimentology: principles, problems and progress. Earth-Sci. Rev. 66, 261–330. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2004.01.004.
Nilsson, C., Reidy, C.A., Dynesius, M., Revenga, C., 2005. Fragmentation and flow regulation of the world's large river systems. Science 308, 405–408. https://doi.org/10.1126/science.1107887.
O'Driscoll, M., Johnson, P., Mallinson, D., 2010. Geological controls and effects of floodplain asymmetry on river–groundwater interactions in the southeastern Coastal Plain, USA. Hydrogeol. J. 18, 1265–1279. https://doi.org/10.1007/s10040-010-0595-z.
Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derriennic, H., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). Chem. Geol. 359, 125–135. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019.
Pittam, N.J., Foster, I.D.L., Mighall, T.M., 2009. An integrated lake-catchment approach for determining sediment source changes at Aqualate Mere, Central England. J. Paleolimnol. 42, 215–232. https://doi.org/10.1007/s10933-008-9272-9.
Quesnel, F., 1997. Digital mapping in regolith geology. Cartographie numérique en géologie de surface. Application aux altérites à silex de l'Ouest du bassin de Paris (Theses). Université de Rouen.
Richter, T.O., van der Gaast, S., Koster, B., Vaars, A., Gieles, R., de Stigter, H.C., Haas, H.D., van Weering, T.C.E., 2006. The Avaatech XRF Core Scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 267, 39–50. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.03.
Robbins, J.A., Edgington, D.N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 285–304. https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90198-2.
Sabatier, P., Poulenard, J., Fanget, B., Reyss, J.-L., Develle, A.-L., Wilhelm, B., Ployon, E., Pignol, C., Naffrechoux, E., Dorioz, J.-M., Montuelle, B., Arnaud, F., 2014. Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 111, 15647–15652. https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111.
Sebag, D., Debret, M., M'voubou, M., Obame, R.M., Ngomanda, A., Oslisly, R., Bentaleb, I., Disnar, J.-R., Giresse, P., 2013. Coupled Rock-Eval pyrolysis and spectrophotometry for lacustrine sedimentary dynamics: Application for West Central African rainforests (Kamalété and Nguène lakes, Gabon). Holocene 23, 1173–1183. https://doi.org/10.1177/0959683613483622.
Sebok, E., Karan, S., Engesgaard, P., 2018. Using hydrogeophysical methods to assess the feasibility of lake bank filtration. J. Hydrol. 562, 423–434. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.04.049.
Shuman, J.R., 1995. Environmental considerations for assessing dam removal alternatives for river restoration. Regul. Rivers Res. Manag. 11, 249–261. https://doi.org/10.1002/rrr.3450110302.
Singh, N., Li, J., Zeng, X., 2016. Solutions and challenges in recycling waste cathode-ray tubes. J. Clean. Prod. 133, 188–200. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.132.
Słowik, M., 2015. Is history of rivers important in restoration projects? The example of human impact on a lowland river valley (the Obra River, Poland). Geomorphol., Emerg. Geomorphic Approaches Guide River Manage. Pract. 251, 50–63. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.05.031.
Stanley, E.H., Doyle, M.W., 2003. Trading off: the ecological effects of dam removal. Front. Ecol. Environ. 1, 15–22. https://doi.org/10.1890/1540-9295(2003)001[0015:TOTEEO]2.0.CO;2.
Steffen, W., Grinevald, J., Crutzen, P., McNeill, J., 2011. The Anthropocene: conceptual and historical perspectives. Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 369, 842–867. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0327.
Tamtam, F., Le Bot, B., Dinh, T., Mompelat, S., Eurin, J., Chevreuil, M., Bonté, P., Mouchel, J.-M., Ayrault, S., 2011. A 50-year record of quinolone and sulphonamide antimicrobial agents in Seine River sediments. J. Soils Sediments 11, 852–859. https://doi.org/10.1007/s11368-011-0364-1.
Thibert, S., 1994. Exportations naturelles et anthropiques des ions majeurs et des éléments nutritifs dans le bassin de la Seine: approches méthodologiques. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence, second ed. Springer, Heidelberg.
Toonen, W.H.J., Winkels, T.G., Cohen, K.M., Prins, M.A., Middelkoop, H., 2015. Lower Rhine historical flood magnitudes of the last 450years reproduced from grain-size measurements of flood deposits using End Member Modelling. CATENA, Past Hydrolog. Extreme Events Changing Climate 130, 69–81. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.12.004.
Tseng, C.M., Amouroux, D., Abril, G., Tessier, E., Etcheber, H., Donard, O.F.X., 2001. Speciation of Mercury in a Fluid Mud Profile of a Highly Turbid Macrotidal Estuary (Gironde, France). Environ. Sci. Technol. 35, 2627–2633. https://doi.org/10.1021/es001750b.
Tsydenova, O., Bengtsson, M., 2011. Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. Waste Manage. 31, 45–58. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.014.
Van Metre, P.C., Callender, E., Fuller, C.C., 1997. Historical trends in organochlorine compounds in river basins identified using sediment cores from reservoirs. Environ. Sci. Technol. 31, 2339–2344. https://doi.org/10.1021/es960943p.
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.
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.
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. J. Environ. Radioact. 126, 20–31. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.06.005.
Walling, D.E., Owens, P.N., Carter, J., Leeks, G.J.L., Lewis, S., Meharg, A.A., Wright, J., 2003. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. Appl. Geochem. 18, 195–220. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00121-X.
Walling, D.E., Woodward, J.C., 1992. Use of radiometric fingerprints to derive information on suspended sediment sources. Eros. Sediment Transp. Monit. Programme River Basins 153–164.
Wang, K., Cornett, R.J., 1993. Distribution coefficients of 210Pb and 210Po in laboratory and natural aquatic systems. J. Paleolimnol. 9, 179–188. https://doi.org/10.1007/BF00677519.
Weltje, G.J., 2012. Quantitative models of sediment generation and provenance: State of the art and future developments. Sediment. Geol Actualistic Models Sediment Gener. 280, 4–20. https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2012.03.010.
Winkels, H.J., Kroonenberg, S.B., Lychagin, M.Y., Marin, G., Rusakov, G.V., Kasimov, N.S., 1998. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. Appl. Geochem. 13, 581–591. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00002-X.
Yang, Z., Wang, H., Saito, Y., Milliman, J.D., Xu, K., Qiao, S., Shi, G., 2006. Dam impacts on the Changjiang (Yangtze) River sediment discharge to the sea: The past 55 years and after the Three Gorges Dam. Water Resour. Res. 42. https://doi.org/10.1029/2005WR003970.

Supplementary Materials

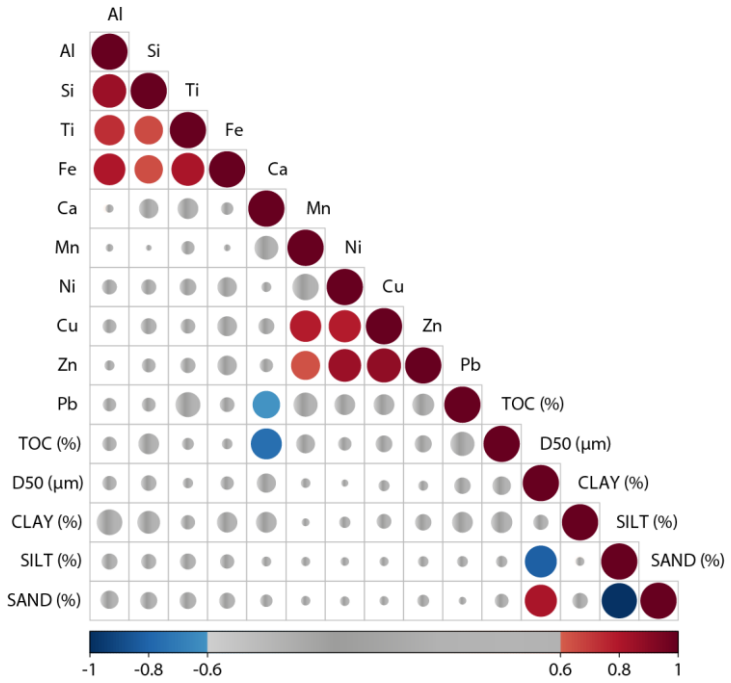


Figure S1. Correlation matrix with XRF core scanning data (Al, Si, Fe, Ti, Mn, Zn, Cu, Ni, and Pb), TOC, and grain size (D_{50}, clay (< 2 µm), silt (2-63 µm), and coarse fraction (> 63 µm)) from the Eure Unit of the MAR15-01 core (Pearson correlation, p-value < 0.001 for all the R < -0.6 and R > 0.6).

2.4. Conclusion

Ce chapitre a permis une première reconstruction des activités anthropiques à partir des *legacy sediments* collectés en aval du bassin versant de l'Eure. Pour cela, les objectifs de ce chapitre étaient :

- reconstruire l'historique des modifications de la morphologie de l'Eure aval à partir d'une analyse diachronique.
- déterminer (i) les conséquences des modifications morphologiques sur la dynamique sédimentaire, (ii) la nature des *legacy sediments*, et (iii) les tendances temporelles des activités anthropiques soulignées par les éléments traces métalliques.

La modification de la morphologie de la Seine depuis le dix-neuvième siècle a généré des zones de dépôt en aval du bassin versant de l'Eure. La transition entre les unités sédimentaires « Seine » et « Eure », enregistrée dans l'étang de Martot, a été le marqueur de l'une des dernières grandes modifications morphologiques entreprises dans l'estuaire de la Seine. L'étude géophysique des deux zones de dépôts a montré un remplissage homogène validant la représentativité des carottes de sédiments étudiées. Par conséquent, nos résultats ont révélé une signature régionale qui n'a pas été impactée par des apports locaux. La dynamique sédimentaire lors du dépôt et la nature des sédiments accumulés ont été déterminés pour garantir que les tendances temporelles en ETM étaient liées aux activités anthropiques. L'étude des *legacy sediments* a permis de reconstruire la trajectoire industrielle du bassin versant de l'Eure depuis les années 1940. Les résultats ont suggéré que le bassin versant de l'Eure avait été soumis à de fortes pressions anthropiques qui pourraient avoir affecté l'aval du bassin versant, c'est-à-dire l'estuaire de la Seine. De plus, nous avons démontré que le bassin versant était très sensible à toute perturbation et qu'il existait une période de résilience se comptabilisant en années ou décennies qui s'étend au-delà de la période de perturbation, en raison de l'érosion des sols et sédiments contaminés. Pour la suite de la période Anthropocène, les zones de sédimentation contenant des sédiments contaminés pourront être impactées par des événements extrêmes (e.g. inondations) ou modifiées par des activités humaines (e.g. destruction de barrages, dragage, et chenalisation), ce qui pourra entraîner une remise en suspension de ces sédiments dans les rivières, constituant une nouvelle source de contamination, notamment pour les écosystèmes localisés en aval.

Références du Chapitre 2

Amoros, C., Petts, G.E., 1996. Fluvial hydrosystems. Chapman & Hall.

Arnaud, F., Piégay, H., Schmitt, L., Rollet, A.J., Ferrier, V., Béal, D., 2015. Historical geomorphic analysis (1932–2011) of a by-passed river reach in process-based restoration perspectives: The Old Rhine downstream of the Kembs diversion dam (France, Germany). Geomorphology 236, 163–177. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2015.02.009

Ashley, J.T.F., Bushaw-Newton, K., Wilhelm, M., Boettner, A., Drames, G., Velinsky, D.J., 2006. The Effects of Small Dam Removal on the Distribution of Sedimentary Contaminants. Environ Monit Assess 114, 287–312. https://doi.org/10.1007/s10661-006-4781-3

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.-M., 2004. 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

Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. Chemosphere 87, 902–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043

Ayrault, S., Priadi, C.R., Evrard, O., Lefèvre, I., Bonté, P., 2010. Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. J. Environ. Monit. 12, 2177–2185. https://doi.org/10.1039/C0EM00153H

Bednarek, A.T., 2001. Undamming Rivers: A Review of the Ecological Impacts of Dam Removal. Environmental Management 27, 803–814. https://doi.org/10.1007/s002670010189

Birch, G.F., Lee, J.-H., Tanner, E., Fortune, J., Munksgaard, N., Whitehead, J., Coughanowr, C., Agius, J., Chrispijn, J., Taylor, U., Wells, F., Bellas, J., Besada, V., Viñas, L., Soares-Gomes, A., Cordeiro, R.C., Machado, W., Santelli, R.E., Vaughan, M., Cameron, M., Brooks, P., Crowe, T., Ponti, M., Airoldi, L., Guerra, R., Puente, A., Gómez, A.G., Zhou, G.J., Leung, K.M.Y., Steinberg, P., 2020. Sediment metal enrichment and ecological risk assessment of ten ports and estuaries in the World Harbours Project. Marine Pollution Bulletin 155, 111129. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111129

Braga, G., Gervasoni, S., 1989. Evolution of the Po River : An example of the application of historic maps, in: Historical Change of Large Alluvial Rivers, Western Europe. John Wiley, Chichester, pp. 113–126.

Burnouf, J., Carcaud, N., 2000. L'homme et les vallées: les vals de Loire de Tours à Angers. Presented at the Annales de Bretagne et des pays de l'Ouest, pp. 7–22.

Chiffoleau, J.-F., Sonke, J.E., Auger, D., Bretaudeau, J., Joguet, T., Larrieu, M., Laffont, L., Prunier, J., Rozuel, E., Zouiten, C., 2012. Etude de la signature isotopique des métaux dans l'estuaire de la Seine. Une information essentielle pour le traçage et la discrimination des sources et processus.

Devault, D.A., Gérino, M., Laplanche, C., Julien, F., Winterton, P., Merlina, G., Delmas, F., Lim, P., Miguel Sánchez-Pérez, J., Pinelli, E., 2009. Herbicide accumulation and evolution in reservoir sediments. Science of The Total Environment 407, 2659–2665. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.064

Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., Desmet, M., 2015. 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

Evans, J.E., 2015. Contaminated Sediment and Dam Removals: Problem or Opportunity? Eos 96, 10. https://doi.org/doi:10.1029/2015EO036385

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

Fruget, J.-F., Dessaix, J., 2003. Changements environnementaux, dérives biologiques et perspectives de restauration du Rhône français après 200 ans d'influences anthropiques. Vertigo 4.

Gellis, A.C., Hupp, C.R., Pavich, M.J., Landwehr, J.M., Banks, W.S.L., Hubbard, B.E., Langland, M.J., Ritchie, J.C., Reuter, J.M., 2009. USGS Scientific Investigations Report 2008–5186: Sources, Transport, and Storage of Sediment at Selected Sites in the Chesapeake Bay Watershed.

Gob, F., Petit, F., Bravard, J.-P., Ozer, A., Gob, A., 2003. Lichenometric application to historical and subrecent dynamics and sediment transport of a Corsican stream (Figarella River—France). Quaternary Science Reviews, Fluvial response to rapid environmental change 22, 2111–2124. https://doi.org/10.1016/S0277-3791(03)00142-2

Grasso, F., Le Hir, P., 2019. Influence of morphological changes on suspended sediment dynamics in a macrotidal estuary: diachronic analysis in the Seine Estuary (France) from 1960 to 2010. Ocean Dynamics 69, 83–100. https://doi.org/10.1007/s10236-018-1233-x

Grygar, T.M., Elznicová, J., Kiss, T., Smith, H., 2016. Using sedimentary archives to reconstruct pollution history and sediment provenance: the Ohře River, Czech Republic. Catena 144, 109–129.

Hohensinner, S., Lager, B., Sonnlechner, C., Haidvogl, G., Gierlinger, S., Schmid, M., Krausmann, F., Winiwarter, V., 2013. Changes in water and land: the reconstructed Viennese riverscape from 1500 to the present. Water Hist 5, 145–172. https://doi.org/10.1007/s12685-013-0074-2

Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. Hydrol. Process. 13, 1329–1340. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990630)13:9<1329::AID-HYP811>3.0.CO;2-H

Hupp, C.R., Pierce, A.R., Noe, G.B., 2009. Floodplain geomorphic processes and environmental impacts of human alteration along Coastal Plain rivers, USA. Wetlands 29, 413–429. https://doi.org/10.1672/08-169.1

James, L.A., 2018. Ten conceptual models of large-scale legacy sedimentation – A review. Geomorphology 317, 199–217. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.05.021

James, L.A., 2013. Legacy sediment: Definitions and processes of episodically produced anthropogenic sediment. Anthropocene, Geomorphology of the Anthropocene: Understanding The Surficial Legacy of Past and Present Human Activities 2, 16–26. https://doi.org/10.1016/j.ancene.2013.04.001

Large, A.R.G., Petts, G.E., 1996. Historical channel-floodplain dynamics along the River Trent: implications for river rehabilitation. Applied Geography 16, 191–209.

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, Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003

Lescure, S., Arnaud-Fassetta, G., Cordier, S., 2011. Sur quelques modifications hydromorphologiques dans le Val de Seine (Bassin parisien, France) depuis 1830 : quelle part accorder aux facteurs hydrologiques et anthropiques ? EchoGéo. https://doi.org/10.4000/echogeo.12658

Lestel, L., Eschbach, D., Steinmann, R., Gastaldi, N., 2019. ArchiSEINE : une approche géohistorique du bassin de la Seine (No. 18).

Marcus, W.A., Nielsen, C.C., Cornwell, J.C., 1993. Sediment budget-based estimates of trace metal inputs to a Chesapeake estuary. Geo 22, 1–9. https://doi.org/10.1007/BF00775277

Meybeck, M., Vörösmarty, C., 2005. Fluvial filtering of land-to-ocean fluxes: from natural Holocene variations to Anthropocene. Comptes Rendus Geoscience 337, 107–123. https://doi.org/10.1016/j.crte.2004.09.016

Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. Science of The Total Environment 328, 219–236. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.024

Mwanamoki, P.M., Devarajan, N., Niane, B., Ngelinkoto, P., Thevenon, F., Nlandu, J.W., Mpiana, P.T., Prabakar, K., Mubedi, J.I., Kabele, C.G., Wildi, W., Poté, J., 2015. Trace metal distributions in the sediments from river-reservoir systems: case of the Congo River and Lake Ma Vallée, Kinshasa (Democratic Republic of Congo). Environ Sci Pollut Res 22, 586–597. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3381-y

Ollero, A., 2010. Channel changes and floodplain management in the meandering middle Ebro River, Spain. Geomorphology, Introduction to Management of Large Rivers 117, 247–260. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2009.01.015

Pittam, N.J., Foster, I.D.L., Mighall, T.M., 2009. An integrated lake-catchment approach for determining sediment source changes at Aqualate Mere, Central England. J Paleolimnol 42, 215–232. https://doi.org/10.1007/s10933-008-9272-9

Rollet, A.J., Piégay, H., Dufour, S., Bornette, G., Persat, H., 2014. Assessment of Consequences of Sediment Deficit on a Gravel River Bed Downstream of Dams in Restoration Perspectives: Application of a Multicriteria, Hierarchical and Spatially Explicit Diagnosis. River Research and Applications 30, 939–953. https://doi.org/10.1002/rra.2689

Schoor, M.M., Wolfert, H.P., Maas, G.J., Middelkoop, H., Lambeek, J.J.P., 1999. Potential for floodplain rehabilitation based on historical maps and present-day processes along the River Rhine, The Netherlands. Geological Society, London, Special Publications 163, 123–137. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1999.163.01.10

Shuman, J.R., 1995. Environmental considerations for assessing dam removal alternatives for river restoration. Regulated Rivers: Research & Management 11, 249–261. https://doi.org/10.1002/rrr.3450110302

Stanley, E.H., Doyle, M.W., 2003. Trading off: the ecological effects of dam removal. Frontiers in Ecology and the Environment 1, 15–22. https://doi.org/10.1890/1540-9295(2003)001[0015:TOTEEO]2.0.CO;2

Steffen, W., Grinevald, J., Crutzen, P., McNeill, J., 2011. The Anthropocene: conceptual and historical perspectives. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 369, 842–867. https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0327

Thévenot, D.R., Meybeck, M., Lestel, L., 2002. Métaux lourds: des bilans en mutation (Rapport de synthèse PIREN-Seine 1998-2001).

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

Verstraeten, G., Lang, A., Houben, P., 2009. Human impact on sediment dynamics - quantification and timing Introduction. Catena 77, 77–80. https://doi.org/10.1016/j.catena.2009.01.005

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.

Walling, D.E., Owens, P.N., Carter, J., Leeks, G.J.L., Lewis, S., Meharg, A.A., Wright, J., 2003. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. Applied Geochemistry 18, 195–220. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00121-X

Wilkinson, B.H., 2005. Humans as geologic agents: A deep-time perspective. Geology 33, 161–164. https://doi.org/10.1130/G21108.1

CHAPITRE 3

FLUX PARTICULAIRES, TENDANCES TEMPORELLES, ET SOURCES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET METALLOÏDES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE

3.1. Introduction

Les éléments traces métalliques et métalloïdes (TMM : trace metal and metalloid elements) sont naturellement présents dans les rivières suite aux processus d'érosion mécanique ou d'altération chimique des roches et sols non contaminés. Ils proviennent également de multiples sources anthropiques qui ont entrainé la contamination des cours d'eau (Salomons and Forstner, 1984). Les premières influences anthropiques ayant pour conséquence des rejets métalliques dans l'environnement remontent au début de la civilisation humaine et notamment depuis l'ère préhistorique avec les débuts de la métallurgie (Gałuszka, 2007). Suite à cela, les civilisations gréco-romaines ont également contribué à la libération de contaminants métalliques dans l'environnement, et notamment dans l'atmosphère, comme montré part les travaux de Hong et al. (1994, 1996), à partir de carottes de glace groenlandaise qui ont enregistré les émissions de Pb ou Cu dues aux exploitations minières et aux activités des fonderies. Cette signature anthropique datant de la période romaine a également été enregistrée dans les archives sédimentaires lacustres, comme montré par les travaux de Renberg et al. (1994) à partir de carottes sédimentaires provenant de plusieurs lacs suédois. Plus récemment, des archives sédimentaires collectées dans des lacs alpins ont mis en avant d'importantes contaminations métalliques et notamment en Pb en lien les activités romaines locales tels que les travaux de Arnaud et al. (2006, 2010), Guyard et al. (2007), (Thevenon et al., 2011b), Simonneau et al. (2014) ou Elbaz-Poulichet et al. (2020). A l'instar des travaux précédemment cités, les travaux de Elbaz-Poulichet et al. (2011) ou de Sabatier et al., (2020) à partir d'archives sédimentaires méditerranéennes ont également mis en évidence des contaminations en Pb datant de l'ère romaine. Bien que les civilisations qui ont suivis ont été responsables de rejets métalliques dans l'environnement, comme par exemple durant l'ère médiévale (Renberg et al., 1994; Elbaz-Poulichet et al., 2011, 2020), il semble que depuis la révolution industrielle commencée dans les pays occidentaux vers 1850, l'impact anthropique matérialisé particulièrement par les rejets métalliques dans l'environnement sont devenus significatifs à l'échelle mondiale (Nriagu, 1989; Boutron et al., 1995; Foster and Charlesworth, 1996). Ces augmentations des rejets métalliques depuis la révolution industrielle ont été enregistrées par les archives sédimentaires, comme l'ont montré les travaux de Aston et al. (1973) portant sur Hg à partir d'une archive sédimentaire collectée dans le lac Windermere (Angleterre), ou plus récemment les travaux de Thevenon et Anselmetti, 2007 et Thevenon et al. (2011a, 2011b) qui ont montré des augmentations majeures récentes des teneurs en Hg et Pb au sein d'archives sédimentaires

collectées dans des lacs alpins. Egalement à partir de carottes sédimentaires lacustres alpines, Guédron et al. (2016) ont montré une augmentation des apports en Hg anthropiques à partir du début du vingtième siècle, à l'instar des travaux de Elbaz-Poulichet et al. (2020) portant sur Cu, Hg, Sb et Pb, toujours à partir d'archives sédimentaires collectées dans des lacs alpins.

Les rejets en TMM ayant donc significativement augmenté depuis la révolution industrielle, il a semblé nécessaire de reconstruire les tendances temporelles récentes des contaminations métalliques au sein des bassins versants. A l'aide d'archives sédimentaires, cela a été entrepris pour les grands bassins versants français : bassin de la Garonne (Grousset et al., 1999; Audry et al., 2004), bassin de la Seine (Le Cloarec et al., 2011; Ayrault et al., 2012), bassin de la Loire (Grosbois et al., 2012; Dhivert et al., 2016) ou encore bassin du Rhône (Ferrand et al., 2012). Il est également nécessaire de quantifier l'impact anthropique enregistré dans les archives sédimentaires, ce qui est possible par le biais des facteurs d'enrichissements (EFs pour Enrichment Factors) (Reimann and De Caritat, 2000). Or, l'évaluation de EFs nécessite de connaitre les concentrations naturelles en TMM. Il est donc nécessaire d'établir le bruit de fond géochimique (BFG) d'un cours d'eau ou d'un bassin versant, ce qui revient à distinguer la part naturelle des concentrations en TMM de la contribution anthropique (Dung et al., 2013). En effet, les concentrations représentant le BFG sont considérées comme le reflet des processus naturels non influencés par les activités humaines (Matschullat et al., 2000; Gałuszka, 2007).

La détermination du BFG peut se faire de manière indirecte (i.e. calcul théorique ou statistique) ou de manière directe (i.e. mesure géochimique) (Matschullat et al., 2000; Reimann and De Caritat, 2005; Desaules, 2012). La méthode directe, ou méthode géochimique peut se révéler être un challenge car elle requiert une investigation sur le terrain à la recherche d'échantillons non affectés par les activités anthropiques (e.g. industrielles), pouvant dater de l'ère préindustrielle (Dung et al., 2013). Pour cela, il faut soit retrouver des échantillons anciens par le biais de carottes sédimentaires (e.g. Larrose et al., 2010; Gascón Díez et al., 2017), soit des échantillons géographiquement éloignés des zones d'activités anthropiques (e.g. Horowitz et al., 1999; Thévenot et al., 2007). Pour ce second cas, on se tourne généralement vers des échantillons stockés en tête de bassin versant.

Dans le bassin versant de l'Eure, les sédiments les plus anciens collectés à partir de carottes sédimentaires datent des années 1940s (Gardes et al., 2020). Or, il est peu probable que les concentrations en TMM durant les années 1940s soit représentatives des teneurs naturelles. De ce fait, des carottes sédimentaires ont été échantillonnées en amont du bassin versant de l'Eure afin de collecter des échantillons anciens et peut affectés par les activités anthropiques.

Dans le chapitre précédent, il a été démontré que les *legacy sediments* accumulés en aval du bassin versant de l'Eure permettaient de reconstruire les tendances temporelles en TMM en lien avec le passé industriel du bassin versant (Gardes et al., 2020).

Ce chapitre permettra d'évaluer les impacts anthropiques actuels et passés au sein du bassin versant de l'Eure. Pour répondre à cela, le premier objectif de ce chapitre sera de déterminer un BFG pour le bassin versant de l'Eure. Pour cela, une investigation au sein du bassin versant a été menée et les sédiments les sédiments les plus anciens ont été collectés en tête de bassin versant (voir partie 3.2). Les méthodologies analytiques ne seront pas présentées dans cette sous-partie car déjà en partie décrites dans le chapitre 2.3 (Gardes et al., 2020) mais également dans la sous-partie 3.3.

Le second objectif de ce chapitre sera d'estimer l'ampleur des impacts anthropiques via (i) le calcul de flux particulaires en TMM actuels mais aussi passés, (ii) d'évaluer l'importance des contaminations passées via le calcul de EFs, et (iii) de tracer la source responsable de contaminations récentes en Pb par le biais de traçages isotopiques historiques. Ces résultats sont discutés dans l'article « Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France » (voir partie 3.3).

3.2. Détermination d'un bruit de fond géochimique en amont du bassin versant de l'Eure

3.2.1. Zone d'étude et sites de carottages

Le bassin versant de la Seine est essentiellement homogène et très majoritairement composé de formations sédimentaires (~ 97%) (calcaires et marnes du Jurassique, craies du Crétacé, dépôts quartzeux du Tertiaire), dominées par des formations carbonatées (~ 78% des formations sédimentaires précédemment listées) (Thibert, 1994). Le bassin versant de l'Eure, quatrième sous bassin versant de la Seine en terme de superficie (6 017 km²), est également homogène et repose sur des formations calcaires du Crétacé Supérieur, recouvert de dépôts argilo-sableux du Tertiaire et des dépôts du Quaternaire (Quesnel, 1997; Laignel et al., 1998). En amont du bassin versant de l'Eure, des argiles à silex du Turonien et des sables du Perche du Cénomanien ont été identifiés.

Les sources de l'Eure et de ses deux principaux affluents, l'Iton et l'Avre, sont géographiquement proches (Figure 3.1A). En amont de l'Avre (~ 80 km), de nombreux étangs ont été répertoriés, au sein du parc naturel du Perche. Six étangs localisés sur le cours de l'Avre et un étang localisé sur le cours du ruisseau Sainte-Nicolle (affluent de l'Avre) ont été carottés en juin 2017 puis février 2018 (Figures 3.1B, 3.1C et 3.1D). Les carottes sédimentaires ont été collectées à l'aide d'un carottier gravitaire UWITEC® et des tubes en PVC de 90 mm de diamètre, et l'interface eau-sédiment a été préservée durant le carottage.

Les caractéristiques des carottes sédimentaires sont listées dans le tableau 3.1.

Les résultats présentés ci-après correspondent à ceux obtenus pour la carotte sédimentaire FOR17-02 (étang de La Forge).

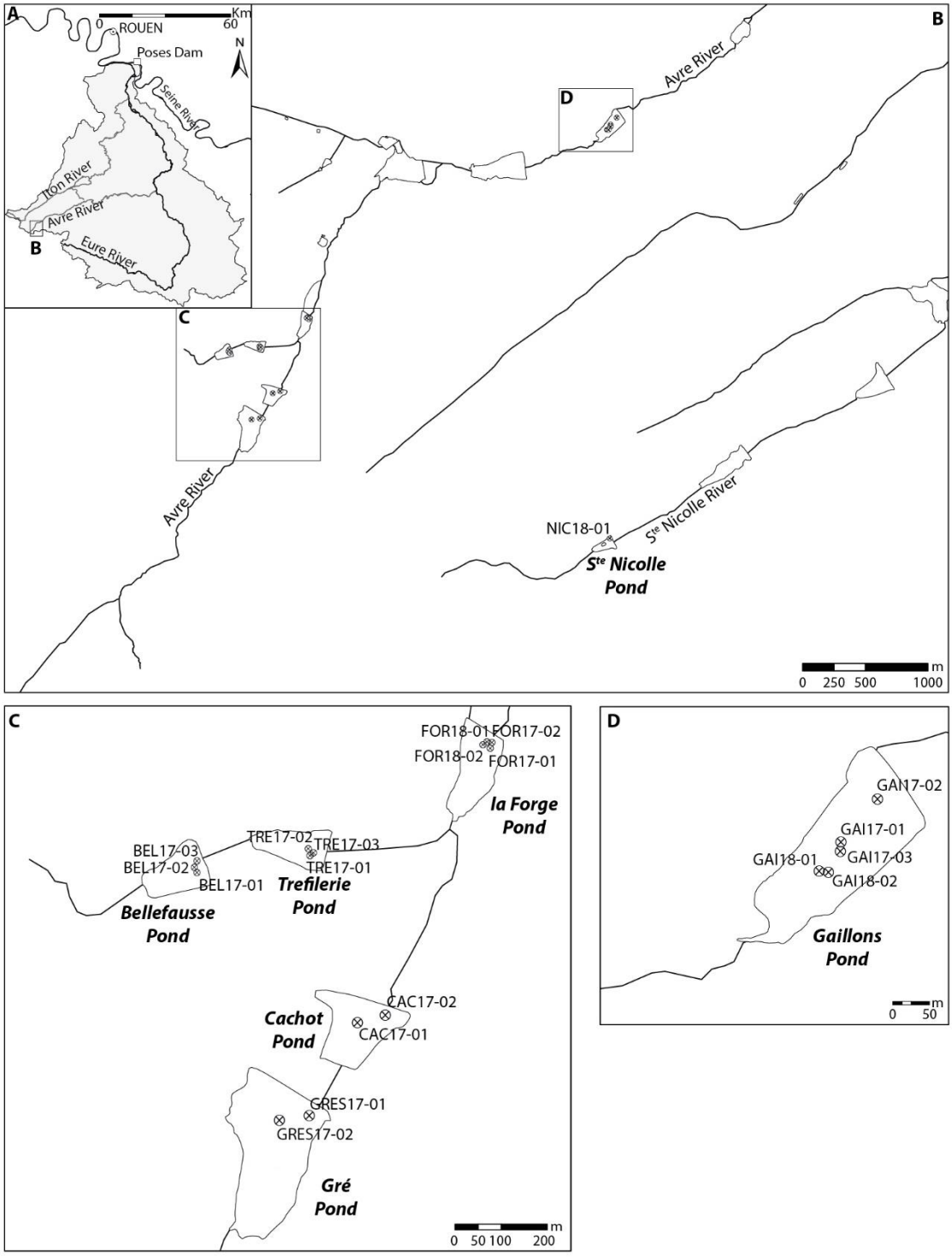


Figure 3.1. A. Bassin versant de l'Eure ; B. Etangs du Perche et localisation des carottes sédimentaires.

Tableau 3.1. Caractéristiques des carottes sédimentaires collectées dans les étangs du Perche (WGS84).

Etang	Code d'identification	IGSN	Longitude (X)	Latitude (Y)	Longueur (cm)
Bellefausse	BEL17-01		0°37'17.12" E	48°37'42.02" N	62
	BEL17-02		0°37'16.79" E	48°37'42.39" N	62
	BEL17-03		0°37'17.04" E	48°37'42.83" N	73
Cachot	CAC17-01		0°37'34.54" E	48°37'31.85" N	53
	CAC17-02		0°37'37.44" E	48°37'32.44" N	45
La Forge	FOR17-01		0°37'47.73" E	48°37'51.34" N	76
	FOR17-02	IEM2C001D	0°37'47.89" E	48°37'51.75" N	69.5
	FOR18-01		0°37'47.34" E	48°37'51.79" N	92.8
	FOR18-02		0°37'46.94" E	48°37'51.59" N	93
Gaillons	GAI17-01		0°39'43.51" E	48°38'43.98" N	114
	GAI17-02		0°39'45.83" E	48°38'45.89" N	122
	GAI17-03		0°39'43.48" E	48°38'43.54" N	114.5
	GAI18-01		0°39'42.10" E	48°38'42.67" N	162.5
	GAI18-02		0°39'42.74" E	48°38'42.63" N	121.2
Gré	GRES17-01		0°37'29.77" E	48°37'25.25" N	59
	GRES17-02		0°37'26.57" E	48°37'24.85" N	43
Tréfillerie	TRE17-01		0°37'29.00" E	48°37'43.49" N	59
	TRE17-02		0°37'28.79" E	48°37'43.93" N	49
	TRE17-03		0°37'29.36" E	48°37'43.65" N	41.5
S^{te}-Nicolle	NIC18-01		0°39'47.89" E	48°36'56.90" N	30

3.2.2. Résultats et interprétation

3.2.2a. Caractéristiques sédimentaires de la carotte FOR17-02

Les dépôts sédimentaires de la carotte FOR17-02 sont caractérisés par deux faciès sédimentaires (Figure 3.2). Le premier faciès (33–69.5 cm) est caractérisé par une distribution granulométrique centrée autour d'un faible D_{50} égal à 29.0 ± 8.0 µm, et d'une teneur en carbone organique total (TOC) constante (3.63 ± 0.31%). Au sein du second faciès (0–33 cm), la distribution granulométrique est centrée autour d'un D_{50} plus élevé (D_{50} = 61.7 ± 11.8 µm) et la teneur en TOC, comprise dans l'intervalle 4.71–11.5 %, a augmenté de l'interface entre les deux faciès jusqu'à la surface du dépôt sédimentaire.

Les caractéristiques sédimentaires du premier faciès (33–69.5 cm) ont présenté des similitudes avec le facies Eure décrit dans les étangs de Martot et de Les Damps localisés en aval du bassin versant de l'Eure (Chapitre 2.3, Gardes et al., 2020), avec notamment des D_{50} relativement proches (D_{50} = 33.9 ± 7.8 µm et D_{50} = 29.5 ± 6.7 µm dans les étangs de Martot et de Les Damps respectivement). De même, la teneur moyenne en TOC au sein de la carotte FOR17-02 a avoisiné celle mesurée dans l'étang de Martot (TOC = 3.88 ± 1.49%) et est inférieure à celle mesurée dans l'étang de Les Damps (TOC = 5.36 ± 0.47%).

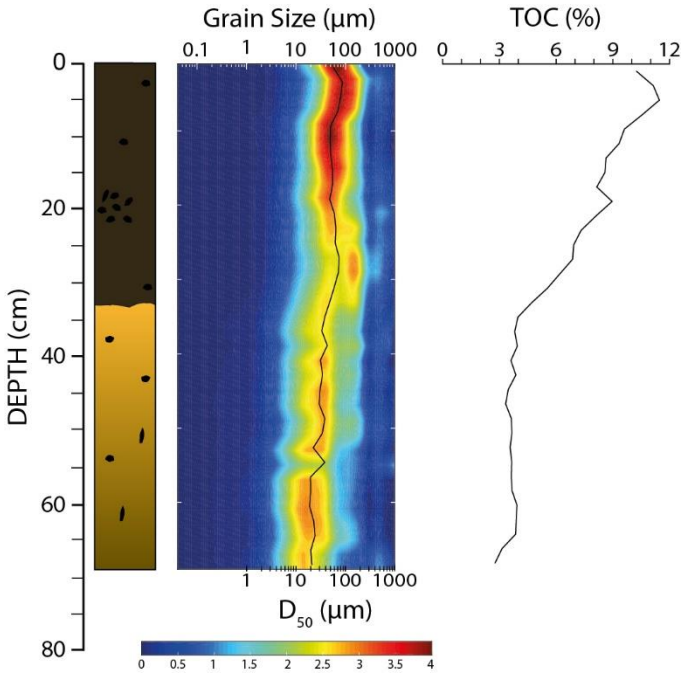


Figure 3.2. Log sédimentaire, distribution granulométrique, D_{50} et TOC le long de la carotte FOR17-02.

3.2.2b. Tendances générales des éléments traces métalliques et métalloïdes pour la carotte sédimentaire FOR17-02

Les concentrations en TMM ont été analysées pour la carotte sédimentaire FOR17-02. L'ensemble des TMM a montré un comportement similaire, avec une augmentation des concentrations dans les premiers centimètres de l'enregistrement sédimentaire (60–70 cm), des teneurs constantes dans l'intervalle 35–60 cm puis une augmentation vers la surface du dépôt sédimentaire. Néanmoins, certains TMM n'ont pas montré ce comportement (Figure 3.3).

La concentration en Cr au fond de la carotte FOR17-02 était égale à 21.5 ± 0.1 mg kg^{-1} et cette dernière a augmenté jusqu'à 63 cm puis s'est stabilisée jusqu'à la surface autour d'une concentration moyenne égale à 42.7 ± 0.4 mg kg^{-1}. La concentration en Mn au fond de

l'enregistrement sédimentaire était égale à 111 ± 0.4 mg kg^{-1}. Les teneurs en Mn ont rapidement augmenté jusqu'à 63 cm, se sont stabilisées dans l'intervalle 31–63 cm (Mn = 217 ± 1 mg kg^{-1}), et ont augmenté vers la surface avec notamment un pic à 25 cm (Mn = 424 ± 1 mg kg^{-1}). La plus faible concentration en Fe (Fe = 368.50 ± 0.03 mg kg^{-1}) a été mesurée au fond de la carotte FOR17-02, puis Fe a montré deux augmentations de concentrations dans les intervalles 63–67 cm puis 43–49 cm, avec entre chaque des concentrations relativement constantes à l'exception d'un fort pic à 9 cm de profondeur (Fe = 12973.98 ± 0.03 mg kg^{-1}). Le nickel, Zn et Cd ont montré les mêmes tendances avec des minimums de concentrations enregistrés au fond de la carotte FOR17-02 (Ni = 10.8 ± 0.04 mg kg^{-1} ; Zn = 35.1 ± 0.1 mg kg^{-1} ; Cd = 0.20 ± 0.00 mg kg^{-1}), une brève augmentation dans l'intervalle 63–67 cm, des teneurs stables jusqu'à 33 cm pour Ni et Zn et 49 cm pour Cd, puis une augmentation des concentrations jusqu'à 5 cm de profondeur. Les 5 derniers cm de l'enregistrement sont marqués par une baisse suivie d'une augmentation des concentrations en Ni, Zn et Cd. Le cuivre et As ont également des tendances similaires avec des teneurs minimales au fond de l'enregistrement sédimentaire (Cu = 5.31 ± 0.39 ; Ni = 10.9 ± 0.04 mg kg^{-1}), une rapide augmentation dans l'intervalle 63–67 cm, une diminution des teneurs jusqu'à 45 cm et 49 cm de profondeur respectivement pour Cu et As, et une augmentation des concentrations jusqu'à 3 cm de profondeur avant une légère baisse à l'interface eau-sédiment. Enfin, la concentration en Pb au fond de la carotte FOR17-02 était égale à 8.78 ± 0.09 mg kg^{-1} et a augmenté dans l'intervalle 63–67 cm, s'est stabilisée jusqu'à 49 cm de profondeur et a augmenté jusqu'à 15 cm de profondeur puis a diminué vers la surface du dépôt sédimentaire.

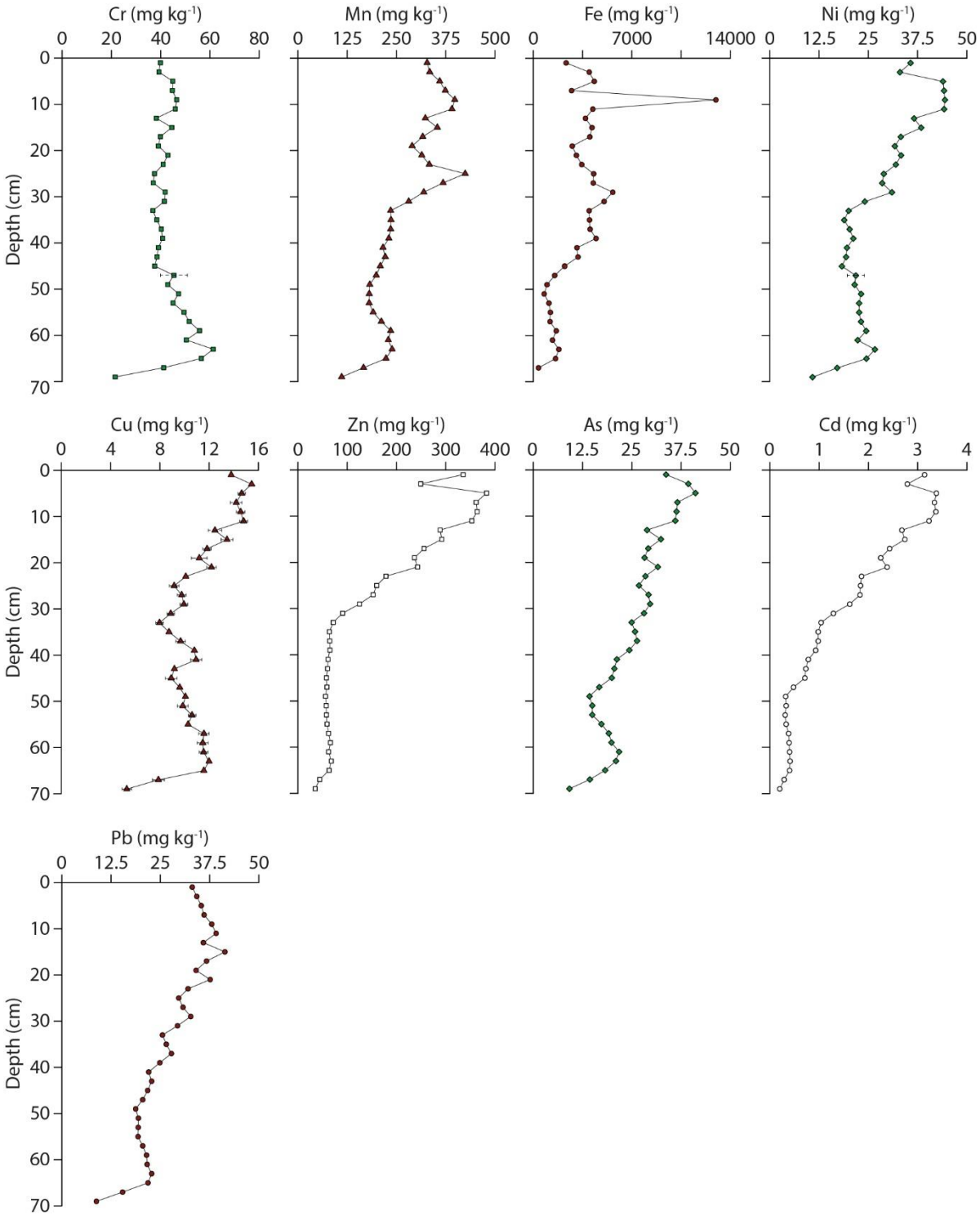


Figure 3.3. Concentrations en TMM le long de la carotte FOR17-02.

3.2.2c. Modèle d'âge de la carotte sédimentaire FOR17-02

L'activité du ^{210}Pb en excès ($^{210}Pb_{ex}$) a été mesurée pour des échantillons compris entre la surface du dépôt sédimentaire et 18 cm de profondeur, et a montré une décroissance quasi-

constante avec la profondeur (Figure 3.4). Un taux de sédimentation de 3.8 mm an^{-1} a été estimé entre la surface du dépôt sédimentaire et le changement de faciès à 33 cm (voir Section 3.2.2a), qui daterait donc de 1931.

La datation au ^{14}C réalisée au fond de la carotte FOR17-02 a permis de déterminer un âge compris entre 1646 et 1669 grâce à la courbe de calibration IntCal13 (Reimer et al., 2013) (voir partie suivante 3.3 pour la méthodologie). Dès lors un taux de sédimentation moyen équivalent à 1.3 mm an^{-1} a été estimé entre le fond de l'enregistrement sédimentaire et le changement de faciès à 33 cm (Figure 3.4).

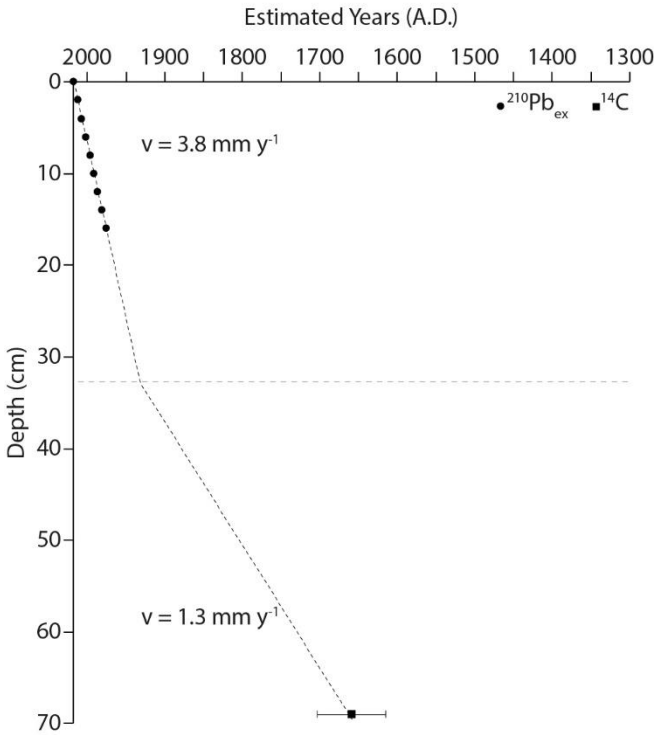


Figure 3.4. Modèle d'âge pour la carotte sédimentaire FOR17-02 construit à partir du $^{210}Pb_{ex}$ et du ^{14}C.

3.2.3. Discussion

3.2.3a. Reconstruction des tendances temporelles en lien avec l'histoire industrielle locale

Selon Belhoste, (1991), à la fin du quinzième siècle, la technique de sidérurgie privilégiée était l'utilisation de hauts fourneaux (qui permettent la réduction du minerai de fer en fonte liquide qui par la suite est transformée en fer dans les forges). Or, cette technique nécessite beaucoup d'énergie, notamment pour le fonctionnement des forges. De ce fait les hauts

fourneaux ont été installés au bord de cours d'eau dont le chenal a été parfois modifié, notamment par l'ajout de retenues d'eau et la formation d'étangs. L'amont du bassin versant de l'Eure a la particularité d'avoir connu une forte activité sidérurgique, aujourd'hui révolue. Depuis la fin du seizième siècle, de nombreux aménagements ont été réalisés sur l'Avre, principalement en amont du cours d'eau, en lien avec le développement des activités sidérurgiques dans cette région naturellement riche en accumulations ferromagnésiennes (Ménillet et al., 1998). Les étangs qui composent le bassin versant du Perche ont donc une origine anthropique en lien avec ces activités.

L'étang de la Forge possède la configuration classique d'une activité sidérurgique avec une retenue perpendiculaire au cours d'eau de l'Avre, et deux exutoires servant pour la forge et pour le trop-plein. Cet étang est mentionné pour la première fois dans des documents officiels en 1678 (Belhoste, 1991), confirmant la datation du fond de l'étang au ^{14}C, cette dernière ayant donné une âge compris dans l'intervalle 1646–1669.

En plus de rejets solides (e.g. sornes et laitiers ou clines), les activités sidérurgiques ont été responsables de rejets atmosphériques, composés entre autres de métaux lourds. Les augmentations de concentrations dans l'intervalle 63–67 cm marqueraient donc le début puis l'augmentation des activités sidérurgiques autour de l'étang de la Forge, et le pic des concentrations enregistré pour l'ensemble des TMM à 63 cm correspondrait, selon le modèle d'âge, au début des années 1700s, soit l'apogée de la sidérurgie dans la région du Perche.

Par la suite, les activités sidérurgiques ont potentiellement subi un ralentissement, marqué par la baisse des concentrations jusque dans les années 1800s, soit jusqu'à la probable fin des activités sidérurgiques au bord de l'étang de la Forge. Les augmentations de concentrations à partir du début du dix-huitième siècle, notamment pour Fe, As, Cd ou Pb, pourraient être liées à l'augmentation globale des activités industrielles suite à la révolution industrielle et représenteraient donc le passage d'une signature locale à une signature régionale, comme déjà observé dans les lacs alpins (Arnaud et al., 2004; Thevenon et al., 2011a). Les concentrations en Mn, Ni, Cu et Zn ont quant à elles augmenté lors du changement de faciès en 1931. L'origine de ce changement de faciès est inconnue mais peut être interprétée une modification de l'hydrodynamisme de l'étang ou une modification des apports amonts, mais ne semble pas lié à des activités industrielles en amont.

3.2.3b. Estimation d'un bruit de fond géochimique local

La datation du fond de l'enregistrement sédimentaire FOR17-02 a donc permis d'estimer un âge compris dans l'intervalle 1646–1669. Les dépôts sédimentaires au fond de la carotte FOR17-02 et les concentrations en TMM associées étaient donc antérieurs à la révolution industrielle et au début de l'activité sidérurgique au bord de cet étang, qui date de la fin du dix-septième siècle (Belhoste, 1991). De ce fait, les concentrations en TMM ont été mesurées à nouveau par attaque acide totale et dosage par ICP-MS, afin de gagner en précision et justesse (Tableau 3.2.) (voir partie suivante 3.3 pour la méthodologie). L'attaque acide totale permet en effet d'obtenir des concentrations totales en TMM et non pseudo-totales, comme c'est le cas avec l'eau régale, qui ne permet pas la dissolution de la silice.

Tableau 3.2. Age (A.D.), D_{50} (µm), TOC (%) et teneur en TMM (mg kg^{-1}) au fond de la carotte FOR17-02, donnant le BFG local du bassin de l'Eure.

AGE	D_{50}	TOC	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb	Th
1646 - 1669	20.9	2.77	43.2	32.5	5.58	9.78	5.60	32.3	6.56	0.19	0.11	0.41	10.6	3.96

3.3. Article : « Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France »

Science of the Total Environment 724 (2020) 138249

Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France

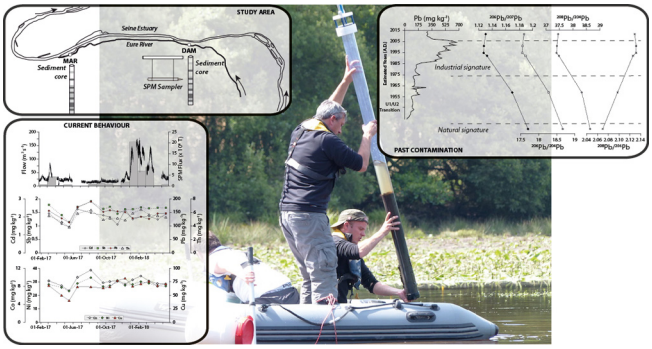
Thomas Gardes [a,b,*], Maxime Debret [a], Yoann Copard [a], Alexandra Coynel [c], Julien Deloffre [a], Matthieu Fournier [a], Sidonie Revillon [d], Jean Nizou [d], Anne-Lise Develle [e], Pierre Sabatier [e], Stéphane Marcotte [f], Edouard Patault [a], Quentin Faivre [g], Florence Portet-Koltalo [b]

[a] Normandie Univ, Rouen, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, 76000 Rouen, France
[b] Normandie Univ, Rouen, UMR CNRS, 6014 COBRA, 55 Rue Saint Germain, 27000 Evreux, France
[c] Université de Bordeaux, UMR EPOC CNRS 5085, 33615 Pessac, France
[d] IFREMER, IUEM, Place N. Copernic, F-29280 Brest, France
[e] Université Grenoble Alpes, Université Savoie Mont Blanc, CNRS, EDYTEM, 73000 Chambéry, France
[f] Normandie Univ, Rouen, INSA de Rouen, UMR CNRS 6014 COBRA, Avenue de l'Université, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray Cedex, France
[g] Université de Tours, EA 6293 GéHCO, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

HIGHLIGHTS

- We assess and characterise the anthropogenic impacts occurring in the Eure River.
- Current particulate TMM concentrations and flux were estimated using TIMS.
- Temporal trends of TMM were reconstructed using sediment cores.
- A permanent anthropogenic baseline due to industrial contamination was highlighted.
- The origin of the Pb contamination can be traced using Pb isotopes.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 30 January 2020
Received in revised form 24 March 2020
Accepted 25 March 2020
Available online 28 March 2020

Editor: Filip M.G. Tack

Keywords:
Anthropogenic impacts
Trace metals and metalloids
Eure River watershed
Temporal trends
Particulate metal flux

ABSTRACT

Anthropogenic impacts on rivers have increased significantly over the past ~150 years, particularly at the beginning of the industrial revolution. Among other signs, this impact is manifested through the addition of trace metals and metalloid elements to rivers. The Eure River watershed in France covers an area of 6017 km^2 and is a major tributary of the Seine estuary. It is not exempt from anthropogenic pressures and has been exposed to significant metal discharges over the last 80 years. The average concentrations of metals (i.e., Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, and Pb), in suspended particulate matter currently transported by the river are high compared to the local geochemical background. Moreover, the lack of correlation between concentration variations and the hydrosedimentary behaviour of the Eure River suggests that the river is currently under anthropogenic pressure. Analysis of sediment cores indicate strong As contamination during the 1940s, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, and Cd contamination during the 1960s and 1970s, and Sb and Pb contamination during the 1990s and 2000s. The enrichment factors calculation suggests that total anthropogenic pressure within the Eure River watershed since the 1940s was comparable or higher than those in many other French watersheds. An estimation of particulate metal flux in 2017 shows that the Eure River watershed contributed to 7, 8, 9, 10 and 16% of total inputs to the

* Corresponding author at: Normandie Univ., Rouen, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, 76000 Rouen, France.
E-mail address: thomas.gardes1@univ-rouen.fr (T. Gardes).

https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249
0048-9697/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

Pb isotopes

Seine estuary in Cr, Cu, Zn, Cd and Pb respectively. Moreover, the estimation of past theoretical flux indicates that during the 1990s the Eure River watershed was the main contributor of particulate Pb to the estuary. The use of Pb isotopes has revealed that this contamination was primarily of industrial origin.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Trace metal and metalloid elements (TMM) are naturally present in rivers as a result of mechanical erosion processes or chemical alteration of uncontaminated rocks and soils. They also originate from multiple sources related to anthropogenic activities resulting in the contamination of rivers to varying degrees of severity (Salomons and Forstner, 1984). Anthropogenic impacts are sometimes very old and may date back to the Roman era (Elbaz-Poulichet et al., 2011), the Bronze Age (Elbaz-Poulichet et al., 2020), or even prehistory (Chiaradia et al., 2003). However, many studies agree that the impacts from the last 150 years, since the industrial revolution of western countries, have been much more significant (Foster and Charlesworth, 1996). Releases of TMM can be in dissolved and/or particulate form. Particulate discharges may be transported to the lower reaches of a watershed depending on hydraulic conditions, leading to the storage of these particles in accumulation areas within rivers, such as reservoirs behind dams, floodplains or ponds (Foster and Charlesworth, 1996). Using stored sediments, the reconstruction of temporal trends of metal contamination within a watershed is possible when the latter are undisturbed. Stored sediments with high accumulation rates (e.g., ≥1 cm y^{-1}) are only slightly affected by the early diagenesis process (Callender, 2000), thus these sediments can be used to trace temporal trends of metal contamination. This has been done for several large French rivers (e.g., Garonne River: Grousset et al., 1999; Audry et al., 2004; Seine River: Le Cloarec et al., 2011; Ayrault et al., 2012; Loire River: Grosbois et al., 2012; Dhivert et al., 2016).

The Eure River in Normandie, is a major tributary of the Seine estuary and is part of the Seine River watershed. This watershed is known for a history of significant metal contamination within its fluvial (Le Cloarec et al., 2011) and estuarine parts (Chiffoleau et al., 2012; Vrel, 2012).

The objective of this study is to assess and characterise the anthropogenic impacts within the Eure River watershed over the last 80 years. The quantification of current inputs from the Eure watershed into the Seine estuary was determined through TMM concentrations on suspended particulate matter (SPM), to enable determination of particulate metal flux. The reconstruction of TMM temporal trends was undertaken using sediment cores collected in the lower reaches of the watershed. The determination of natural values of TMM within the watershed allowed the assessment of current and past anthropogenic impacts. The magnitude of the impact could also be traced over time based on the estimation of past theoretical flux. The sources of the recorded contamination were determined by reconstructing the industrial history of the watershed and using Pb isotope ratios.

2. Material and methods

2.1. Characteristics of the Eure watershed

The Eure River is a tributary of the Seine estuary, regulated upstream by the Poses Dam (Fig. 1A). The Eure River watershed (6017 km^2) is the fourth largest tributary of the Seine River watershed in terms of surface area. It falls behind the Yonne, Marne and Oise watersheds but is the first contributing watershed in the estuarine section (i.e., the last 150 km before the mouth to the Channel). It is based on a chalk formation of the Upper Cretaceous, covered by Tertiary sandy-clay deposits and more recent deposits dating back to the Quaternary period (Quesnel, 1997; Laignel et al., 1998). The Eure River waters are characterised by a conductivity of 568 ± 52 μS cm^{-1}, a pH equal to 8.1 ± 0.2 and a mean temperature of 13 ± 5 °C on the period from 1971 to 2019 (www.naiades.eaufrance.fr). Moreover, the Eure River has a mean annual flow (Q_{mean}) of 22.13 ± 6.69 m^3 s^{-1} based on the period from 1971 to 2019 (www.hydro.eaufrance.fr). It is the fifth largest tributary of the Seine watershed in terms of flow and its two major tributaries are the Avre and Iton rivers (Fig. 1B).

2.2. Field sampling methods

2.2.1. Description of core sites and sampling methodology

Les Damps Pond is upstream of the Eure River spillway (Fig. 1C). The pond, with an average depth of 50 cm and spanning an area <1 ha, continually accumulates SPM from the Eure watershed (Fig. 1D). As the site is 2 km upstream of a spillway (vertical height: ~3 m), the tides have no noticeable effect, even in the case of a high tidal coefficient.

The Martot Pond, spanning an area of ~7 ha, is located in the lower reaches of the study area (Fig. 1C). Unlike Les Damps Pond, this pond is affected by the Seine estuary during tidal flows through the Eure River outlet. However, the impact of the tide is limited and temporally variable, as its flow persists for about 3 h and does not occur every day. In addition, the Martot Dam, located 200 *m* downstream of the Martot Pond, prevented tidal flows for tidal coefficients lower than 70, until its removal in October 2017 (Fig. 1E). Thus, to ensure Martot Pond was not impacted by the Seine River, results from this site were compared with those from Les Damps Pond. The Martot Dam also regulated the water level in the river, and the river was continuously connected to the Martot Pond, even during periods of low flow.

The La Forge Pond, located upstream of the Eure watershed, is crossed by the Avre River and is <10 km downstream of the headwaters of the Avre River (Fig. 1F). This pond was constructed in anticipation of iron and steel activities during the seventeenth century. It is at the outlet of a watershed spanning <14 km^2 where the geology is similar to that of the entire watershed, i.e., an Upper Cretaceous formation composed of flint clay (Turonian) and sand (Cenomanian) outcropping near the river.

Sediment cores were extracted using a UWITEC® gravity corer and PVC tubes with a diameter of 90 mm (e.g., Sabatier et al., 2014). The water-sediment interface was preserved during coring. Coring was carried out in the following dates and locations:

- January 2015 (DAM15-02 core) and January 2017 (DAM17-02 core) for Les Damps Pond;
- January 2015 (MAR15-01 core) and February 2016 (MAR16-02 core) for Martot Pond;
- June 2017 (FOR17-02 core) for La Forge Pond.

The characteristics of sediment cores are listed in Table 1.

2.2.2. Measurement of flow and turbidity

Streamflow of the Eure River (Q_{water}; m^3 s^{-1}) was directly measured using an Argonaut-SL3000 current meter (Side-Looking Doppler Current Meters; SonTeck®) installed on the left bank of the Eure River at the Les Damps site. Measurements were taken at 15 min intervals from 27 January 2017 to 22 May 2018 (Fig. 1D).

Turbidity (NTU) was measured using a SAMBAT multi-parameter probe (with self-cleaning sensors; NKE Instrumentation®) installed in the channel 90 cm below the surface at the Les Damps site. Measurements

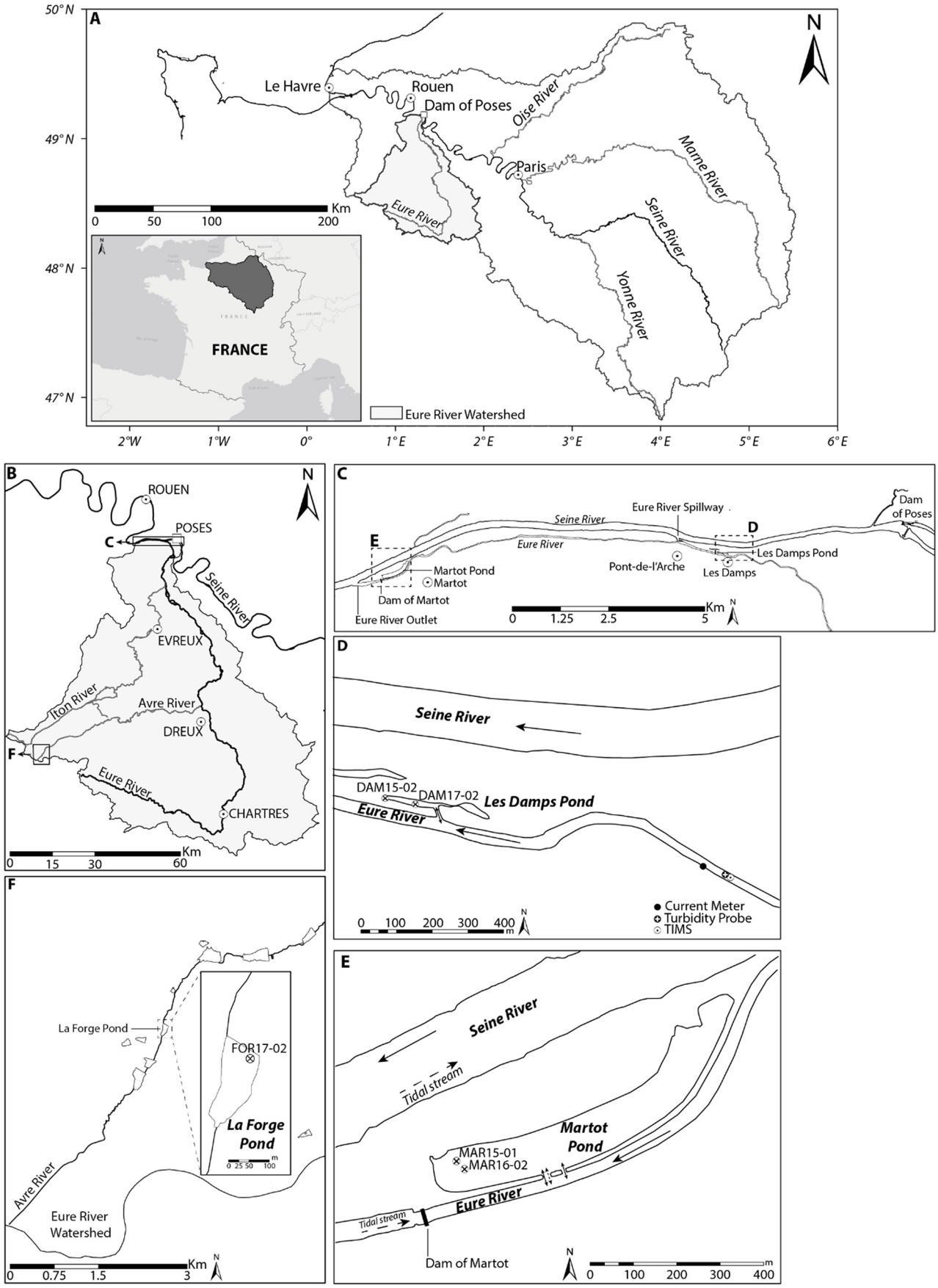


Fig. 1. A. The Seine River Watershed; B. The Eure River Watershed; C. Study Area; D. Sediment core locations in the Les Damps Pond and current meter, turbidity probe and TIMS locations; E. Sediment core locations in the Martot Pond and F. Sediment core location in the La Forge Pond.

were taken at 15 min intervals during the same period as that of streamflow (Fig. 1D).

2.2.3. SPM sampling

SPM were collected using an home-made time-integrated mass-flux sampler (TIMS), the design of which was based on Phillips et al. (2000) and Russell et al. (2000) (Fig. S1 in supplementary materials). The central tube (1 *m* long, diameter of 10 cm) and the two outer inlet and outlet pieces are made of PVC. The pipe has a diameter of 4 mm, allowing water to enter and exit, is made of nylon. The assembly of the parts and waterproofing of the central tube was undertaken using O-rings without glue. The TIMS were installed on a raft in the channel 90 cm below the surface at the Les Damps site, at the same depth as the turbidity sensor (Fig. 1D). All TIMS changeover dates are shown in italics in Fig. 2A.

2.3. Analytical methods and data processing

2.3.1. Grain size analysis

Grain size distribution can influence the behaviour of chemical substances. Short-lived radionuclides (^{210}Pb, ^{137}Cs, and ^{241}Am) are preferentially adsorbed to fine particles (He and Walling, 1996) as metallic and metalloid elements (Salomons and Forstner, 1984; Horowitz and Elrick, 1987; Brügmann, 1995). Thus, grain size distribution can have a considerable impact on chronology and TMM concentrations in sediment cores (He and Walling, 1996).

The grain size distribution of sediment cores was measured by laser diffraction (LS 13320 Particle Size Analyser Beckman Coulter™) across a range 0.04–2000 μm. Measurements occurred every cm by integrating 1 cm on the DAM15-02 and MAR15-01 cores.

2.3.2. Total organic carbon analysis

Total organic carbon (TOC) and the extent of organic matter (OM) degradation can influence TMM concentrations as some TMM have a strong affinity to TOC (Tseng et al., 2001; Audry et al., 2006; Masson et al., 2011; Petit et al., 2013; Coynel et al., 2016). As such, TOC contents are needed to determine whether variations in TMM in the sediment cores are related to anthropogenic activities.

Sediment Cores were analysed using Rock-Eval 6 (RE6) pyrolysis at the ISTO laboratory, University of Orléans ("Turbo" model RE6 pyrolyzer, Vinci Technologies), as per the method described in Copard et al. (2006). TOC and the OM quality were measured on the DAM17-02 and MAR15-01 cores at intervals of 2 and 1 cm, respectively.

2.3.3. XRF core scanning (XRF-CS)

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) was used to semi-quantitatively determine the major and trace element variations of sediment deposits (Richter et al., 2006). The XRF core scanning data can be used to describe particulate TMM contamination in sediment cores (Lepland et al., 2010; Hennekam et al., 2019; Elbaz-Poulichet et al., 2020). The data presented were normalized by Ti to remove possible variations due to detrital inputs (Duan et al., 2014; Bábek et al., 2015). Ti was considered a better "normalizing element" than Al, which is used in coagulation/flocculation processes in wastewater treatment plants.

The relative contents of TMM were measured using an Avaatech XRF core scanner (EDYTEM, University of Savoie Mont Blanc). Measurements were taken every 5 mm for the MAR15-01 and DAM17-02 cores and every 2 mm for the MAR16-02 core.

2.3.4. Particulate trace metal and metalloid analysis

Microwave-assisted sediment digestion for particulate TMM analyses (for As, Cd, Cu, Cr, Ni, Mn, Pb, Zn), was performed on samples collected from the MAR16-02 and DAM17-02 cores. This consisted of 0.5 g of dry, powered and homogenized sediment with aqua regia (HNO_3: 3 mL TraceMetal™ Grade; HCl: 9 mL TraceMetal™ Grade, Fisher Scientific®). Following pseudo-total mineralization (residual fractions containing silica particles being only partially digested), solutions were diluted in 100 mL Milli-Q® water. Particulate TMM concentrations were measured using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES, iCAP 6000 Series, Thermo Fischer®) with external calibration. The accuracy and precision of measurements were verified with a certified reference material (Trace Element on Fresh Water Sediment CNS301-04-050, Sigma Aldrich) and results showed recoveries of ≥88% with a precision of ~3.1%.

Total digestions, including residual fractions, were performed on selected samples, collected at different depths for the DAM17-02 core, corresponding to the highest and lowest levels determined by ICP-AES. They were also conducted on sediment collected at the bottom of the FOR17-02 core. Representative samples consisting of 30 mg of dry, powdered and homogenized sediment, were digested in closed polypropylene (PP) reactors (DigiTUBEs®, SCP SCIENCE) in a heating block (2 h at 115 °C) with 1.5 mL HCl (12 M Suprapur®, Merck), 0.75 mL HNO_3 (14 M Suprapur®, Merck) and 2.5 mL HF (22 M Suprapur®, Merck), as described in previous studies (e.g., Coynel et al., 2016). Particulate TMM concentrations were measured by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS, X7 Series 2, THERMO) with external calibration under standard conditions. The accuracy and precision of measurements were verified with certified reference materials (NCS DC 2702, CRM 8704, BCR 667) and results showed recoveries of ≥93% with a precision of ≤4% (relatively standard deviation; RSD). The concentrations (for Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb) determined by ICP-MS (total concentrations) were always consistent with those determined by ICP-AES (pseudo-total concentrations) being 1.1 to 1.5 times higher than the latter.

Sediment samples from MAR15-01 ($n = 6$) were analysed for Pb radiogenic isotopes. Reagents used for digestion and chemical procedures were prepared from sub-boiled distilled concentrated hydrochloric and nitric acids using a Cleanacids® device (Analab, France) except $HClO_4$ (Suprapur®, Merck) Approximately 100 mg of sample was weighed and dissolved in Savillex® Teflon beakers in a mixture of HF (24 M, Cleanacids®, Analab), HNO_3 (14 *M*, Cleanacids®, Analab), and $HClO_4$ (12 M, Suprapur®, Merck) for 4 days at 160 °C on a hot plate. After evaporation to dryness, samples were dissolved in aqua regia and heated for 24 h at 130 °C. Pb fractions were chemically separated following conventional column chemistry procedures described in Gale (1996). Pb isotopic composition analyses was conducted at the Pôle de Spectrométrie Océan (PSO) in Brest, France using a multi-collector ICP-MS (MC-ICPMS, Neptune, Thermo Scientific). Pb isotope ratios were corrected for instrumental mass fractionation and machine bias using the Tl doping method of White et al. (2000) and SRM981 Pb standard bracketing for every three samples. Pb isotope reproducibility, based on 21 replicate analyses of NIST (National Institute of Standards and Technology) SRM981 was 0.0018 (2σ) for ^{206}Pb/^{204}Pb and ^{207}Pb/^{204}Pb and 0.0045 (2σ) for ^{208}Pb/^{204}Pb.

2.3.5. Suspended particulate matter and particulate TMM flux determination

To convert turbidity measurements into SPM concentrations (C_{MES}; mg L^{-1}), an NTU-SPM calibration line was established from SPM samples collected monthly at the Les Damps site (Fig. S2). Eq. (1) of this calibration line ($R^2 = 0.85$) is:

$$C_{MES} = 1.155 \times Turbidity \quad (1)$$

The monthly SPM flux ($F_{SPM;}$ t month^{-1}) was then determined according to Eq. (2):

$$F_{SPM} = \sum Q_{water} \times C_{MES} \quad (2)$$

Particulate TMM flux was estimated monthly over the sampling period based on the SPM flux and TMM concentrations determined from the collected SPM.

Table 1
Characteristics of sediment cores collected in the La Forge Pond, the Les Damps Pond and the Martot Pond (WGS 84).

Pond	Core ID	IGSN	Longitude (X)	Latitude (Y)	Core Length (cm)
LES DAMPS	DAM15-02	IEM2C0016	1°10′9.05″ E	49°18′16.13″ N	80
	DAM17-02	IEM2C000E	1°10′13.26″ E	49°18′15.66″ N	90
MARTOT	MAR15-01	IEM2C0001	1°03′1.68″ E	49°17′49.68″ N	138
	MAR16-02	IEM2C0008	1°03′2.60″ E	49°17′49.30″ N	129
LA FORGE	FOR17-02	IEM2C001D	0°37′47.89″ E	48°37′51.75″ N	69.5

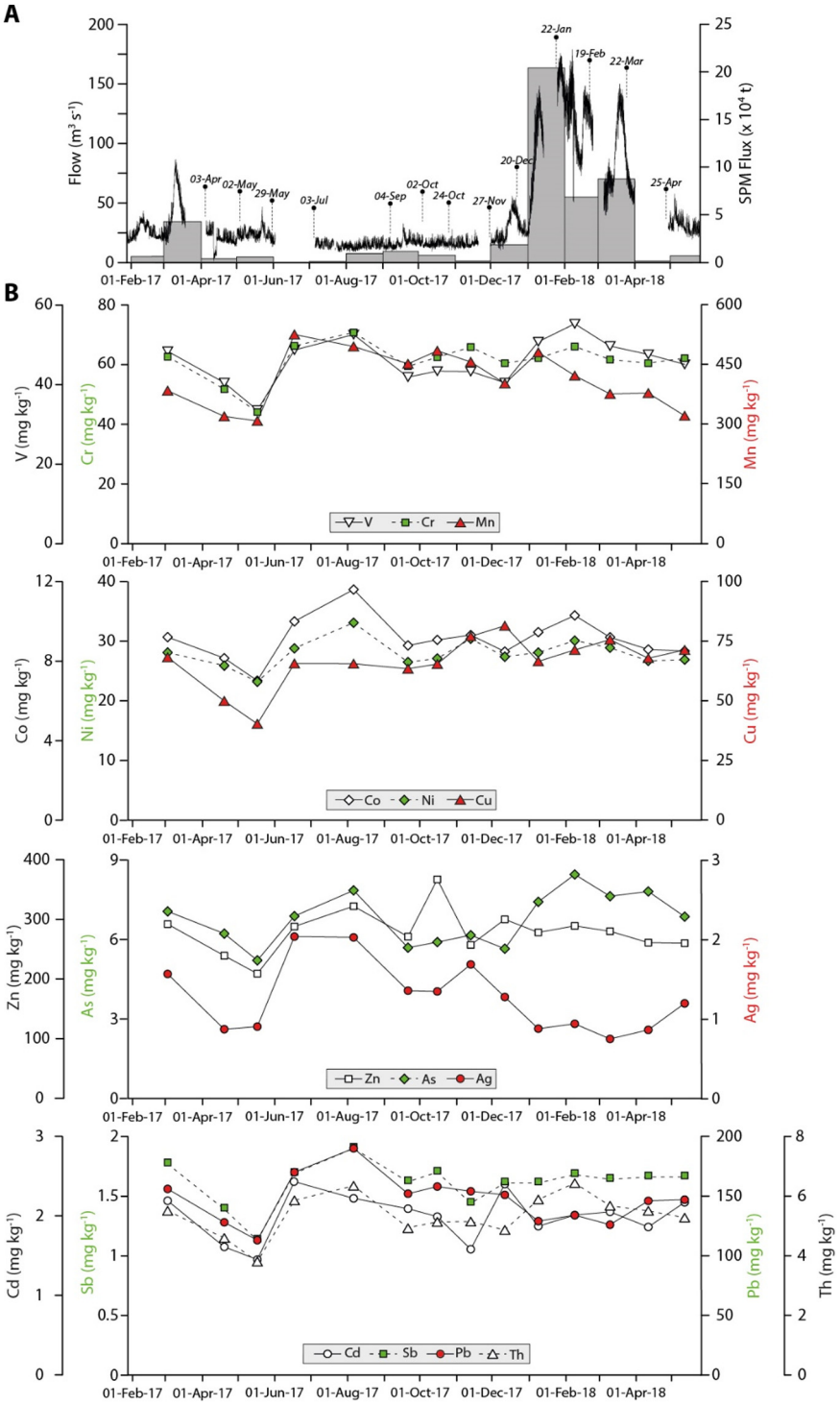


Fig. 2. A. Flow ($m^3\ s^{-1}$) and SPM Flux (x 10^4 t $month^{-1}$) at the Les Damps site; B. TMM concentrations (mg kg^{-1}) at the Les Damps site.

2.3.6. Enrichment factors calculation

To assess the impact of anthropogenic activities based on concentrations in environmental samples, these concentrations need to be standardised to reduce the influence of the sedimentary matrix (Ackermann, 1980; Daskalakis and O'Connor, 1995). Normalisation is based on a conservative trace element (i.e., not influenced by oxidation-reduction or diagenesis processes in sediments). Variations are characterised in the fine fraction varying proportionally with background concentrations, where most TMM are preferentially enriched. This normalizing element should not have anthropogenic inputs that alter its distribution. The element Th is highly insoluble (Van Calsteren and Thomas, 2006), and is known to have a strong negative correlation with particle size, which allows its effects to be corrected (e.g., Coynel et al., 2007; Larrose et al., 2010; Lanceleur et al., 2011a, 2011b; Le Cloarec et al., 2011). In the literature, enrichment factors (EFs) are commonly used to estimate the impact of anthropogenic activities on the natural cycle of trace elements. EFs were determined according to Eq. (3):

$$EF = \frac{TE/RE}{TE_{ref.background}} / Th_{ref.background} \quad (3)$$

TE and *RE* represent the concentration of TMM studied and the reference element (Th) chosen for a given sample. $TE_{ref.background}$ and $RE_{ref.background}$ represent the natural content of the studied element and the natural content of Th, respectively.

2.4. Core dating

2.4.1. Short-lived radionuclides

The dating of recent deposits within sediment cores and the estimation of sedimentation rates was carried out using radioelements with short periods. The sedimentation rate was determined from the activity of ^{210}Pb in excess ($^{210}Pb_{ex}$), by subtracting ^{226}Ra from the $^{210}Pb_{total}$ (Goldberg, 1963). Artificial radioelements ^{137}Cs and ^{241}Am were used to identify nuclear weapons tests to confirm the age model established from the $^{210}Pb_{ex}$ results. A peak was observed in 1963 and in 1986 when the Chernobyl nuclear power plant accident occurred (Appleby et al., 1991).

The activities of $^{210}Pb_{ex}$, ^{137}Cs and ^{241}Am were determined using gamma spectrometry with a germanium spectrometer in ultra-low background noise settings at the Laboratoire Souterrain de Modane (LSM). The age model was computed with *serac* R package (https://github.com/rosalieb/serac, (Bruel and Sabatier, 2020)). The MAR15-01 core was sampled from 0 to 80 cm at intervals of 2, 4, and 6 cm.

2.4.2. ^{14}C dating

^{14}C dating was conducted at the Poznań Radiocarbon Laboratory from organic macro remains collected at the bottom (i.e., 68–69.5 cm interval) of the FOR17-02 core. The IntCal13 calibration curve (Reimer et al., 2013) was used for ^{14}C age calibration, and the sample was determined to be from the period between 1646 and 1669 (Fig. S3).

3. Results and interpretation

3.1. Determination of local geochemical background

The beginning of the FOR17-02 core (68–69.5 cm) was radiocarbon dated between 1646 and 1949 (1 sigma) with a maximum probability that it is between 1646 and 1669 (56%) and 1781–1798 (39%) (Fig. S3). The 68–69.5 cm fraction was characterised by a median grain (D_{50}) of 20.9 μm and a TOC content of 2.77% (dry weight; dw) (additional description of the FOR17-02 core is provided in Fig. S4).

The TMM concentrations of this sample are summarized in Table 2. In light of the small geological variations within the Eure watershed and the sample being dated back to the pre-industrial revolution period, the TMM concentrations are indicative of the geochemical background (GB) of the Eure watershed. The choice of the GB in this study, differs from some studies that have used levels measured at the bottom of sediment cores, considered representative of the GB (e.g., Gascón Díez et al., 2017), or used a regional geochemical baseline, representing levels measured prior to significant additional anthropogenic inputs, but not corresponding with a regional GB (Larrose et al., 2010). In other cases, for example for the Seine watershed (67,500 km^2; Le Cloarec et al., 2011), the GB was the combination of several average levels of TMM in fine sediments collected in forest streams draining a single rock type (Horowitz et al., 1999; Thévenot et al., 2007).

3.2. Current behaviour of the Eure River

3.2.1. Hydro-sedimentary behaviour

The average flow in the Eure River was 22.0 $m^3\ s^{-1}$ at the Les Damps site in 2017. There were no major flood events during this year, with the exception of the month of March when streamflow reached 86.7 $m^3\ s^{-1}$, the highest in 2017. The beginning of 2018 was marked by a 50-year flood during which five flood peaks were recorded. Maximum flow values occurred between late January and early February 2018, with streamflows close to 180 $m^3\ s^{-1}$ (Fig. 2A).

The monthly SPM flux also followed the same trend as streamflow. The maximum monthly flux in 2017 was 4.27×10^4 t in March 2017, while the minimum flux was 812 t in July 2017. The total flux for 2017 was 10.8×10^4 t, with a specific sediment yield (SSY) of about 18 t $km^{-2}\ y^{-1}$. The 2018 flood (January–March) transported 36.0×10^4 t of SPM, of which more than half (20.4×10^4 t) passed through in January (Fig. 2A).

3.2.2. Evolution of TMM concentrations

Fig. 2B presents the changes in TMM and Mn concentrations over the entire sampling period at the Les Damps site. According to the correlation matrix, most of the TMM and Mn did not show any correlation with Q_{mean}, SPM_{mean} and dw (for SPM collected by TIMS), indicating that their concentration variations are not directly related to the hydro-sedimentary behaviour of the Eure River, nor to the mass of SPM collected (Fig. S5). Only As showed positive but low correlations ($0.36 < R < 0.56$) with these three parameters. Overall, TMM and Mn were positively correlated with each other ($0.42 < R < 0.99$), but some elements such as V, As and Th showed particularly strong positive correlations ($0.90 < R < 0.99$) and therefore co-variated during the sampling period. This was particularly the case during the 50-year flood from 22 January to 19 February 2018. During this time, only V, As and Th reached maximum levels at 55.3, 8.45 and 6.44 mg kg^{-1}, respectively (Fig. 2B). Chromium, Co, Ni and Mn had strong correlations between them ($0.60 < R < 0.89$) and with Th or V for Cr, Co and Ni ($0.73 < R < 0.88$). Lead was correlated with Ag ($R = 0.89$) and Sb ($R = 0.70$), and like Ag, was negatively correlated with Q_{mean}, SPM_{mean} and dw. This resulted in low levels of Pb and Ag during the flood with Ag having reached its lowest concentration of 0.75 mg kg^{-1} (Fig. 2B).

The average concentrations of V, As and Th based on the SPM were close to those of the GB of the Eure watershed (Table 2). The other TMM had average concentrations higher than those of the GB. Over the entire sampling period, Cu, Cd and Pb measured at levels 12, 18, and 14 times higher than the GB, respectively.

For concentrations of TMM normalized by Th, the average ratios were found to be higher than those calculated for the GB, with the exception of V, As and Th. This indicates that the inputs of As within the watershed were not of anthropogenic origin. For the other TMM, it is likely that one or more additional anthropogenic sources releasing TMM into the river or that old contaminated and stored/trapped sediments/soils have been remobilised. This may be likely to occur during flood or work periods, and transit through the Eure River.

Table 2
Age (A.D.), D_{50} (μm), TOC (%) and TMM (mg kg^{-1}) at the bottom of the FOR1702 core.

AGE	D_{50}	TOC	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb	Th
1646–1669	20.9	2.77	43.2	32.5	5.58	9.78	5.60	32.3	6.56	0.19	0.11	0.41	10.6	3.96

3.2.3. Particulate TMM flux

The total monthly flux of particulate TMM is listed in Table 3. In 2017, 50% of TMM flux was transported between January and May as per the water flux. It may also have been transported between January and April for V, As, Ag, Cd, Sb and Th as per the SPM flux. Maximum flux occurred in March during the episodic flood. The flood in 2018 had a major impact on the transport of TMM within the watershed. Indeed, between January and March, the TMM flux was 3.3 times greater on average compared to the whole of 2017. Note that this average ratio was 1.9 times if only the month of January is considered. Specifically, this behaviour was more pronounced for V, Co, Ni, Cu, As, Th (ratio of 3.5–4.0) and less pronounced for Ag (ratio of 2.0) and Pb (ratio of 2.8). During the flood event, more than half (57 ± 1%) of the flux occurred in January, including the particulate flux for all the TMM. The TMM with the highest flux was Zn and Pb, followed by Cr and Cu (Table 3).

While variations in TMM contents are independent of the hydro-sedimentary behaviour of the Eure River, variations in TMM flux, such as increases during flood periods, are due to the increase in hydro-sedimentary inputs. These streamflow increases are thus indicative of the increased erosion of soils or sediments stored in the river.

3.3. Past contamination in the Eure River watershed

3.3.1. Sedimentary characteristics

The sediment deposits of the DAM15-02 core (Les Damps Pond) had a grain size distribution mainly centred around D_{50}, equal to 29.5 ± 6.7 μm, with a constant TOC content of 5.36 ± 0.47% (Fig. 3A). The sediment deposits of the MAR15-01 core (Martot Pond), were characterised by two sedimentary facies called U2 (77–138 cm) and U1 (0–77 cm) (Fig. 3B). Along U2, the grain size distribution was centred around a low D_{50} equal to 13.8 ± 7.0 μm, and there was a low and constant mean TOC content (1.75 ± 0.33%). Along U1, the grain size distribution was also centred around a D_{50} of 33.9 ± 7.8 μm, and the mean TOC content (3.88 ± 1.49%) appeared to increase slightly within U1 towards the interface. There were particularly high values close to the interface (TOC = 8.26 ± 0.19% between 9 and 12 cm) (Fig. 3B). The D_{50} and mean TOC content were higher in the Martot Pond for U1 compared to U2. However, the D_{50} of U1 in the Martot Pond and that of Les Damps Pond were comparable, while the mean TOC content was higher in Les Damps Pond (Gardes et al., 2020a).

3.3.2. Age model

The activity of $^{210}Pb_{ex}$ was measured up to 80 cm (U1 of MAR15–01 core) and was found to decrease almost continuously with depth (Fig. 4A). A sedimentation rate of 12.73 ± 2.2 mm y^{-1} (R^2 = 0.60) was estimated using the 'constant flux, constant sedimentation rate' (CFCS) model (Krishnaswamy et al., 1971). The ^{137}Cs and ^{241}Am activities peaked at 60 and 58 cm, respectively, corresponding to the maximum fallout from atmospheric nuclear weapon testing in 1963 (Robbins and Edgington, 1975). There was also a peak in the ^{137}Cs activity at 40 cm, potentially related to the Chernobyl accident in 1986 (Appleby et al., 1991) (Fig. 4B). The first identification of ^{137}Cs activity dated 1955 (Pennington et al., 1973) corresponded to a depth of 71 cm. From the mean sedimentation rate obtained by the $^{210}Pb_{ex}$, an age model was constructed that was consistent with the artificial radionuclide data (Fig. 4C). The transition between U1 and U2 was dated at 1954 ± 10 y. However, the history of the study site suggests that around 1939, the Martot Pond, then connected to the Seine River, was disconnected from the Seine River and subsequently connected to the Eure River in the following years. Thus, the U2 facies corresponds to sedimentary deposits from the Seine watershed while the U1 facies corresponds to contributions from the Eure watershed since the 1940s (Gardes et al., 2020a).

As the MAR16-02 and DAM17-02 cores on which the TMM were measured (see Section 3.3.3) were not dated, an age model was defined using the MAR15-01 core. This was done by linking the peaks of the Pb/Ti and Zn/Ti ratios together based on analogy, or using the U1/U2 transition level also visible along the MAR16-02 core (Fig. S6). Among the several parameters useful to correlate sediment cores, XRF data is interesting because of the measurements resolution. In addition, Pb and Zn already showed distinct temporal trends in the Martot and Les Damps Ponds, using XRF analysed. Indeed, high levels of Zn were obtained in the 1950s–1960s whereas high levels of Pb were obtained in the 1990s, corresponding to the "middle" of the sediment cores and approximatively to the top of the sediment cores, respectively (Gardes et al., 2020a). The results indicated average sedimentation rates of 11.3 mm y^{-1} for the MAR16-02 core and 12.2 mm y^{-1} for the DAM17-02 core.

3.3.3. Evolution of the TMM concentrations along sediment cores

- MAR16-02 core

Table 3
Flux of particulate TMM (kg $month^{-1}$) at the Les Damps site.

Sampling interval	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb	Th
27-Jan-17–31-Jan-17	11.3	14.6	89.2	2.14	6.55	15.9	68.0	1.64	0.36	0.51	0.41	36.3	1.28
Feb-17	300	389	2378	57.1	175	423	1812	43.8	9.73	13.6	11.0	967	34.1
Mar-17	2065	2676	16,359	393	1201	2908	12,462	301	66.9	93.3	75.5	6651	235
Apr-17	166	212	1307	33.4	106	204	980	25.5	3.58	6.60	5.71	523	18.8
May-17	199	261	1830	41.3	135	240	1226	30.6	5.54	8.65	6.68	669	22.6
Jun-17	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Jul-17	42.7	57.5	402	9.40	26.9	53.2	261	6.37	1.65	1.81	1.54	155	5.16
Aug-17	484	651	4549	106	304	602	2957	72.2	18.6	20.4	17.5	1751	58.4
Sep-17	497	704	5344	104	314	750	3214	67.5	16.2	24.8	19.2	1800	59.8
Oct-17	328	475	3634	68.8	208	504	2654	44.9	10.5	14.8	12.6	1190	39.0
Nov-17	74.5	113	782	16.2	52.3	134	450	10.6	2.87	2.85	2.52	266	8.88
Dec-17	843	1147	8165	167	519	1402	5437	120	20.7	40.6	30.1	2646	99.5
$\sum_{2017}$	5010	6701	44,839	999	3047	7236	31,521	724	157	228	183	16,653	582
Jan-18	10,904	13,155	90,856	2028	5972	14,137	58,065	1637	187	398	336	26,908	1267
Feb-18	3757	4505	28,591	698	2058	4926	19,793	574	63.4	138	115	9138	436
Mar-18	4332	5390	32,852	801	2511	6568	24,403	669	66.6	178	144	11,131	495
Apr-18	*73.4*	*101*	*522*	*13.9*	*43.8*	*116*	*424*	*11.2*	*1.95*	*3.54*	*2.70*	*240*	*8.60*
01-May-18–22-May-18	304	419	2160	57.3	181	481	1755	46.2	8.08	14.7	11.2	992	35.6

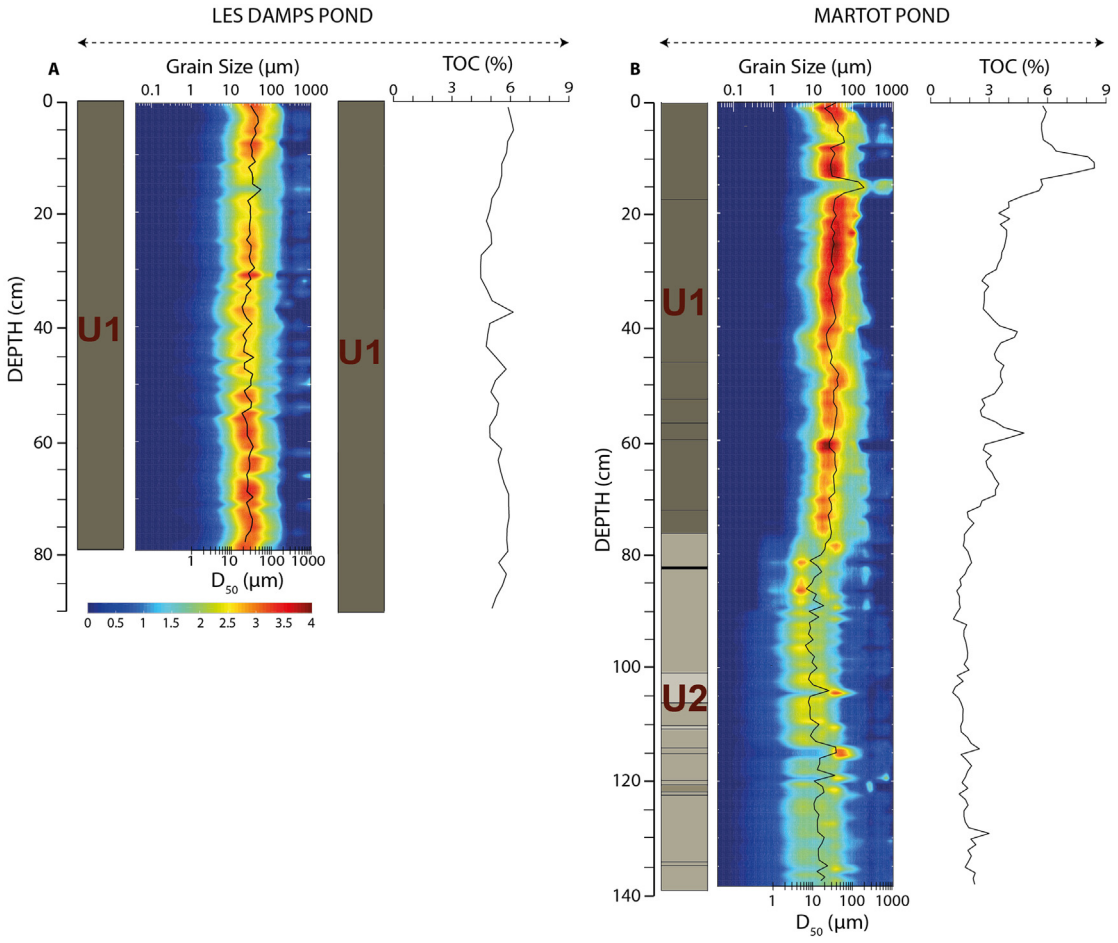


Fig. 3. A. Grain size distribution, D_{50} along the DAM15-02 core and TOC along the DAM17-02 core; B. Grain size distribution, D_{50} and TOC along the MAR15-01 core.

The TMM concentrations in the MAR16-02 core were measured for U1 (0–77 cm), corresponding to inputs from the Eure River into the Martot Pond, and for the last length of U2 (77–90 cm), corresponding to inputs from the Seine River. Chromium, Mn, Ni, Cu, Zn and Cd concentrations increased from the transition U2/U1 (Seine Unit/Eure Unit) with a peak in the late 1950s (Cr = 211 ± 1 mg $kg^{-1;}$ Mn = 2198 ± 9 mg $kg^{-1;}$ Ni = 48.9 ± 0.1 mg $kg^{-1;}$ Cu = 399 ± 4 mg $kg^{-1;}$ Zn = 905 ± 1 mg $kg^{-1;}$ Cd = 42.3 ± 0.1 mg kg^{-1}), and in the mid-1950s for Mn. Levels of Cr, Mn, Ni, Zn, and Cd remained high until the early 1960s and then declined, in stages, until the late 1980s. From the 1980s onwards, the contents of Cr, Mn, Ni, Cu, Zn and Cd remained stable (Cr = 56.9 ± 0.3 mg $kg^{-1;}$ Mn = 234 ± 1 mg $kg^{-1;}$ Ni = 22.6 ± 0.1 mg $kg^{-1;}$ Cu = 94.2 ± 0.5 mg kg^{-1}; Zn = 311 ± 1 mg $kg^{-1;}$ Cd = 3.78 ± 0.03 mg kg^{-1}) (Fig. 5A). Arsenic concentrations had a peak in the U2 facies and then decreased during the transition from the Seine Unit to Eure Unit with a peak in the late 1950s of 12.2 ± 0.2 mg kg^{-1}. Concentrations of As then decreased until the end of the 1980s, stabilising around a mean content of 4.12 ± 0.23 mg kg^{-1} up to the surface (Fig. 5A). Pb concentrations increased significantly from the late 1980s with a peak of 669 ± 3 mg kg^{-1} in the mid-2000s. During the 2010s the Pb concentrations declined rapidly but remained elevated and above levels measured prior to the increase in the late 1980s (Fig. 5A).

- DAM17-02 core

The evolution of TMM levels in the Les Damps Pond are similar to those obtained for the Martot Pond, indicating a global signature of the watershed within these two ponds, not impacted by local inputs (e.g., around the ponds). Indeed, the concentrations of Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd were similar with the maxima during the 1960s and 1970s (Cr = 171 ± 1 mg kg^{-1}; Mn = 1283 ± 2 mg kg^{-1}; Ni = 75.4 ± 0.2 mg kg^{-1}; Cu = 490 ± 1 mg kg^{-1}; Zn = 992 ± 3 mg kg^{-1}; Cd = 54.6 ± 0.1 mg kg^{-1}). This was followed by a decrease until the 1990s before stabilising within the most recent deposits (Cr = 39.0 ± 0.9 mg kg^{-1}; Mn = 140 ± 1 mg kg^{-1}; Ni = 17.0 ± 0.1 mg kg^{-1}; Cu = 67.2 ± 0.2 mg kg^{-1}; Zn = 279 ± 1 mg kg^{-1}; Cd = 3.34 ± 0.02 mg kg^{-1}) (Fig. 6). Chromium, Mn, Ni, Cu, Zn and Cd share similar trends suggesting a common source for these TMM during the 1960s and 1970s. The maximum As concentration of 22.2 ± 0.2 mg kg^{-1} was measured at the bottom of the DAM17-02 core around 1945. Levels then gradually decreased and stabilised at 5.26 ± 0.14 mg kg^{-1} from the 1990s (Fig. 6). Pb concentrations remained stable until the mid-1980s, then reached high concentrations during the 1990s–2000 with peaks of 854 ± 8 mg kg^{-1} in the early 1990s. Pb concentrations then declined from the mid-2000s and reached concentrations close to those measured at the beginning of the record. However, these were still higher than the lowest concentrations obtained in the late 1960s (Fig. 6).

3.4. Comparison between geochemical background values, past and current concentrations

The total TMM concentrations measured by ICP-MS for the DAM17-02 core are also listed in Table 4. Vanadium and Th showed stable levels throughout the DAM17-02 core (V = 45.4 ± 5.4 mg kg^{-1} and Th = 5.18 ± 0.62 mg kg^{-1}), these were close to the GB values of the Eure

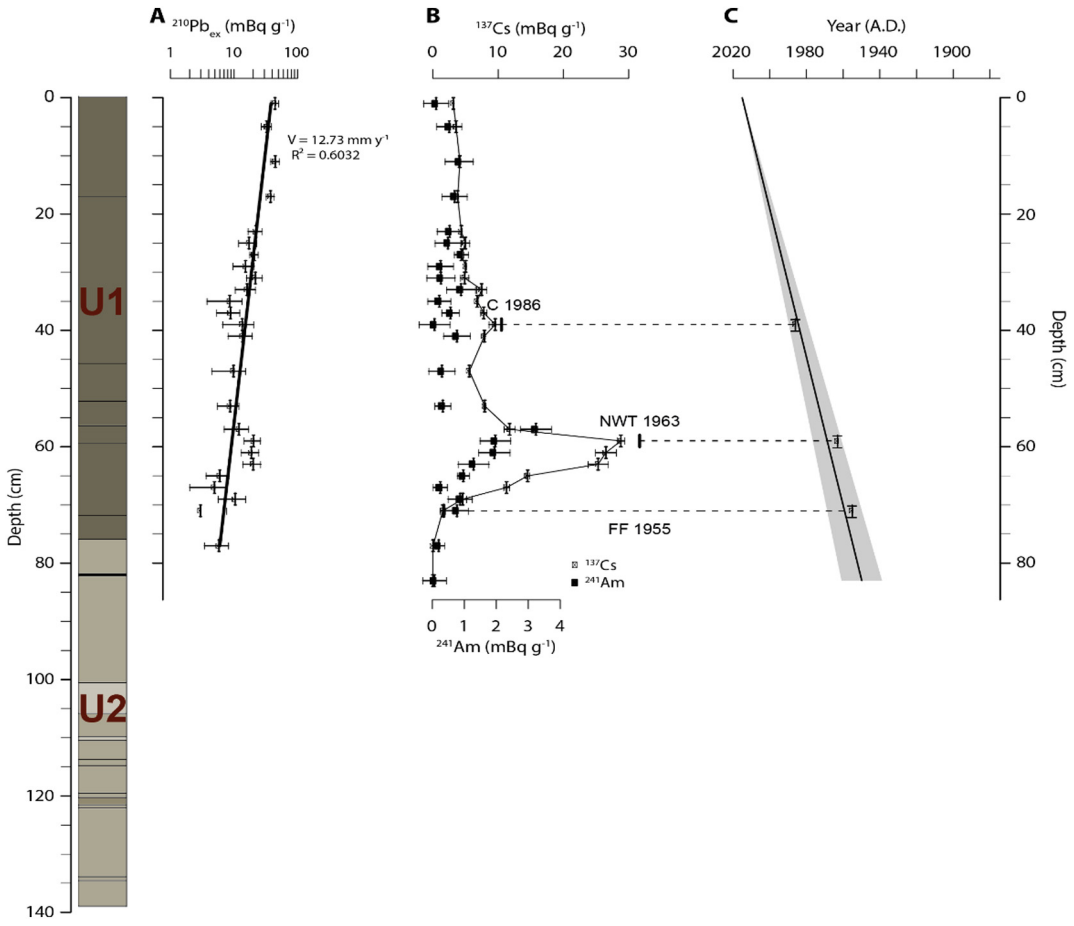


Fig. 4. Age model for MAR15-01 core building with A. $^{210}Pb_{ex}$; B. ^{137}Cs and. ^{241}Am (the first identification of ^{137}Cs in 1955 (FF 1955), the maximum fallout from atmospheric nuclear weapon testing in 1963 (NWT 1963) and the Chernobyl accident in 1986 (C 1986) are represented); and C. Age model.

River (V = 43.2 mg kg^{-1} and Th = 3.96 mg kg^{-1}; Table 2) and also close to the estimated levels for SPM (Fig. 6). The temporal trends of V and Th confirm the absence of additional anthropogenic inputs within the watershed. Arsenic is the only TMM for which the lowest levels (corresponding to the most recent levels) were close to the GB value of 6.56 mg kg^{-1} (Table 2) and the levels measured on the SPM (Fig. 6). The temporal trends in As confirm that there are no further anthropogenic additional inputs of As within the watershed. For the other TMM, the overall estimated concentrations in the DAM17-02 core were always higher than the GB values. Cobalt and Ag had similar trends to Cr, Mn, Ni, Cu, Zn or Cd and more precisely to Cr and Zn with a peak concentration in the 1970s (Fig. 6). The most recent and oldest Cr, Co, Ni, Ag and Cd concentrations in the DAM17-02 core were close to those measured on the SPM. In contrast, for Cu and Zn, only the most recent concentrations were close to those measured on the SPM (Fig. 6). Sb concentrations were similar to Pb with a peak concentration in the early 1990s of 6.62 mg kg^{-1}. The Pb levels measured in the SPM were slightly lower than those measured for the most recent deposits in the DAM17-02 core.

For all the TMM, the small differences in value between the estimated concentrations in SPM and those measured in most recent sedimentary deposits show that sediment cores collected were representative of SPM transfers in the Eure River.

3.5. Isotopic signature of Pb contamination

For the Seine Unit, where the Pb/Ti ratio was low (Fig. S6), the values of the $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios were higher than those recorded in the Eure Unit and lower for $^{208}Pb/^{206}Pb$. The 1990s constituted a period of high Pb concentrations, where the $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios were low while the $^{208}Pb/^{206}Pb$ ratio was higher than the 1960s. This decrease in the $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios and increase in the $^{208}Pb/^{206}Pb$ ratio reflects a change in Pb source or inputs from a new source within the sediment record, contributing to the increased Pb levels. From the 2000s onwards, the $^{206}Pb/^{207}Pb$, $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ ratios increased slightly and $^{208}Pb/^{206}Pb$ remained stable. This increase was confirmed for the ratios calculated in 2012 ± 0.5 y while the $^{208}Pb/^{206}Pb$ started to decrease (Fig. 5B). This increase and decrease for $^{208}Pb/^{206}Pb$, corresponds to the decrease in Pb concentrations recorded in the Martot Pond (Fig. 5A). This reflects a reduction in the source contribution of Pb responsible for the elevated concentrations and the strong modification of the isotope ratios during the 1990s and 2000s. As such, there is a correlation between the temporal trend in Pb concentrations and that of Pb isotopes, the latter reflecting a major source change for Pb in the sediment record.

4. Discussion

4.1. Evaluation of anthropogenic contribution

The use of EFs to assess the anthropogenic impact of contamination requires the selection of a reference background. In some cases, the reference background used was a GB considered representative of the whole watershed, as for example for the Seine watershed (Horowitz et al., 1999; Thévenot et al., 2007; Le Cloarec et al., 2011), or the reference background was a GB measured at the bottom of sediment cores (Section 3.1). In other cases, to compensate for the absence of a local

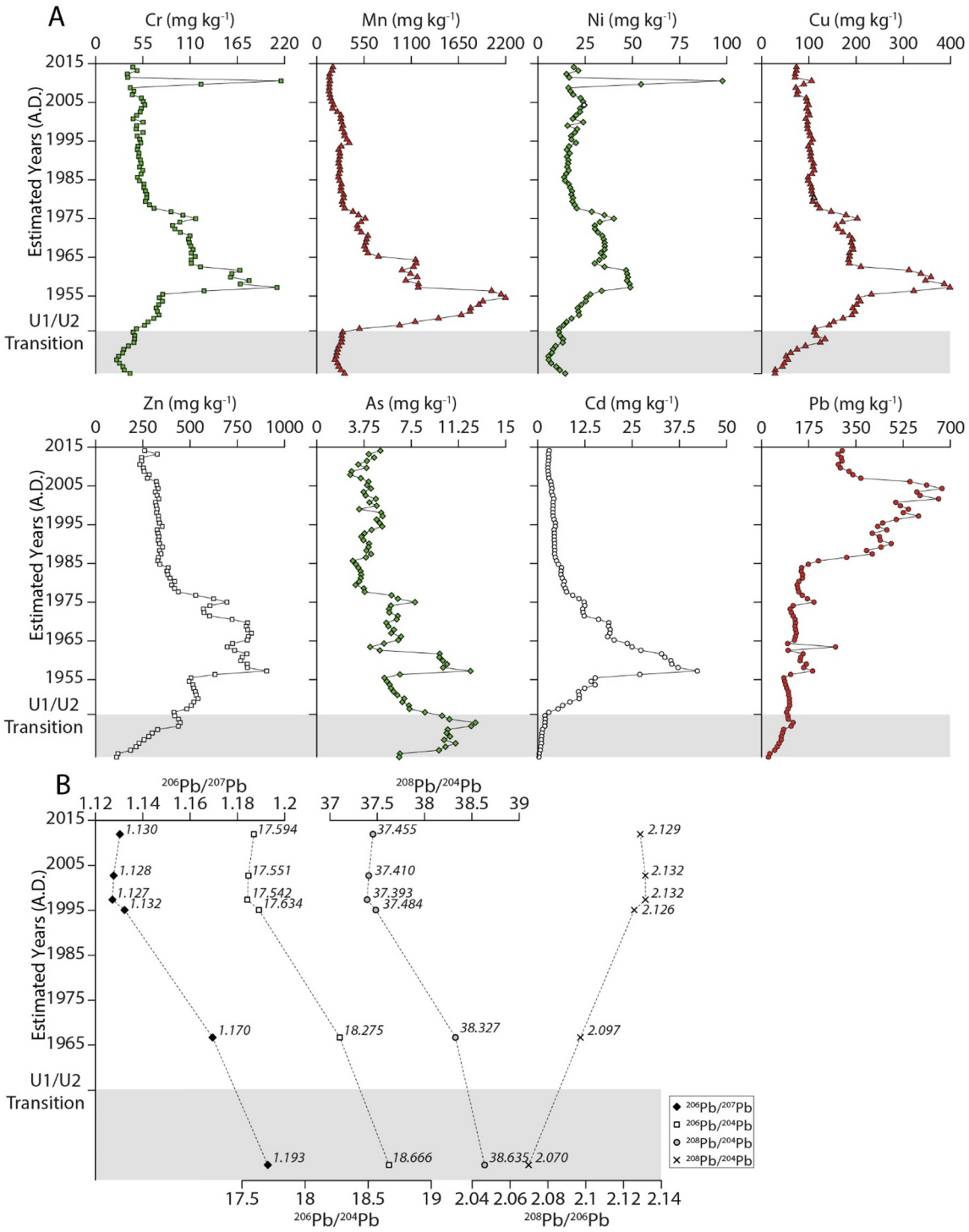


Fig. 5. A. TMM concentrations along the MAR16-02 core; B. Pb isotope ratios along the MAR15-01 core (the Seine Unit U2 is represented in grey).

GB, some studies have turned to the Upper Continental Crust (UCC) values (Wedepohl, 1995). To assess anthropogenic impacts, EFs were calculated in our study from the DAM17-02 core using two reference backgrounds, the local GB defined using the FOR17-02 core and a reference level corresponding to the lowest concentration at the bottom or top of the DAM17-02 core (Table 5). Although the variations in EFs were similar regardless of the reference background, the lowest EFs were those calculated using the reference level (with the exception of As). The strongest EFs were in the 1960–1970s for Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd.

For Cr, Cu, Zn and Cd, the maximum EFs calculated from the GB of the Eure watershed, were higher than those for the Oise River, a tributary of the Seine River (Le Cloarec et al., 2011) or the Lot River (with the exception of Zn), a tributary of the Garonne River, known for its historical Cd contamination with industrial origin (Audry et al., 2004). These EFs were still lower than those calculated for the lower reaches of the Seine River, with the exception of Cu and Cd (Le Cloarec et al., 2011) but were higher or close to those obtained for other major French rivers such as the Rhône (Ferrand et al., 2012) or Loire rivers (Grosbois et al., 2012; Dhivert et al., 2016). This demonstrates that with regard to these TMMs, anthropogenic pressures within the Eure watershed were higher than those recorded for Oise River, another tributary of the Seine estuary and of the same register as those recorded within

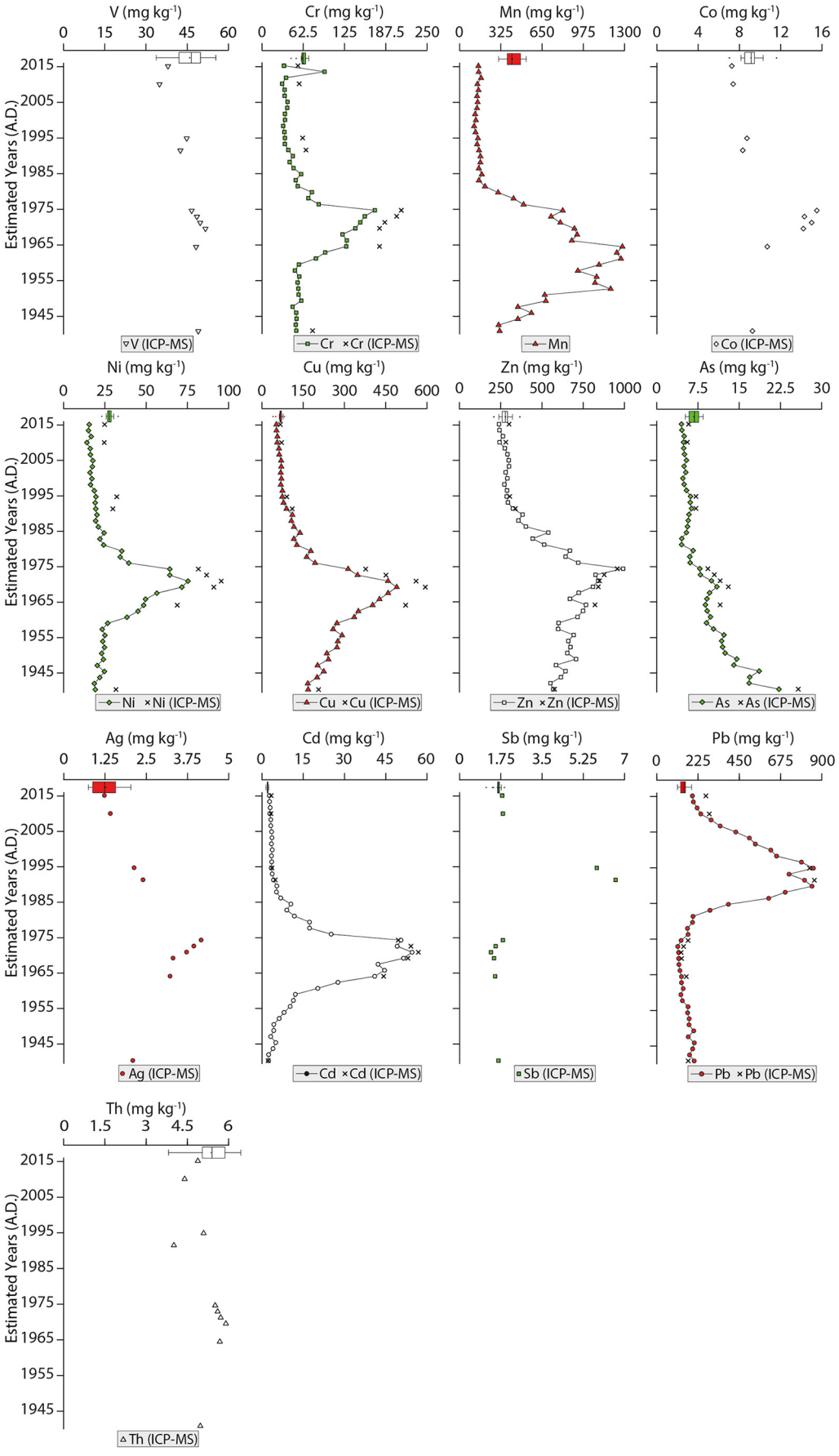


Fig. 6. TMM concentrations along the DAM17-02 core. Boxplot representing TMM concentrations from SPM.

major French river watersheds. Conversely, the EFs calculated for As from the reference level were higher but of the same order of magnitude, than those calculated from the GB on the watershed (Table 5). Sediments from the Eure River had a maximum EF at the beginning of the sedimentary record (i.e., during the 1940s), which was lower than the maximum EF calculated in the Oise River or the lower reaches of the Seine River (Le Cloarec et al., 2011). In terms of Sb, the maximum EF (Table 5) was lower than those recorded in the Oise River or the lower reaches of the Seine River (Le Cloarec et al., 2011) whereas for Pb, the maximum EF in the Eure River was higher than most maximum EFs obtained for other watersheds including the Oise (Le Cloarec et al., 2011), Lot (Audry et al., 2004), Rhône (Ferrand et al., 2012) and Loire rivers (Grosbois et al., 2012). This highlights the high anthropogenic pressures on the Eure watershed since the 1990s, compared to other French watersheds. Since the 1990s, all of the TMM (except for Sb and Pb) were stable with relatively low concentrations (and EFs), which may result from a significant reduction or a halt in additional discharges during the 1960–1970s period. This is assuming that a strong EF corresponds to strong anthropogenic pressure. The lowest levels, considered the baseline within the sediment record, remain higher compared to the GB of the watershed, with the exception of As. This suggests that anthropogenic pressures within the watershed are now low but not null (Table 5). Due to the multiple anthropogenic pressures that a watershed may experience, it can be assumed that soil and sediments quality can only be degraded to pre-industrial revolution levels. As such, EF from the bottom or top of sediment cores, which can be considered permanent anthropogenic baseline, may seem more realistic for the evaluation of anthropogenic pressures in a watershed. This makes it possible to distinguish between periods when anthropogenic pressure is active via industrial, agricultural or even urban discharges, and periods when high levels of TMM (in relation to GB) are solely due to the mechanical erosion of impacted soils or re-suspension of contaminated sediments stored in the river. The remobilisation of contaminated soils has already been observed in small wine-growing watersheds (Sabatier et al., 2014) or those dominated by pastoralism (Bajard et al., 2018).

4.2. Current and theoretical past contributions

Over the period 1994–2003, Thévenot et al. (2007) estimated mean annual flux from the Seine watershed to the Seine estuary for Cr, Cu, Zn, Cd and Pb. Assuming that TMM flux out of the Seine watershed has not changed since this period, this flux out of the Eure watershed for 2017 (Table 3) would be representative of 7, 8, 9, 10, and 16% of the total inputs (Seine River + Eure River) of Cr, Cu, Zn, Cd and Pb into the Seine estuary, respectively (Fig. 7). It is also interesting to estimate the magnitude of inputs from the Eure watershed in the 1990s, a period when very high Pb concentrations were recorded. Streamflow in the Eure River has been near constant since 1971 (www.hydro.eaufrance.fr), assuming that 2017 corresponds to a medium hydrological cycle in terms of hydro-sedimentary inputs. As such, theoretical flux estimation for previous years using the SPM flux for the year 2017 and annual TMM concentrations within sediment cores could prove insightful. The average Pb concentration over 1992–1996 was 846 mg kg^{-1} (Fig. 6; Table 3), which equates to an average flux of 95 t y^{-1}, making the Eure watershed the main contributor of Pb to the Seine estuary (52%) (Fig. 7). This confirms the river's classification as very high contamination by Meybeck et al. (2004), and that the watershed has recently experienced major Pb contamination with little national equivalency.

4.3. Sources of contamination

Similar temporal trends for Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd (Figs. 5A and 6) suggest that a single anthropogenic source was responsible for the high levels over the 1960s–1970s. The presence of Cd, Ni, Zn could be related to the activities and discharges of a saline batteries factory. Within the Eure watershed there was a saline batteries factory (opened in the late 1930s), supplying most of the national market during the 1960s, resulting in very high localised production. The factory was the subject of an increased administrative survey by a national agency in the early 1970s (Agence Financière de Bassin "Seine-Normandie", 1971). This survey, coupled with the development of alkaline batteries (manufactured abroad), may have caused a drop in production, resulting in a reduction in concentrations after the 1970s, until the closure of the industrial site in 1994 (Gardes et al., 2020a).

The main source responsible for As release has not been defined but may be attributed to different anthropogenic activities. This includes discharge from agricultural activities (e.g., wood preservative), industrial activities (glass and electronics industry, metal treatment, ammunition manufacturing, production of dyes and colorants or metal smelters smelting) or coal combustion (Reimann et al., 2009). But it must be noted that arsenical herbicides have been forbidden in France since 1973; it is probable that it was one of the main sources in the Eure watershed as the current concentrations, near the GB value, were reached after the 1970s.

Sources responsible for Pb contamination can be discriminated from Pb isotopes, particularly in tri-isotopic diagrams in which these potential sources act as end-members (e.g., Cloquet et al., 2015). In the diagram $^{208}Pb/^{206}Pb$ versus $^{206}Pb/^{207}Pb$, the measurement within the Seine Unit U2 ($^{208}Pb/^{206}Pb = 2.070$ and $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.193$) was close to the points with a natural (or pre-industrial) signature ($^{208}Pb/^{206}Pb = 2.053$ and $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.2007$, Elbaz-Poulichet et al., 1986; $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.066$ and $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.197$, Monna et al., 1997; $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.079$ and $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.200$, Ferrand et al., 1999) (Fig. 8A). Moreover, such a high $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio has never been previously recorded in the Seine watershed (Ayrault et al., 2012) with the exception of the upstream Yonne River where $^{206}Pb/^{207}Pb$ was approximately 1.19 prior to the 1960s and after the 2000s. This reflects an absence of anthropogenic Pb contamination (Ayrault et al., 2010). In terms of the Eure Unit U1, the signature measured in 1965 ($^{208}Pb/^{206}Pb = 2.097$ et $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.170$) showed a mix between pre-industrial and industrial poles. It is possible to assess the relative contribution of a source using the binary model, described for example by Komárek et al. (2008). Based on the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio proposed by Monna et al. (1997) as the average signature of French industrial Pb ($^{206}Pb/^{207}Pb = 1.155$), the contribution of the unidentified industrial source, was in the range 60–67%. This is dependent on the value used for the pre-industrial source, between the Seine Unit from this study, and the values proposed by Elbaz-Poulichet et al. (1986), Monna et al. (1997) and Ferrand et al. (1999). This shows that the contribution of anthropogenic Pb was already significant during the 1960s in the Eure watershed, whereas Pb concentrations recorded in sediment cores at the same time were not high and did not exhibit an increasing trend (Fig. 5A). However, the estimation of this contribution does not consider a possible existing contribution from other sources such as coal use (e.g., coal power plant, coal combustion), which is also a source of Pb. Notably, the isotope signature recorded in 1965 was close to the isotope signatures of Pb from coal use (Cloquet et al., 2006a; Elbaz-Poulichet et al., 2011). Although it is unlikely that there existed only a single source emitting Pb during the 1960s. This 1960s signature was close to the European Standard Lead Pollution (ESLP) line defined by Haack et al. (2002, 2003) from atmospheric Pb deposition across Europe, confirming the presence of anthropogenic Pb in this sample. More recent contamination signatures (1995, 1997, 2002 and 2012) were located between the industrial and leaded petrol poles (defined from data from Monna et al. (1997), Véron et al. (1999) and Cloquet et al. (2015)). These were aligned with the industrial Pb line also defined by Haack et al. (2002, 2003) from industrial equipment, exhaust pipes and several major ore deposits. As such, it is possible to envisage a mixture between these two poles to understand the signatures obtained recently in the Eure watershed. Fig. 8B shows that these signatures, in particular that of 1995, were close to a Pb smelting signature defined in northern France from aerosols ($n = 2$; $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.1269 \pm$

Table 4
TMM concentrations (mg kg^{-1}) in the DAM17-02 core (ICP-MS).

Sampling depth (cm)	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Ag	Cd	Sb	Pb	Th
1	38.0	54.4	7.26	24.8	67.1	300	5.81	1.23	3.34	1.81	268	4.88
7	34.9	56.3	7.39	24.6	71.6	281	5.58	1.41	3.24	1.84	286	4.40
25	44.8	61.5	8.73	32.2	90.2	305	7.13	2.13	3.61	5.82	833	5.09
29	42.5	66.5	8.32	29.8	110	339	7.13	2.40	4.84	6.62	859	4.01
49	46.6	211	15.5	81.6	377	956	9.31	4.16	49.6	1.84	171	5.51
51	48.5	204	14.3	86.6	451	877	10.47	3.94	54.1	1.53	146	5.60
53	49.7	186	15.0	95.5	560	849	11.54	3.72	56.9	1.33	133	5.71
55	51.6	178	14.2	91.0	594	841	13.03	3.31	53.1	1.46	135	5.90
61	48.2	178	10.7	68.9	523	821	11.54	3.22	44.2	1.51	161	5.68
89	49.0	76.6	9.26	31.7	206	576	25.74	2.09	2.25	1.65	171	4.97

0.0008 et $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.1330 \pm 0.0009$ (Véron et al., 1999)), or dust from a Pb-Zn smelting plant (n = 2; $^{208}Pb/^{206}Pb = 2.124 \pm 0.002$ et $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.1289 \pm 0.0023$ (Cloquet et al., 2006b)) (not shown in Fig. 8B). However, these authors do not consider contributions from leaded gasoline. Therefore, the signature recorded here for these four points was the result of an anthropogenic Pb input, the partial source of which could be the same as that recorded by the signature measured in 1965. The difference in signature between 1965 and more recent signatures may also be attributable to an increase in a major anthropogenic source not yet identified but unrelated to coal (indicated by increases in Pb concentrations as seen in the sediment cores). There is an anthropogenic source of Pb in the Eure watershed related to industrial activities that commenced in the 1960s and increased from the 1990s. Chiffoleau et al. (2012) used a sediment core sampled in the Seine estuary to demonstrate that there was a single anthropogenic source which accounts for the variations in the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio in the estuary since 1975. Between 1975 and 1985 the variations in this ratio are explained by a mixture between intra-estuarine phosphogypsum discharges and an unknown anthropogenic source Post-1985 the variations may be attributed to a mixture between a natural source and this same unknown anthropogenic source. The isotopic signature of this source ($^{208}Pb/^{206}Pb = 2.132$ et $^{206}Pb/^{207}Pb = 1.13$) was isolated by Chiffoleau et al. (2012) and Fig. 8B shows that it is close to the anthropogenic signature recorded by the Eure River sediments, indicating that it is likely the source comes from the Eure River. Based on the SPM sampled in the Eure River in March and September 2009 (and of dissolved Pb (Pb_d) measurements), Chiffoleau et al. (2012) estimated a low $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio, in the range 1.12–1.14, consistent with ratios from our study (Fig. 8B). From a sampling campaign conducted in September 2011, Chiffoleau et al. (2012) found an increase in Pb_d and a $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio of about 1.13 downstream of the city of Dreux (and a $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio >1.14 upstream). Assuming the mixture of natural and anthropogenic sources, the authors estimated that the additional anthropogenic source had a $^{206}Pb/^{207}Pb$ signature of approximately 1.12. A cathode-ray tube (CRT) factory began operation in Dreux in 1956 and a second factory, specialising in the assembly of CRT TVs and the manufacture of electrical circuits, opened in 1974 at the same industrial site. Chiffoleau et al. (2012) hypothesised that the CRT factory represented this unknown Pb source. CRT may contain up to 3 kg of Pb (Tsydenova and Bengtsson, 2011). This factory, as well as the CRT TVs assembly factory, was purchased in the early 1990s to boost the economy (and thus increase CRT production) prior to closing in 2006 and 2010 for the CRT factory and CRT TVs assembly factory, respectively. In 2001, Pb discharge to water from the industrial site was ranked among the highest in Europe by the European Environment Agency (E-PRTR, 2006). Increases in Pb_p within sediment cores since the 1990s, as well as isotope signatures measured in 1995, 1997 and 2002, reflect the economic recovery initiated by this industry. However, the high concentrations measured from the end of the 2000s in the sediment cores, and the isotopic signature estimated in 2012, demonstrate that anthropogenic Pb inputs are still present in the Eure watershed despite the cessation of industrial activities. These inputs are sufficiently high to modify the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio in the SPM of the Seine estuary as shown by Chiffoleau et al. (2012).

5. Conclusions

This study of sediment cores has revealed that the lower reaches of the Eure watershed have been subject to significant anthropogenic pressures since the 1940s, at comparable or higher levels, than those experienced by other French watersheds during the twentieth century. The temporal trends of TMM concentrations have shown strong anthropogenic impacts, mainly of industrial origin during the 1960s and 1970s. A general trend towards a decrease in impacts was emerging at the end of the twentieth century, as in the majority of French river watersheds. However, an additional source, potentially of industrial origin, was responsible for high Pb discharges that heavily contaminated sediments of the Eure River. It had a signature found in sediments of the Seine estuary that had already been heavily impacted by inputs from the fluvial part of Seine River, one of the most anthropized catchments in Europe. The similarity between the levels of TMM in the most recent sedimentary deposits and on the SPM showed that the sedimentary records were representative of SPM transfers, and that the footprint of industrial contamination was still present despite the cessation of the activities responsible for the discharges. This footprint reflects the existence of

Table 5
Enrichment Factor (EF) based on the reference level from the DAM17-02 core (EF_{DAM}) and the geochemical background of the Eure River Watershed (EF_{FOR}).

Depth (cm)	Cr		Co		Ni		Cu		Zn		As		Ag		Cd		Sb		Pb	
	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}	EF_{DAM}	EF_{FOR}
1	1.0	1.4	1.00	1.1	1.0	2.1	1.0	9.7	1.0	7.5	1.0	0.7	1.0	5.2	1.5	24	1.1	3.6	1.6	21
7	1.1	1.6	1.1	1.2	1.1	2.3	1.2	12	1.0	7.8	1.1	0.8	1.3	6.6	1.6	26	1.3	4.0	1.9	24
25	1.1	1.5	1.2	1.2	1.2	2.6	1.3	13	1.0	7.3	1.2	0.8	1.7	8.7	1.6	25	3.4	11	4.7	61
29	1.5	2.0	1.4	1.5	1.5	3.0	2.0	20	1.4	10	1.5	1.1	2.4	12	2.7	42	5.0	16	6.2	80
49	3.4	4.7	1.9	2.0	2.9	6.0	5.0	48	2.8	21	1.4	1.0	3.0	16	20	313	1.0	3.2	0.9	12
51	3.3	4.4	1.7	1.8	3.0	6.3	5.9	57	2.5	19	1.6	1.1	2.8	15	21	336	0.8	2.6	0.8	10
53	2.9	4.0	1.8	1.9	3.3	6.8	7.1	69	2.4	18	1.7	1.2	2.6	14	22	346	0.7	2.2	0.7	8.7
55	2.7	3.7	1.6	1.7	3.0	6.2	7.3	71	2.3	17	1.9	1.3	2.2	12	20	312	0.7	2.4	0.7	8.6
61	2.8	3.8	1.3	1.3	2.4	4.9	6.7	65	2.3	18	1.7	1.2	2.2	12	17	270	0.8	2.6	0.8	11
89	1.4	1.9	1.3	1.3	1.3	2.6	3.0	29	1.9	14	4.4	3.1	1.7	9	1.0	16	1.0	3.2	1.0	13

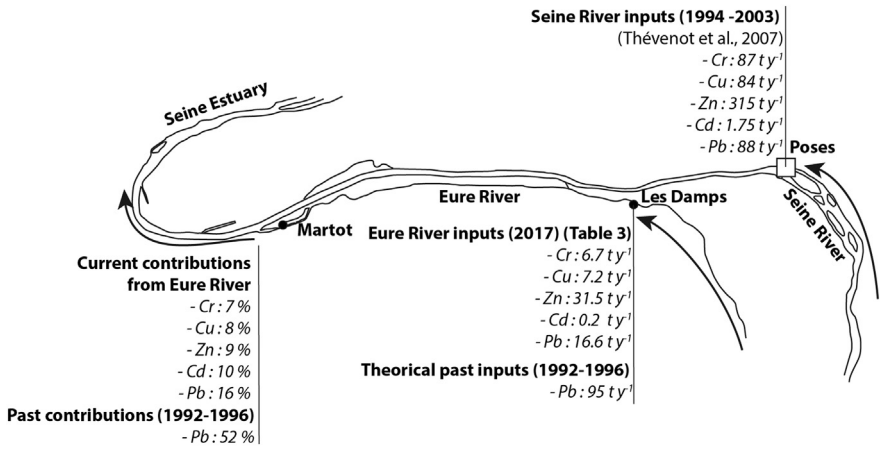


Fig. 7. Eure River inputs to the Seine estuary and estimation of Eure River contributions.

permanent anthropogenic baseline within the river, resulting from the erosion of contaminated soils and sediments stored in the river and remobilised during floods and/or landscaping projects. As a result, the current flux in TMM to the Seine estuary remains significant despite the cessation or drastic reduction of discharges from anthropogenic activities. Based on the estimation of past theoretical flows, it has been shown in the case of Pb that the Eure watershed could exceed contributions from the Seine watershed, making the former the main contributor of Pb to the Seine estuary during the 1990s.

CRediT authorship contribution statement

Thomas Gardes: Conceptualization, Validation, Formal analysis, Investigation, Resources, Writing - original draft, Writing - review & editing, Visualization. **Maxime Debret:**Conceptualization, Resources, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Yoann Copard:**Conceptualization, Writing - review & editing, Supervision. **Alexandra Coynel:**Investigation, Resources, Writing - review & editing. **Julien Deloffre:**Formal analysis, Writing - review & editing. **Matthieu Fournier:**Formal analysis, Writing - review & editing. **Sidonie Revillon:**Investigation, Resources, Writing - review & editing. **Jean Nizou:**Investigation, Resources, Writing - review & editing. **Anne-Lise Develle:**Investigation, Resources, Writing - review & editing. **Pierre Sabatier:**Investigation, Resources, Writing - review & editing. **Stéphane Marcotte:**Resources, Writing - review & editing. **Edouard Patault:**Writing - review & editing. **Quentin Faivre:**Investigation. **Florence Portet-Koltalo:**Conceptualization, Investigation, Resources, Writing - review & editing, Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work is part of the OSS 276 project, financially supported by the Seine-Normandie Water Agency (France). This work is support by the CNRS towards EC2CO grant (Avant-Seine project). Gardes Th. grant was funded by the Region Normandie, which supports the scientific consortium SCALE UMR CNRS 3730. CNRS also supports the French

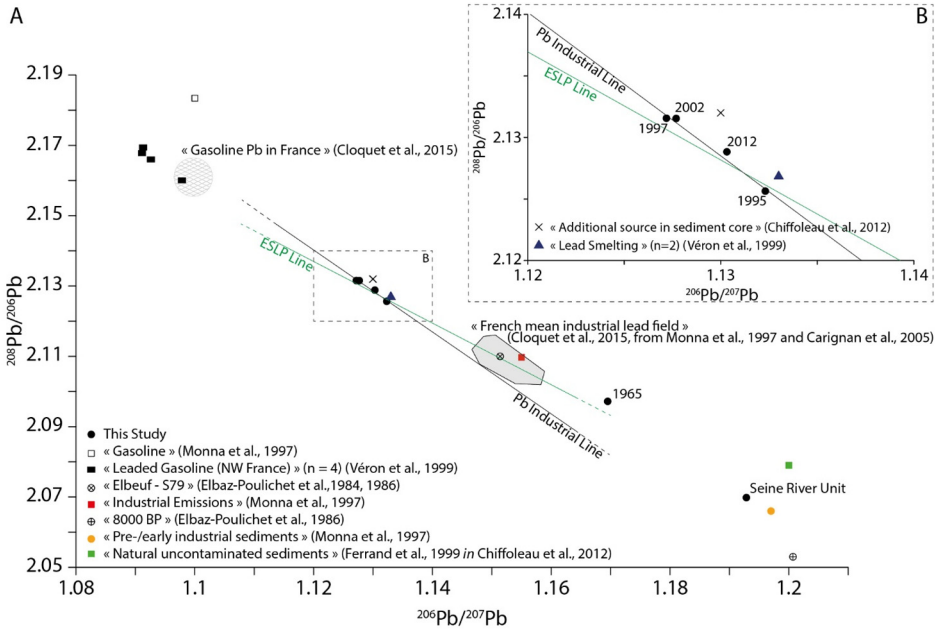


Fig. 8. Three isotope diagrams $^{208}Pb/^{206}Pb$ versus $^{206}Pb/^{207}Pb$.

national cyber-Repository (https://www.cybercarotheque.fr/) which is a portal for metadata associated with marine, lake/river sediment cores stored in French laboratories. This project was initiated by CLIMCOR project (http://climcor-equipex.dt.insu.cnrs.fr/).

Our paper is a contribution to ROZA-LTER-fr project: Retro-Observatory of sedimentary Archive from French LTER (http://ccwbvps18.in2p3.fr/maps/visualiseur-coyoxhup#project) which is a portal for data associated with marine, lake sediment cores stored in LTER French laboratories.

Authors sincerely thank the "Parc Naturel Régional du Perche" for allowing the access at the ponds and Aurélie Tran Van Loc for her participation at the coring session.

Authors also thank Romain Levaillant and Michel Simon (M2C laboratory) for their participation in the field sampling (coring sessions, TIMS deployment).

Appendix A. Supplementary data

The dataset is available at doi:https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912843 (Gardes et al., 2020b) and at https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911102 (Gardes et al., 2020c). Supplementary data to this article can be found online at doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249.

References

Ackermann, F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. Environ. Technol. Lett. 1, 518–527. https://doi.org/10.1080/09593338009384008.

Agence Financière de Bassin "Seine-Normandie, 1971. Délibération n°71–16 du 21 Octobre 1971 désignant les entreprises industrielles soumises à la mesure pour le calcul de leur redevance pollution.

Appleby, P.G., Richardson, N., Nolan, P.J., 1991. 241Am dating of lake sediments. Hydrobiologia 214, 35–42. https://doi.org/10.1007/BF00050929.

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

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., Chaillou, G., Robert, S., 2006. Early diagenesis of trace metals (Cd, Cu, Co, Ni, U, Mo, and V) in the freshwater reaches of a macrotidal estuary. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 2264–2282. https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.02.001.

Ayrault, S., Lorgeoux, C., Moilleron, R., Lherm, D., Tassin, B., Bonté, P., Roy-Barman, M., Le, M.-F., Lefèvre, I., Priadi, C., Evrard, O., Bordier, L., Mouchel, J.-M., Eurin, J., Tamtam, F., Dinh, T., Boust, D., Vrel, A., 2010. Archives sédimentaires, empreintes des micropolluants sur le bassin de la Seine sur 80 ans. PIREN-Seine Rapp. Act. 2010, p. 34.

Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: geochemical implications of a historical perspective. Chemosphere 87, 902–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043.

Bábek, O., Grygar, T.M., Faměra, M., Hron, K., Nováková, T., Sedláček, J., 2015. Geochemical background in polluted river sediments: how to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? CATENA 135, 240–253. https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.07.003.

Bajard, M., Etienne, D., Quinsac, S., Dambrine, E., Sabatier, P., Frossard, V., Gaillard, J., Develle, A.-L., Poulenard, J., Arnaud, F., Dorioz, J.-M., 2018. Legacy of early anthropogenic effects on recent lake eutrophication (Lake Bénit, northern French Alps). Anthropocene 24, 72–87. https://doi.org/10.1016/j.ancene.2018.11.005.

Bruel, R., Sabatier, P., 2020. Serac: a R package for ShortlivEd RAdionuclide chronology of recent sediment cores. EarthArXiv, 1–38 https://doi.org/10.31223/osf.io/f4yma.

Brügmann, L., 1995. Metals in sediments and suspended matter of the river Elbe. Sci. Total Environ. 159, 53–65. https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)04252-I.

Callender, E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. J. Paleolimnol. 23, 243–260. https://doi.org/10.1023/A:1008114630756.

Chiaradia, M., Gallay, A., Todt, W., 2003. Different contamination styles of prehistoric human teeth at a Swiss necropolis (Sion, Valais) inferred from lead and strontium isotopes. Appl. Geochem. 18, 353–370. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00072-0.

Chiffoleau, J.-F., Sonke, J.E., Auger, D., Bretaudeau, J., Joguet, T., Larrieu, M., Laffont, L., Prunier, J., Rozuel, E., Zouiten, C., 2012. Etude de la signature isotopique des métaux dans l'estuaire de la Seine. Une information essentielle pour le traçage et la discrimination des sources et processus.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., 2006a. Atmospheric pollutant dispersion around an urban area using trace metal concentrations and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. Atmos. Environ. 40, 574–587. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.073.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G., Sterckeman, T., Perdrix, E., 2006b. Tracing source pollution in soils using cadmium and Lead isotopes. Environ. Sci. Technol 40, 2525–2530. https://doi.org/10.1021/es052232+.

Cloquet, C., Estrade, N., Carignan, J., 2015. Ten years of elemental atmospheric metal fallout and Pb isotopic composition monitoring using lichens in northeastern France. Comptes Rendus Geosci., Geochemical and isotopic record of anthropogenic activities 347 (Part 1), 257–266. https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.04.003.

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J.-E., 2006. Using rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. Earth Surf. Process. Landf. 31, 135–153. https://doi.org/10.1002/esp.1319.

Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. Appl. Geochem. 22, 821–836. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.10.004.

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. J. Sea Res., 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.

Daskalakis, K.D., O'Connor, T.P., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. Environ. Sci. Technol. 29, 470–477. https://doi.org/10.1021/es00002a024.

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). Sci. Total Environ. 541, 1504–1515. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.146.

Duan, D., Ran, Y., Cheng, H., Chen, J., Wan, G., 2014. Contamination trends of trace metals and coupling with algal productivity in sediment cores in Pearl River Delta, South China. Chemosphere 103, 35–43. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.011.

Elbaz-Poulichet, F., Holliger, P., Martin, J.M., Petit, D., 1986. Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. Sci. Total Environ. 54, 61–76. https://doi.org/10.1016/0048-9697(86)90256-1.

Elbaz-Poulichet, F., Dezileau, L., Freydier, R., Cossa, D., Sabatier, P., 2011. A 3500-year record of Hg and Pb contamination in a Mediterranean sedimentary archive (The Pierre Blanche Lagoon, France). Environ. Sci. Technol. 45, 8642–8647. https://doi.org/10.1021/es2004599.

Elbaz-Poulichet, F., Guédron, S., Anne-Lise, D., Freydier, R., Perrot, V., Rossi, M., Piot, C., Delpoux, S., Sabatier, P., 2020. A 10,000-year record of trace metal and metalloid (Cu, Hg, Sb, Pb) deposition in a western Alpine Lake (Lake Robert, France): deciphering local and regional mining contamination. Quat. Sci. Rev. 228, 106076. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106076.

E-PRTR [WWW Document], 2006. Eur. Environ. Agency. URL. https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/member-states-reporting-art-7-under-the-european-pollutant-release-and-transfer-register-e-prtr-regulation-18 (accessed 6.4.19).

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). Geochim. Cosmochim. Acta, Environmental Records of Anthropogenic Impacts 82, 163–182. https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023.

Ferrand, J.-L., Hamelin, B., Monaco, A., 1999. Isotopic tracing of anthropogenic Pb inventories and sedimentary fluxes in the Gulf of lions (NW Mediterranean Sea). Cont. Shelf Res. 19, 23–47. https://doi.org/10.1016/S0278-4343(98)00070-3.

Foster, I.D.L., Charlesworth, S.M., 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. Hydrol. Process. 10, 227–261. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199602)10:2<227::AID-HYP357>3.0.CO;2-X.

Gale, N.H., 1996. A new method for extracting and purifying lead from difficult matrices for isotopic analysis. Anal. Chim. Acta 332, 15–21. https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00207-3.

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., Debret, M., Copard, Y., Coynel, A., Deloffre, J., Fournier, M., Revillon, S., Nizou, J., Develle, A.-L., Sabatier, P., Marcotte, S., Patault, E., Faivre, Q., Portet-Koltalo, F., 2020b. Trace metals and metalloid elements in sediment cores (1940s–2017) and suspended particulate matter (2017–2018) from the Eure River, France. PANGAEA https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912843.

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., 2020c. Reconstruction of Anthropogenic Activites in Sediments Cores from the Eure River. PANGAEA https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911102.

Gascón Díez, E., Corella, J.P., Adatte, T., Thevenon, F., Loizeau, J.-L., 2017. High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland. Appl. Geochem. 78, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.007.

Goldberg, E.L., 1963. Geochronology with 210Pb. Radioact. Dating Int. at. Energy Agency, pp. 121–131.

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). Sci. Total Environ. 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). Estuar. Coast. Shelf Sci. 48, 401–414. https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0435.

Haack, U.K., Gutsche, F.H., Plessow, K., Heinrichs, H., 2002. On the isotopic composition of Pb in cloud waters in Central Germany. A source discrimination study. Water Air Soil Pollut. 139, 261–288. https://doi.org/10.1023/A:1015864103834.

Haack, U.K., Heinrichs, H., Gutsche, F.H., Plessow, K., 2003. The isotopic composition of anthropogenic Pb in soil profiles of northern Germany: evidence for pollutant Pb from a

continent-wide mixing system. Water Air Soil Pollut. 150, 113–134. https://doi.org/10.1023/A:1026142501593.
He, Q., Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of 137Cs and unsupported 210Pb by mineral soils and sediments. J. Environ. Radioact. 30, 117–137. https://doi.org/10.1016/0265-931X(96)89275-7.
Hennekam, R., Sweere, T., Tjallingii, R., de Lange, G.J., Reichart, G.-J., 2019. Trace metal analysis of sediment cores using a novel X-ray fluorescence core scanning method. Quat. Int. 514, 55–67. https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.10.018 Advances in Data Quantification and Application of high resolution XRF Core Scanners.
Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Appl. Geochem. 2, 437–451. https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90027-8.
Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River basin based on floodplain deposits and bed sediments. Hydrol. Process. 13, 1329–1340. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990630)13:9<1329::AID-HYP811>3.0.CO;2-H.
Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V., Mihaljevič, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: a review. Environ. Int. 34, 562–577. https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.10.005.
Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J.M., Meybeck, M., 1971. Geochronology of lake sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 11, 407–414. https://doi.org/10.1016/0012-821X(71)90202-0.
Laignel, B., Quesnel, F., Lecoustumer, M.-N., Meyer, R., 1998. Variabilité du cortège argileux des formations résiduelles à silex de l'Ouest du bassin de Paris. Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci. 326, 467–472. https://doi.org/10.1016/S1251-8050(98)80072-4.
Lanceleur, L., Schäfer, J., Bossy, C., Coynel, A., Larrose, A., Masson, M., Blanc, G., 2011a. Silver fluxes to the Gironde estuary – eleven years (1999–2009) of monitoring at the watershed scale. Appl. Geochem. 26, 797–808. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.02.001.
Lanceleur, L., Schäfer, J., Chiffoleau, J.-F., Blanc, G., Auger, D., Renault, S., Baudrimont, M., Audry, S., 2011b. 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.
Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. Appl. Geochem. 25, 1912–1923. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007.
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. Phys. Chem. Earth Parts ABC 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003 Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status.
Lepland, Aivo, Andersen, T.J., Lepland, Aave, Arp, H.P.H., Alve, E., Breedveld, G.D., Rindby, A., 2010. Sedimentation and chronology of heavy metal pollution in Oslo harbor, Norway. Mar. Pollut. Bull. 60, 1512–1522. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.04.017.
Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E., Le Coustumer, P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. Sci. Total Environ. 409, 1539–1549. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.022.
Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. Sci. Total Environ. 328, 219–236. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.024.
Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B., Lewis, J.T., 1997. Pb isotopic composition of airborne particulate material from France and the southern United Kingdom: implications for Pb pollution sources in urban areas. Environ. Sci. Technol. 31, 2277–2286. https://doi.org/10.1021/es960870+.
Pennington, W., Tutin, T.G., Cambray, R.S., Fisher, E.M., 1973. Observations on lake sediments using fallout 137 Cs as a tracer. Nature 242, 324–326. https://doi.org/10.1038/242324a0.
Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derriennic, H., Lanceleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). Chem. Geol. 359, 125–135. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019.
Phillips, J.M., Russell, M.A., Walling, D.E., 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. Hydrol. Process. 14, 2589–2602. https://doi.org/10.1002/1099-1085(20001015)14:14<2589::AID-HYP94>3.0.CO;2-D.
Quesnel, F., 1997. Digital mapping in regolith geology. Cartographie numérique en géologie de surface. Application aux altérites à silex de l'Ouest du bassin de Paris. Theses. Université de Rouen.
Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R., 2009. Arsenic distribution in the environment: the effects of scale. Appl. Geochem. 24, 1147–1167. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.03.013.
Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., 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.
Richter, T.O., Gaast, S. van der, Koster, B., Vaars, A., Gieles, R., Stigter, H.C. de, Haas, H.D., Weering, T.C.E. van, 2006. The Avaatech XRF Core scanner: technical description and applications to NE Atlantic sediments. Geol. Soc. Lond. Spec. Publ. 267, 39–50. https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.267.01.03.
Robbins, J.A., Edgington, D.N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 285–304. https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90198-2.
Russell, M.A., Walling, D.E., Hodgkinson, R.A., 2000. Appraisal of a simple sampling device for collecting time-integrated fluvial suspended sediment samples. The Role Of Erosion and Sediment Transport in Nutrient and Contaminant Transfer (Proceedings Waterloo Symposium, 2000). 263. IAHS Publ., pp. 119–127.
Sabatier, P., Poulenard, J., Fanget, B., Reyss, J.-L., Develle, A.-L., Wilhelm, B., Ployon, E., Pignol, C., Naffrechoux, E., Dorioz, J.-M., Montuelle, B., Arnaud, F., 2014. Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 111, 15647–15652. https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111.
Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Met. Hydrocycle. https://doi.org/10.1007/978-3-642-69325-0 349 pp.; Edition: Springer, Berlin.
Thévenot, D., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Ponteves, 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. Sci. Total Environ. 375.
Tseng, C.M., Amouroux, D., Abril, G., Tessier, E., Etcheber, H., Donard, O.F.X., 2001. Speciation of mercury in a fluid mud profile of a highly turbid macrotidal estuary (Gironde, France). Environ. Sci. Technol. 35, 2627–2633. https://doi.org/10.1021/es001750b.
Tsydenova, O., Bengtsson, M., 2011. Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. Waste Manag. 31, 45–58. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.014.
Van Calsteren, P., Thomas, L., 2006. Uranium-series dating applications in natural environmental science. Earth-Sci. Rev., ISOtopes in PALaeoenvironmental reconstruction (ISOPAL) 75, 155–175. https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2005.09.001.
Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R., Hamelin, B., 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. Atmos. Environ. 33, 3377–3388. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00376-8.
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.
Wedepohl, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. Cosmochim. Acta 59, 1217–1232. https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2.
White, W.M., Albarède, F., Télouk, P., 2000. High-precision analysis of Pb isotope ratios by multi-collector ICP-MS. Chem. Geol. 167, 257–270. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00182-5.

Supplementary Materials

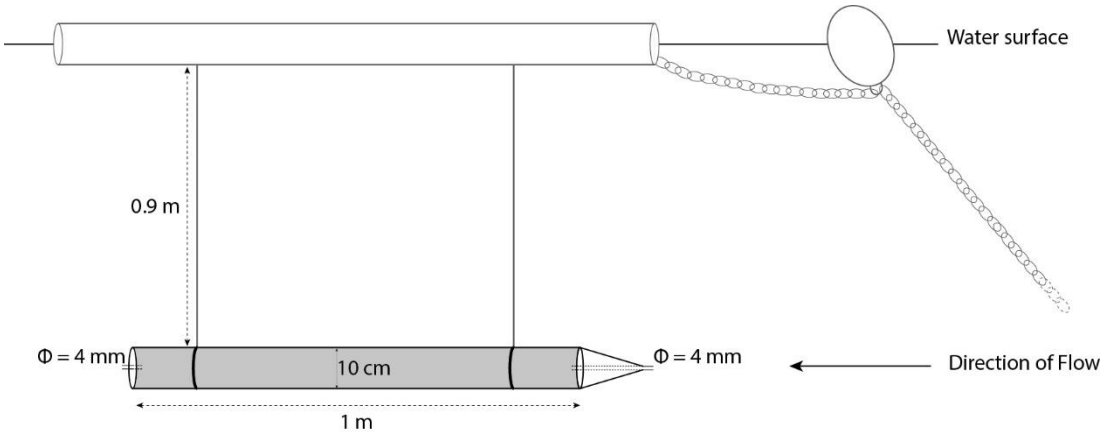


Figure S1. Schematic of the TIMS during the sampling period.

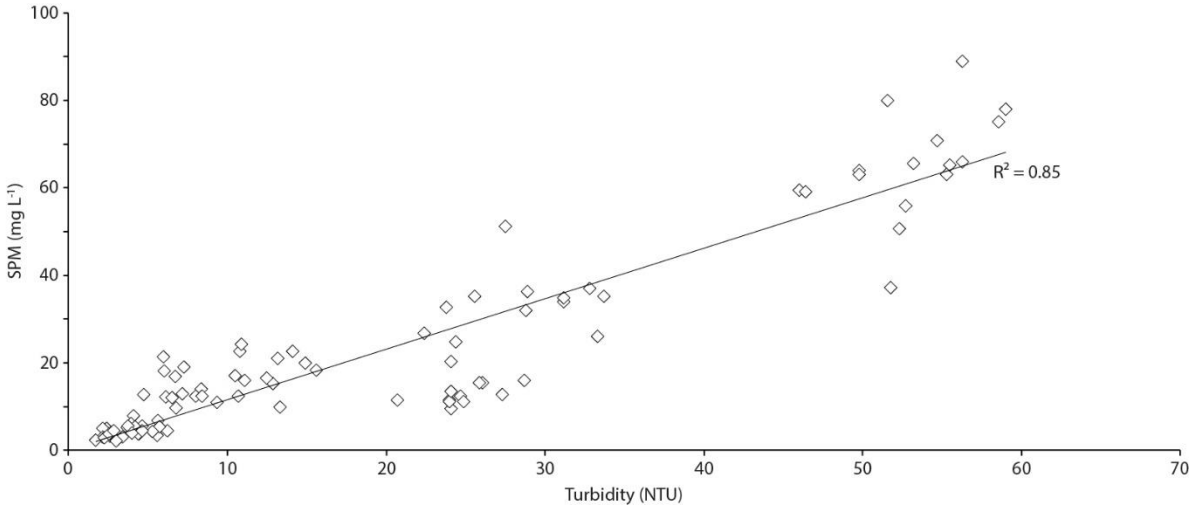


Figure S2. SPM (mg L^{-1}) versus Turbidity (NTU).

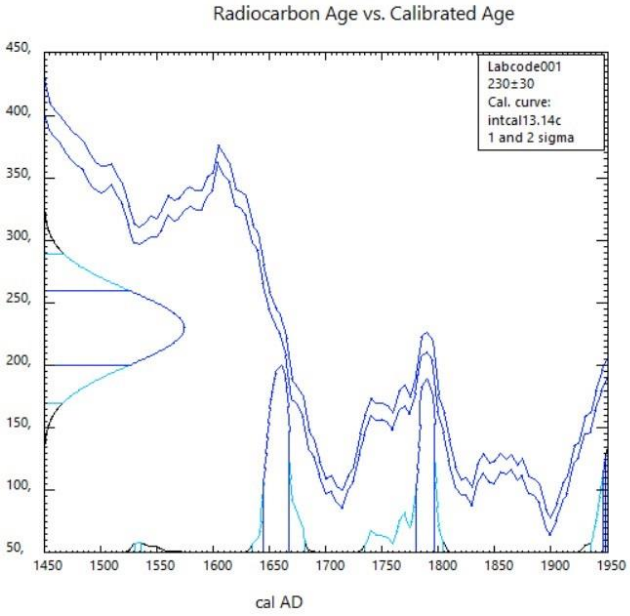
Calibration of Radiocarbon Age to Calendar Years

FOR_17-02_69,5-68 Poz-100579

Radiocarbon Age : **230±30 BP**

One Sigma Ranges: [start:end] relative area	Two Sigma Ranges: [start:end] relative area
[cal AD 1646: cal AD 1669] 0,562823	[cal AD 1532: cal AD 1537] 0,005581
[cal AD 1781: cal AD 1798] 0,39489	[cal AD 1636: cal AD 1682] 0,492533
[*cal AD 1946: cal AD 1949*] 0,042287	[cal AD 1736: cal AD 1805] 0,427608
	[cal AD 1935: cal AD 1949*] 0,074279

Ranges marked with a * are suspect due to impingment on the end of the calibration data set



Database used

INTCAL13

References to Database INTCAL13

Reimer, et.al., 2013, Radiocarbon55(4).

Report on C-14 dating in the Poznań Radiocarbon Laboratory

Poznań, 24-04-2018 Prof. dr hab. Tomasz Goslar

Figure S3. Calibration of radiocarbon age in calendar years.

The sediment deposits of the FOR17-02 core were characterised by two sedimentary facies. Along the first facies (33-69.5 cm), the grain size distribution was centred around a low D_{50} equal to 29.0 ± 8.0 µm, and there was a constant mean TOC content (3.63 ± 0.31%). Along the upper facies (0-33 cm), the grain size distribution was centred around a high D_{50} equal to 61.7 ± 11.8 µm, and the TOC content (TOC_{mean} =8.37 ± 1.94%), appeared to increase within the facies towards the interface

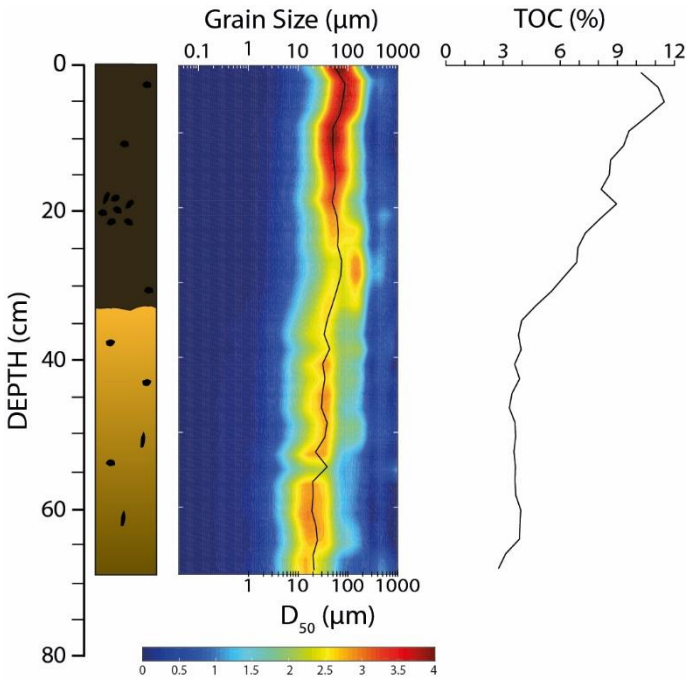


Figure S4. Grain size distribution, D_{50}, and TOC along the FOR17-02 core.

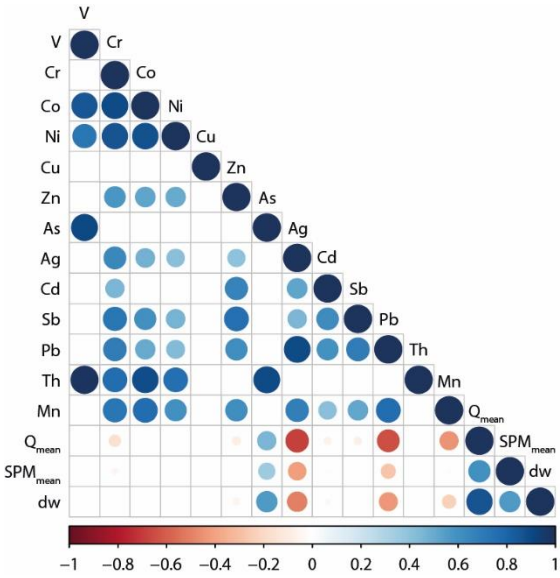


Figure S5. Correlation matrix with TMM concentrations on SPM, Q_{mean}, SPM_{mean} and dry weight of SPM collected by TIMS (dw) for each sampling time interval (Spearman correlation, $p < 0.05$ for all circles presented).

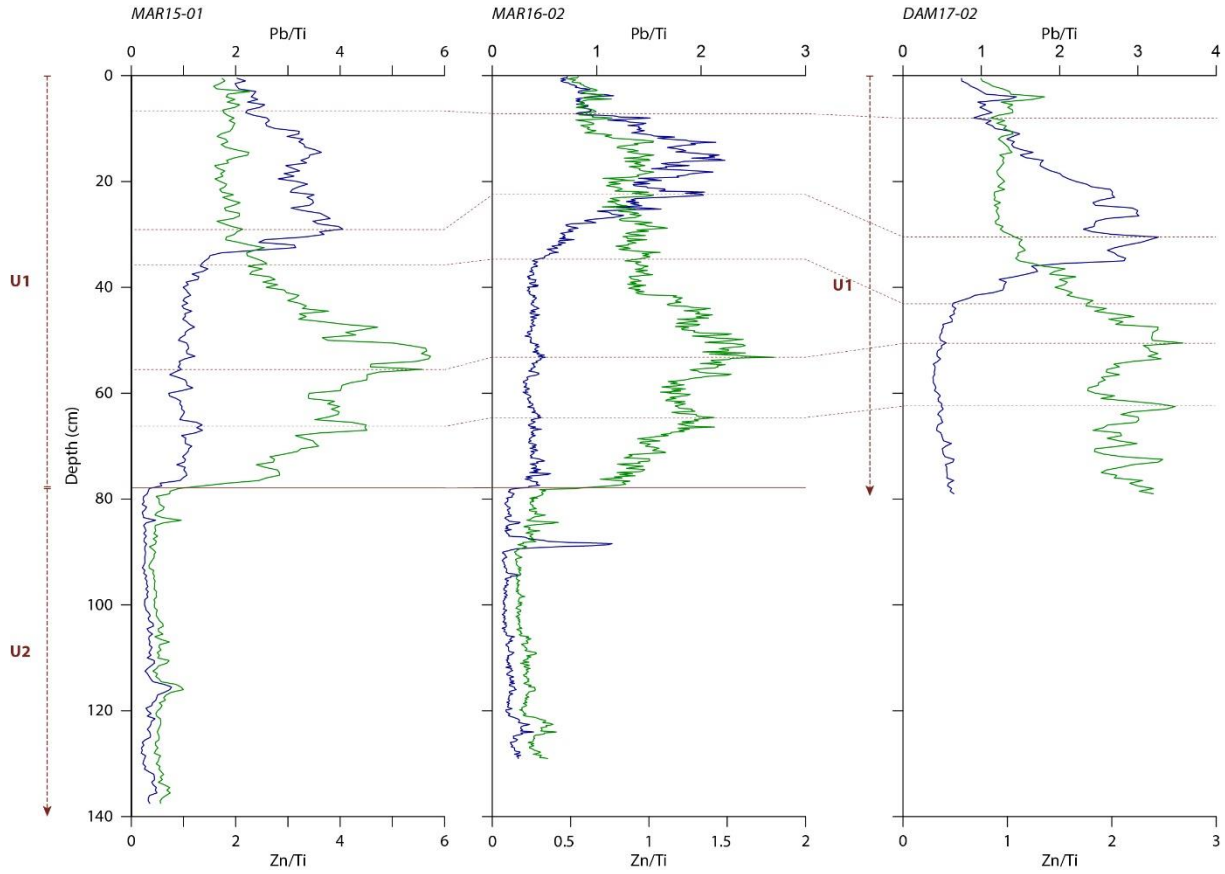


Figure S6. Sediment core correlations based on Pb/Ti and Zn/Ti ratio.

3.4. Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer les impacts anthropiques actuels et passés libérant des TMM dans le corridor fluvial du bassin versant de l'Eure. Pour cela, les objectifs de ce chapitre étaient :

- de déterminer un BFG en menant une investigation afin de collecter des dépôts sédimentaires non affectés par les activités anthropiques et datant de l'ère préindustrielle.
- de (i) calculer des flux particulaires en TMM à partir de MES et l'estimation de flux théoriques passés, (ii) d'évaluer les impacts anthropiques qu'a connu le bassin versant de l'Eure, et (iii) de tracer la source des contaminations récentes en Pb.

Bien que la terminologie et la définition de BFG reste encore complexe (Matschullat et al., 2000; Reimann and Garrett, 2005; Gałuszka, 2007; Dung et al., 2013), et que la détermination de ce dernier diffère selon les études, il a été décidé dans le cadre de ces travaux de collecter des archives sédimentaires en amont du bassin versant afin de trouver des échantillons éloignés temporellement des impacts anthropiques croissants depuis la révolution industrielle. Cette investigation a dans un premier temps mis en lumière un passé industriel local, antérieur à la révolution industrielle, puis a permis d'atteindre l'objectif établi, à savoir trouver des échantillons non impactés par les influences anthropiques et ainsi représentatif des processus naturels du bassin versant. Les concentrations considérées comme approchant les valeurs naturelles du bassin versant de l'Eure ont été répertoriées dans le tableau 3.2.

Le second objectif de ce chapitre a permis de démontrer que l'aval du bassin versant de l'Eure a été soumis à d'importantes pressions anthropiques depuis les années 1940, atteignant des niveaux comparables ou supérieurs à ceux enregistrés par d'autres bassins versants français au cours du vingtième siècle. En particulier, les tendances temporelles des concentrations en TMM ont montré une signature anthropique d'origine industrielle au cours des années 1960 et 1970. Une tendance générale à la diminution a été ensuite enregistrée à la fin du vingtième siècle, à l'instar de la plupart des bassins versants français (e.g. Grosbois et al., 2006; Le Cloarec et al., 2011).

Cependant, une source additionnelle, d'origine industrielle, a été à l'origine d'important rejets en Pb qui ont fortement contaminé les sédiments de l'Eure. La signature de cette contamination a été retrouvée dans les sédiments de l'estuaire de Seine, pourtant fortement contaminés par les apports de la Seine fluviatile. Par ailleurs, l'empreinte de la contamination industrielle est toujours enregistrée dans les sédiments et les MES malgré un arrêt des activités responsables des rejets métalliques. Celle-ci serait donc due à l'érosion des sols contaminés ainsi que des sédiments stockés dans le cours d'eau remobilisés au cours du temps, notamment à la suite d'événements extrêmes (e.g. crues).

Par conséquent, les flux métalliques actuels vers l'estuaire de Seine restent élevés malgré l'arrêt ou la diminution des rejets anthropiques. Enfin, grâce à l'estimation de flux théoriques passés, il a été montré que les contributions du bassin versant de l'Eure ont été supérieures à celles du bassin versant de la Seine, l'Eure a donc été le principal contributeur en Pb à l'estuaire de Seine durant les années 1990.

Références du Chapitre 3

Arnaud, F., Serralongue, J., Winiarski, T., Desmet, M., 2010. Antique Metal Pollution in an Upper Valley of the Arve River. ArcheoSciences No 34, 197–201.

Arnaud, F., Serralongue, J., Winiarski, T., Desmet, M., Paterne, M., 2006. Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–IIIe s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne. Comptes Rendus Geoscience 338, 244–252. https://doi.org/10.1016/j.crte.2005.11.008

Arnaud, F., Revel-Rolland, M., Bosch, D., Winiarski, T., Desmet, M., Tribovillard, N., Givelet, N., 2004. A 300 year history of lead contamination in northern French Alps reconstructed from distant lake sediment records. J. Environ. Monit. 6, 448–456. https://doi.org/10.1039/B314947A

Aston, S.R., Bruty, D., Chester, R., Padgham, R.C., 1973. Mercury in Lake Sediments: a Possible Indicator of Technological Growth. Nature 241, 450–451. https://doi.org/10.1038/241450a0

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.-M., 2004. 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

Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. Chemosphere 87, 902–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043

Belhoste, J.-F., 1991. La Métallurgie normande: XIIe-XVIIe siècles : la révolution du haut fourneau. Association histoire et patrimoine industriels de Basse-Normandie, Caen.

Boutron, C.F., Candelone, J.-P., Hong, S., 1995. Greenland snow and ice cores: unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy metals. Science of The Total Environment, Ecological Effects of Arctic Airborne Contaminants 160–161, 233–241. https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04359-9

Desaules, A., 2012. Critical evaluation of soil contamination assessment methods for trace metals. Science of The Total Environment 426, 120–131. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.035

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

Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phung, N.K., 2013. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. Rev Environ Sci Biotechnol 12, 335–353. https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1

Elbaz-Poulichet, F., Guédron, S., Anne-Lise, D., Freydier, R., Perrot, V., Rossi, M., Piot, C., Delpoux, S., Sabatier, P., 2020. A 10,000-year record of trace metal and metalloid (Cu, Hg, Sb, Pb) deposition in a western Alpine lake (Lake Robert, France): Deciphering local and regional mining contamination. Quaternary Science Reviews 228, 106076. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106076

Elbaz-Poulichet, F., Dezileau, L., Freydier, R., Cossa, D., Sabatier, P., 2011. A 3500-Year Record of Hg and Pb Contamination in a Mediterranean Sedimentary Archive (The Pierre Blanche Lagoon, France). Environ. Sci. Technol. 45, 8642–8647. https://doi.org/10.1021/es2004599

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

Foster, I.D.L., Charlesworth, S.M., 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation. Hydrol. Process. 10, 227–261. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199602)10:2<227::AID-HYP357>3.0.CO;2-X

Gałuszka, A., 2007. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. Environ Geol 52, 861–870. https://doi.org/10.1007/s00254-006-0528-2

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., 2020. 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

Gascón Díez, E., Corella, J.P., Adatte, T., Thevenon, F., Loizeau, J.-L., 2017. High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland. Applied Geochemistry 78, 1–11. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.007

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

Guédron, S., Amouroux, D., Sabatier, P., Desplanque, C., Develle, A.-L., Barre, J., Feng, C., Guiter, F., Arnaud, F., Reyss, J.L., Charlet, L., 2016. A hundred year record of industrial and urban development in French Alps combining Hg accumulation rates and isotope composition in sediment archives from Lake Luitel. Chemical Geology 431, 10–19. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.03.016

Guyard, H., Chapron, E., St-Onge, G., Anselmetti, F.S., Arnaud, F., Magand, O., Francus, P., Mélières, M.-A., 2007. High-altitude varve records of abrupt environmental changes and mining activity over the last 4000 years in the Western French Alps (Lake Bramant, Grandes Rousses Massif). Quaternary Science Reviews 26, 2644–2660. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.07.007

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C., Boutron, C.F., 1996. History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. Science 272, 246–249. https://doi.org/10.1126/science.272.5259.246

Hong, S., Candelone, J.-P., Patterson, C.C., Boutron, C.F., 1994. Greenland Ice Evidence of Hemispheric Lead Pollution Two Millennia Ago by Greek and Roman Civilizations. Science 265, 1841–1843. https://doi.org/10.1126/science.265.5180.1841

Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. Hydrol. Process. 13, 1329–1340. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990630)13:9<1329::AID-HYP811>3.0.CO;2-H

Laignel, B., Quesnel, F., Lecoustumer, M.-N., Meyer, R., 1998. Variabilité du cortège argileux des formations résiduelles à silex de l'Ouest du bassin de Paris. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science 326, 467–472. https://doi.org/10.1016/S1251-8050(98)80072-4

Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., Maneux, E., 2010. Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk

potential in surface sediment. Applied Geochemistry 25, 1912–1923. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007

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, Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003

Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background – can we calculate it? Environmental Geology 39, 990–1000. https://doi.org/10.1007/s002549900084

Ménillet, F., Lebret, P., Béguin, P., Charnet, F., Hérard, B., Lemoine, B., Perron, C., 1998. Carte géologique de la France 1/50 000 - L'Aigle. BRGM.

Nriagu, J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. Nature 338, 47–49. https://doi.org/10.1038/338047a0

Quesnel, F., 1997. Digital mapping in regolith geology. Cartographie numérique en géologie de surface. Application aux altérites à silex de l'Ouest du bassin de Paris (Theses). Université de Rouen.

Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. Science of The Total Environment 337, 91–107. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011

Reimann, C., De Caritat, P., 2000. Intrinsic Flaws of Element Enrichment Factors (EFs) in Environmental Geochemistry. Environ. Sci. Technol. 34, 5084–5091. https://doi.org/10.1021/es001339o

Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Haflidason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M., 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

Renberg, I., Persson, M.W., Emteryd, O., 1994. Pre-industrial atmospheric lead contamination detected in Swedish lake sediments. Nature 368, 323–326. https://doi.org/10.1038/368323a0

Sabatier, P., Nicolle, M., Piot, C., Colin, C., Debret, M., Swingedouw, D., Perrette, Y., Bellingery, M.-C., Chazeau, B., Develle, A.-L., Leblanc, M., Skonieczny, C., Copard, Y., Reyss, J.-L., Malet, E., Jouffroy-Bapicot, I., Kelner, M., Poulenard, J., Didier, J., Arnaud,

F., Vannière, B., 2020. Past African dust inputs in the western Mediterranean area controlled by the complex interaction between the Intertropical Convergence Zone, the North Atlantic Oscillation, and total solar irradiance. Clim. Past 16, 283–298. https://doi.org/10.5194/cp-16-283-2020

Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin, Heidelberg.

Simonneau, A., Chapron, E., Garçon, M., Winiarski, T., Graz, Y., Chauvel, C., Debret, M., Motelica-Heino, M., Desmet, M., Di Giovanni, C., 2014. Tracking Holocene glacial and high-altitude alpine environments fluctuations from minerogenic and organic markers in proglacial lake sediments (Lake Blanc Huez, Western French Alps). Quaternary Science Reviews 89, 27–43. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.02.008

Thevenon, F., Graham, N.D., Chiaradia, M., Arpagaus, P., Wildi, W., Poté, J., 2011a. Local to regional scale industrial heavy metal pollution recorded in sediments of large freshwater lakes in central Europe (lakes Geneva and Lucerne) over the last centuries. Science of The Total Environment 412–413, 239–247. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.09.025

Thevenon, F., Guédron, S., Chiaradia, M., Loizeau, J.-L., Poté, J., 2011b. (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes. Quaternary Science Reviews 30, 224–233. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.10.013

Thevenon, F., Anselmetti, F.S., 2007. Charcoal and fly-ash particles from Lake Lucerne sediments (Central Switzerland) characterized by image analysis: anthropologic, stratigraphic and environmental implications. Quaternary Science Reviews 26, 2631–2643. https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.05.007

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 watershedSeine Special Issue 375, 180–203. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.008

Thibert, S., 1994. Exportations naturelles et anthropiques des ions majeurs et des éléments nutritifs dans le bassin de la Seine : approches méthodologiques. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.

CHAPITRE 4

RECONSTRUCTION DES TENDANCES TEMPORELLES ET DES SOURCES DES CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS LE BASSIN VERSANT DE L'EURE

4.1. Introduction

Les polluants organiques persistants (POPs : persistent organic pollutants) sont omniprésents dans l'environnement et leur production et consommation ont significativement augmenté depuis la seconde guerre mondiale (Bigus et al., 2014). Cette persistance dans l'environnement se traduit par une demi-vie variant de plusieurs semaines à plusieurs décennies dans les différents réservoirs comme l'atmosphère, l'hydrosphère, la pédosphère, les sédiments et le biote. Les POPs sont donc difficilement (bio-)dégradés alors qu'ils présentent des effets toxiques pour la chaine trophique, y compris l'homme (Willett et al., 1998; Jones and de Voogt, 1999; Bigus et al., 2014). De plus, le comportement fortement hydrophobe de ces composés organiques font des matières en suspension (MES) et des sédiments accumulés les principaux réservoirs de stockage en POPs dans les bassins versants (Albone et al., 1972; Zennegg et al., 2007). Parmi les POPs, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) sont des contaminants pouvant être issus de rejets naturels (e.g. feux, volcans) ou anthropiques (e.g. combustions incomplètes, fuites d'hydrocarbures). Les polychlorobiphényles (PCBs) et les pesticides organochlorés (OCPs : organochlorine pesticides), quant à eux, sont des composés synthétiques, donc leurs rejets ne témoignent que des activités anthropiques. Ces composés organiques sont dans les cours d'eau préférentiellement adsorbés sur les particules fines et présentent généralement une affinité importante pour la fraction organique (Karickhoff, 1984; Lee et al., 2001), bien que les tendances divergent selon les études.

Le bassin versant de la Seine est un des bassins versants européens les plus impactés par les activités anthropiques (Meybeck, 2002), puisqu'il est composé d'importantes aires urbaines (30 % de la population française), industrielles (40 % de l'industrie française) mais aussi agricoles (25% de l'agriculture nationale répartie sur plus de 60 % de la superficie du bassin). Ces fortes pressions anthropiques ont pour conséquence l'introduction dans les différents réservoirs précédemment listés de fortes contaminations organiques, surtout durant le vingtième siècle, dont les tendances temporelles n'ont été que peu étudiées, à l'exception des travaux de Lorgeoux et al. (2016).

Dans les chapitres précédents, il a été démontré que (i) les *legacy sediments* accumulés en aval du bassin versant de l'Eure permettaient de reconstruire les tendances temporelles en TMM en lien avec le passé industriel du bassin versant (chapitre 2), (ii) le bassin versant de l'Eure a

fait l'objet d'importantes contaminations en TMM depuis les années 1940, à des niveaux comparables ou supérieurs à ceux qu'ont connu d'autres bassins versants français au cours du vingtième siècle (chapitre 3).

Ce chapitre 4 permettra de reconstruire les tendances temporelles en POPs au sein du bassin versant de l'Eure et d'étudier les liens existants entre les contaminants et la matrice sédimentaire.

La première partie de ce chapitre portera sur les HAPs et les PCBs et les résultats seront discutés dans l'article « Temporal trends, sources, and relationships between sediment characteristics and polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediment cores from the major Seine estuary tributary, France » (soumis dans la revue *Applied Geochemistry*) (voir partie 4.2), tandis que la seconde partie portera sur les OCPs et les résultats seront discutés dans l'article « Temporal distribution of organochlorine pesticides and relationships with sediment characteristics in the Eure River watershed, France » (soumis dans la revue *Chemosphere*) (voir partie 4.3).

4.2. Article : 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 (2020) 104749

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: http://www.elsevier.com/locate/apgeochem

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

Thomas Gardes [a,b,*], Florence Portet-Koltalo [b], Maxime Debret [a], Kevin Humbert [a,b], Romain Levaillant [a], Michel Simon [a], Yoann Copard [a]

[a] Normandie Univ, Rouen, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, 76000, Rouen, France
[b] Normandie Univ, Rouen, UMR CNRS 6014 COBRA, 55 Rue Saint Germain, 27000, Evreux, France

ARTICLE INFO

Editorial handling by Prof. M. Kersten

Keywords:
Temporal trends
PAHs
PCBs
Sediment cores
Refractory organic carbon

ABSTRACT

Temporal trends in polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) were reconstructed from sediment cores collected in the Martot and Les Damps ponds, downstream of the Eure River watershed. PAHs exhibited a positive correlation with fine fractions, but mainly with the refractory organic carbon measured in the sediments, which suggests PAH inputs from materials largely composed of refractory carbon (e.g. soot). Since around the 1940s, PAH concentrations ranged between 2.93–38.20 and 2.27–28.20 mg kg^{-1} in sediment cores from the Martot and Les Damps ponds, respectively. Based on the temporal distribution of isomers and diagnostic ratios, the PAHs in the sediments were found to be predominantly of pyrogenic origin, particularly in the 1940s–1960s, when PAH levels were particularly high. PCBs also showed an affinity with the fine fraction and with refractory organic carbon, albeit less so than PAHs. Since around the 1940s, PCB concentrations ranged between 0.02–1.57 in Martot Pond and 0.09–1.60 mg kg^{-1} in Les Damps Pond. The recorded PCB temporal trends were mainly associated with the production, consumption, and banning of these chemicals in France. According to the temporal distribution of PCB congeners, high levels in the 1950s–1970s were linked to "technical mixture" discharges into waterways, which were mainly composed of "low chlorinated congeners", whereas PCB levels after the 1970s were of atmospheric origin.

1. Introduction

Persistent organic pollutants (POPs) are ubiquitous environmental contaminants that began to be widely produced and consumed after the Second World War (Bigus et al., 2014). These organic compounds are not only very stable and therefore difficult to degrade or biodegrade, but are also often very toxic (Bigus et al., 2014). Additionally, these compounds are generally highly hydrophobic (Wan et al., 2011; Tobiszewski and Namieśnik, 2012) and therefore tend to bind to suspended particulate matter (SPM) transported by rivers, thereby accumulating in aquatic systems (Zennegg et al., 2007).

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are POPs that are released into the environment both from natural (e.g. fires, volcanoes) and anthropogenic sources (e.g. incomplete combustion processes, petroleum product leakage), the latter becoming predominant in the twentieth century (Bigus et al., 2014). PAHs enter aquatic environments via atmospheric deposition, wastewater discharge from industrial sites, or surface runoff from urban or industrial areas (Heemken et al., 2000). Petrogenic PAHs (i.e. those derived from petroleum products or kerogen maturation) are generally emitted directly into aquatic environments, whereas pyrogenic PAHs (i.e. those derived from combustion processes) can be emitted directly into aquatic environments (e.g. from use or release of coal tar, creosote, manufactured gas plant wastes and leaking or improperly disposal of used motor oil) or first emitted into the atmosphere and subsequently enter aquatic environments (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Atmospheric PAH emissions may be associated with particles; alternatively, these compounds may occur in the gaseous phase when emitted at high temperatures, after which they may

* Corresponding author. Normandie Univ, Rouen, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, 76000, Rouen, France.
E-mail addresses: thomas.gardes1@univ-rouen.fr, thomas.gardes.1302@gmail.com, thomas.gardes2@univ-rouen.fr (T. Gardes).

https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104749
Received 4 June 2020; Received in revised form 27 August 2020; Accepted 27 August 2020
Available online 4 September 2020
0883-2927/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

condense onto particles upon cooling (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). PAHs are generally adsorbed onto fine particles but can be transferred from fine to coarser particles through aggregation over time (Oliveira et al., 2011). PAHs preferentially accumulate in sediments after entering streams due to their hydrophobicity and generally undergo few or no changes over many years (Hatzinger and.Alexander, 1995; Douglas et al., 1996; Page et al., 1999). Unlike light PAHs (2–3-ring PAHs), which are more volatile and metabolisable by microorganisms, heavy PAHs (4–6-ring PAHs) are considered to be relatively stable within sediment matrices. This accumulation in the sediment can be modulated by the sediment's composition and characteristics (e.g. particle size, organic carbon (C_{org}) content) (Means et al., 1980; Tobiszewski and Namieśnik, 2012). Notably, PAHs in streams are preferentially adsorbed onto fine particles (Karickhoff et al., 1979), and thus fine particle sedimentation leads to the concurrent sedimentation of associated PAHs. PAHs are preferentially adsorbed onto C_{org}-rich matrices, and therefore the C_{org} content in the sediment matrix controls PAHs behaviour in sediments (Karickhoff et al., 1979; Zhang et al., 2004; Shi et al., 2007). Moreover, a significant correlation between PAHs and C_{org} (and soot) levels tends to occur when PAHs are derived mainly from atmospheric inputs (Tsapakis et al., 2003).

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are synthetic compounds that were used in various industrial activities due to their high thermal stability and dielectric properties. Their wide-spread use, especially after the Second World War, has therefore led to a significant accumulation of these compounds in the environment (Piérard et al., 1996; Breivik et al., 2002). In France, the use of PCBs was banned in 1987 due to their proven toxicity (Decree 87-59, 1987). The transport of PCBs from terrestrial sources to aquatic environments may result from direct inputs, following leakage from systems containing them (Abarnou et al., 1987; Duursma et al., 1989), or from atmospheric deposition following volatilization (Chevreuil et al., 1989; Quémerais et al., 1994; Granier and Chevreuil, 1997). In the atmosphere, PCBs are predominantly present in their gaseous phase, after which they bind to particles through atmospheric deposition (Granier and Chevreuil, 1997). Similar to PAHs, PCBs are very chemically stable and are only minimally transformed during the sedimentation process. Due to their lipophilic nature, PCBs accumulate in soils and sediments by binding to fine particles that are rich in organic matter (OM) and have a high surface-to-volume ratio (Karickhoff et al., 1979; Gschwend and Wu, 1985). Nevertheless, Piérard et al. (1996) observed that the affinity of PCBs to OM cannot fully explain the distribution of sediment PCB concentrations, and that particle size is the major factor explaining their distribution.

Based on sediment cores collected in accumulation areas (e.g. dams, floodplains, ponds), the temporal trends of PAHs and PCBs can be reconstructed (Sanders et al., 1992; Van Metre et al., 1997; Budzinski et al., 1997; Bertrand et al., 2015; Cai et al., 2016). Thus, it is possible to reconstruct the contamination trends of a watershed, generally in relation to the intensification of significant anthropogenic activities since the industrial revolution (i.e. over the past ~150 years). Sediment deposits typically provide insights into multiple contaminant sources and therefore it is necessary to discriminate sources by analysing the distribution of PAH isomers and PCB congeners over time via measured-concentration diagnostic ratios (Budzinski et al., 1997; Yunker et al., 2002; Franců et al., 2010; Cai et al., 2016).

The Seine River watershed is among the most heavily impacted watersheds in Europe (Meybeck, 2002) and therefore the Seine River has been afflicted with substantial heavy metal (Le Cloarec et al., 2011) and organic contaminant (Lorgeoux et al., 2016) burdens. Although many studies have examined POP contaminations in water, SPM, and sediments in the Seine River (Chevreuil et al., 1990, 1998; Chevreuil and Granier, 1991; Blanchard et al., 2007; Lorgeoux et al., 2016), few studies have focused on its tributaries (e.g. the Marne River) (Chevreuil and Granier, 1991; Ollivon et al., 2002) or the Seine estuary (Abarnou et al., 1987; Marchand, 1989; Van Metre et al., 2008). Regarding the latter, only the works of Van Metre et al. (2008) have focused on sedimentary archives downstream of the estuary; however, contamination sources in this area appear to be intra-estuarine.

The main Seine estuary tributary is the Eure River. Moreover, the Eure River watershed was recently found to carry significant heavy metal burdens since the 1940s, which may have impacted the sediment quality of the Seine estuary (Gardes et al., 2020a, 2020b). Therefore, this study aimed to establish a link between sediment deposit characteristics and POPs, as well as to reconstruct the temporal trends in PAHs and PCBs accumulation based on sediment cores collected downstream of the Eure River watershed. The distribution of some PAH isomers and PCB congeners was also studied to determine contaminant sources and the evolution of these sources over time.

2. Materials and methods

2.1. Description of core sites

The Eure River (watershed: 6017 km^2; mean annual flow: 22.13 ± 6.69 $m^3\ s^{-1}$) is one of the largest tributaries of the Seine River (i.e. only surpassed by the Yonne, Marne, and Oise rivers) and the main contributing river in its estuarine section (Fig. 1A). Les Damps Pond (average depth: 50 cm; area: < 1 ha) and Martot Pond (average depth: 1 m; area: ~7 ha) are connected to the Eure River even during low water periods and are located approximately 10 km and less than 1 km upstream of the Eure River outlet, respectively (Fig. 1B). Unlike Les Damps Pond, Martot Pond is affected by the Seine estuary during tidal flows through the Eure River outlet (but the impact is temporally limited as its flow persists for ~3 h) (Gardes et al., 2020b). Moreover, Martot Dam, located 200 m downstream of the Martot Pond, prevented tidal flows (for tidal coefficients lower than 70) until its removal in October 2017. Sediment cores were collected using a UWITEC® gravity core and 90 mm diameter PVC tubes. The water-sediment interface was preserved for each coring. For Martot Pond, sediment cores MAR15-01 and MAR16-02 (separated by ~20 m) were collected in January 2015 and February 2016, respectively (Fig. 1C; Table 1). For Les Damps Pond, sediment cores DAM15-02 and DAM17-02 (separated by ~80 m) were collected in January 2015 and January 2017, respectively (Fig. 1D; Table 1). This study was conducted on sediment cores from two accumulation zones to (i) ensure that the recorded temporal trends were representative of a global signal and (ii) determine whether sedimentation in Martot pond was impacted by inputs from the Seine estuary.

2.2. Grain size and total organic carbon analysis

Grain size distribution was measured by laser diffraction (LS 13320 Particle Size Analyser Beckman Coulter™). The measurements were conducted every cm by integrating 1 cm on the MAR15-01 and DAM15-02 cores.

Sediment cores were analysed using Rock-Eval 6 (RE6) pyrolysis ("Turbo" model RE6 pyrolyzer; ISTO laboratory, University of Orléans; see details in Copard et al. (2006)). Total organic carbon content (TOC; %) was measured and OM quality was determined by measuring the hydrogen index (HI; i.e. indicator of the hydrogen richness; mg HC g^{-1} TOC) and oxygen (OI; indicator of the degree of oxidation of the OM; mg $O_2\ g^{-1}$ TOC) (Lafargue et al., 1998; Carrie et al., 2012). Additionally, the residual carbon content (RC; %), which corresponds to the refractory C_{org} (obtained during the oxidation phase), was also measured (Lafargue et al., 1998). The measurements were conducted on the MAR15-01 and DAM17-02 cores at 1- and 2-cm intervals, respectively.

2.3. Particulate PAHs/PCBs extraction, analysis and quality control and assurance

The MAR16-02 and DAM17-02 sediment cores were sliced at 1- and 2-cm intervals respectively, and the sub-samples were freeze-dried, crushed, and stored at −25 °C. Afterwards, PAHs and PCBs extractions

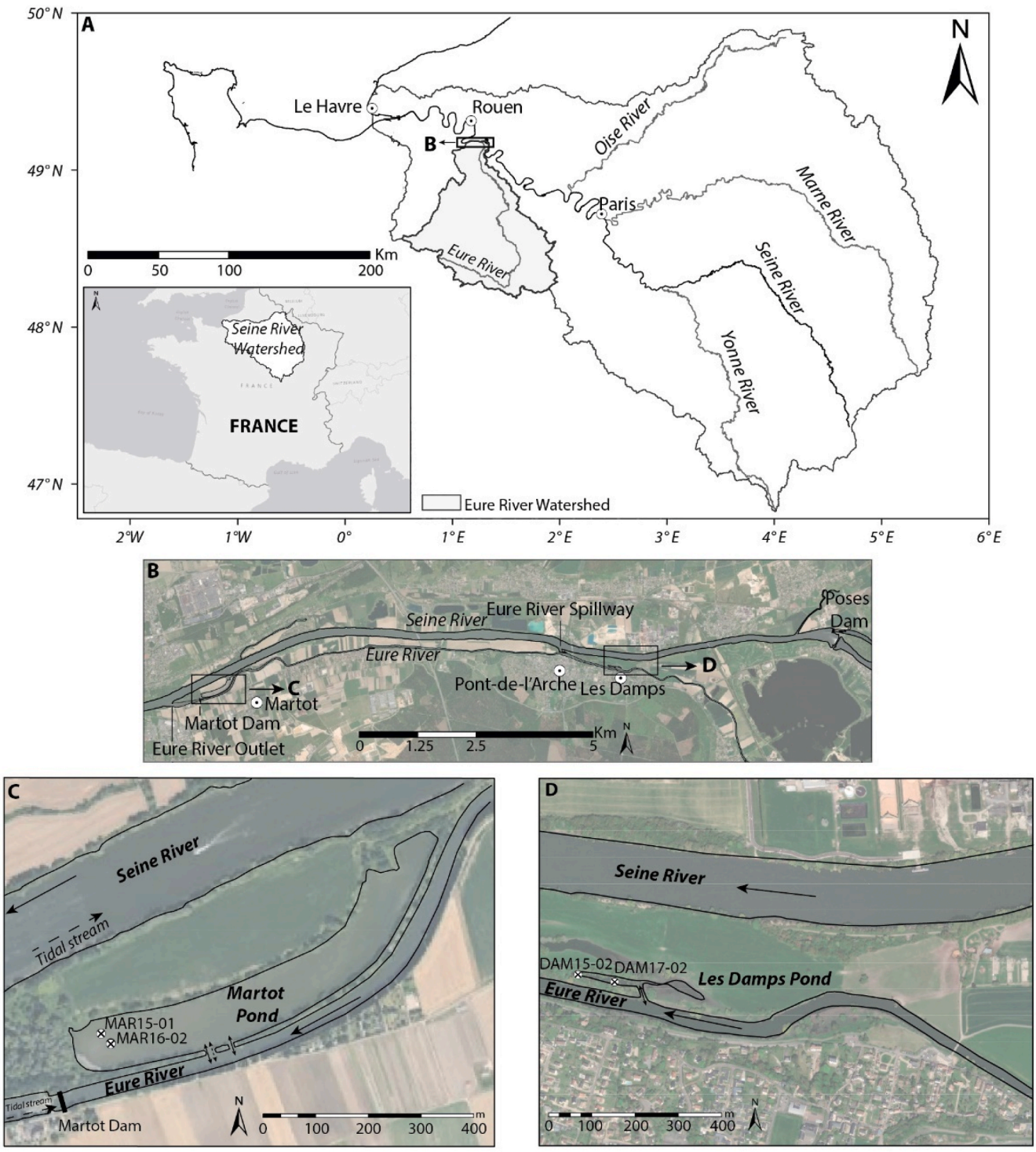


Fig. 1. A. Seine River watershed; B. Study Area; C. Sediment core locations in Martot Pond and D. Sediment core locations in Les Damps Pond.

Table 1
Sediment cores collected in Les Damps and Martot ponds (WGS 84).

Pond	Core ID	IGSN	Longitude (X)	Latitude (Y)	Core Length (cm)
LES DAMPS	DAM15-02	IEM2C0016	1°10′9.05″ E	49°18′16.13″ N	80
	DAM17-02	IEM2C000E	1°10′13.26″ E	49°18′15.66″ N	90
MARTOT	MAR15-01	IEM2C0001	1°03′1.68″ E	49°17′49.68″ N	138
	MAR16-02	IEM2C0008	1°03′2.60″ E	49°17′49.30″ N	129

were performed using microwave-assisted extraction (MAE) (MarsX, CEM Corporation). Approximately 2–3 g of sub-samples were taken from each dried portion of the sediment cores and spiked with 15 µL of surrogate standards (perdeuterated fluoranthene and benzo[*a*]pyrene, and PCB156 at 100 mg L^{-1}). Each sub-sample was extracted in duplicate with 40 mL of a toluene:acetone 1:1 (v:v) mixture at 130 °C for 30 min (1200 W). The extracts were filtered through 0.2-µm PTFE filters, evaporated, and reconstituted in 1.5 mL toluene. Each extract (990 µL) was mixed with 10 µL of two internal standards (perdeuterated phenanthrene and perylene at 100 mg L^{-1}), after which 1 µL of the resulting mixture was injected (splitless mode, 285 °C) into a gas chromatographer (6850 series, Agilent), coupled with a mass spectrometer (5975C series). The separation was performed using a 60 m × 0.25 mm i.d. DB-5MS capillary column (0.25 µm film thickness; J&W Scientific), with helium as the carrier gas (1.4 mL min^{-1}). The oven temperature was programmed at 60 °C for 1.2 min, increased to 190 °C (40 °C min^{-1}) and then to 305 °C (6 °C min^{-1}). The MS detector operated at 70 eV. Quantification was based on selected ion monitoring to improve sensitivity. The extraction method was validated using a certified reference sediment (CNS391, Sigma-Aldrich). Mean recoveries for the standard reference material (n = 5) were in the 86.3–125.8% range for the 16 priority PAHs (US EPA, 2015) and in the 81.9–113.6% range for the 6 studied PCBs. Table 2 summarizes all PAHs and PCBs studied herein.

3. Results and discussion

3.1. Sedimentology characteristics of the sediment cores

The sediment deposits in Martot Pond are characterised by two sedimentary facies, as previously described by Gardes et al. (2020b). The "Seine Unit" facies corresponds to sediment deposits from the Seine River watershed until the early 1940s, when Martot Pond was connected to the Seine channel. Along the "Seine Unit", the grain size distribution exhibited a low median grain size (D_{50}) (D_{50} = 13.8 ± 7.0 µm), the TOC content was low (TOC_{mean} = 1.75 ± 0.33%), HI (HI_{mean} = 147 ± 24 mg HC g^{-1} TOC) was constant, OI (OI_{mean} = 260 ± 35 mg O2 g^{-1} TOC) increased from the bottom to 103.5 cm followed by a decrease upwards, and the average RC/TOC was 0.76 ± 0.01. The "Eure Unit" facies, for which an age model has been established, corresponds to the Eure River inputs since the 1940s, with a sedimentation rate of 12.73 ± 2.2 mm y^{-1} (Gardes et al., 2020b). For this facies, the grain size distribution was centred around a D_{50} of 33.9 ± 7.8 µm and the TOC content (TOC_{mean} = 3.88 ± 1.49%) increased towards the surface, with high contents (TOC = 8.26 ± 0.19%) in the 9–12 cm range. Unlike OI (OI_{mean} = 150 ± 17 mg O2 g^{-1} TOC), HI (HI_{mean} = 279 ± 23 mg HC g^{-1} TOC) increased from the transition between the two facies. RC/TOC (RC/TOC_{mean} = 0.70 ± 0.02) decreased from the interface between the two facies and continued to decrease towards the surface (Fig. 2).

The sediment deposits in Les Damps Pond are also referred to as the "Eure Unit" facies, and correspond to the Eure River inputs since the 1940s, with a sedimentation rate of 12.2 mm y^{-1} (Gardes et al., 2020b). These sediment deposits are characterised by a grain size distribution centred around a D_{50} of 29.5 ± 6.7 µm, comparable to that measured for the "Eure Unit" facies in Martot Pond, with a constant TOC content (TOC_{mean} = 5.36 ± 0.47%) that is slightly higher than that of Martot Pond. HI (HI_{mean} = 302 ± 23 mg HC g^{-1} TOC) and OI (OI_{mean} = 145 ± 10 mg O2 g^{-1} TOC) showed a slight increase towards the surface. RC/TOC (RC/TOC_{mean} = 0.68 ± 0.02) decreased towards the surface, similar to our observations in Martot Pond (Fig. 2).

In Martot and Les Damps ponds, HI and OI for the "Eure Unit" facies suggested a mix aquatic/terrestrial origin (Gardes et al., 2020b) and the mean RC/TOC values were similar and comparable to those measured in the surface sediments of other European rivers (e.g. the Danube, Elbe, Ebro, and Meuse rivers; Poot et al. (2014)). For both ponds, the sedimentation rates were found to be high (e.g. ≥ 10 mm y^{-1}), and therefore it is unlikely that the sediments are affected by early diagenesis processes (Van Metre et al., 1997; Callender, 2000).

3.2. Relationships between PAHs, PCBs, and sediment characteristics

The grain size distribution and TOC contents (and associated OM parameters) were determined on the MAR15-01, DAM15-02 and DAM17-02 cores (Section 3.1), whereas PAH and PCB concentrations were determined on the MAR16-02 and DAM17-02 cores (Sections 3.3 and 3.4). Therefore, the measurements were averaged over decades for each core to determine the correlations between PAH and PCB contents

Table 2
List of the analysed POPs.

PAHs			PCBs		
Compounds	*Molar weight (g mol^{-1})*	X-Rings	Compounds	*Molar weight (g mol^{-1})*	X-Chlorines
Naphthalene (Na)	128	2-Rings	PCB 28	258	3-Chlorine
Acenaphthylene (Ayl)	152	3-Rings	PCB 52	292	4-Chlorine
Acenaphthene (Aen)	154		PCB 101	326	5-Chlorine
Fluorene (F)	166		PCB 138	361	6-Chlorine
			PCB 153	361	6-Chlorine
Phenanthrene (Pn)	178				
Anthracene (An)			PCB 180	395	7-Chlorine
Fluoranthene (Fl)	202	4-Rings			
Pyrene (Py)					
Benz[*a*]anthracene (BaA)	228				
Chrysene (Ch)					
Benzo[*b*]fluoranthene (BbF)	252	5-Rings			
Benzo[*k*]fluoranthene (BkF)					
Benzo[*a*]pyrene (BaP)					
Dibenz[*a,h*]anthracene (DhA)	278				
Indeno[1,2,3-*cd*]pyrene (IP)	276	6-Rings			
Benzo[*ghi*]perylene (Bghi)					

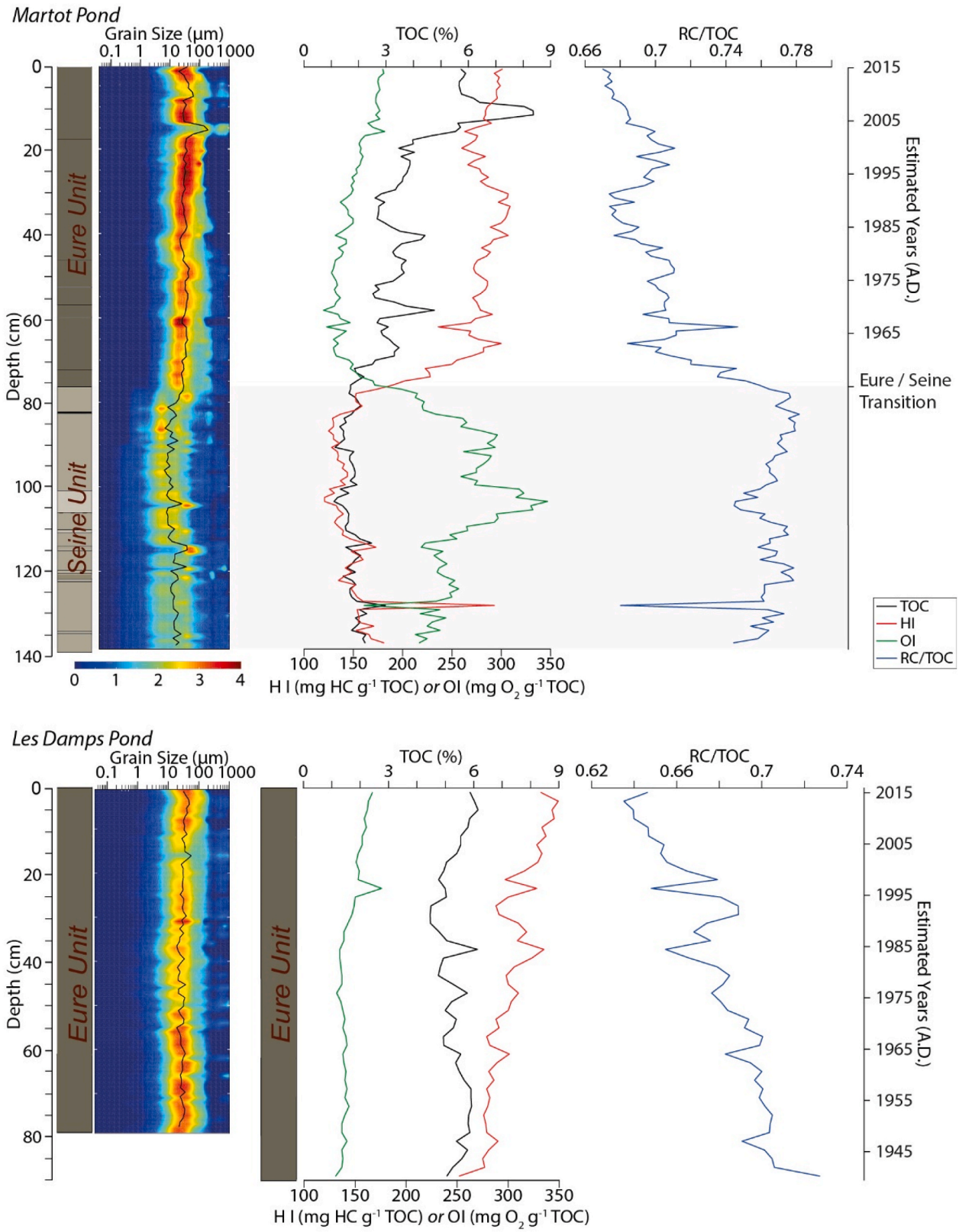


Fig. 2. Grain size distribution, D_{50}, TOC, HI, OI, and RC/TOC for the MAR15-01 core (Martot Pond) and for the DAM15-02 and DAM17-02 cores (Les Damps Pond).

and grain size or OM in both ponds.

In both ponds, total PAH concentrations (∑PAHs) and light (2-3-ring) or heavy (4-6-ring) PAHs exhibited weak positive correlations with the clay fraction (<2 µm) ($0.28 < R < 0.39$ and $0.23 < R < 0.33$ for Martot and Les Damps ponds, respectively) (Fig. 3A). In Les Damps Pond, PAHs showed strong positive correlations with the silt fraction (2–63 µm) ($0.74 < R < 0.8$), and negative correlations with the coarse fraction (>63 µm) ($-0.69 < R < -0.75$). Therefore, PAHs tend to bind more strongly to the fine fraction (Karickhoff et al., 1979; Fernandes et al., 1997; Shi et al., 2007), and more specifically to the silt fraction in

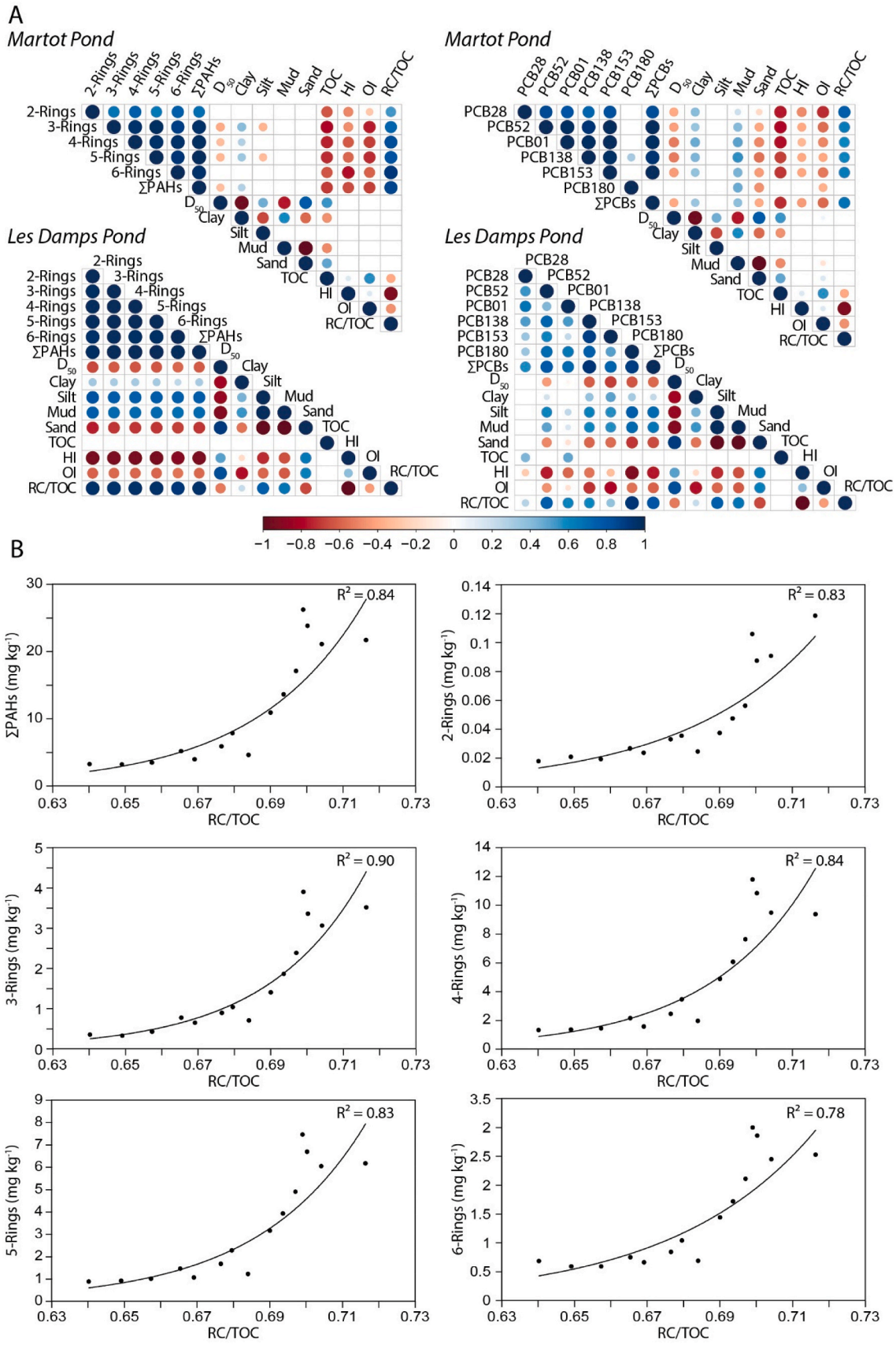


Fig. 3. A. Correlation matrix of PAHs/PCBs and sediment characteristics for Martot and Les Damps ponds (Spearman correlation, $p < 0.05$ for all circles presented); B. ∑PAHs, 2-3-Rings, 4-Rings, 5-Rings, and 6-Rings (mg kg^{-1}) versus RC/TOC for Les Damps Pond (from the correlation matrix).

Les Damps Pond, as demonstrated by Ab Razak et al. (1996) with sediment cores from the Kinnickinnic River (US), and Burgess et al. (2001) with surface sediments collected in the Narragansett Bay estuary (US), or to the clay fraction in Martot Pond, as also reported by Zhang et al. (2004) with surficial sediments of Deep Bay (China).

PAHs were negatively correlated with (i) the TOC in Martot Pond ($-0.63 < R < -0.80$), (ii) HI ($-0.48 < R < -0.77$ and $-0.89 < R < -0.93$ for Martot and Les Damps ponds, respectively) and OI ($-0.27 < R < -0.76$ and $-0.55 < R < -0.6$ for Martot and Les Damps ponds, respectively). However, ∑PAHs showed strong positive correlations with the RC/TOC ratio ($R = 0.86$ and $R = 0.95$ for Martot and Les Damps ponds, respectively) (Fig. 3A).

The distribution of PAHs in the sediment is thus partly controlled by the presence of fine particles, but more predominantly controlled by the presence of refractory C_{org}. Moreover, in Martot Pond, the correlation between PAHs and RC/TOC tended to increase with the molar mass of the PAHs (from $R = 0.53$ for 2-ring PAHs to $R = 0.91$ for 6-ring PAHs). However, this trend was not observed in Les Damps Pond, where the correlation between PAHs and RC/TOC was very strong regardless of molar mass ($0.91 < R < 0.95$). A correlation between the PAHs and the proportion of refractory C_{org} (i.e. RC/TOC) would thus demonstrate that part of the PAHs was bound to refractory carbonaceous compounds. Such an affinity has been previously identified, albeit from the RC (%) (Poot et al., 2014) and not from the RC/TOC ratio. Additionally, PAHs showed a correlation with the RC/TOC ratio regardless of ring number, but only in Les Damps Pond (Fig. 3B). However, this trend remains to be confirmed, especially to determine whether the proportion of refractory C_{org} is indeed the limiting factor, as suggested by the observed correlations.

PCBs showed positive correlations with the fine fraction (clay + silt) ($0.20 < R < 0.56$ and $0.16 < R < 0.71$ for Martot and Les Damps ponds, respectively) and negative correlations with the coarse fraction ($-0.20 < R < -0.56$ and $-0.16 < R < -0.71$ for Martot and Les Damps ponds, respectively) (Fig. 3A). A positive correlation of PCBs with the fine fraction suggests an affinity of PCBs for fine particles, but no clear trends (e.g. as a function of PCB chlorination degree) were evident. Piérard et al. (1996) demonstrated that low-chlorinated PCBs showed an affinity for the coarse fraction, which was not observed in our study.

PCBs also showed negative correlations with TOC in Martot Pond ($-0.69 < R < -0.79$), as well as with HI ($-0.35 < R < -0.79$ and $-0.27 < R < -0.92$ for Martot and Les Damps ponds, respectively) and OI ($-0.37 < R < -0.72$ and $-0.15 < R < -0.79$ for Martot and Les Damps ponds, respectively) (Fig. 3A). However, the ∑PCBs showed positive correlations with the RC/TOC ratio ($R = 0.68$ and $R = 0.79$ for Martot and Les Damps ponds, respectively). The distribution of PCBs in sediments is thus partly controlled by fine particles and refractory C_{org}, but the affinity between PCBs and refractory C_{org} is generally less marked than for PAHs.

3.3. PAHs in sediment cores

3.3.1. General PAH trends in sediment cores

For the MAR16-02 core Seine Unit (78–90 cm), PAH concentrations ranged from 7.43 to 28.8 mg kg^{-1} ($PAH_{mean} = 19.9 \pm 1.47$ mg kg^{-1}) and showed a constant increase towards the Eure Unit. For the Eure Unit of the MAR16-02 and DAM17-02 cores, concentrations ranged between 2.93 and 38.20 mg kg^{-1} ($PAH_{mean} = 12.70 \pm 0.51$ mg kg^{-1}) and 2.27–28.20 mg kg^{-1} ($PAH_{mean} = 11.10 \pm 0.89$ mg kg^{-1}), respectively (Fig. 4). For the MAR16-02 core, the upward trend measured in the Seine Unit continued after the transition to the Eure Unit, reaching a peak of 38.20 ± 1.70 mg kg^{-1} in the late 1940s. For the DAM17-02 core, high concentrations were measured during the 1940s–1950s and two peaks were observed at 28.20 ± 2.44 and 26.10 ± 0.58 mg kg^{-1}. PAH concentrations began to decrease from the 1960s to the early 1980s. For the most recent deposition (post-1980s), concentrations were largely constant, ranging between 4 and 6 mg kg^{-1} (MAR16-02: 5.87 ± 0.26 mg kg^{-1}; DAM17-02: 4.00 ± 0.33 mg kg^{-1}).

The two sediment records showed high concentrations during the 1940s–1960s, following the trends determined for the Seine River (Lorgeoux et al., 2016). Notably, although the maximum levels measured by these authors were more than twice those measured for the lower reaches of the Eure River, the maximum values obtained in the

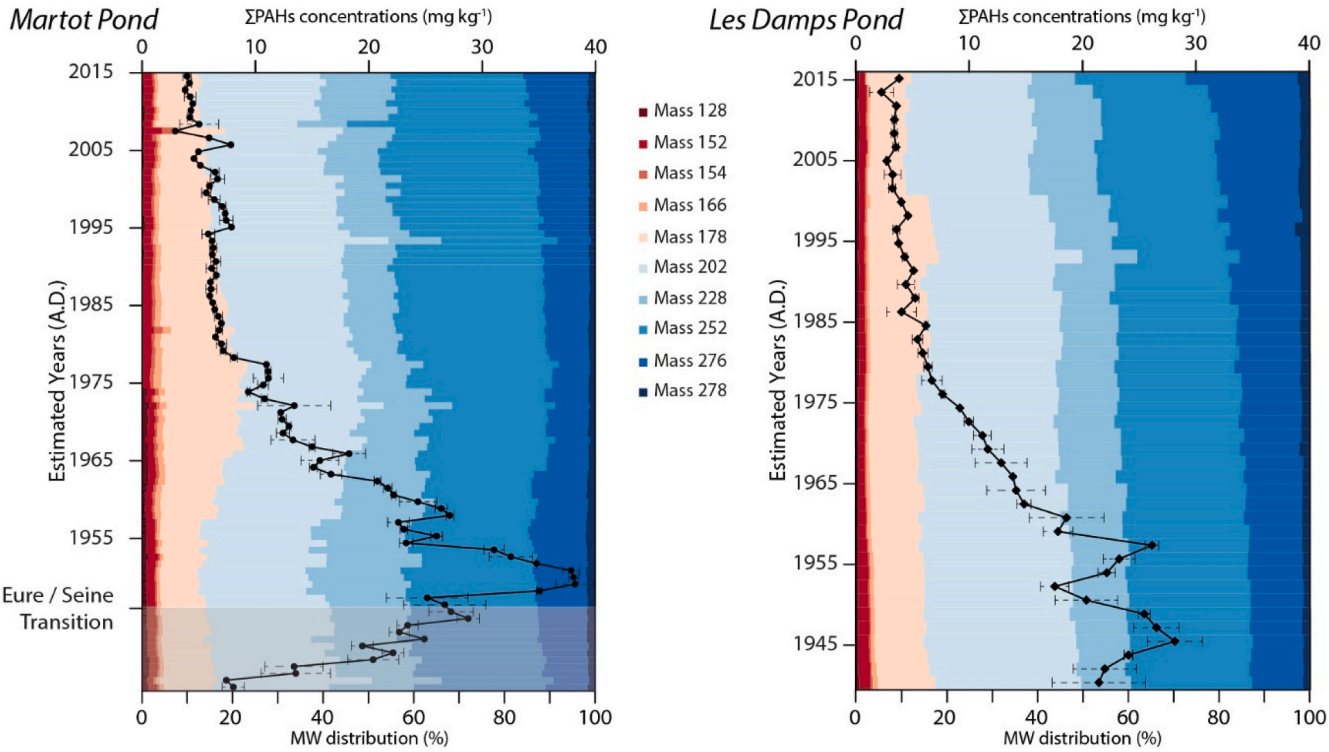


Fig. 4. PAH concentrations (mg kg^{-1}) and molar weight (MW) distribution (%) in Martot Pond (MAR16-02 core) and Damps Pond (DAM17-02 core).

Eure River were within the same order of magnitude as the concentrations measured in sediments collected downstream of the Marne River watershed (Ollivon et al., 2002). Moreover, the observed maxima were higher than those measured in other French watersheds, such as the Loire River watershed (Bertrand et al., 2015). Nonetheless, the Eure River watershed is ~13 and ~20 times lower than the Seine and Loire rivers watersheds and the Eure River flow is ~30 and ~50 times lower than those of the Seine and Loire rivers, showing the severity of PAH contamination in the Eure River watershed. Moreover, the obtained maxima were also higher than those measured in surface sediments of several large European lakes (Fernández et al., 1999), SPM from several large French and European rivers (Rhone, Tamar, Scheldt and Rhine rivers; Fernandes et al. (1999)), or in sediments from Canadian lakes located near an oil sands mining site (Ahad et al., 2015). Concentrations for the most recent deposits are comparable to those determined for recent sediment deposits in the Seine Basin (Lorgeoux et al., 2016), SPM collected in the Seine River (Gasperi et al., 2009), or concentrations measured in the Loire River watershed since the late 1980s (Bertrand et al., 2015). In addition, some PAH concentrations recorded during the 1940s–1960s exceeded the probable effect concentrations (PECs; equal to 22.8 mg kg^{-1} for total PAHs) defined by MacDonald et al. (2000), as the level above which effects on benthic biota are likely to be observed, demonstrating the potential toxicity of the accumulated sediments, especially in case of remobilization.

The reconstruction of PAH temporal trends therefore demonstrated significant PAH contamination but did not provide information on the sources responsible for these contaminations. To achieve this, it was necessary to study the distribution of isomers over time (Yunker et al., 2002).

3.3.2. *Distribution of PAH molar weights and isomers throughout the cores*

The abundances of 2-ring PAHs (mass 128; Na (refer to Table 2 for abbreviations)) were <1% and those of 3-ring PAHs (masses 152, 154, 166, and 178) were between 11–23% and 10–18% of the total PAHs for MAR16-02 and DAM17-02, respectively. Pn and An (mass 178) were the main components of this fraction, representing on average between 11.1% and 12.4% of the total PAHs. 4-ring PAHs (masses 202 and 228) were mostly represented with abundances between 34 and 51% (MAR16-02) and 36–46% (DAM17-02). The abundances of the 5-ring PAHs (masses 252 and 278) were between 24 and 42% (MAR16-02)

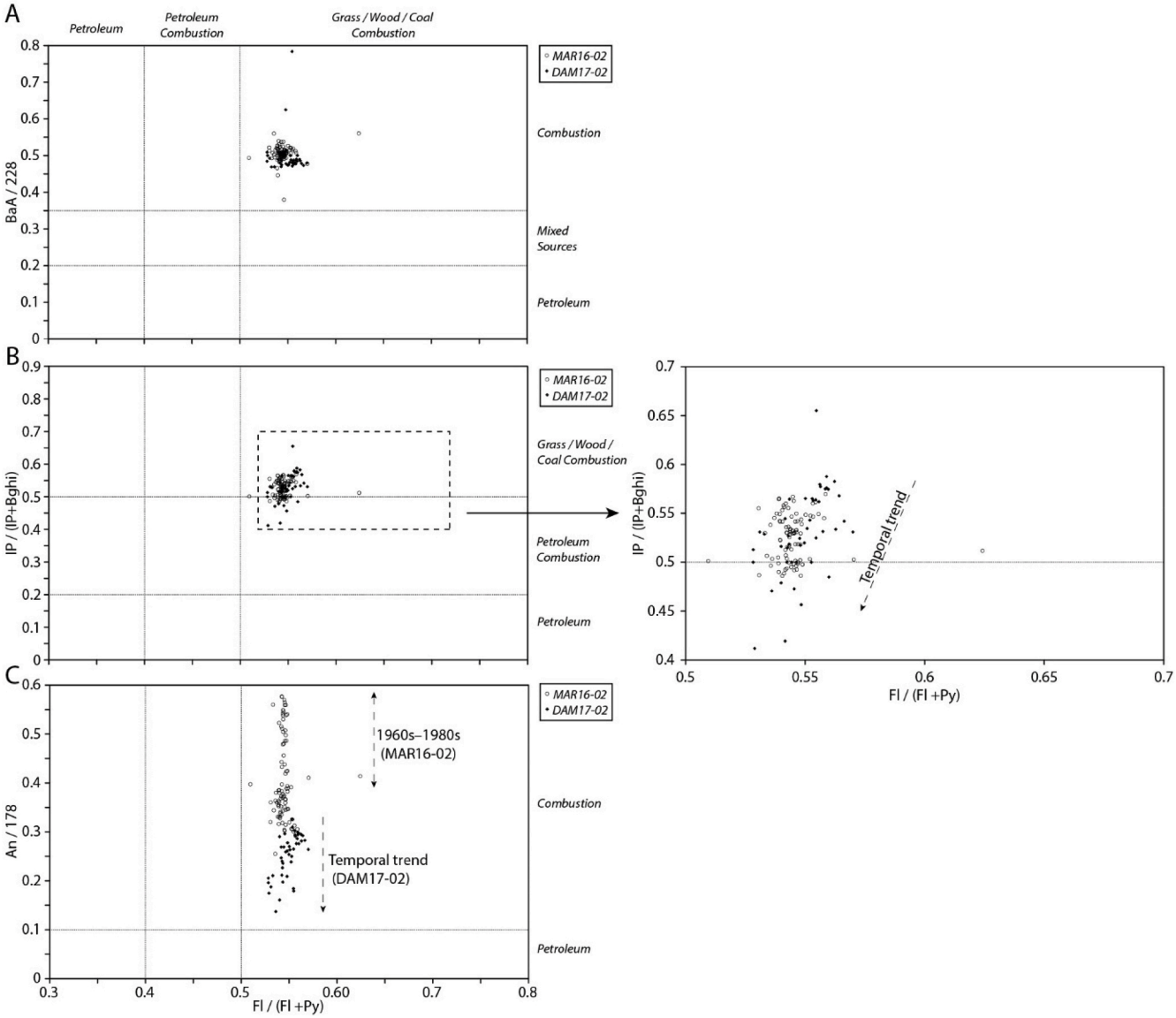


Fig. 5. PAH diagnostic ratios A. BaA/228 vs Fl/(Fl + Py); B. IP/(IP + Bghi) vs Fl/(Fl + Py) and C. An/178 vs Fl/(Fl + Py) for the MAR16-02 (open circle) and DAM17-02 (black diamond) cores.

and 25–30% (DAM17-02). The abundances of 6-ring PAHs (mass 276; IP and Bghi isomers) were between 7 and 15% (MAR16-02) and 11–25% (DAM17-02).

This important contribution of 4-, 5-, and 6-ring PAHs has been observed in other French watersheds (e.g. Seine River watershed (Lorgeoux et al., 2016); Loire River watershed (Bertrand et al., 2015)) and is frequently observed in sediments downstream or adjacent to industrialized and/or urbanized areas (Yunker et al., 2002). Isomers with masses of 202, 228, 252, and 276 are the major components of gasoline and diesel soot, as well as coal combustion emissions, of which the 202- and 252-mass isomers are predominant (Wang et al., 1999; Yunker et al., 2002). Low molecular weight (LMW) PAHs (2-3-rings) are more abundant in petrogenic products and low-to moderate-temperature combustion processes (e.g. biomass and coal burning in homes), whereas high molecular weight (HMW) PAHs (5-6-rings) are products of high-temperature combustion of coal or petroleum from large power plants and factories or vehicular emissions (Ding et al., 2014). Thus, sediments of the lower reaches of the Eure River exhibited an anthropogenic pyrogenic PAH signature (Yunker et al., 2002), which can partly explain the strong correlation between PAHs and refractory C_{org} in the sediments. Indeed, soot is mainly composed of refractory C_{org} (Poot et al., 2014) and the strong link between PAHs and RC/TOC could confirm a predominant atmospheric input of PAHs (especially heavy PAHs) through soot from combustion processes. Nevertheless, this hypothesis must be further confirmed, as the link between PAHs and refractory C_{org} could occur during transport or deposition of the latter on the watershed soils.

In addition to discriminating between pyrogenic and petrogenic sources, diagnostic PAH ratios can be used to distinguish combustion sources (e.g. petroleum, coal, or wood combustion) (Yunker et al., 2002). Therefore, different diagnostic ratios based on the ratios of light and heavy PAHs were calculated (Fig. 5). The Fl and Py isomers were the first and third most abundant isomers for MAR16-02 (Fl: 14.5%; Py: 12.1%) and DAM17-02 (Fl: 16.6%; Py: 13.6%), respectively. All Fl/(Fl + Py) ratios exceeded 0.5 (0.54 ± 0.01 for MAR16-02; 0.55 ± 0.01 for DAM17-02), which is suggestive of a strong preponderance of coal and/or wood combustion as the main sources of PAH contamination (Budzinski et al., 1997; Yunker et al., 2002), as in the Seine River watershed (Lorgeoux et al., 2016). Moreover, the calculated BaA/228 ratios were all greater than 0.45 (0.51 ± 0.02 for MAR16-02; 0.50 ± 0.05 for DAM17-02), which also suggests that the PAHs stored in the ponds of the lower reaches of the Eure River had pyrogenic rather than petrogenic source signatures (Fig. 5A) (Yunker et al., 2002). In spite of a large temporal trends in concentrations, the PAH ratios suggest that dominant sources of PAHs have remained relatively stable overt time.

The average ratios obtained from the isomers of mass 276 (IP/(IP + Bghi)) were greater than 0.5 (0.53 ± 0.02 for MAR16-02; 0.53 ± 0.04 for DAM17-02) but some values were below 0.5 (Fig. 5B). Fig. 5B shows that a temporal trend could be identified: the IP/(IP + Bghi) ratio was below 0.5 the mid-1980s for MAR16-02 and DAM17-02, due to an increase in the contribution of isomers with a mass of 276. This indicates that sources linked to petroleum combustion intensified from the late 1980s onwards; however, the BaA/228 ratio (Fig. 5A) was not descriptive of this temporal evolution. BaA (MW = 228) and BaP (MW = 278) have been shown to be more sensitive to photodegradation than most other PAHs (except An) when emitted to the atmosphere (Yunker et al., 2002). Therefore, given that isomers with masses of 276 and 202 are more stable than those with masses of 278 and 228, their use in diagnostic ratios allows for a better differentiation between combustion sources without significant artefacts related to their subsequent transformations.

The An/178 ratios obtained for the two sediment records were greater than 0.1 (Fig. 5C). A ratio of 0.1 indicates a very small proportion of An relative to Pn. This is likely associated with substantial An photodegradation (i.e. given that An is much less stable than Pn) from the combustion source to its final deposition via atmospheric transport. On the other hand, the greater the distance from the combustion source to the deposition zone, the more the ratio tends towards 0.1 (Yunker et al., 2002). However, in contrast to previously studied ratios, the An/178 ratio averages are significantly different within the two sediment records (0.41 ± 0.09 for MAR16-02; 0.25 ± 0.04 for DAM17-02) and their temporal trends were also distinct. In the case of the DAM17-02 core, the ratio generally tended towards 0.10 from the 1940s to the present day, i.e. towards a source corresponding mainly to combustion. This was also true for the MAR16-02 core after the 1990s. However, the An/178 ratio for the MAR16-02 core exhibited high values (>0.4) over the mid-1960s–1990s due to an increase in An concentrations throughout this period. Within the Seine River watershed, an enrichment in An in sediments was also recorded from 1971 onwards, without its origin being determined (Lorgeoux et al., 2016). Even if in the Martot Pond the increase in An concentrations started a few years earlier, and stopped around the 1990s, these inputs may share the same origin, which could be attributed to oil discharges in an aquatic system that did not undergo combustion. As the transport of PAHs was not carried out through the atmosphere, An was not affected by photodegradation and its concentration thus remained close to that of Pn (Tobiszewski and Namieśnik, 2012). As mentioned previously, Martot Pond was likely impacted by the contributions of the Seine estuary during tidal flows, which is not the case for Les Damps Pond, located upstream. However, Martot Pond is close to the industrial areas of Rouen, which were marked by strong petrochemical activity and significant river transport of oil between the 1960s and 1990s. It appears that after the 1990s, oil leaks during transport greatly decreased, leaving combustion processes as the only sources of sediment contamination.

3.4. PCBs in sediments cores

3.4.1. General PCB trends in sediment cores

The Eure Unit of MAR16-02 and DAM17-02 exhibited concentrations ranging between 0.02 and 1.57 mg kg^{-1} (PCB_{mean} = 0.72 ± 0.05 mg kg^{-1}) and 0.09–1.60 mg kg^{-1} (PCB_{mean} = 0.50 ± 0.06 mg kg^{-1}) (Fig. 6). For MAR16-02, PCBs levels increased at the transition between the two sedimentary facies and reached a peak of 1.57 ± 0.06 mg kg^{-1} in the late 1950s, whereas a 1.60 ± 0.12 mg kg^{-1} peak was recorded in DAM17-02 in the late 1960s. A general downward trend in PCB levels was then visible up to the surface of the sediment deposits. For MAR16-02, two concentration peaks were observed despite the downward trend, the first around 1976 (PCB = 0.68 ± 0.13 mg kg^{-1}) and the second in 1992–1996 with an extremely high concentration that reached 16.8 mg kg^{-1}. For the most recent sediment deposits (from the 2000s onward), concentrations are relatively close or equal to 0.12 ± 0.01 mg kg^{-1} and 0.18 ± 0.05 mg kg^{-1} for MAR16-02 and DAM17-02, respectively.

The general temporal trend of PCB contents was similar to previously reported trends in France (Seine River watershed: Lorgeoux et al., 2016; Rhône River watershed: Desmet et al., 2012; Mourier et al., 2014), Europe (UK: Sanders et al., 1992; Germany: Bruckmeier et al., 1997; Italy: Combi et al., 2020), and the US (Christensen and Lo, 1986; Van Metre et al., 1997), and was similar to temporal trends in global PCB production and consumption (Breivik et al., 2002). The maxima obtained during the 1950s–1970s were higher than those historically recorded in several French watersheds, such as the Loire, Garonne, and Rhône rivers watersheds; European watersheds; or the Chattahoochee River watershed, US (Table 3). It should be noted that total PCB concentrations were calculated from 7 congeners in the cited studies and up to 22 for Sanders et al. (1992), compared with the 6 congeners studied herein. Nevertheless, the maximum concentrations recorded in the Eure River watershed remain lower than those recorded in recent flood deposits in the Rhône River, the Seine River, or the Seine estuary, France, the Lippe River, Germany, or Milwaukee Harbour, US (Table 3).

The detection of PCBs prior to 1955 (i.e. the year in which PCB production and consumption in France began to increase; Lorgeoux et al., 2016) may be consistent with the fact that PCB production in France began approximately in the 1930s (de Voogt and Brinkman,

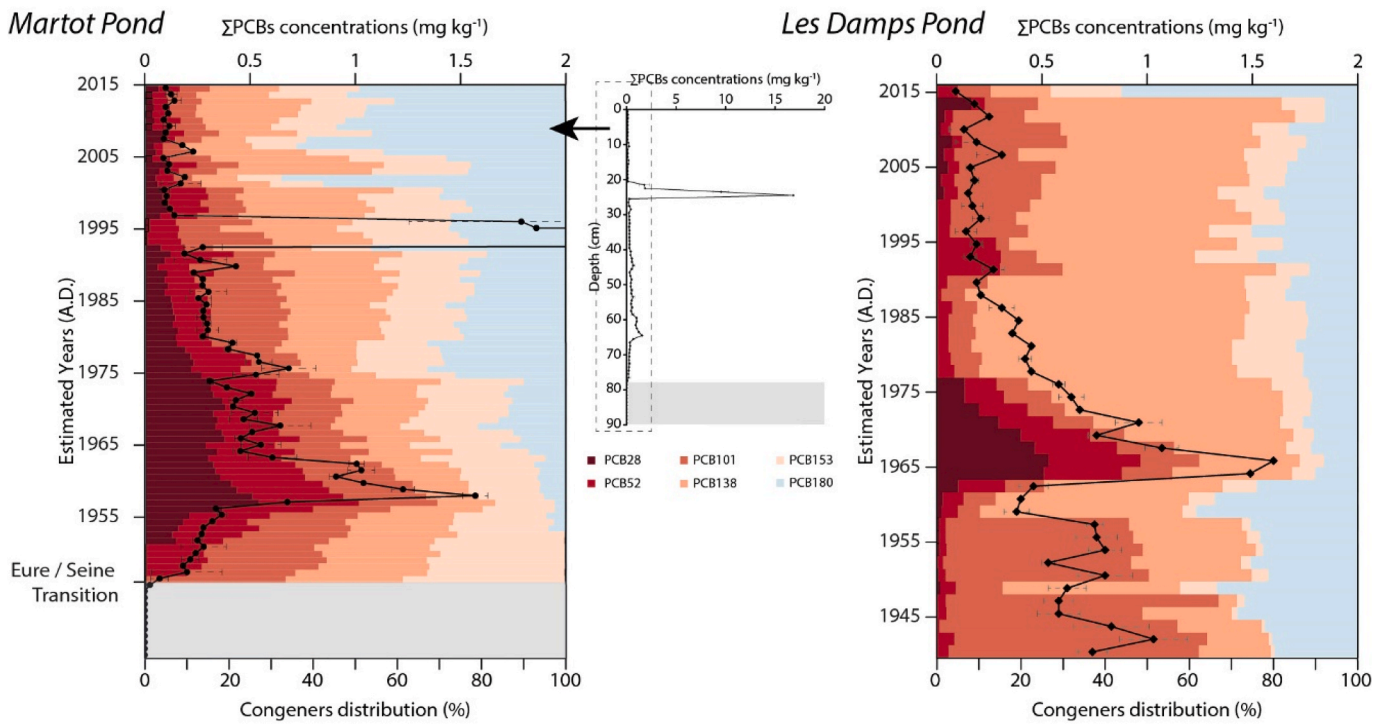


Fig. 6. PCB concentrations and homolog distribution in Martot Pond (MAR16-02 core) and Les Damps Pond (DAM17-02 core).

Table 3
Comparison of maximum PCB concentrations in sediment cores of several watersheds.

Location	Concentration (mg kg^{-1})	Time interval	References
France			
Eure River (lower section)	1.57/1.60	1950s–1970s	This study
Seine River (lower section)	2.31	1960	Lorgeoux et al. (2016)
Seine estuary	5	1970s	Dendievel et al. (2019)
Loire River (lower section)	1.2	1973–1989	
	1.4	2003–2008	
Garonne River (upper section)	0.145	1998	
Rhône River (lower section)	2.4 (flood deposits)	1995–1996	
	0.42	1990–1995	Mourier et al. (2014)
	0.28	1991	Desmet et al. (2012)
Europe			
Brno Reservoir (Czech Republic)	0.08	1970s–1980s	Franců et al. (2010)
Lippe River (Germany)	2.63	1980–1985	Heim et al. (2004)
Esthwaite Water (England)	0.05	1963	Sanders et al. (1992)
United States			
Lake Harding (Chattahoochee River)	0.38	1950–1966	Van Metre et al. (1997)
Milwaukee Harbour	13.4	1970–1975	Christensen and Lo (1986)

1989). However, the maximum consumption recorded in France in 1975 does not correspond to the maximum concentrations in sediments recorded a few years earlier. The year 1975 also corresponds to the first bans on the use of PCBs in open systems (e.g. plasticizers, carbonless copy paper, lubricants, inks, laminating and impregnating agents, paints, adhesives, waxes, cement and plaster additives, casting and dedusting agents, sealing liquids, fire retardants, immersion oils, and pesticides (de Voogt and Brinkman, 1989; Bigus et al., 2014)), which may explain why it was after this date that the levels started to show a substantial decrease. Additionally, PCB concentrations began to stabilise to low levels in the early 1990s (with the exception of the 1992–1996 period in Martot Pond), which can be linked to the cessation of PCB production in France in 1984 (de Voogt and Brinkman, 1989) coupled with the ban on PCB use in France in 1987, including in closed-system applications (e.g. cooling liquids in transformers, dielectric liquids in large and small capacitors, heat-conducting fluids in heat-exchangers and fire- or heat-resistant corrosion-free hydraulic fluids in mining equipment and vacuum pumps (de Voogt and Brinkman, 1989; Kannan et al., 1992; Bigus et al., 2014)). In addition, some PCB concentrations recorded during the 1950s–1960s exceeded the probable effect concentrations (PECs; equal to 0.676 mg kg^{-1} for total PCBs) defined by MacDonald et al. (2000), as the level above which effects on benthic biota are likely to be observed, demonstrating the potential toxicity of the accumulated sediments, especially in case of remobilization.

Thus, the temporal reconstruction of PCB levels demonstrated a significant PCB contamination within the Eure River watershed, but only an analysis of the distribution of the congeners can allow for the determination of the contaminant sources.

3.4.2. Distribution of PCB congeners

For the Eure Unit of MAR16-02 core, PCB180 was, on average, predominantly represented (23.1%), followed by PCB138 (22.1%), PCB153 (20.2%), PCB101 (15.0%), PCB52 (11.3%), and PCB28 (8.2%). Therefore, 6-chlorine PCBs (PCB138 + PCB153) were predominantly represented (42.3%). For DAM17-02, PCB138 represented on average 42.8% of the ∑PCBs, which combined with PCB153 (8.1%) amounted to a 50.9% representation of 6-Chlorine PCBs, whereas PCB101 represented on average 20.7%, followed by PCB180 (18.8%), PCB52 (5.9%), and PCB28 (3.7%). The contribution of PCB 28 and PCB 52 followed the trends shown by PCB concentrations and, during the peak of PCB levels,

PCB28 was the most represented congener (25.4% and 26.5% for Martot and Les Damps ponds, respectively), and PCB52, was the second most represented congener (21.7%) for MAR16-02 and the third (21.9%) for DAM17-02. The contribution of these isomers decreased overall afterwards (<10%). PCB101 and PCB153 followed similar trends for MAR16-02, with a strong representation at the Eure/Seine unit transition (>30%) and then decreased as the PCB concentration increased. Following the peak PCB concentration, the contribution of PCB101 decreased, although its contribution was approximately 20%, whereas the contribution of PCB153 also stabilised at approximately 20%. PCB138 also showed strong contributions from the Eure/Seine unit transition of the MAR16-02 core, which also decreased as the PCB concentration increased. Afterwards, the contribution of PCB138 increased overall towards the surface as the PCB concentrations decreased. The distribution of PCB101 was also important at the beginning of the DAM17-02 core (>40%). For the MAR16-02 core, this congener decreased as PCB concentrations increased. In contrast to MAR16-02, the contribution of PCB153 was low for DAM17-02 and showed an increasing trend until the early 1980s (~17%). The contribution of PCB138 showed a broadly similar behaviour to that of PCB153 and reached nearly 70% at the end of the 1980s. Finally, PCB180 was only detected from the mid-1950s for MAR16-02 but its contribution increased over time and was very significant from the late 1990s onwards. Conversely, PCB180 showed a strong contribution at the beginning of the DAM17-02 record, which decreased with increasing PCB concentration.

Releases of PCBs to the environment can result from inputs to watercourses through leakage from facilities or discharges from landfills, as well as leaching from industrial or urban surfaces, but also from atmospheric deposition, in which case PCBs are mostly transported in particulate form (Zhou et al., 2001; Yang et al., 2012). More generally, industrial activities and urbanization are the primary causes of sediment PCB pollution (Bigus et al., 2014). France was one of the first countries to produce PCBs and is estimated to have contributed approximately 10% of the global production from 1930 to 1984 (i.e. 134,654 t of the 1.5 Mt produced globally) (de Voogt and Brinkman, 1989; Breivik et al., 2002). PCBs in France were produced under the names "Phenoclor" and "Pyralene". Moreover, it can be assumed that the "PCB technical mixture" used in France prior to 1987 was predominantly produced in France, regardless of its form and use.

Comparing PCB isomers (and thus comparing PCBs according to their chlorination degree) can be useful to identify the sources responsible for PCB releases to the environment and to assess changes in their use within a given watershed (Franců et al., 2010; Cai et al., 2016). Ratios of PCB28/PCB153 and PCB(28 + 53)/PCB(138 + 153+180) congeners were found to be below 1 for most of the MAR16-02 (mean = 0.43 and 0.36, respectively) and DAM17-02 (mean = 0.61 and 0.17, respectively) cores (Fig. 7), confirming a dominance of "high chlorinated congeners" that are generally present in the composition of hydraulic fluids or thermostable lubricants, whereas "lower chlorinated mixtures" are used for less viscous applications (Franců et al., 2010). However, these ratios were greater than 1 during the high-concentration instances recorded in the late 1950s (Martot Pond) and 1960s (Les Damps Pond), confirming the dominance of "low chlorinated congeners" during these periods (Fig. 7). This could be explained by a contribution from at least two distinct sources during certain periods of high PCB use. If the production and use of formulations containing highly chlorinated PCBs were staggered over the period spanning from the 1930s to the late 1980s, the temporary dominance of low chlorinated congeners (tri-Cl and tetra-Cl) may indicate the use and subsequent release of specific technical PCB mixtures, such as DP-3 or DP-4 (i.e. two types of Phenoclor mixtures). These technical mixtures are equivalent to the Aroclor 1016 and 1242 mixtures (Kannan et al., 1992; Breivik et al., 2002), which are mainly composed of PCBs containing 2–5 chlorines (Frame, 1997; Breivik et al., 2002). These observations are consistent with the reports of Franců et al. (2010), whereby the temporary dominance of lower chlorinated congeners corresponded to (accidental) input from a former transformer and capacitor manufacturing plant that used a low chlorinated technical PCB mixture called Delor 103 (equivalent to Aroclor 1242, which is produced in the US). As previously reported by Cai et al. (2016) and Yang et al. (2012), the predominance of heavy congeners could correspond to atmospheric inputs over long distances. However, this occurred

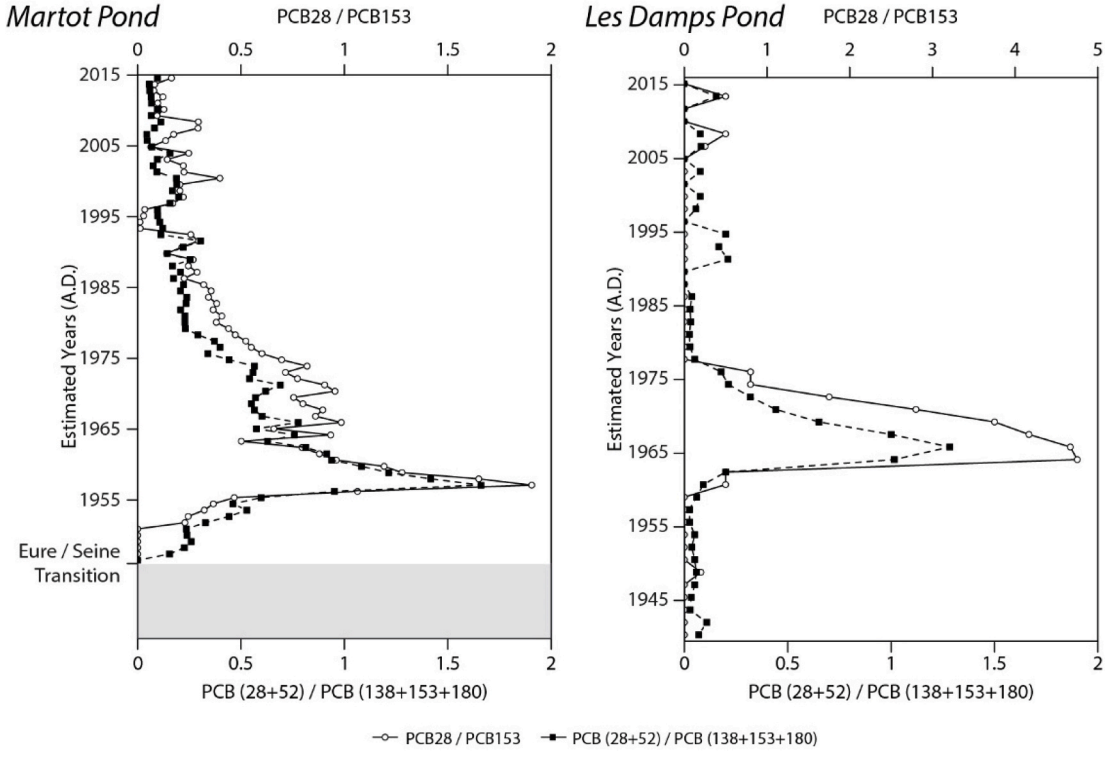


Fig. 7. PCBs ratios in Martot Pond (MAR16-02 core) and Les Damps Pond (DAM17-02 core).

in countries that were not direct producers of PCBs at the time of deposition. Other authors indicate that the presence of lighter PCBs is more suggestive of substantial atmospheric contribution, given that these congeners are more susceptible to long-range transport as they are less prone to photodegradation than highly chlorinated PCBs, therefore, the predominance of heavier PCBs seems to suggest a larger contribution of emissions from local sources (Alegria et al., 2016). Halfadji et al. (2019) noted that sites contaminated with highly chlorinated PCBs were near petrochemical industrial zones, which is also the case for Martot Pond.

It should be noted that during the pollution peak recorded in Martot Pond during the 1992–1996 period, the previously calculated ratios remained below 1, demonstrating the occurrence of a pollution source that was distinct from that responsible for the heavy contamination a few decades earlier. Given that the studied area was not impacted by major leaks associated with the degradation of electrical installations, this sudden increase in contamination level could be attributed to a very localised wild emission, which occurred very shortly after the ban on the use of PCBs in France. Unfortunately, some industrial discharges continued even after 1987, as was the case in the Rhone River watershed, where high PCB concentrations were recorded several years after cessation of their use (Desmet et al., 2012).

4. Conclusions

This study demonstrated that PAHs, particularly heavy PAHs, had a high affinity for refractory C_{org}, whereas PCBs showed a lower affinity. The Eure River watershed has been subject to significant POP contaminations since the 1940s, corresponding to the same order of magnitude as that recorded in other French or European watersheds. The abundance of different PAH isomers and their diagnostic ratios demonstrated that the high concentrations of PAHs recorded during the 1940s–1960s were of pyrogenic origin (i.e. derived from combustion processes), whereas certain signatures recorded in more recent deposits (up to the 1990s) exhibited an evolution towards a petrogenic origin. Furthermore, PCB temporal trends, particularly their high concentrations during the 1950s–1970s, are generally linked to the production, consumption, and bans on the use of PCBs in France. The distribution of PCB congeners and certain congener ratios demonstrated that the high releases during the 1950s–1970s were likely linked to the release of “technical mixtures PCBs” composed of “low chlorinated congeners” into the river, whereas the most recent inputs were mainly attributed to atmospheric inputs of “high chlorinated congeners”, with the exception of a local high undefined contamination recorded in Martot Pond.

Reference data

The dataset is available at doi: https://doi.org/10.1594/PANGAEA.918348; https://doi.org/10.1594/PANGAEA.918346; https://doi.org/10.1594/PANGAEA.918343; https://doi.org/10.1594/PANGAEA.918342; https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911159; and https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911158.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work is part of the OSS 276 project, financially supported by the Seine-Normandie Water Agency (France). This work is support by the CNRS toward EC2CO grant (Avant-Seine project). Gardes Th. grant was funded by the Region Normandie, which supports the scientific consortium SCALE UMR CNRS 3730. CNRS also supports the French national cyber-Repository (https://www.cybercarotheque.fr/) which is a portal for metadata associated with marine, lake/river sediment cores stored in French laboratories. This project was initiated by CLIMCOR project (http://climcor-equipex.dt.insu.cnrs.fr/).

Our paper is a contribution to ROZA-LTER-fr project: Retro-Observatory of sedimentary Archive from French LTER (http://ccwbvps18.in2p3.fr/maps/visualiseur-coyoxhup#project) which is a portal for data associated with marine, lake sediment cores stored in LTER French laboratories.

References

Ab Razak, I.A., Li, A., Christensen, E.R., 1996. Association of PAHs, PCBs, 137Cs, and 210Pb with clay, silt, and organic carbon in sediments. Water Science and Technology, Water Quality International '96 Part 4 34, 29–35. https://doi.org/10.1016/S0273-1223(96)00719-6.

Abarnou, A., Avoine, J., Dupont, J.P., Lafite, R., Simon, S., 1987. Role of suspended sediments on the distribution of PCB in the Seine Estuary (France). Continental Shelf Research, Dynamics of Turbid Coastal Environments 7, 1345–1350. https://doi.org/10.1016/0278-4343(87)90038-0.

Ahad, J.M.E., Jautzy, J.J., Cumming, B.F., Das, B., Laird, K.R., Sanei, H., 2015. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to northwestern Saskatchewan lakes east of the Athabasca oil sands. Org. Geochem. 80, 35–45. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2015.01.001.

Alegria, H., Martinez-Colon, M., Birgul, A., Brooks, G., Hanson, L., Kurt-Karakus, P., 2016. Historical sediment record and levels of PCBs in sediments and mangroves of Jobos Bay, Puerto Rico. Sci. Total Environ. 573, 1003–1009. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.165.

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. Environ. Pollut. 207, 329–340. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.028.

Bigus, P., Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. Mar. Pollut. Bull. 78, 26–42. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.008.

Blanchard, M., Teil, M.-J., Guigon-Moreau, E., Larcher-Tiphagne, K., Ollivon, D., Garban, B., Chevreuil, M., 2007. Persistent toxic substance inputs to the river Seine basin (France) via atmospheric deposition and urban sludge application. Sci. Total Environ. 375.

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: 1. Global production and consumption. Sci. Total Environ. 290, 181–198. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(01)01075-0.

Bruckmeier, B.F.A., Jüttner, I., Schramm, K.-W., Winkler, R., Steinberg, C.E.W., Kettrup, A., 1997. PCBs and PCDD/Fs in lake sediments of Großer Arbersee, Bavarian forest, South Germany. Environ. Pollut. 95, 19–25. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(96)00118-2.

Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Marine Chemistry, 4th International Symposium on the Biogeochemistry of Model Estuaries 58, 85–97. https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00028-5.

Burgess, R.M., Ryba, S.A., Cantwell, M.G., Gundersen, J.L., 2001. Exploratory analysis of the effects of particulate characteristics on the Variation in partitioning of Nonpolar organic contaminants to marine sediments. Water Res. 35, 4390–4404. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00179-8.

Cai, Y., Wang, X., Wu, Y., Li, Y., Ya, M., 2016. Over 100-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (OCs) in the continental shelf of the East China Sea. Environ. Pollut. 219, 774–784. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.053.

Callender, E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. J. Paleolimnol. 23, 243–260. https://doi.org/10.1023/A:1008114630756.

Carrie, J., Sanei, H., Stern, G., 2012. Standardisation of Rock–Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. Org. Geochem. 46, 38–53. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.01.011.

Chevreuil, M., Blanchard, M., Teil, M.J., Chesterikoff, A., 1998. Polychlorobiphenyl behaviour in the water/sediment system of the Seine river, France. Water Res. 32, 1204–1212. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00328-X.

Chevreuil, M., Chesterikoff, A., Létolle, R., Granier, L., 1989. Atmospheric pollution and fallout by PCBS and organochlorine pesticides (Ile-De-France). Water Air Soil Pollut. 43, 73–83. https://doi.org/10.1007/BF00175584.

Chevreuil, M., Granier, L., 1991. Seasonal cycle of polychlorinated biphenyls in the waters of the catchment basin of the river seine (France). Water Air Soil Pollut. 59, 217–229. https://doi.org/10.1007/BF00211831.

Chevreuil, M., Granier, L., Chesterikoff, A., Létolle, R., 1990. Polychlorinated biphenyls partitioning in waters from river, filtration plant and wastewater plant: the case for paris (France). Water Res. 24, 1325–1333. https://doi.org/10.1016/0043-1354(90)90149-Z.

Christensen, E.R., Lo, C.-K., 1986. Polychlorinated biphenyls in dated sediments of Milwaukee Harbour, Wisconsin, USA. Environ. Pollut. B Chem. Phys. 12, 217–232. https://doi.org/10.1016/0143-148X(86)90011-X.

Combi, T., Pintado-Herrera, M.G., Lara-Martín, P.A., Lopes-Rocha, M., Miserocchi, S., Langone, L., Guerra, R., 2020. Historical sedimentary deposition and flux of PAHs, PCBs and DDTs in sediment cores from the western Adriatic Sea. Chemosphere 241, 125029. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125029.

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J.-E., 2006. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. Earth Surf. Process. Landforms 31, 135–153. https://doi.org/10.1002/esp.1319.

de Voogt, P., Brinkman, U., 1989. Production, properties and usage of polychlorinated biphenyls, in: Halogenated biphenyls, Terphenyls, Naphtalenes, Dibenzodioxins and related products. Topics in Environmental Health 3–45.

Décret n°87-59, 1987. Décret n°87-59 du 2 février 1987 relatif à la mise sur le marché, à l'utilisation et à l'élimination des polychlorobiphényles et polychloroterphényles, 87-59.

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., 2019. Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in the four main French River Basins (1945–2018. Earth Syst. Sci. Data Discuss. 1–23. https://doi.org/10.5194/essd-2019-167.

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. Sci. Total Environ. 433, 189–197. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.044.

Ding, S., Xu, Y., Wang, Y., Zhang, X., Zhao, L., Ruan, J., Wu, W., 2014. Spatial and temporal Variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from yellow river-Dominated margin [WWW Document]. Sci. World J. 2014, 9. https://doi.org/10.1155/2014/654183, 654183.

Douglas, G.S., Bence, A.E., Prince, R.C., McMillen, S.J., Butler, E.L., 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. Environ. Sci. Technol. 30, 2332–2339. https://doi.org/10.1021/es950751e.

Duursma, E.K., Nieuwenhuize, J., van Liere, J.M., 1989. Polychlorinated biphenyl equilibria in an estuarine system. Sci. Total Environ. 79, 141–155. https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90358-6.

Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Boireau, A., Tronczynski, J., 1997. Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary. Mar. Pollut. Bull. 34, 857–867. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(97)00063-5.

Fernandes, M.B., Sicre, M.-A., Broyelle, I., Lorre, A., Pont, D., 1999. Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in French and European rivers. Hydrobiologia 410, 343–348. https://doi.org/10.1023/A:1003751629504.

Fernández, P., Vilanova, R.M., Grimalt, J.O., 1999. Sediment Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in European high Altitude mountain lakes. Environ. Sci. Technol. 33, 3716–3722. https://doi.org/10.1021/es9904639.

Frame, G.M., 1997. A collaborative study of 209 PCB congeners and 6 Aroclors on 20 different HRGC columns 1. Retention and coelution database. Fresenius' J. Anal. Chem. 357, 701–713. https://doi.org/10.1007/s002160050237.

Franců, E., Schwarzbauer, J., Lána, R., Nývlt, D., Nehyba, S., 2010. Historical changes in levels of organic pollutants in sediment cores from Brno reservoir, Czech republic. Water Air Soil Pollut. 209, 81–91. https://doi.org/10.1007/s11270-009-0182-x.

Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Coynel, A., Deloffre, J., Fournier, M., Revillon, S., Nizou, J., Develle, A.-L., Sabatier, P., Marcotte, S., Patault, E., Faivre, Q., Portet-Koltalo, F., 2020a. Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France. Sci. Total Environ. 138249. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249.

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., 2020b. 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.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2009. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: case study of Paris (France). Sci. Total Environ. 407.

Granier, L.K., Chevreuil, M., 1997. Behaviour and spatial and temporal variations of polychlorinated biphenyls and lindane in the urban atmosphere of the Paris area, France. Atmos. Environ. 31, 3787–3802. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00210-0.

Gschwend, P.M., Wu, Shianchee, 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. Environ. Sci. Technol. 19, 90–96. https://doi.org/10.1021/es00131a011.

Halfadji, A., Touabet, A., Portet-Koltalo, F., Derf, F.L., Merlet-Machour, N., 2019. Concentrations and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Agricultural, urban/residential, and industrial soils, east of oran (Northwest Algeria). Polycycl. Aromat. Comp. 39, 299–310. https://doi.org/10.1080/10406638.2017.1326947.

Hatzinger, P.B., Alexander, Martin, 1995. Effect of aging of chemicals in soil on their Biodegradability and extractability. Environ. Sci. Technol. 29, 537–545. https://doi.org/10.1021/es00002a033.

Heemken, O.P., Stachel, B., Theobald, N., Wenclawiak, B.W., 2000. Temporal Variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the river Elbe at Hamburg and the river mulde at Dessau, Germany. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 38, 11–31. https://doi.org/10.1007/s002449910003.

Heim, S., Schwarzbauer, J., Kronimus, A., Littke, R., Woda, C., Mangini, A., 2004. Geochronology of anthropogenic pollutants in riparian wetland sediments of the Lippe River (Germany). Organic Geochemistry, Advances in organic Geochemistry 2003. Proceedings of the 21st International Meeting on Organic Geochemistry 35, 1409–1425. https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.03.008.

Kannan, N., Schulz-bull, D.E., Petrick, G., Duinker, J.C., 1992. High resolution PCB analysis of kanechlor, phenoclor and Sovol mixtures using multidimensional gas chromatography. Int. J. Environ. Anal. Chem. 47, 201–215. https://doi.org/10.1080/03067319208027029.

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Res. 13, 241–248. https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X.

Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. Rev. Inst. Fr. Petrol 53, 421–437. https://doi.org/10.2516/ogst:1998036.

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, Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003.

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. Sci. Total Environ. 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.

Marchand, M., 1989. Les PCB dans l'environnement marin. Aspects géochimiques d'apports et de distribution. Cas du littoral français. rseau 2, 373–403. https://doi.org/10.7202/705036ar.

Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J., Banwart, W.L., 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. Environ. Sci. Technol. 14, 1524–1528. https://doi.org/10.1021/es60172a005.

Meybeck, M., 2002. Riverine quality at the Anthropocene: propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River. Aquat. Sci. 64, 376–393. https://doi.org/10.1007/PL00012593.

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). Sci. Total Environ. 476–477, 568–576. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.026.

Oliveira, César, Martins, N., Tavares, J., Pio, C., Cerqueira, M., Matos, M., Silva, H., Oliveira, Cristina, Camões, F., 2011. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. Chemosphere 83, 1588–1596. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.011.

Ollivon, D., Garban, B., Blanchard, M., Teil, M.J., Carru, A.M., Chesterikoff, C., Chevreuil, M., 2002. Vertical distribution and fate of trace metals and persistent organic pollutants in sediments of the seine and Marne rivers (France). Water, Air, Soil Pollut. 134, 57–79. https://doi.org/10.1023/A:1014194532128.

Page, D.S., Boehm, P.D., Douglas, G.S., Bence, A.E., Burns, W.A., Mankiewicz, P.J., 1999. Pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments record past Human activity: a case study in prince william Sound, Alaska. Mar. Pollut. Bull. 38, 247–260. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(98)00142-8.

Piérard, C., Budzinski, H., Garrigues, P., 1996. Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. Environ. Sci. Technol. 30, 2776–2783. https://doi.org/10.1021/es9600035.

Poot, A., Jonker, M.T.O., Gillissen, F., Koelmans, A.A., 2014. Explaining PAH desorption from sediments using Rock Eval analysis. Environ. Pollut. 193, 247–253. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.06.041.

Quémerais, B., Lemieux, C., Lum, K.R., 1994. Concentrations and sources of PCBs and organochlorine pesticides in the St. Lawrence River (Canada) and its tributaries. Chemosphere 29, 591–610. https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90446-4.

Sanders, G., Jones, K.C., Hamilton-Taylor, J., Doerr, H., 1992. Historical inputs of polychlorinated biphenyls and other organochlorines to a dated lacustrine sediment core in rural England. Environ. Sci. Technol. 26, 1815–1821. https://doi.org/10.1021/es00033a016.

Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Liu, W.X., Shen, W.R., 2007. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. Environmental Pollution, Lichens in a Changing Pollution Environment 146, 492–500. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.07.009.

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

Tsapakis, M., Stephanou, E.G., Karakassis, I., 2003. Evaluation of atmospheric transport as a nonpoint source of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Eastern Mediterranean. Mar. Chem. 80, 283–298. https://doi.org/10.1016/S0304-4203(02)00132-9.

US EPA, 2015. Toxic and priority pollutants under the clean water Act [WWW Document]. https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act. accessed 10.17.19.

Van Metre, P.C., Callender, E., Fuller, C.C., 1997. Historical trends in organochlorine compounds in river Basins identified using sediment cores from reservoirs. Environ. Sci. Technol. 31, 2339–2344. https://doi.org/10.1021/es960943p.

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.

Wan, X., Pan, X., Wang, B., Zhao, S., Hu, P., Li, F., Boulanger, B., 2011. Distributions, historical trends, and source investigation of polychlorinated biphenyls in Dianchi Lake, China. Chemosphere 85, 361–367. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.098.

Wang, Z., Fingas, M., Shu, Y.Y., Sigouin, L., Landriault, M., Lambert, P., Turpin, R., Campagna, P., Mullin, J., 1999. Quantitative characterization of PAHs in Burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs—The 1994 mobile Burn study. Environ. Sci. Technol. 33, 3100–3109. https://doi.org/10.1021/es990031y.

Yang, H., Zhuo, S., Xue, B., Zhang, C., Liu, W., 2012. Distribution, historical trends and inventories of polychlorinated biphenyls in sediments from Yangtze River Estuary and adjacent East China Sea. Environmental Pollution, Interactions Between Indoor and Outdoor Air Pollution - Trends and Scientific Challenges 169, 20–26. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.05.003.

Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Org. Geochem. 33, 489–515. https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5.

Zennegg, M., Kohler, M., Hartmann, P.C., Sturm, M., Gujer, E., Schmid, P., Gerecke, A.C., Heeb, N.V., Kohler, H.-P.E., Giger, W., 2007. The historical record of PCB and PCDD/F deposition at Greifensee, a lake of the Swiss plateau, between 1848 and 1999. Chemosphere, Halogenated Persistent Organic Pollutants Dioxin 2004 67, 1754–1761. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.05.115.

Zhang, J., Cai, L., Yuan, D., Chen, M., 2004. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. Mar. Pollut. Bull. 49, 479–486. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.02.030.

Zhou, J.L., Maskaoui, K., Qiu, Y.W., Hong, H.S., Wang, Z.D., 2001. Polychlorinated biphenyl congeners and organochlorine insecticides in the water column and sediments of Daya Bay, China. Environ. Pollut. 113, 373–384. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00180-9.

4.3 Article : Temporal distribution of organochlorine pesticides (HCHs, DDTs) and relationships with sediment characteristics in the Eure River watershed, France

Thomas Gardes[1,2,*], Florence Portet-Koltalo[2], Maxime Debret[1], Yoann Copard[1]

[1]Normandie Univ, Rouen, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, 76000 Rouen, France.

[2]Normandie Univ, Rouen, UMR CNRS 6014 COBRA, 55 Rue Saint Germain, 27000 Evreux, France.

[*]Corresponding author: thomas.gardes1@univ-rouen.fr

Abstract

Temporal trends of organochlorine pesticides (OCPs) were reconstructed from sediment cores collected in the lower reaches of the Eure River watershed, France, which is predominantly agricultural. Total hexachlorocyclohexane (HCHs) concentrations ranged between 0.21–2.21 mg kg^{-1} and 0.10–0.76 mg kg^{-1} in the Martot and Les Damps ponds, respectively, while total dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs) concentrations ranged between 0.12–0.55 mg kg^{-1} and 0.21–1.73 mg kg^{-1}, respectively. γ-HCH and 4,4'-DDT were the main contributors to these concentrations relative to α-HCH, β-HCH, δ-HCH, and the metabolites dichlorodiphenyldichloroethylene (DDE) and dichlorodiphenyldichloroethane (DDD), potentially due to their limited degradation and rapid transport from highly eroded emission zones and subsequent storage in accumulation areas. Moreover, the ratios γ-HCH/HCHs and α-/γ-HCH highlighted the use of the organochlorine lindane, while the ratios (4,4'-DDD + 4,4'-DDE)/DDTs and 4,4'-DDD/4,4'-DDE highlighted the use of DDT between the 1940s and 1970s. In addition, releases were also recorded in accumulation areas after the use of these substances had been banned, potentially due to local releases of lindane as well as enhanced erosion of cultivated soils in association with the release of 4,4'-DDE. We also demonstrate that the relationships between particle size, total organic carbon (TOC), and OCP concentrations are complex; HCHs had an affinity for the labile organic matter fraction, while DDTs were preferentially bound to refractory carbon. Finally, 4,4'-DDE concentrations were rarely found to exceed the effects range-low (ERL) and effects range-medium (ERM) thresholds, while in contrast, 4,4'-DDT concentrations present potential ecological risks via the re-suspension of these sediments.

1. Introduction

Persistent Organic Pollutants (POPs) released by human activities are ubiquitous contaminants in the wider environment. POPs have significant half-lives in air, soils, sediments, and biota, and have a variety of toxic effects on living organisms including humans (Willett et al., 1998; Jones and de Voogt, 1999; Wang et al., 2013). Among POPs, organochlorine pesticides (OCPs) are synthetic compounds used mainly in agriculture and whose release into the environment and particularly rivers through erosion of cultivated lands has been widely demonstrated (Squillace and Thurman, 1992; Thurman et al., 1994; Dupas et al., 1995; Gruessner and Watzin, 1995; Clark and Goolsby, 2000).

Once in the environment, OCPs that are relatively lipophilic have shown an affinity for fine particles (Lee et al., 2001; Li et al., 2015; Wang et al., 2013), although Sanger et al. (1999) demonstrated that the distribution of DDTs was not correlated with the particle size distribution, particularly that of the clay fraction. In addition, Karickhoff (1984), Di Toro et al. (1991), and Li et al. (2015) demonstrated that OCPs had an affinity for the organic fraction, yet Sanger et al. (1999) and Salvadó et al. (2013) did not find this was the case for all OCPs. Therefore, it is accepted that suspended particulate matter (SPM) and sediments (fluvial or estuarine) can be considered as the main reservoirs for OCPs (Albone et al., 1972). However, these sediments can also be a source of contamination when they are remobilised following variations in local hydrodynamic conditions (e.g. floods) or anthropogenic modifications (e.g. dredging and dam removal). Temporal trends in OCPs within a watershed can be reconstructed by analysing these contaminants from sediment cores in combination with fine-scale analysis of the sedimentological characteristics of sediment deposits (Li et al., 2015; Neves et al., 2018).

According to the French Ministry of Agriculture, France is a historically agricultural country that is currently the leading European country in terms of utilised agricultural area (UAA; 23.98 M ha), with cereals, oilseed, and sugar beet being the main crops (Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt and Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, 2015). France is also the leading European agricultural producer (18.3% of European production) but is only ranked ninth in Europe in terms of pesticide use; however, their use does not seem to be decreasing (Hossard et al., 2017) despite government decisions (Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt and Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, 2015). Although many pesticides, including some OCPs, were banned in France during the twentieth century, their persistence in the environment

means that they can still be detected in soils, sometimes years after they were banned, and soil erosion can lead to the contamination of rivers (Villanneau et al., 2009).

The Seine River watershed (95,000 km²), which is one of the four major French rivers, contains large urban areas but also a significant amount of agricultural land that accounts for more than 60% of the total watershed area. Although studies have examined the current transfer of pesticides within the tributaries of the Seine River (Blanchoud et al., 2004, 2007) and the contamination of aquatic species by OCPs in the Seine River and Seine estuary (Blanchard et al., 1997; Lesueur et al., 2015), no studies have examined the temporal trends in OCPs within the watershed. Indeed, the majority of previous studies of past and current sources, transport and fate of OCPs in watershed using sediment cores have been carried out in Asia or US, while there is a lack of OCPs-associated sediments studies over time in Europe (Bigus et al., 2014).

This study aims to trace the dynamics of OCP contaminations in the main tributary of the Seine estuary, the Eure River watershed where more than 70% of the soil area is used for crops. We established a focus on the poorly studied OCPs-sediments interactions, the degradation and speciation aspects of these environmental contaminants, and we evaluated the potential ecological risks of the sediments. Sediment cores representative of the whole watershed inputs (Gardes et al., 2020a, 2020b) were collected in ponds located in the lower reaches of the watershed and temporal trends in OCP (HCHs, DDTs) concentrations were reconstructed. In addition, the relationships between the temporal distribution pattern of OCPs and the sedimentological characteristics of the sediment cores were analysed. Finally, as they may be subject to resuspension following dam removal, the potential toxicity of the sediments stored in the ponds was assessed.

2. Materials and Methods

2.1.Core sites in the Eure River watershed

The Eure River has a mean flow of 22.13 ± 6.69 $m^3 s^{-1}$ and is one of main tributaries of the Seine River (with Yonne, Marne and Oise rivers), but because its outlet is located in the estuarine part of the Seine River watershed (upstream limit: Poses Dam), the Eure River is the main tributary of the Seine estuary (Fig. 1A). The Eure River watershed (6017 km²) is mainly composed of agricultural land, and cropping systems are diverse including oilseed rape, fibre flax, potatoes, protein peas, cereals (soft and durum wheat, barley, and corn) and sugar beet) (Fig. 1B).

Les Damps and Martot ponds are located approximately 11 km and less than 1 km from the river outlet respectively (Fig. 1C). The water depth in Les Damps pond is approximately 50 cm and covers an area of less than 1 ha. Martot pond has an area of approximately 7 ha and, in contrast to the Les Damps pond, is affected by the waters of the Seine estuary during tidal flows. Before October 2017, this tidal impact was limited to periods with high tidal coefficients (e.g. > 70) because Martot Dam located downstream of the pond, which has since been removed, prevented tidal flows.

The sediment cores were collected using a UWITEC® gravity corer and 90-mm-diameter PVC pipes, and the water-sediment interface was preserved during coring. In Les Damps pond, sediment cores were collected in January 2015 (DAM15-02) and 2017 (DAM17-02), respectively (Fig. 1D). In Martot pond, sediment cores were collected in January 2015 (MAR15-01) and February 2016 (MAR16-02) (Fig. 1E). The characteristics of the sediment cores are shown in Table 1.

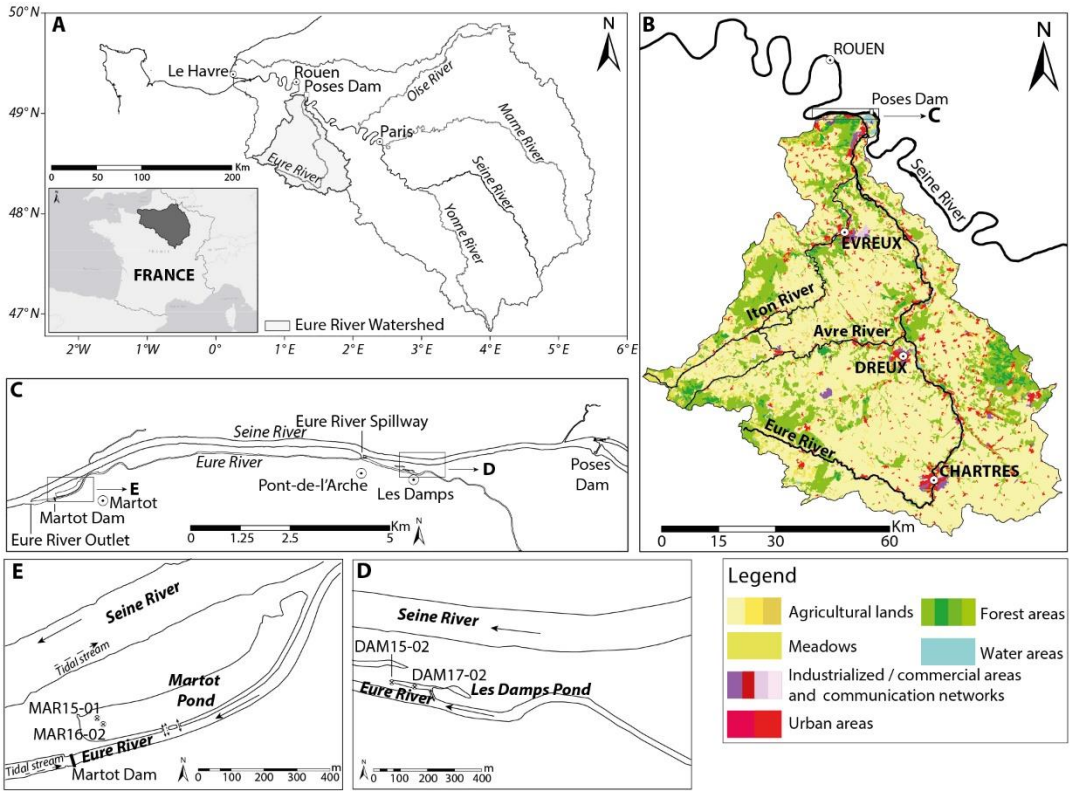


Fig. 1. A. Seine River watershed; B. Land use in the Eure River watershed; C. Study Area; D. Sediment core locations in Les Damps Pond; and E. Sediment core locations in Martot Pond.

Table 1. Sediment cores collected in Les Damps pond and Martot pond (WGS 84).

Pond	Core ID	IGSN	Longitude (X)	Latitude (Y)	Core Length (cm)

LES DAMPS	DAM15-02	IEM2C0016	1°10'9.05" E	49°18'16.13" N	80
	DAM17-02	IEM2C000E	1°10'13.26" E	49°18'15.66" N	90
MARTOT	MAR15-01	IEM2C0001	1°03'1.68" E	49°17'49.68" N	138
	MAR16-02	IEM2C0008	1°03'2.60" E	49°17'49.30" N	129

2.2 Grain size and total organic carbon analysis

At previously described in Gardes et al. (2020a, 2020b), grain size distributions were measured in the MAR15-01 and DAM15-02 cores at a resolution of 1 cm using laser diffraction (LS 13320 Particle Size Analyser Beckman Coulter™). Total organic content (TOC, %) was measured in the MAR15-01 and DAM17-02 cores at 1- and 2-cm intervals, respectively, using Rock-Eval 6 (RE6) pyrolysis ("Turbo" model RE6 pyrolyzer) at the Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), University of Orléans (Copard et al., 2006). The residual carbon content (RC, %), which corresponds to refractory organic carbon (Lafargue et al., 1998) was also measured. The hydrogen index (HI) as an indicator of the hydrogen richness of the sample (mg HC g^{-1} TOC), and the oxygen index (OI) as an indicator of the degree of oxidation of the OM (mg O2 g^{-1} TOC) were determined to evaluate the quality of the organic matter (OM) (Lafargue et al., 1998).

2.2.Particulate OCP extraction and analysis

Toluene (HiPerSolv Chromanorm and HPLC Grade) and acetone (AnalaR Normapur® and HPLC Grade) were supplied by VWR and Fischer Scientific. Atrazine-d_5 (internal standard, IS), fluoranthene-d_{10}, benzo[a]pyrene-d_{12}, and 7-methylbenzo[a]pyrene (surrogate standard, SS) were provided by Sigma-Aldrich. A solution of organochlorine pesticides (EPA CLP Organochlorine Pesticides Mix at 200 µg mL^{-1} in hexane:toluene 1:1 (v:v), provided by Sigma-Aldrich) was prepared in toluene (100 mg L^{-1}).

The analysis of particulate OCPs from the sediment cores (MAR16-02 and DAM17-02) was performed using microwave-assisted extraction (MarsX, CEM Corporation, US). For this, approximately 2.5 g (in duplicate) of freeze-dried, crushed, and homogenised sediment from the cut fractions of the sediment cores (MAR16-02 sampling interval = 1 cm and DAM17-02 sampling interval = 2 cm) was spiked with 15 µL of the solution containing the SS (100 mg L^{-1}). Samples were then introduced into Teflon reactors with 20 mL of a 1:1 (v:v) toluene:acetone

mixture for extraction at 130 °C for 30 min (1,200 W). The extracts were then filtered through a 0.2-µm (Phenomenex) PTFE filter. Following the addition of 60 µL of guard solvent (octanol), evaporation was carried out using a vacuum centrifugal pre-concentrator (MiVac, Genevac, UK) after which 1,440 µL of toluene was added.

Following the microwave-assisted extraction, 10 µL of IS (100 mg L^{-1} in toluene) was added to 990 µL of the extracted solutions, and 1 µL was injected (splitless mode, 285 °C) into the gas chromatograph (7890B, Agilent, US) coupled to a mass spectrometer (MS; 7000C). Separation was performed in a capillary column (HP-5MS, Agilent, size = 60 m × 0.25 mm; film thickness = 0.25 µm) with a helium flow rate of 1.4 mL min^{-1}. The oven temperature was programmed at 60 °C (1.3 min) rising to 190 °C (40 °C min^{-1}), 240 °C (4 °C min^{-1}), and 305 °C (6 °C min^{-1}) for 12 min. The MS detector was operated at 70 eV and quantification was performed in selected ion monitoring (SIM) mode.

The following OCPs were analysed: desethylatrazine and atrazine, hexachlorocychlohexane (HCHs; α, β, γ, and δ), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDTs; 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, and 4,4'-DDD), chlordanes (CHLs; α and γ), heptachlors (heptachlor, heptachlor epoxide B-isomer), drins (aldrin, dieldrin, endrin, endrin aldehyde, and endrin ketone), endosulfans (endosulfan I α, endosulfan II β, and endosulfan sulfate), and methoxychlor. The detection limits for these compounds were 0.0629; 0.0297; 0.0501; 0.0487; 0.0564; 0.076; 0.1834; 0.0302; 0.0344; 0.0662; 0.0316; 0.1010; 0. 0365; 0.0477; 0.0457; 0.0661; 0.0648; 0.0589; 0.0662; 0.039; 0.1385; and 0.1863 mg L^{-1}, respectively.

3. Results and discussion

3.1.Sedimentological characteristics of the sediment cores

The sediment deposits in the Martot and Les Damps ponds have been previously described by Gardes et al (2020a). Briefly, in Martot pond, the first sedimentary unit (the “Seine Unit”) showed a particle size distribution centred around a low D_{50} (13.8 ± 7.0 µm) and a low average TOC content (1.75 ± 0.33%). The HI (HI_{mean} = 147 ± 24 mg HC g^{-1} TOC) was constant, and the OI (OI_{mean} = 260 ± 35 mg O_2 g^{-1} TOC) increase to a depth of 103 cm (OI = 347 mg O_2 g^{-1} TOC) and then decrease. Finally, the average RC/TOC ratio was 0.76 ± 0.01. This sedimentary unit corresponds to inputs from the Seine River that continued up until the early 1940s (Fig. 2) (Gardes et al., 2020a).

Within the second sedimentary unit (the "Eure Unit"), the particle size distribution was centred around a D_{50} (33.9 ± 7.8 μm) and the TOC content (TOC_{mean} = 3.88 ± 1.49%) increase towards the surface, reaching a maximum in the 9–12 cm interval (TOC = 8.26 ± 0.19%). The HI (HI_{mean} = 279 ± 23 mg HC g^{-1} TOC) increase from the transition between the two sedimentary units, in contrast to the OI (OI_{mean} = 150 ± 17 mg O_2 g^{-1} TOC) and RC/TOC ratio (RC/TOC_{mean} = 0.70 ± 0.02), which decreased from the same interface (Fig. 2). The "Eure Unit" is the result of inputs from the Eure River between the 1940s and 2015, with a mean sedimentation rate of 12.7 ± 2.2 mm y^{-1} (Gardes et al., 2020a). As organic compounds were measured on the MAR16-02 core (see Section 3.2), an age model was defined using the MAR15-01 core and a sedimentation rate of 11.3 mm y^{-1} was estimated (Gardes et al., 2020b)

The sediment deposits in Les Damps pond are characterised by a particle size distribution centred around a D_{50} of 29.5 ± 6.7 μm and a constant TOC content (TOC_{mean} = 5.36 ± 0.47%). The HI (HI_{mean} = 302 ± 23 mg HC g^{-1} TOC) and OI (OI_{mean} = 145 ± 10 mg O_2 g^{-1} TOC) showed slight increases towards the surface (Gardes et al., 2020a). Finally, the RC/TOC ratio (RC/TOC_{mean} = 0.68 ± 0.02) decrease towards the surface (Fig. 2). This sedimentary unit also corresponds to the inputs from the Eure River that have occurred since the 1940s, with a sedimentation rate of the order of 12.2 mm y^{-1} according to the age model calculated in Gardes et al. (2020b).

To improve the reliability of the historical reconstruction of contamination, OCP concentrations in the MAR16-02 (Martot pond) and DAM17-02 (Les Damps pond) cores were measured at two sites relatively close together (Zou et al., 2019). The homogeneity of the sediment deposits in the two ponds means that it was not necessary to normalize the OCP concentrations (Van Metre et al., 1997; Sabatier et al., 2014). In addition, the storage of sediments in accumulation areas with high sedimentation rates (e.g. ≥ 10 mm y^{-1}) means that early diagenesis processes have little effect (Van Metre et al., 1997; Callender, 2000). Therefore, the temporal contamination trends within a watershed can be effectively traced.

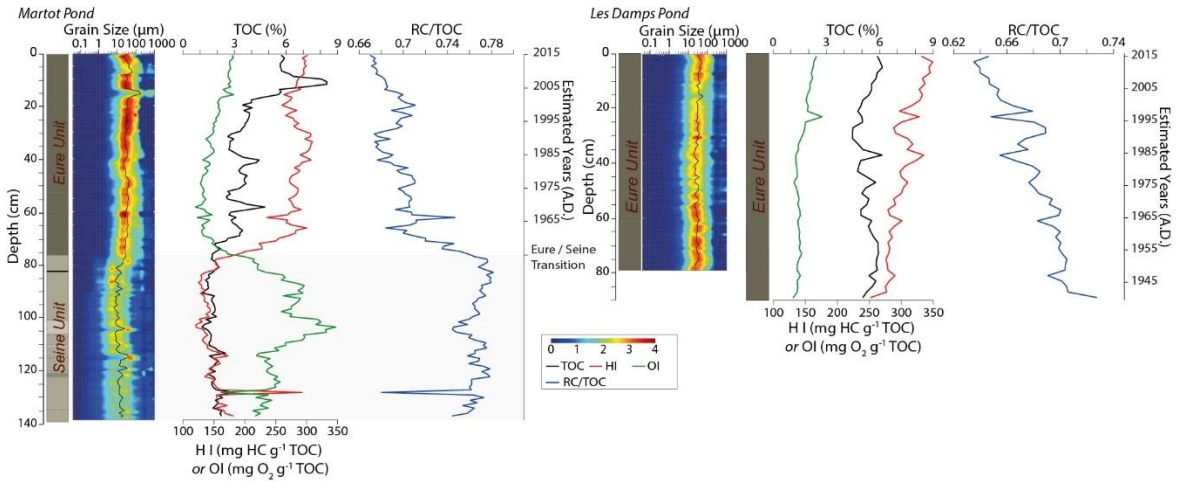


Fig 2. A. Grain size distribution, D_{50} and TOC, HI, OI, and RC/TOC trends for the MAR15-01 core (Martot pond); B. Grain size distribution and D_{50} for the DAM15-02 core, and TOC, HI, OI, and RC/TOC trends for the DAM17-02 core (Les Damps pond).

3.2. Concentrations and general trends in OCPs

As noted in Section 2.1, the Eure River watershed is mainly composed of agricultural land. However, pesticides have been long used in French agriculture, some of which including those that have been banned for several years can still be found in surface waters (Schreiner et al., 2016). Among the OCPs analysed, HCHs isomers and 4,4'-DDT and its degradation metabolites (4,4'-DDE and 4,4'-DDD) were mainly found in the Martot pond and Les Damps pond sediment cores. The other insecticides analysed were also detected but the temporal trends of these are not discussed here. The herbicide atrazine was rarely detected in the two ponds, with its occurrence mainly corresponding to the 1970s (Fig. S1). Atrazine is more soluble in water than lindane and DDT, and its Log K_{ow} and K_{oc} are lower (i.e. it is less retained by organic carbon) than other OCPs (Table S1). In general, herbicides are more polar and, therefore, more water-soluble, which promotes their uptake by plants. Insecticides are generally more lipophilic so that they accumulate in cell tissues (especially nerve cells) and are, therefore, less subject to leaching and infiltration processes in soils and sediments. Therefore, as less-mobile contaminants, the temporal evolution of HCHs and DDTs forms the focus of the following discussion.

The different HCH isomers were detected as early as the Seine Unit sedimentary unit of the MAR16-02 core, i.e. as early as the 1940s, when they were first introduced into France (Fig. 3). The total concentration of HCHs ranged between 0.21 and 2.21 mg kg^{-1}. α-HCH, γ-HCH,

and δ-HCH showed a small but constant increase towards the surface of the sediment deposits with a significant peak around 2005. In comparison, β-HCH was recorded at significant concentrations during the period 1955–1975 (Fig. 3). The isomers γ-HCH and δ-HCH were dominant overall (accounting for 39 ± 9% and 38 ± 6% of the total HCH content, respectively) and remained stable over time. α-HCH represented only 5 ± 2% of the total HCH content but was also found at relatively constant concentrations throughout the sediment core. β-HCH was detected at significant concentrations until the mid-1970s (corresponding to the occurrence of γ-HCH and δ-HCH during the period 1955–1975) before decreasing thereafter.

For the DAM17-02 core (Les Damps pond), the total concentrations of HCH isomers ranged between 0.10–0.76 mg kg^{-1}, which is slightly lower than the concentrations found in the Martot pond sediment core. α-HCH and γ-HCH showed broadly similar trends since the 1940s, with a peak concentration in the mid-1980s (Fig. 3). The isomers β-HCH and δ-HCH showed low concentrations overall with a decreasing trend from the bottom of the record until the late 1980s. However, these compounds significantly increased in the most recently deposited layers, with a peak around 2009 (Fig. 3). The γ-HCH isomer was dominant in this sediment core (accounting for 53 ± 15% of the total HCHs) but its concentrations have decreased from the 1990s onwards. α-HCH also accounted for a large proportion of the total HCHs (22 ± 9%), while β-HCH and δ-HCH were, on average, less represented (14 ± 6% and 11 ± 10%, respectively) but have gained importance since the 1990s.

The HCH concentrations found in these sediments are higher than those reported in sediments from the Rhône River in France (1.31–5.30 µg kg^{-1}) (Liber et al., 2019), the Meijiang River in China (1.63–20.88 µg kg^{-1}) (He et al., 2020), and in sediments from other environments including topsoil from the North of France (5–10 µg kg^{-1}) (Villanneau et al., 2009) and superficial sediments from the Gulf of Lion, Mediterranean Sea (0.03–2.00 µg kg^{-1}) (Salvadó et al., 2013). In addition, γ-HCH was dominant in both of the studied ponds, which differs from the findings of other studies in which β-HCH was dominant (Doong et al., 2002b; Zhao et al., 2010; Wang et al., 2013; Li et al., 2015).

4,4'-DDT was used widely to control pests from the mid-1940s. Its use declined steadily from 1972 after it was banned in the US and France, but 4,4'-DDT can persist in the environment for decades along with the primary aerobic metabolite 4,4'-DDE and the anaerobic breakdown product 4,4'-DDD (Hendy and Peake, 1996; Gong et al., 2007; Li et al., 2015).

In the MAR16-02 core (Martot pond), 4,4'-DDT was not detected in the upper Seine Unit, increased during the early 1950s, and then gradually decreased thereafter. 4,4'-DDE was detected in MAR16-02 core at only two points, once between the 1940s and 1985 and once

during the period 1990–2007. 4,4'-DDD was also detected at only two points, in the early 1960s and at approximately 1996 (Fig. 4). The sum of DDT (DDTs; 4.4'-DDE + 4.4'-DDD + 4.4'-DDT) ranged from 0.12 mg kg^{-1} to 0.55 mg kg^{-1}.

4,4'-DDT was detected throughout the entire DAM17-02 core (Les Damps pond), with slightly higher concentrations corresponding to the late 1960s. Concentrations of 4,4'-DDE and 4,4'-DDD in this sediment core were detected at depths corresponding to the mid-1940 to the mid-1980s (Fig. 4). Overall, ∑DDTs ranged 0.21–1.73 mg kg^{-1} in the Les Damps pond sediment core, which is higher than in the Martot pond sediment core.

The reported concentrations of DDTs in ponds in the lower reaches of the Eure River are higher than those measured in the sediments of the Moselle River in Northeast France (0.2–2.3 µg kg^{-1}) (Thomas et al., 2012), the Rhône River in southeastern France (0.10–148 µg kg^{-1}) (Liber et al., 2019), and in sediments from plateau lake in China (0.1–1.4 µg kg^{-1}) (Yuan et al., 2017). In comparison, the concentrations we obtained for the Eure River ponds are comparable to those recorded in the Waimea Inlet estuary in New Zealand ($DDTs_{max.}$ = 0.49 ± 0.05 mg kg^{-1}), which also subject to intensive agriculture and the mobilisation of OCPs via runoff from abandoned industrial sites (Hendy and Peake, 1996), and Lake McGrath in the US (0.02–2.91 mg kg^{-1}), which has been identified as a toxicity "hotspot" (Anderson et al., 2013).

3.3. Relationships between OCP ratios and their application

France has been one of the main lindane emitters in Europe (Prevedouros et al., 2004). The southern part of the Eure River watershed (i.e. south of the Avre River, Fig. 1) is highly agricultural, where cereal, oilseed, and protein crops are grown alongside corn, sugar beet and potatoes. Despite the ban on the use of lindane in 1998 (decree 92-1074, 2nd October 1992 and the Aarhus Protocol of 24th June 1998), this insecticide is still detectable, particularly in the soils of the agricultural north and northwest regions of France (Villanneau et al., 2009; Orton et al., 2013). Compared to lindane, which 99% is γ-HCH, HCH formulation is a mixture of α- (60–70%), β- (5–12%), γ- (10–12%), and δ- (6–10%) isomers (Willett et al., 1998; Wang et al., 2013; Cai et al., 2016). The ratios of these different isomers, therefore, can indicate the relative use of these different chemicals over time.

In Martot pond sediment core, the γ-HCH/HCHs ratio showed a slight increase over time and reached above 0.5 at only a few points corresponding to the mid-1990s to 2010s, with a high ratio (> 0.5) indicating the use of lindane (Willett et al., 1998; Cai et al., 2016). However, the α/γ-HCH ratio averaged 0.14 ± 0.08, which confirms an almost exclusive use of lindane

between 1945 and the end of the 1990s. Indeed, α/γ-HCH ratios between 4 and 7 are not indicative of the use of lindane but rather a "technical mixture" mainly composed of α-HCH that is not used as an insecticide (Barakat et al., 2013; Li et al., 2015). In comparison, a α/γ-HCH ratio of between 1 and 3 corresponds to the combined use of a α-HCH-dominated technical mixture and lindane (Li et al., 2015), and a low ratio (< 1) corresponds to the sole use of lindane (Law et al., 2001; Lee et al., 2001; Wang et al., 2013). In addition, the β-HCH concentrations did not increase after the lindane ban in France. Thus, there was no significant contribution from β-HCH as a result of the conversion of lindane from the gradual erosion of agricultural land. The peak concentrations of γ-HCH and α-HCH after the ban may indicate local post-ban usage and likely reflect the short transport time (i.e. short distance) from the cropland draining into Martot pond (Fig. 3). This trend was not, however, recorded in the Les Damps pond sediment core.

In the Les Damps pond sediment core, the γ-HCH/HCHs ratio was high (> 0.5) from the late 1940s to approximately 1994 due to the use of lindane in the watershed (Willett et al., 1998). An α/γ-HCH value of 0.49 ± 0.33 also confirmed this (Law et al., 2001; Lee et al., 2001; Wang et al., 2013). The decrease in this ratio from the 1990s preceded the ban of lindane in France (from 1998) by a few years. The decrease in the γ-HCH/HCHs ratio does not reflect a decrease in the concentration of γ-HCH but rather an increase in the concentrations of δ-HCH and β-HCH, with the latter being the most stable isomer and resistant to microbial degradation (Walker et al., 1999; Lee et al., 2001). β-HCH can be derived from the slow conversion of γ-HCH and α-HCH in soils and sediments (Buser and Mueller, 1995; Walker et al., 1999; Kim et al., 2007; Zhao et al., 2010). Thus, the observed increase in β-HCH may reflect inputs from eroded soils within the watershed in which γ-HCH (or α-HCH) has been transformed (Doong et al., 2002b; Kim et al., 2007; Zhao et al., 2010; Li et al., 2015) (Fig. 3).

4,4'-DDT is the active component in DDT, which was used in France until its ban in 1972, and accounts for ~80% of the composition of its formulation (Bopp et al., 1982; Hendy and Peake, 1996). Maximum use occurred in the 1950s and 1960s, which corresponds to the concentrations in the sediment cores, as has been observed in previous studies (e.g. Van Metre et al., 1997). In addition, the concentrations of 4,4'-DDT on average accounted for 95% and 98% of DDTs in the Martot pond and Les Damps pond sediment cores, respectively, compared to 4% and 1% for DDE and 1% and 1% for DDD. This indicates that 4,4’-DDT in the pond sediments has undergone only limited degradation under the anaerobic storage conditions (Hendy and Peake, 1996).

The metabolite DDE, which is more toxic than DDT, can result from the degradation of DDT by dehydrochlorination under aerobic conditions (Hitch and Day, 1992; Aislabie et al., 1997; Anderson et al., 2013; Li et al., 2015). Furthermore, the metabolite DDD results from the degradation of DDT by dechlorination under anaerobic conditions (Hitch and Day, 1992; Aislabie et al., 1997; Li et al., 2015). Therefore, DDT ratios can serve to distinguish between recent sources and transport processes (Bopp et al., 1982; Hendy and Peake, 1996). A high (4,4'-DDE + 4,4'-DDD)/DDTs ratio (> 0.5) is generally indicative of long-term 4,4'-DDT degradation and alteration, while a low ratio is indicative of recent or poorly degraded 4,4'-DDT inputs (Hitch and Day, 1992; Doong et al., 2002b; Zhang et al., 2002).

For the MAR16-02 core, the (4.4'-DDE + 4.4'-DDD)/DDTs ratio was zero until the early 1990s (except for a few points during 1955–1965) and then increased to approximately 0.4 into the late 2000s (Fig. 4). For the DAM17-02 core, the ratio increased between 1945 and 1975, reaching approximately 0.12, then decreased down to zero by 1985 (Fig. 4). Based on these values, it is likely that the 4.4'-DDT that has accumulated in both ponds has undergone little or no subsequent degradation. In addition, the relatively high 4.4'-DDD/4.4'-DDE ratio (> 1) recorded at some depths in the DAM17-02 core suggested that any degradation of 4,4'-DDT occurred in an anoxic environment within the deep sediments (Wang et al., 2013; Li et al., 2015).

The (4.4'-DDE + 4.4'-DDD)/DDTs ratio was relatively high at depths in the MAR16-02 core that correspond to the 2000s (Fig. 4), likely the result of an increase in DDE inputs from deeper and older soils (Doong et al., 2002b; Cai et al., 2016). This "new source", which appeared after the DDT ban can, thus, be explained by the erosion of old soils (Zhang et al., 2002) induced by changes in agricultural practices, such as the use of more efficient weed-killers, that can lead to greater soil erosion (Sabatier et al., 2014). However, these recent inputs are not recorded in the Les Damps pond sediments. Therefore, the recent inputs of DDT metabolites into Martot pond are likely due to the inflow of tidal water from the Seine estuary. Based on the absence of 4,4'-DDD, these recent inputs are being metabolised in an aerobic environment.

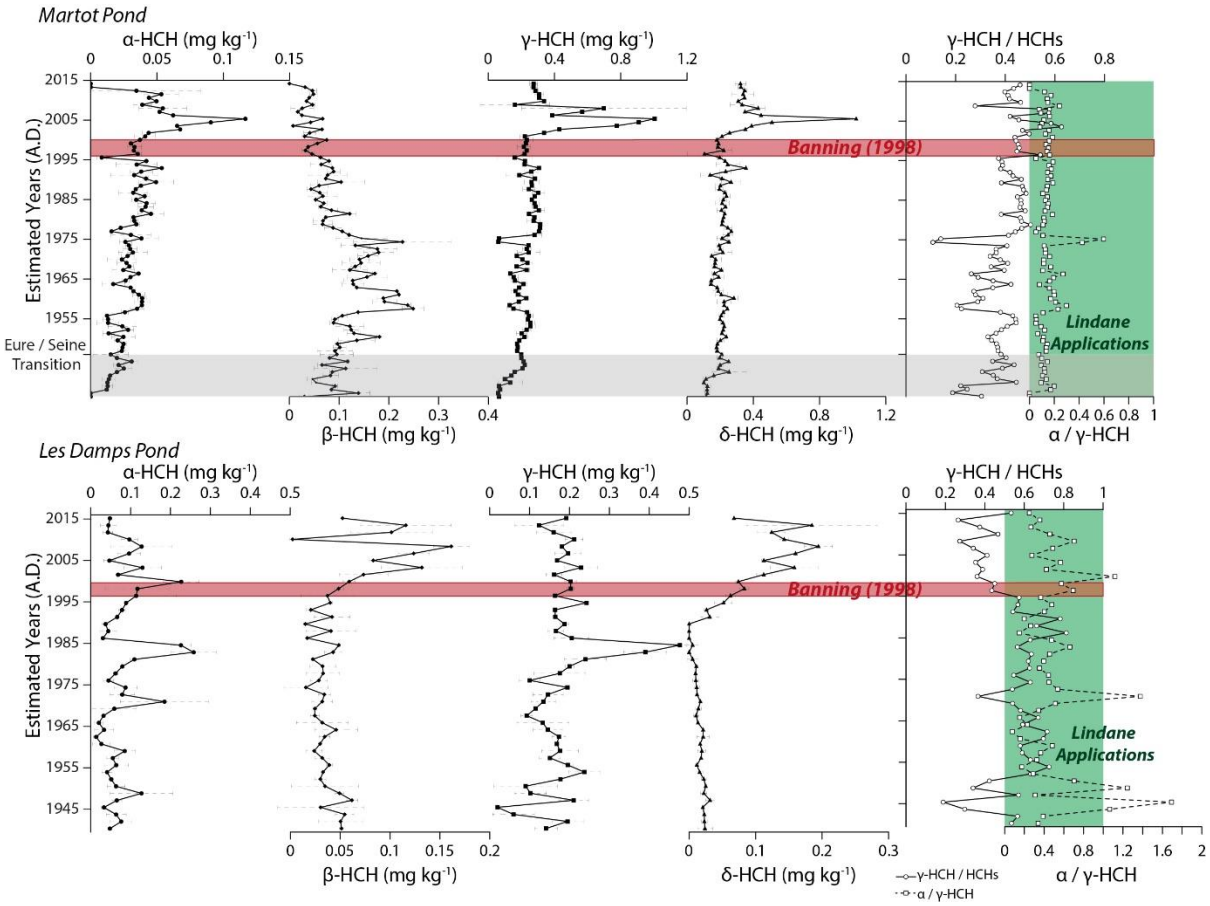


Fig. 3. α-HCH, β-HCH, γ-HCH, δ-HCH, γ-HCH/HCHs, and α/γ HCH in the Martot pond and Les Damps pond sediment cores. Green boxes represent ratios corresponding to lindane application (i.e. γ-HCH/HCHs > 0.5 and α/γ HCH < 1).

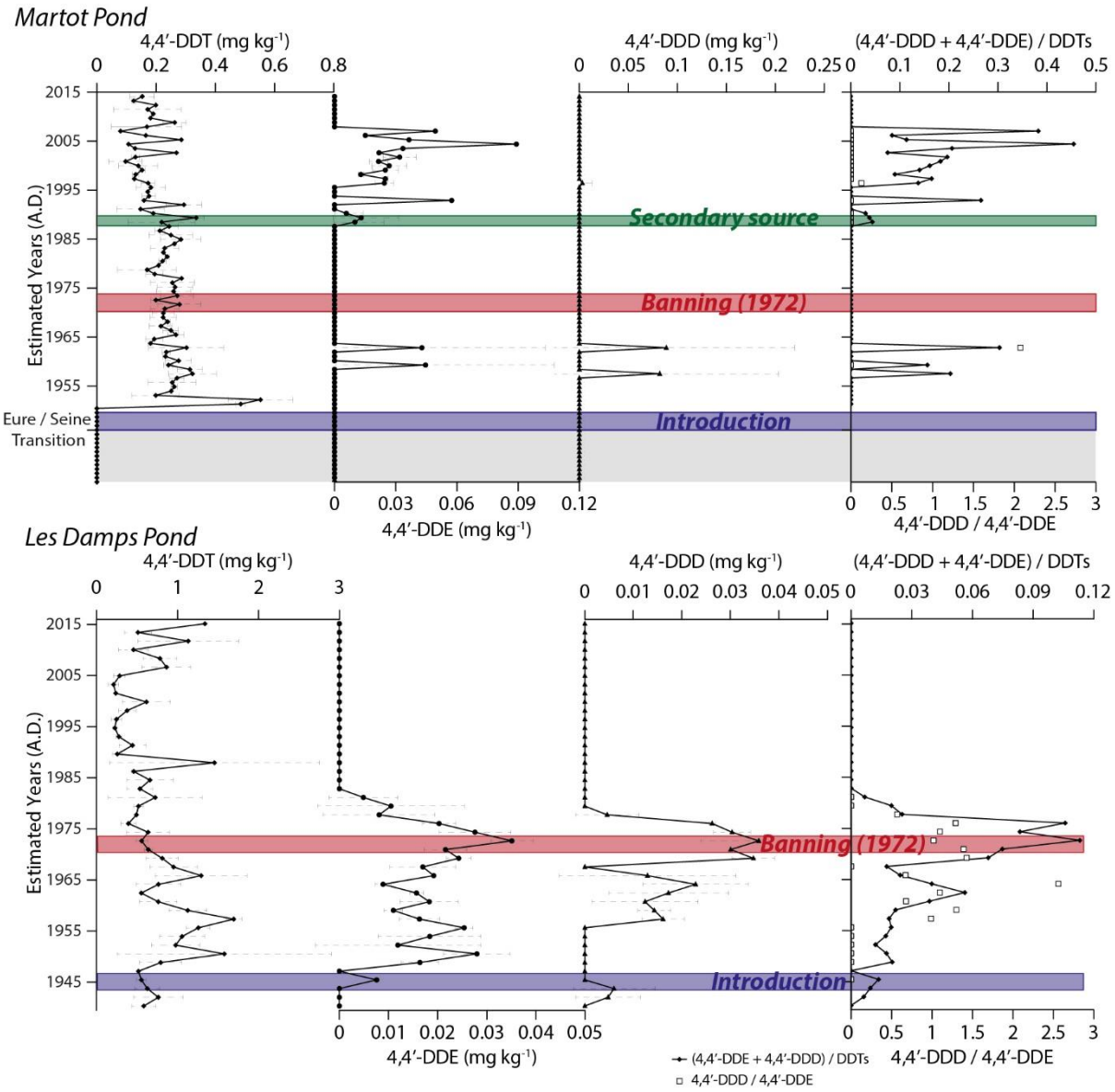


Fig. 4. 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, (4,4'-DDD + 4,4'-DDE)/DDTs, and 4,4'-DDD/4,4'-DDE in the Martot pond and Les Damps pond sediment cores.

3.4. Relationships between OCPs and sediment characteristics

The affinity of OCPs to fine particles is complex but Salvadó et al. (2013) and Li et al. (2015) have shown that OCPs are preferentially bound to fine particles compared to the coarse sediment fraction. Wang et al. (2013) also obtained a positive correlation between the fine (clay) fraction and the OCPs in a sediment core and a negative correlation with the coarse (sand) fraction. Although Lee et al. (2001) showed that the distributions of α-HCH, β-HCH, and γ-HCH were linked to the fine (clay, silt, and mud) sediment fraction in their study, in contrast,

Salvadó et al. (2013) found that γ-HCH was preferentially associated with the coarse sediment fraction.

In the case of the sediments from the Eure River ponds, no distinct trend emerged except for δ-HCH, which was negatively correlated with the fine fraction in Les Damps pond (Fig. 5; -0.52 < R < -0.63). Overall, the distribution of HCHs did not appear to be significantly related to the distribution of fine particles. However, DDTs were positively correlated with the fine sediment fraction; in Martot pond, 4.4'-DDT was significantly correlated with the clay fraction (R = 0.64), and in Les Damps pond, 4.4'-DDE was significantly correlated with both the silty fraction (R = 0.59) and mud fraction (R = 0.55) (Fig. 5). Thus, the distribution of DDTs appeared to be most strongly related to particle size with respect to HCHs, with some evidence of DDTs affinity with the fine fraction, but this was not a dominant trend. Sanger et al. (1999), for example, showed that the distribution of DDTs in sediments from a creek in South Carolina, US, was not related to the clay fraction.

The distribution of OCPs in sediment deposits is also controlled by TOC content (Doong et al., 2002a; Salvadó et al., 2013; Li et al., 2015), although this correlation is not always observed (Zhou et al., 2006; Zhao et al., 2009; Wang et al., 2013). The factors controlling the distribution of DDTs are similarly not universally agreed; in some cases, DDTs has been linked to the distribution of TOC (Lee et al., 2001; Salvadó et al., 2013) but this is not always the case (Sanger et al., 1999). Similarly, link between HCHs and TOC are not universally clear (Salvadó et al., 2013).

In Martot pond, α-HCH and γ-HCH were positively correlated with TOC (0.51 < R < 0.63) while β-HCH showed a strong negative correlation with TOC (R = -0.77). In Les Damps pond, HCHs were not significantly correlated with TOC (Fig. 5). α-HCH was positively correlated with HI in Martot pond (R = 0.54), while γ-HCH and δ-HCH showed positive correlations with OI. In Les Damps pond, β-HCH and γ-HCH were positively correlated with HI, and β-HCH and δ-HCH showed positive correlations with OI. In addition, HCHs showed negative correlations with the RC/TOC ratio in both ponds (-0.53 < R < -0.67 and -0.34 < R < -0.53 in Martot pond and Les Damps pond, respectively) with the exception of β-HCH in Martot pond (R = 0.70). Therefore, inputs of α-, γ-, and δ-HCH are likely linked to TOC inputs and the labile phase of organic carbon. It should be noted that, in Martot pond, the associations between β-HCH and particle size and TOC were opposite to those of lindane (γ -HCH) and the other HCHs. This further implies that the HCHs released into Martot pond following their ban did not originate from the same source(s) as those in Les Damps pond. In other words, the slow conversion of lindane to β-HCH from eroded agricultural soils has not led to an association

with TOC in Les Damps pond as it has in Martot pond, where TOC was found to be associated with the isomers α-HCH, γ-HCH, and δ-HCH.

4,4'-DDT showed a strong negative correlation with TOC (R = -0.85) in the Martot pond sediment core, whereas this correlation is positive (R = 0.73) in the Les Damps pond sediment core (Fig. 5). The metabolites DDE and DDD are negatively correlated with HI (-0.54 < R < -0.76) and OI (-0.40 < R < -0.56) in Les Damps pond. In addition, DDTs showed positive correlations with RC/TOC in Les Damps pond, including the metabolites DDE (R = 0.78) and DDD (R = 0.51). Thus, the distribution of DDTs in these sediments appears to be influenced by TOC, particularly refractory carbon, but more generally, the links between OCPs and TOC differed between the ponds. This demonstrates the challenges of identifying general trends in the behaviours of OCPs in sedimentary matrices.

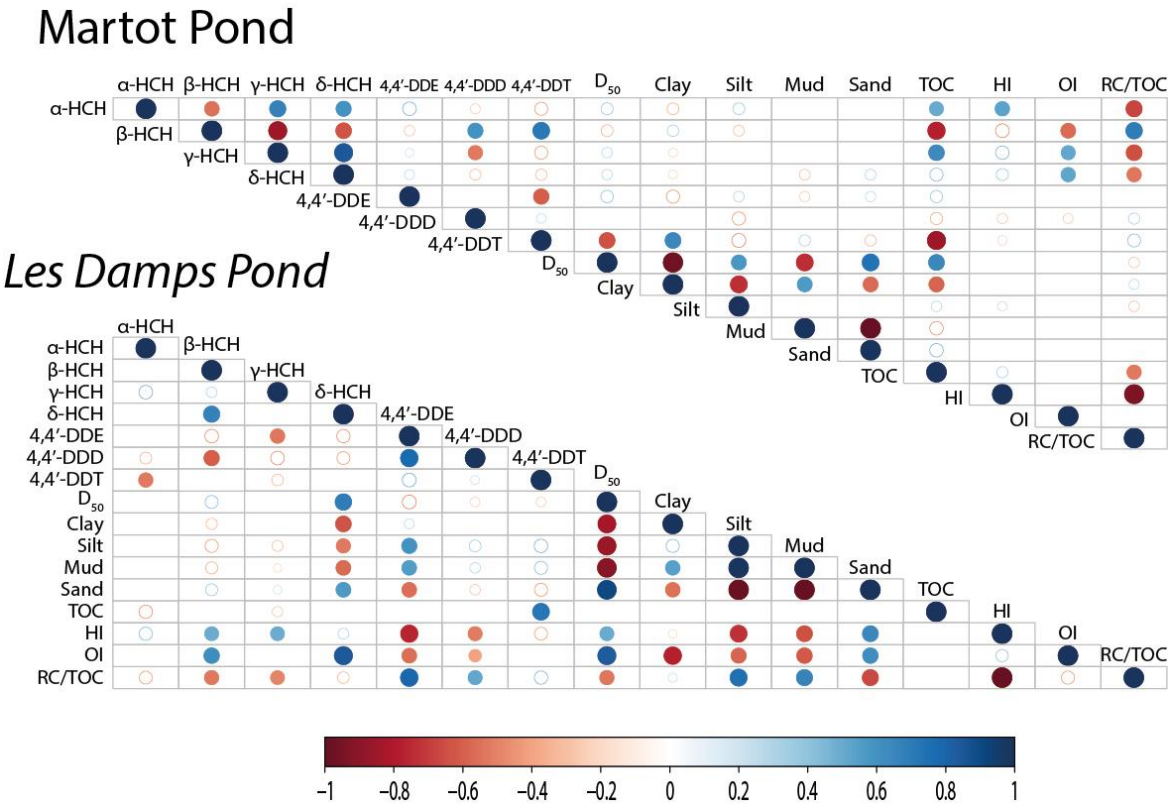


Fig. 5. Correlation matrix for OCP concentrations, D_{50}, Clay, Silt, Mud, Sand, TOC, HI, OI, and RC/TOC in Martot pond and Les Damps pond (Spearman's rank correlation, $p < 0.05$ for all circles represented).

3.5. Ecotoxicological assessment

OCP residues in sediments present a significant risk to human health because they can accumulate in aquatic species and be consumed through the food chain. The ecological risks posed by OCPs in sediments can be assessed using sediment quality guidelines (SQGs) established for freshwater ecosystems (Long et al., 1995). The thresholds 'effects range-low' (ERL) and 'effects range-medium' (ERM) indicate the concentrations at which adverse effects are rarely and frequently observed, respectively, and are used to predict the potential impact of contaminants in sediments (Wang et al., 2013).

Concentrations of 4,4'-DDT and DDTs in the MAR16-02 and DAM17-02 cores exceed ERL and ERM limits (Table 2). Specifically, almost one-third of the DAM17-02 samples showed 4,4'-DDD concentrations above ERL and approximately 13% exceed the ERM threshold. In comparison only 2% of the MAR16-02 core samples exceed these limits. For 4,4'-DDE, the most toxic metabolite, 21% and 47% of the MAR16-02 and DAM17-02 samples exceed the ERL threshold, reservedly, while less than 10% of the samples from both sediment cores exceed the ERM threshold (Table 2). Thus, the sediments stored in these ponds in the lower reaches of the Eure River present comparable ecological risks to those stored in Chaohu Lake, China (which are contaminated by POPs, particularly OCPs; Li et al., 2015), the Daling River, China (Wang et al., 2013), and Lake McGrath, US (which have DDTs, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, and 4,4'-DDD concentrations that far exceed the ERL and ERM thresholds; Anderson et al., 2013). In addition, the sediment stored in Martot pond has been partially re-suspended following the removal of Martot Dam in October 2017. Therefore, these sediments constitute a secondary source of contamination for the Seine estuary which poses notable threats to biota (Wu et al., 1999; Gómez-Gutiérrez et al., 2007; Liu et al., 2008; Zhao et al., 2009).

Table 2. Assessment of potential ecotoxicological risks of DDTs in sediment cores using sediment quality guidelines.

OCPs	Sediment cores	Concentration ranges (mg kg^{-1})	ERL (mg kg^{-1})	% above ERL	ERM (mg kg^{-1})	% above ERM
4,4'-DDE	MAR16-02	0.01–0.09	0.0022	21%	0.027	9%
	DAM17-02	0.005–0.035		47%		7%
4,4'-DDD	MAR16-02	0.003–0.09	0.002	3%	0,02	2%
	DAM17-02	0.005–0.036		31%		13%
4,4'-DDT	MAR16-02	0.08–0.55	0.001	100%	0.007	100%
	DAM17-02	0.21–1.69		100%		100%
DDTs	MAR16-02	0.12–0.55	0.00158	100%	0.0461	100%
	DAM17-02	0.21–1.73		100%		100%

Conclusions

The study of the sediment cores collected in the lower reaches of the Eure River watershed has allowed us to trace temporal trends in selected OCPs in relation to their use within this predominantly agricultural area. The ratios established from the detection of HCHs and DDTs highlight the past use of lindane and 4,4'-DDT within the watershed but also show that they can still be detected in the sediments despite bans on their use. γ-HCH and 4,4'-DDT accounted for most of the total concentrations of HCHs and DDTs, potentially due to limited degradation during transport and sediment storage in the ponds. This highlights the rapid transport of these chemicals from zones of emission, potentially via high soil erosion rates. While a possible local use of lindane (post-ban) has been highlighted at the Martot site, increased soil erosion (probably due to new agricultural practices) has led to the release of 4,4'-DDE, the aerobic metabolite of 4,4'-DDT, which has been banned since 1972.

The relationships between OCPs and sediment characteristics were found to be complex and variable between OCP types. In addition, HCHs appear to be related to the labile phase of organic matter, unlike DDTs, which are preferentially associated with refractory carbon. Further investigation is required, therefore, to better establish these links.

Finally, the potential toxicity of the OCPs in the sediments in the lower reaches of the Eure River is a particular concern given their high concentrations and the recent removal of Martot

Dam, which has led to surface erosion of the sediments stored in Martot pond. While the levels of 4,4'-DDT exceed the thresholds established by Long et al. (1995), the levels of 4,4'-DDE (the most toxic metabolite resulting from the degradation of 4,4'-DDT) are highest in the top 30 cm of the sediment core rarely exceed the ERM threshold.

Acknowledgements

This work is part of the OSS 276 project, financially supported by the Seine-Normandie Water Agency (France). This work is support by the CNRS toward EC2CO grant (Avant-Seine project). Gardes Th. grant was funded by the Region Normandie, which supports the scientific consortium SCALE UMR CNRS 3730. CNRS also supports the French national cyber-Repository (https://www.cybercarotheque.fr/) which is a portal for metadata associated with marine, lake/river sediment cores stored in French laboratories. This project was initiated by CLIMCOR project (http://climcor-equipex.dt.insu.cnrs.fr/).

Our paper is a contribution to ROZA-LTER-fr project : Retro-Observatory of sedimentary Archive from French LTER (http://ccwbvps18.in2p3.fr/maps/visualiseur-coyoxhup#project) which is a portal for data associated with marine, lake sediment cores stored in LTER French laboratories.

References

Aislabie, J.M., Richards, N.K., Boul, H.L., 1997. Microbial degradation of DDT and its residues—A review. New Zealand Journal of Agricultural Research 40, 269–282. https://doi.org/10.1080/00288233.1997.9513247

Albone, E.S., Eglinton, G., Evans, N.C., Hunter, J.M., Rhead, M.M., 1972. Fate of DDT in Severn estuary sediments. Environmental Science & Technology 6, 914–919.

Anderson, M.A., Conkle, J.L., Pacheco, P., Gan, J., 2013. Use of hydroacoustic measurements to characterize bottom sediments and guide sampling and remediation of organic contaminants in lake sediments. Science of The Total Environment 458–460, 117–124. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.009

Barakat, A.O., Khairy, M., Aukaily, I., 2013. Persistent organochlorine pesticide and PCB residues in surface sediments of Lake Qarun, a protected area of Egypt. Chemosphere 90, 2467–2476. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.012

Bigus, P., Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. Marine Pollution Bulletin 78, 26–42. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.008

Blanchard, M., Teil, M.J., Carru, A.M., Chesterikoff, A., Chevreuil, M., 1997. Organochlorine distribution and mono-orthosubstituted PCB pattern in the roach (Rutilus rutilus) from the River Seine. Water Research 31, 1455–1461. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00383-1

Blanchoud, H., Guigon-Moreau, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. The Science of the Total Environment 375.

Blanchoud, H., Farrugia, F., Mouchel, J.M., 2004. Pesticide uses and transfers in urbanised catchments. Chemosphere 55, 905–913. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.061

Bopp, R.F., Simpson, H.James., Olsen, C.R., Trier, R.M., Kostyk, Nadia., 1982. Chlorinated hydrocarbons and radionuclide chronologies in sediments of the Hudson River and estuary, New York. Environ. Sci. Technol. 16, 666–676. https://doi.org/10.1021/es00104a008

Buser, H.-Rudolf., Mueller, M.D., 1995. Isomer and Enantioselective Degradation of Hexachlorocyclohexane Isomers in Sewage Sludge under Anaerobic Conditions. Environ. Sci. Technol. 29, 664–672. https://doi.org/10.1021/es00003a013

Cai, Y., Wang, X., Wu, Y., Li, Y., Ya, M., 2016. Over 100-year sedimentary record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine compounds (OCs) in the continental shelf of the East China Sea. Environmental Pollution 219, 774–784. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.053

Callender, E., 2000. Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems: minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures. Journal of Paleolimnology 23, 243–260. https://doi.org/10.1023/A:1008114630756

Clark, G.M., Goolsby, D.A., 2000. Occurrence and load of selected herbicides and metabolites in the lower Mississippi River. Science of The Total Environment 248, 101–113. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00534-3

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J.-E., 2006. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. Earth Surface Processes and Landforms 31, 135–153. https://doi.org/10.1002/esp.1319

Di Toro, D.M.D., Zarba, C.S., Hansen, D.J., Berry, W.J., Swartz, R.C., Cowan, C.E., Pavlou, S.P., Allen, H.E., Thomas, N.A., Paquin, P.R., 1991. Technical basis for establishing

sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. Environmental Toxicology and Chemistry 10, 1541–1583. https://doi.org/10.1002/etc.5620101203

Doong, R.-A., Peng, C.-K., Sun, Y.-C., Liao, P.-L., 2002a. Composition and distribution of organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Wu-Shi River estuary, Taiwan. Marine Pollution Bulletin 45, 246–253. https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00102-9

Doong, R.-A., Sun, Y.-C., Liao, P.-L., Peng, C.-K., Wu, S.-C., 2002b. Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan. Chemosphere 48, 237–246. https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00066-8

Dupas, S., Scribe, P., Etcheber, H., Saliot, A., 1995. Phenylurea and Triazine Herbicides in the Garonne River (France) During High Flood and Low Water Periods. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 58, 397–409. https://doi.org/10.1080/03067319508033141

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., Debret, M., Copard, Y., Coynel, A., Deloffre, J., Fournier, M., Revillon, S., Nizou, J., Develle, A.-L., Sabatier, P., Marcotte, S., Patault, E., Faivre, Q., Portet-Koltalo, F., 2020b. Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France. Science of The Total Environment 138249. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249

Gómez-Gutiérrez, A., Garnacho, E., Bayona, J.M., Albaigés, J., 2007. Screening ecological risk assessment of persistent organic pollutants in Mediterranean sea sediments. Environment International 33, 867–876. https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.04.002

Gong, X., Qi, S., Wang, Y., Julia, E.B., Lv, C., 2007. Historical contamination and sources of organochlorine pesticides in sediment cores from Quanzhou Bay, Southeast China. Marine Pollution Bulletin 54, 1434–1440. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.05.006

Gruessner, Barry., Watzin, M.C., 1995. Patterns of Herbicide Contamination in Selected Vermont Streams Detected by Enzyme Immunoassay and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Environ. Sci. Technol. 29, 2806–2813. https://doi.org/10.1021/es00011a017

He, W., Ye, M., He, H., Zhu, M., Li, Y., 2020. The decomposition and ecological risk of DDTs and HCHs in the soil-water system of the Meijiang River. Environmental Research 180, 108897. https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108897

Hendy, E.J., Peake, B.M., 1996. Organochlorine pesticides in a dated sediment core from Mapua, Waimea Inlet, New Zealand. Marine Pollution Bulletin 32, 751–754. https://doi.org/10.1016/0025-326X(96)00068-9

Hitch, R.K., Day, H.R. (Environmental P.A., 1992. Unusual persistence of DDT in some western USA soils. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology; (United States) 48:2. https://doi.org/10.1007/BF00194381

Hossard, L., Guichard, L., Pelosi, C., Makowski, D., 2017. Lack of evidence for a decrease in synthetic pesticide use on the main arable crops in France. Science of The Total Environment 575, 152–161. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.008

Jones, K.C., de Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environmental Pollution 100, 209–221. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6

Karickhoff, S.W., 1984. Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. Journal of Hydraulic Engineering 110, 707–735. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1984)110:6(707)

Kim, Y.-S., Eun, H., Katase, T., Fujiwara, H., 2007. Vertical distributions of persistent organic pollutants (POPs) caused from organochlorine pesticides in a sediment core taken from Ariake bay, Japan. Chemosphere 67, 456–463. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.09.063

Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. Revue de l'Institut Français du Pétrole 53, 421–437. https://doi.org/10.2516/ogst:1998036

Law, S.A., Diamond, M.L., Helm, P.A., Jantunen, L.M., Alaee, M., 2001. Factors affecting the occurrence and enantiomeric degradation of hexachlorocyclohexane isomers in northern and temperate aquatic systems. Environmental Toxicology and Chemistry 20, 2690–2698. https://doi.org/10.1002/etc.5620201206

Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. Environmental Pollution 114, 207–213. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00217-7

Lesueur, T., Boulangé-Lecomte, C., Restoux, G., Deloffre, J., Xuereb, B., Le Menach, K., Budzinski, H., Petrucciani, N., Marie, S., Petit, F., Forget-Leray, J., 2015. Toxicity of sediment-bound pollutants in the Seine estuary, France, using a Eurytemora affinis larval

bioassay. Ecotoxicology and Environmental Safety 113, 169–175. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.033

Li, C., Huo, S., Xi, B., Yu, Z., Zeng, X., Zhang, J., Wu, F., Liu, H., 2015. Historical deposition behaviors of organochlorine pesticides (OCPs) in the sediments of a shallow eutrophic lake in Eastern China: Roles of the sources and sedimentological conditions. Ecological Indicators 53, 1–10. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.01.018

Liber, Y., Mourier, B., Marchand, P., Bichon, E., Perrodin, Y., Bedell, J.-P., 2019. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. Science of The Total Environment 646, 1037–1046. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.340

Liu, M., Cheng, S., Ou, D., Yang, Y., Liu, H., Hou, L., Gao, L., Xu, S., 2008. Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. Environmental Pollution 156, 168–173. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.12.015

Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management 19, 81–97. https://doi.org/10.1007/BF02472006

Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt, Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, 2015. Plan Ecophyto II.

Neves, P.A., Colabuono, F.I., Ferreira, P.A.L., Kawakami, S.K., Taniguchi, S., Figueira, R.C.L., Mahiques, M.M., Montone, R.C., Bícego, M.C., 2018. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Amazon estuary during the last century. Science of The Total Environment 615, 1262–1270. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.303

Orton, T.G., Saby, N.P.A., Arrouays, D., Jolivet, C.C., Villanneau, E.J., Marchant, B.P., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., 2013. Spatial distribution of Lindane concentration in topsoil across France. Science of The Total Environment 443, 338–350. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.10.103

Prevedouros, K., MacLeod, M., Jones, K.C., Sweetman, A.J., 2004. Modelling the fate of persistent organic pollutants in Europe: parameterisation of a gridded distribution model. Environmental Pollution, Persistant Organic Pollutants 128, 251–261. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.08.041

Sabatier, P., Poulenard, J., Fanget, B., Reyss, J.-L., Develle, A.-L., Wilhelm, B., Ployon, E., Pignol, C., Naffrechoux, E., Dorioz, J.-M., Montuelle, B., Arnaud, F., 2014. Long-term

relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. Proc Natl Acad Sci U S A 111, 15647–15652. https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111

Salvadó, J.A., Grimalt, J.O., López, J.F., Durrieu de Madron, X., Pasqual, C., Canals, M., 2013. Distribution of organochlorine compounds in superficial sediments from the Gulf of Lion, northwestern Mediterranean Sea. Progress in Oceanography, Integrated study of a deep submarine canyon and adjacent open slopes in the Western Mediterranean Sea: an essential habitat 118, 235–248. https://doi.org/10.1016/j.pocean.2013.07.014

Sanger, D.M., Holland, A.F., Scott, G.I., 1999. Tidal Creek and Salt Marsh Sediments in South Carolina Coastal Estuaries: II. Distribution of Organic Contaminants. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 37, 458–471. https://doi.org/10.1007/s002449900540

Schreiner, V.C., Szöcs, E., Bhowmik, A.K., Vijver, M.G., Schäfer, R.B., 2016. Pesticide mixtures in streams of several European countries and the USA. Science of The Total Environment 573, 680–689. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.163

Squillace, P.J., Thurman, E.M., 1992. Herbicide transport in rivers: importance of hydrology and geochemistry in nonpoint-source contamination. Environ. Sci. Technol. 26, 538–545. https://doi.org/10.1021/es00027a015

Thomas, M., Lazartigues, A., Banas, D., Brun-Bellut, J., Feidt, C., 2012. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments and fish from freshwater cultured fish ponds in different agricultural contexts in north-eastern France. Ecotoxicology and Environmental Safety 77, 35–44. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.10.018

Thurman, E.M., Meyer, M.T., Mills, M.S., Zimmerman, L.R., Perry, C.A., Goolsby, D.A., 1994. Formation and Transport of Deethylatrazine and Deisopropylatrazine in Surface Water. Environ. Sci. Technol. 28, 2267–2277. https://doi.org/10.1021/es00062a010

Van Metre, P.C., Callender, E., Fuller, C.C., 1997. Historical Trends in Organochlorine Compounds in River Basins Identified Using Sediment Cores from Reservoirs. Environ. Sci. Technol. 31, 2339–2344. https://doi.org/10.1021/es960943p

Villanneau, E., Saby, N.P.A., Arrouays, D., Jolivet, C.C., Boulonne, L., Caria, G., Barriuso, E., Bispo, A., Briand, O., 2009. Spatial distribution of lindane in topsoil of Northern France. Chemosphere 77, 1249–1255. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.08.060

Walker, K., Vallero, D.A., Lewis, R.G., 1999. Factors Influencing the Distribution of Lindane and Other Hexachlorocyclohexanes in the Environment. Environ. Sci. Technol. 33, 4373–4378. https://doi.org/10.1021/es990647n

Wang, L., Jia, H., Liu, X., Sun, Y., Yang, M., Hong, W., Qi, H., Li, Y.-F., 2013. Historical contamination and ecological risk of organochlorine pesticides in sediment core in northeastern Chinese river. Ecotoxicology and Environmental Safety 93, 112–120. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.04.009

Willett, K.L., Ulrich, E.M., Hites, R.A., 1998. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers. Environ. Sci. Technol. 32, 2197–2207. https://doi.org/10.1021/es9708530

Wu, Y., Zhang, J., Zhou, Q., 1999. Persistent organochlorine residues in sediments from Chinese river/estuary systems. Environmental Pollution 105, 143–150. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00160-2

Yuan, H., Liu, E., Zhang, E., Luo, W., Chen, L., Wang, C., Lin, Q., 2017. Historical records and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organochlorine pesticides (OCPs) in sediment from a representative plateau lake, China. Chemosphere 173, 78–88. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.047

Zhang, G., Parker, A., House, A., Mai, B., Li, X., Kang, Y., Wang, Z., 2002. Sedimentary Records of DDT and HCH in the Pearl River Delta, South China. Environ. Sci. Technol. 36, 3671–3677. https://doi.org/10.1021/es0102888

Zhao, L., Hou, H., Zhou, Y., Xue, N., Li, H., Li, F., 2010. Distribution and ecological risk of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surficial sediments from Haihe River and Haihe Estuary Area, China. Chemosphere 78, 1285–1293. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.007

Zhao, Z., Zhang, L., Wu, J., Fan, C., 2009. Distribution and bioaccumulation of organochlorine pesticides in surface sediments and benthic organisms from Taihu Lake, China. Chemosphere 77, 1191–1198. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.022

Zhou, R., Zhu, L., Yang, K., Chen, Y., 2006. Distribution of organochlorine pesticides in surface water and sediments from Qiantang River, East China. Journal of Hazardous Materials 137, 68–75. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.005

Zou, H., Cui, W., Wang, Z.-L., Wang, Z., 2019. The hitchhiker's guide to core samples: Key issues and lessons learned. Science of The Total Environment 685, 867–885. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.069

Supplementary Materials

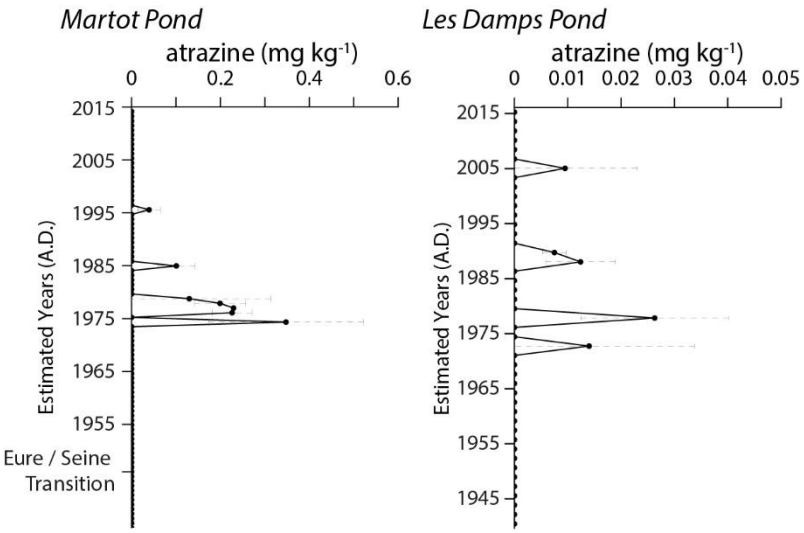
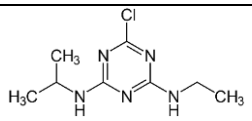
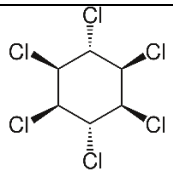
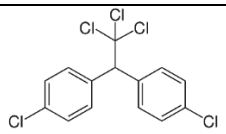


Fig. S1. Atrazine in the Martot and Les Damps ponds.

Table S1. Characteristics of Atrazine, γ-HCH and DDT.

OCPs	formula	Log K_{ow}	K_{oc} (L kg^{-1})	Water solubility (25°C) (mg L^{-1})
Atrazine		2.75	90	34.7
γ-HCH		3.7	1080-1352	7.3-8.5
DDT		6.91	100,000	0.003

4.4. Conclusion

Ce chapitre a permis de reconstruire les tendances temporelles en POPs au sein du bassin versant de l'Eure. Pour cela, les objectifs de ce chapitre étaient :

- d'établir (i) les liens entre les caractéristiques sédimentaires et les concentrations en HAPs, PCBs, (ii) les tendances temporelles, et (iii) les sources responsables des contaminations.
- de (i) reconstruire les tendances temporelles en OCPs en lien avec leur utilisation et (ii) d'établir les liens entre les caractéristiques sédimentaires et les concentrations en OCPs.

Bien que les liens entre caractéristiques sédimentaires et POPs restent encore complexes, nos observations ont montré que les HAPs, PCBs, et DDTs présentaient une affinité avec la fraction fine, tandis que la distribution des HCHs n'a pas semblé être significativement reliée à celle des particules fines. De plus, les HAPs, PCBs, et DDTs ont également présenté une affinité avec le carbone organique réfractaire, contrairement aux HCHs qui ont montré une affinité avec la phase labile du carbone organique.

Les fortes teneurs en HAPs enregistrées durant les années 1940–1960 ont majoritairement montré une origine pyrogénique, tandis que les fortes teneurs en PCBs enregistrées durant les années 1950–1970 sont majoritairement composés de congénères faiblement chlorés et auraient pour origine des rejets dans le cours d'eau. Bien que les tendances temporelles aient montré une décroissance des teneurs en PCBs dans les sédiments de l'Eure, une très importante contamination a été brièvement enregistrée dans l'étang de Martot durant les années 1990, soit quelques années après les interdictions d'usage de ces composés, sans que son origine puisse être identifiée. L'utilisation du lindane et du DDT au sein du bassin versant a pu être mise en avant, et la prédominance du γ-HCH et du 4,4'-DDT dans les sédiments a mis en avant un transport rapide depuis les zones cultivées, probablement soumises à une forte érosion. De plus, les enregistrements sédimentaires ont également montré une utilisation post-interdiction dans le cas du lindane autour de l'étang de Martot. Par ailleurs, des teneurs en 4,4'-DDE ont été enregistrées dans l'étang de Martot plusieurs décennies après l'interdiction du DDT en lien avec une augmentation récente du taux d'érosion des sols, en lien avec l'évolution des pratiques agricoles.

Comme démontré par Portet-Koltalo et al. (2020) (Annexe 1), la bioaccessibilité des HAPs et PCBs au sein de l'étang de Martot est relativement faible, bien que les sédiments accumulés durant la période 1950-1970 puissent représenter un problème en cas de remobilisation du fait des fortes teneurs en HAPs et PCBs. Concernant les OCPs, les sédiments de l'étang de Martot, dont les concentrations en 4,4'-DDT excédent les seuils ERL et ERM, présentent donc un problème en cas de remobilisation, d'autant plus que les fortes teneurs en 4,4'-DDE (métabolite toxique du 4,4'-DDT) ont été enregistrées proche de la surface des dépôts sédimentaires, soit dans les dépôts majoritairement concernés par une remise en suspension suite à l'arasement du barrage de Martot.

Références du Chapitre 4

Albone, E.S., Eglinton, G., Evans, N.C., Hunter, J.M., Rhead, M.M., 1972. Fate of DDT in Severn estuary sediments. Environmental Science & Technology 6, 914–919.

Bigus, P., Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2014. Historical records of organic pollutants in sediment cores. Marine Pollution Bulletin 78, 26–42. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.11.008

Jones, K.C., de Voogt, P., 1999. Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. Environmental Pollution 100, 209–221. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6

Karickhoff, S.W., 1984. Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. Journal of Hydraulic Engineering 110, 707–735. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9429(1984)110:6(707)

Lee, K.T., Tanabe, S., Koh, C.H., 2001. Distribution of organochlorine pesticides in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. Environmental Pollution 114, 207–213. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00217-7

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

Meybeck, M., 2002. Riverine quality at the Anthropocene: Propositions for global space and time analysis, illustrated by the Seine River. Aquat. Sci. 64, 376–393. https://doi.org/10.1007/PL00012593

Willett, K.L., Ulrich, E.M., Hites, R.A., 1998. Differential Toxicity and Environmental Fates of Hexachlorocyclohexane Isomers. Environ. Sci. Technol. 32, 2197–2207. https://doi.org/10.1021/es9708530

CHAPITRE 5

IMPACTS DE L'ARASEMENT DU BARRAGE DE MARTOT SUR LA MORPHOLOGIE DE L'EURE AVAL ET LA REMOBILISATION DE SEDIMENTS CONTAMINES

5.1. Introduction

La Directive Cadre sur l'Eau européenne (DCE ; 2000/60/EC) a pour objectif d'encadrer la protection des eaux souterraines et de surfaces, des rivières jusqu'aux zones côtières, et un retour à un bon état écologique des masses d'eau européennes. Il s'agit de (i) empêcher de nouvelles détériorations, protéger et améliorer l'état des masses d'eau, (ii) favoriser une utilisation de l'eau plus durable, (iii) renforcer la protection et l'amélioration des milieux aquatiques par la réduction progressive des rejets, (iv) assurer la réduction progressive de la pollution des eaux souterraines et empêcher de futures pollutions, et (v) contribuer à atténuer les effets des inondations et des sécheresses. Le bon état écologique d'une masse d'eau est défini selon des critères biologiques (e.g. phytoplancton, phytobenthos, invertébrés benthiques, poissons), chimiques (e.g. nutriments, polluants, acidité), et hydromorphologiques (morphologie du cours d'eau, présence de barrières physiques). Actuellement, seulement 40 % des eaux de surfaces présentent un état écologique « bon » ou « élevé » (European Environment Agency, 2018). Les cours d'eau européens sont donc aujourd'hui encore soumis à des pressions anthropiques, principalement des fortes concentrations en contaminants et des modifications hydromorphologiques, qui impactent négativement le fonctionnement des écosystèmes (Gough et al., 2018). Les barrages sont la cause de changements hydromorphologiques majeurs et ont un impact significatif sur la qualité des masses d'eaux européennes, et représentent donc un obstacle majeur aux objectifs de la DCE qui vise un retour à un bon état écologique des masses d'eau européennes pour 2027 (European Environment Agency, 2018). A ce titre, plusieurs études à travers l'Europe se sont donc penchées sur l'état écologique des cours d'eau et l'impact des barrages sur leur état écologique (e.g. Hanley et Black, 2006 ; Lejon et al., 2009 ; O'Reilly et Silberblatt, 2009 ; Jørgensen et Renöfält, 2013 ; O'Flynn et al., 2013 ; Reyjol et al., 2014 ; Mazur et al., 2017 ; Gough et al., 2018). L'effacement de certaines structures (e.g. barrages, déversoirs) est devenu prioritaire afin de restaurer la continuité écologique des cours d'eau concernés. Néanmoins, bien que les grandes structures (i.e. > 10 m) aient montré d'important impacts négatifs sur la fragmentation des cours d'eau, ces dernières ne représentent que 3 % des barrages existants en Europe (dont la dernière estimation était de 0.6–1.8 million de structures ; Garcia de Leaniz, 2008), selon les membres du projet AMBER (AMBER, 2018). L'importante quantité de petites structures a donc potentiellement un plus fort impact négatif sur les qualités physiques et chimiques des rivières européennes. En Europe, entre 4000 et 5000 structures ont été arasées, dont 1600 en France (Gough et al., 2018). Parmi les études

référencées par ces mêmes auteurs, ce sont les conséquences écologiques des arasements, telles que la végétalisation des berges ou la colonisation des rivières par les espèces migratoires, qui sont principalement étudiées. Il semble donc exister une zone d'ombre importante concernant l'étude de la remobilisation des sédiments contaminés suite à l'arasement de barrages.

Dans les chapitres précédents, il a été démontré que (i) les sédiments accumulés en aval du bassin versant de l'Eure permettaient de reconstruire les tendances temporelles en TMM en lien avec le passé industriel du bassin versant (chapitre 2), (ii) le bassin versant de l'Eure a fait l'objet d'importantes contaminations en TMM depuis les années 1940, à des niveaux comparables ou supérieurs à ceux qu'ont connu d'autres bassins versants français au cours du vingtième siècle (chapitre 3), (iii) le bassin versant de l'Eure a également connu des contaminations en POPs depuis les années 1940, parfois à des niveaux comparables à ceux qu'ont connu d'autres bassins versants français au cours du vingtième siècle (chapitre 4). Ces reconstructions temporelles ont été rendues possibles par l'accumulation de sédiments dans l'étang de Martot, qui résultait de la présence du barrage de Martot sur le cours de l'Eure.

Ce chapitre 5 permettra d'évaluer l'impact de l'arasement de ce barrage sur la morphologie du cours d'eau et la remise en suspension des sédiments contaminés accumulés durant les huit dernières décennies.

Ce chapitre s'articule autour de résultats présentés au format article scientifique intitulé « Impacts à court-terme de l'arasement d'un barrage sur la morphologie du cours d'eau et la remobilisation de sédiments contaminés par les métaux traces ».

5.2. Article : Impacts à court-terme de l'arasement d'un barrage sur la morphologie du cours d'eau et la remobilisation de sédiments contaminés par les métaux traces

Thomas Gardes[1,2,*], Maxime Debret[1], Yoann Copard[1], Eric Chaumillon[3], Thibault Coulombier[3], Alexandra Coynel[4], Stéphane Marcotte[5], Florence Portet-Koltalo[2]

[1]Normandie Univ, Rouen, UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, M2C, 76000 Rouen, France.

[2]Normandie Univ, Rouen, UMR CNRS 6014 COBRA, 55 Rue Saint Germain, 27000 Evreux, France.

[3]Université de La Rochelle, CNRS-UMR 7266 LIENSs, F-17000 La Rochelle CEDEX, France

[4]Université de Bordeaux, UMR EPOC CNRS 5085, 33615 Pessac, France

[5]Normandie Univ, Rouen, INSA de Rouen, UMR CNRS 6014 COBRA, Avenue de l'Université, 76801 Saint-Etienne-du-Rouvray Cedex, France.

[*]Corresponding author: thomas.gardes.1302@gmail.com

Abstract

L'arasement des petites structures présentes sur les cours d'eau dans le but de restaurer la continuité écologique et sédimentaire est relativement nouveau en France et s'inscrit dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau européenne. Bien que des effets environnementaux positifs suite à l'arasement de barrages aient été démontrés, de réels risques écologiques existent lorsque le barrage a provoqué l'accumulation de contaminants particulaires sur plusieurs décennies. Or, les impacts de l'arasement de barrages sur la remise en suspension de contaminants particulaires sont jusqu'à présent peu étudiés. Dans le cas de l'arasement d'un barrage sur la rivière Eure (France), les zones de stockage des sédiments en amont du barrage, et les concentrations en éléments traces métalliques et métalloïdes (TMM) des sédiments accumulés ont été déterminées avant l'arasement. L'arasement du barrage a entrainé l'érosion d'une grande partie des sédiments accumulés dans le chenal mais également des sédiments de surfaces accumulés dans un étang connecté à la rivière et dont les concentrations en TMM se sont révélées assez élevées. Afin de déterminer si l'arasement du barrage avait entrainé une variation des teneurs en TMM au sein des matières en suspensions (MES) transférées vers l'aval, ces dernières ont été collectées derrière le barrage avant, pendant, et après l'arasement, et une dizaine de kilomètres en amont où les effets de l'arasement n'ont pas été ressentis. Ce suivi des teneurs en TMM sur les MES a montré une augmentation des teneurs en Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, dès le début de l'arasement du barrage, suivie d'une diminution expliquée par un

phénomène de dilution. Enfin, une première estimation de la quantité de contaminants particulaires remobilisés suite à l'arasement du barrage sur la période Octobre 2017–Mai 2018 a été calculée et a montré que ces nouveaux apports représentaient entre 11–38 % des apports amont sur la même période. Cette étude contribue à améliorer les connaissances, méthodes et approches qui permettent d'évaluer les impacts d'arasements de barrages sur la morphologie des cours d'eau et la remise en suspension de contaminants.

1. Introduction

L'écologiste David Brower déclarait « If you are against a dam, you are for a river ». Or, la majorité des cours d'eau à travers le monde sont impactés par des obstacles anthropiques (e.g. déversoirs, barrages hydroélectriques) dont les hauteurs varient de quelques mètres jusqu'à environ 300 m pour les plus hautes retenues. Ceux-ci ont été construits pour répondre à des objectifs divers, comme la production d'électricité, la lutte contre les inondations, faciliter la navigation ou disposer d'une réserve d'eau pour l'irrigation (Bednarek, 2001; Whitelaw and Macmullan, 2002; Mazur et al., 2017). La présence des barrages impacte négativement les écosystèmes car ils modifient le cycle des cours d'eau et des sédiments, les caractéristiques biologiques et physiques des chenaux et plaines d'inondations, fragmentent la continuité des cours d'eau et altèrent la qualité de l'eau des rivières (Bednarek, 2001; Poff and Hart, 2002; Stanley and Doyle, 2003; Wang and Hu, 2009). De plus, les barrages situés sur les grands fleuves mondiaux peuvent avoir des conséquences sur les zones côtières, puisque leur construction provoque une sédimentation d'une partie des apports amont et une baisse des flux de sédiments vers l'aval (Walling and Fang, 2003; Baker et al., 2011; O'Flynn et al., 2013). Dès les années 1980, des travaux portant sur les flux de matières en suspension (MES) vers les océans ont montré que la présence de barrages sur les grands fleuves diminuait ces flux, comme en Amérique du Nord dans les cas des fleuves Colorado (diminution des flux sédimentaires de 135×10^6 t an^{-1} dans les années 1930 à 0.1×10^6 t an^{-1} de nos jours), Columbia (diminution du flux sédimentaire de 8×10^6 t an^{-1}), Missouri (réduction de 25 % des flux sédimentaires vers le Mississippi entre 1953 et 1963 suite à la construction de cinq barrages) (Milliman and Meade, 1983; Meade and Parker, 1985). Le même constat est établi en Asie pour les grands fleuves chinois (e.g. Jaune, Yangtze, Indus) (Milliman and Meade, 1983; Walling and Fang, 2003; Wang et al., 2008; Dai et al., 2009), ou bien le fleuve rouge pour lequel Dang et al. (2010) ont montré que la construction d'un barrage a diminué de moitié les apports annuels du fleuve vers la zone côtière, impliquant l'accumulation de sédiments contaminés derrière le barrage. Enfin,

un autre cas des plus significatifs montrant l'impact des barrages sur les flux sédimentaires est la construction du barrage Aswan sur le Nil qui a fait diminuer le flux sédimentaire annuel de 100×10^6 t à un flux quasi-nul, avec pour conséquence une érosion de la côte (Milliman and Meade, 1983; Walling and Fang, 2003). L'Europe n'échappe pas à la règle. Ainsi, pour le Danube, la construction de barrages a contribué à une diminution des flux de MES vers la Mer Noire d'environ 70 % (Walling and Fang, 2003). Au total, plus de 40 % des débits mondiaux sont interceptés par de grandes structures ce qui a pour conséquence le piégeage de près de 30 % des flux sédimentaires vers les océans, auxquelles il faut ajouter la contribution des petites structures, responsables du piégeage d'environ 23 % des flux de sédiments, ce qui signifie que plus de 50 % des flux sédimentaires sont piégés par ces structures artificielles (Vörösmarty et al., 1997, 2003).

L'arasement des petites structures (i.e. < 5 m) pour des raisons environnementales, de sécurité, ou économiques a commencé aux Etats-Unis depuis les années 1970 (Hart et al., 2002; Poff and Hart, 2002). Parmi les raisons environnementales, la restauration de la continuité écologique qui vise à faciliter le transfert des MES, à améliorer la qualité de l'eau et à faciliter la migration des poissons, est l'argument qui justifie principalement l'arasement d'un barrage. A ce titre, plus de 1000 barrages ont été arasés aux Etats-Unis sur la période 1975–2015 (Evans, 2015), dont environ 600 depuis la fin des années 1990 (Cantwell et al., 2014), démontrant un accroissement des opérations d'arasement ces vingt dernières années.

Cependant certains auteurs s'alarment sur les risques écologiques liés à ces arasements, notamment à cause de la libération potentielle des contaminants accumulés dans les sédiments (Bednarek, 2001; Grant, 2001; Hart et al., 2002; Evans, 2015). En effet, les sédiments sont des « puits » pour les contaminants puisqu'une grande majorité des contaminants inorganiques et organiques lipophiles persistants sont majoritairement transportés dans les cours d'eau sous forme particulaire (Viers et al., 2009). Dès lors, les barrages jouent un rôle de barrière physique derrière lesquels l'accumulation et le stockage à long-terme des sédiments et des contaminants associés sont favorisés (Ashley et al., 2006), ce qui peut avoir des conséquences pour la qualité chimique de la zone concernée (Zhao et al., 2013). Comme évoqué par Bennett et al. (2013) ou Evans (2015), la plupart des barrages concernés par des travaux d'arasement ont au préalable stocké des contaminants sous forme particulaire. Or, plus de 80 % des sédiments stockés derrière les barrages sont remobilisés lors d'événements de crue dans les années qui suivent l'arasement (Rathbun et al., 2005) et plus généralement de récentes études ont montré que les changements morphologiques du chenal et les forts taux d'érosions étaient prépondérant dans les mois ou la première année après l'arasement de la structure (Sawaske and Freyberg, 2012;

Foley et al., 2017; Major et al., 2017; Dow et al., 2020). Les impacts environnementaux associés à l'effacement de barrages sont difficiles à prédire (Bednarek, 2001; Hart et al., 2002), notamment sur l'arasement des petites structures qui, bien que plus nombreuses, sont peu documentées (Hart et al., 2002). Pratiquement chaque arasement de barrage doit être évalué « au cas par cas » notamment lorsqu'il existe un risque de remise en suspension des contaminants sous forme particulaire. Le barrage qui jouait donc un rôle de « puits » de contaminants se transforme alors en source, et malgré les potentiels impacts écologiques pour les zones en aval du barrage, peu d'études s'attardent sur la remise en suspension des contaminants lors de l'arasement des barrages ou après l'arasement (e.g., Ashley et al., 2006; Evans and Gottgens, 2007; Cantwell et al., 2014). Pour évaluer les impacts écologiques associés, il est donc nécessaire de définir puis de comprendre comment ont évolué les stocks de sédiments potentiellement contaminés.

En plus de la problématique liée aux contaminants, les constructions puis arasements de barrages entrainent des modifications de la morphologie des rivières, notamment en amont de ce dernier. En effet, Evans et al. (2007) ont montré que la construction d'un petit barrage avait eu un impact sur la morphologie du cours d'eau jusqu'à 4 km en amont, en stoppant la migration de barres sableuses et en accentuant la sinuosité du cours d'eau. Ceci montre bien la nécessité d'étudier la zone amont de ce barrage.

En France, près de 100 000 obstacles de tous types ont été recensés en 2019 (eaufrance.fr), dont la majorité d'entre eux servent à stocker la ressource en eau afin de lutter contre les sécheresses. Bien que des travaux se soient intéressés (i) à l'impact de la présence de barrages sur la continuité sédimentaire (Frémion et al., 2016a; Fovet et al., 2020), (ii) aux risques écologiques dus au stockage de sédiments derrière les barrages (Colas et al., 2013) ou encore (iii) à l'impact des activités de gestion des sédiments stockés derrière les barrages (Frémion et al., 2016b, 2017; Lepage et al., 2020), peu d'études se sont intéressées à l'impact de l'arasement de barrages. Parmi les arasements de barrages en France ayant fait l'objet d'études ou de suivis (Tableau S1), la plupart se sont intéressées aux effets écologiques et plus particulièrement à la recolonisation des rivières par les espèces aquatiques migratoires (Chapon, 2001; Steinbach, 2001; Lasne et al., 2014; European Rivers Network, 2016; Gough et al., 2018), et à la végétalisation des berges et plus généralement des zones immergées (Derville et al., 2001; Richard et al., 2015; Gough et al., 2018; Ravot et al., 2019). La remobilisation de sédiments a parfois également été étudiée et Richard et al. (2015) ont observé que l'enlèvement du barrage de « Maisons-Rouges » en 1998, avait entrainé l'érosion du stock sédimentaire d'environ 900 000 m^3 qui s'était accumulé en amont du barrage depuis sa construction. Dans l'ensemble,

ce sont les conséquences écologiques des arasements (e.g. végétalisation des berges, colonisation par des espèces migratoires) qui sont étudiées, et la potentielle remise en suspension de contaminants est rarement considérée.

Près de 11 500 obstacles sont comptabilisés à travers le bassin versant de la Seine, dont environ 600 pour le bassin versant de l'Eure. Dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau européenne (DCE ; 2000/60/EC) qui a pour objectif d'encadrer la protection des eaux souterraines et de surfaces des rivières jusqu'aux zones côtières, et un retour à un bon état écologique des masses d'eau européennes, l'arasement du barrage de Martot localisé en aval du bassin de l'Eure a été classé prioritaire pour une restauration de la continuité écologique sur l'Eure. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'impact de l'arasement du barrage sur la zone amont, en combinant des méthodes géophysiques, sédimentologiques et géochimiques, afin de (i) déterminer la morphologie initiale du cours d'eau et les zones de stockage préférentiel des sédiments avant l'arasement du barrage, (ii) évaluer les zones impactées par l'arasement du barrage et concernées par une remise en suspension de sédiments, (iii) déterminer les concentrations en éléments traces métalliques et métalloïdes (TMM) sur les sédiments remobilisables suite à l'arasement, (iv) mesurer les concentrations en TMM sur les MES afin de définir si des variations de concentrations ont été observées suite à l'arasement, et (v) estimer la quantité de contaminants particulaires remis en suspension suite aux travaux d'arasement. Le barrage étant localisé à l'exutoire de l'Eure, il s'est avéré difficile d'instrumenter la zone aval du barrage, i.e. l'estuaire de la Seine, comme souvent réalisé dans ce genre d'étude afin d'estimer les effets à l'aval (e.g. sédimentation, contaminations, etc.). Cependant, les MES ont été collectées (i) à quelques centaines de mètres du barrage afin d'étudier les effets de l'effacement en amont du barrage, mais également (ii) à une dizaine de kilomètres en amont de la zone impactée par l'effacement de la retenue, afin d'enregistrer les variations des concentrations en TMM particulaires dans le cours d'eau. La comparaison des deux zones amont d'étude devrait ainsi permettre d'estimer les conséquences directes de l'arasement du barrage sur les concentrations en TMM, ce qui est rarement effectué dans ce genre d'étude.

2. Setting

2.1. Construction du barrage

La Seine et son estuaire ont subi de nombreuses modifications morphologiques ayant pour but la régulation du débit afin de faciliter la navigation (Lestel et al., 2019). Ces modifications

morphologiques ont également impacté les affluents de l'estuaire et notamment les derniers kilomètres du corridor de l'Eure, comme détaillé par Gardes et al. (2020a). Brièvement, jusqu'à la fin du dix-neuvième siècle, l'estuaire de Seine était entrecoupé d'iles et l'exutoire de l'Eure était localisé ~ 11 km en amont de l'actuel exutoire, au niveau de la ville de Les Damps (voir Section 3.2 ; Figure S1A). En 1861–1864, un barrage à aiguilles a été construit en deux parties (169.6 m + 135.0 m) à travers l'estuaire de Seine au niveau de la ville de Martot. Durant les années 1930s, l'estuaire de Seine, a été grandement remodelé ce qui a impacté l'Eure. En effet, entre 1937 et 1939, l'exutoire de l'Eure a été déplacé 9 km en aval, jusqu'au barrage de Martot, en empruntant un ancien bras de l'estuaire de Seine. Simultanément, une digue a été construite au milieu du barrage de Martot, dans le sens du courant, ce qui a permis d'isoler l'actuel étang de Martot, qui est isolé de l'estuaire de Seine, et connecté à l'Eure dès le début des années 1940s. La présence du barrage de Martot à travers l'estuaire de Seine est alors devenue obsolète et ce dernier a été détruit, à l'exception de la partie en travers de l'Eure (Figure S1B). Cette dernière a été reconstruite en béton durant les années 1970s, et c'est ce barrage qui a été concerné par un arasement en 2017.

2.2. Arasement du barrage

Le barrage de Martot est un déversoir en béton dont la hauteur est de 3.43 m (NGF), surplombé d'une passerelle (1.40 m au-dessus du déversoir) possédant une vanne centrale (2.30 m de haut ; 3.10 m de large) pouvant être totalement relevée. Cette retenue permettait de maintenir un niveau d'eau minimum dans l'Eure aval, avec un niveau d'eau en amont du barrage estimé à 3.88 m (donc environ 40 cm de déversement au-dessus du déversoir), et un niveau en aval estimé à 2.70 m (à marée basse) (CAD'EN, 2013) et pouvant varier en fonction des courants de flots et de jusants et des coefficients de marées ; en effet, selon nos observations, avec un coefficient de marée >70, le courant de flot passait au-dessus du barrage de Martot). En accord avec la directive cadre sur l'eau (2000/60/CE), le barrage de Martot a été détruit en Octobre 2017 afin de faciliter la continuité écologique. Mais avant cela, la vanne installée au centre du barrage a d'abord été enlevée en septembre 2016 afin d'abaisser le niveau de l'Eure. Puis les travaux d'arasement ont été entrepris entre septembre et octobre 2017, de la rive droite vers la rive gauche grâce à l'installation d'un batardeau, et les berges au niveau de l'emplacement de la retenue ont été consolidées par enrochement (Figure 1). Suite à cela, seules deux piles du barrage ont été conservées, permettant l'installation d'une passerelle en septembre 2018. Avant cela, la consolidation des berges avait été effectuée à partir de juin 2018, nécessitant la mise en

place temporaire d'un batardeau à travers la rivière à l'emplacement de l'ancien barrage (similaire à celui installé lors de l'arasement du barrage), et maintenu jusqu'à l'installation de la passerelle (Figure 1).

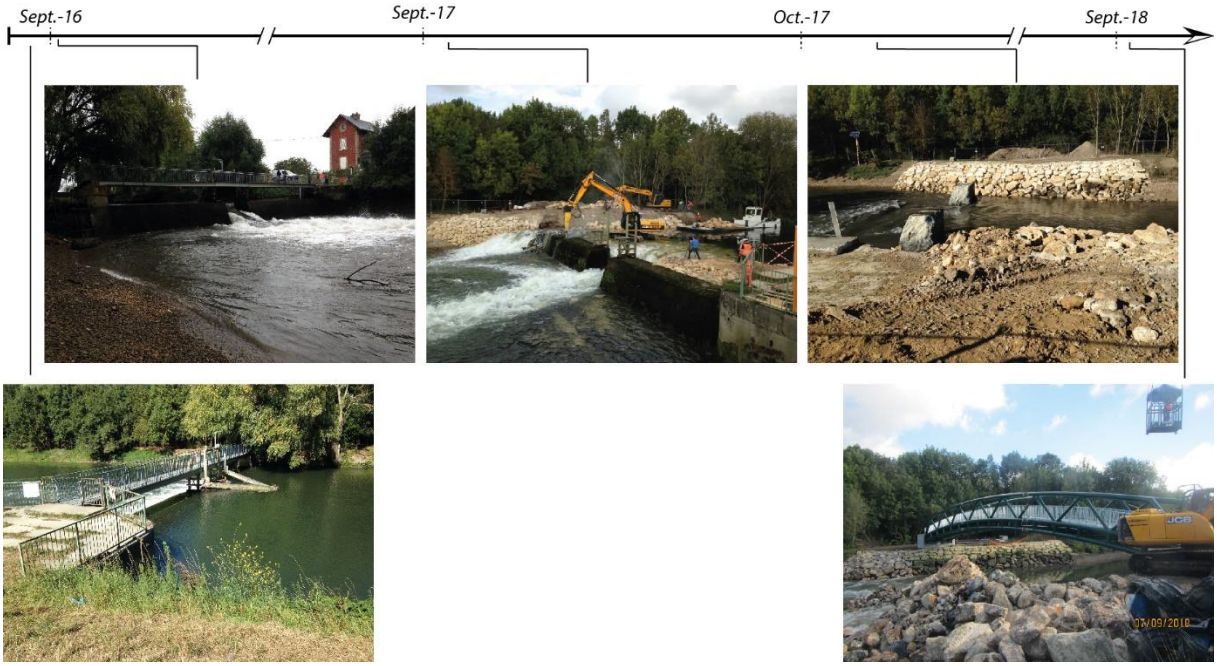


Figure 1. Etapes successives de l'arasement du barrage de Martot.

3. Matériel et Méthodes

3.1. Bassin Versant de l'Eure

Avec un débit moyen de ~ 22 $m^3 s^{-1}$, l'Eure est le principal affluent de l'estuaire de Seine (i.e. les derniers ~ 170 km en amont de l'embouchure vers la Manche), dont la limite amont est le barrage de Poses (Figure 2A). Le bassin versant de l'Eure (6 017 km²) repose sur une formation calcaire du Crétacé Supérieur couverte par des dépôts argilo-sableux du Tertiaire et des dépôts plus récents datant du Quaternaire (Quesnel, 1997).

3.2. Investigations géophysiques : bathymétrie et analyses sismiques VHR

La bathymétrie du chenal de l'Eure a été réalisée en juillet 2016 à l'aide d'un sondeur bathymétrique monofaisceau Tritech PA (500 kHz ; 10 mesures par seconde), associé à un GPS (Topcon Hiper Pro, SpectraPrecision SP80), et le traitement des données brutes a été réalisé à

l'aide du logiciel Hypack. Les analyses sismiques à très haute résolution (VHR) ont été acquises en juillet 2016 à partir d'un sondeur très haute résolution boomer (40 kHz) associé à un récepteur (« line-in-cone receiver ») IKB-Seistec boomer, afin d'obtenir une image de la structure interne du remplissage sédimentaire. Le traitement des données sismiques a été réalisé à l'aide du logiciel d'acquisition iXBlue DELPH seismic. Parmi les nombreux profils sismiques VRH réalisés, deux ont été retenus et sont présentés dans le cadre de cette étude (Figure 2C) Les localisations des carottes collectées dans le chenal de l'Eure (voir Section 3.3.1) ont été sélectionnées en se basant sur les résultats des études bathymétriques et sismiques du chenal.

3.3. Méthode d'échantillonnage sur le terrain

3.3.1. Sites et méthodes de carottages

L'étang de Martot (superficie ~ 7 ha) est localisé à ~ 500 m de l'exutoire de l'Eure (Figure 2B). Les carottes sédimentaires ont été extraites avec un carotter gravitaire UWITEC® et des tubes en PVC de 90 mm de diamètre. L'interface eau-sédiment a été préservée lors de chaque carottage. Les carottages ont été réalisés en février 2016 (MAR16-02 ; EUR16-03) et janvier 2017 (EUR17-03) dans l'étang de Martot et dans le chenal de l'Eure (Figure 2C ; Tableau 1).

Tableau 1. Caractéristiques des carottes sediments collectées dans le chenal de l'Eure et l'étang de Martot (WGS 84).

Site	Carotte ID	IGSN	Longitude (X)	Latitude (Y)	Longueur (cm)
CHENAL	EUR16-03	IEM2C000B	1°02'58.30" E	49°17'45.50" N	60
	EUR17-03	IEM2C000I	1°03'24.42" E	49°17'12.08" N	80
ETANG	MAR16-02	IEM2C0008	1°03'2.60" E	49°17'49.30" N	129

3.3.2. Echantillonnage des MES

L'utilisation de pièges à sédiments a semblé efficace dans le suivi des concentrations en contaminants transférés dans les rivières, dans le cas d'études portant sur l'impact d'arasement de barrages (Cantwell et al., 2014). Dès lors, des pièges à sédiments « time-integrated mass-flux sampler » (TIMS) ont été élaborés à partir des travaux de Phillips et al. (2000) et Russell et al. (2000). Le tube central (longueur : 1 m ; diamètre : 10 cm) et les deux pièces extérieures d'entrée et de sortie sont en PVC, alors que le tube de 4 mm de diamètre permettant l'entrée et la sortie de l'eau est en nylon. Les pièces ont été assemblées en utilisant des O-rings et sans colle tout en veillant à l'étanchéité du tube central. Les TIMS ont été installés sur un radeau, à 90 cm sous la surface (Figure 2C) et ont été changés mensuellement. De par sa localisation, le

TIMS installé au site de Martot peut donc collecter des MES en provenance de l'Eure amont, de l'étang de Martot si des sédiments stockés dans l'étang sont érodés, mais également de l'estuaire de Seine lors des marées montantes.

Une installation similaire a été réalisée environ 10 km en amont, au niveau de la commune de Les Damps (Figure 2B), dans une partie de la rivière qui n'était pas impactée par l'estuaire de Seine et qui n'a pas été impactée par l'arasement du barrage. Les résultats issus de ce site d'étude de Les Damps (i.e. variations des concentrations en TMM dans la rivière) ont récemment été publiés (Gardes et al., 2020b) et permettent d'avoir un « site référence » pour comprendre quels changements ont été induits par l'arasement du barrage de Martot.

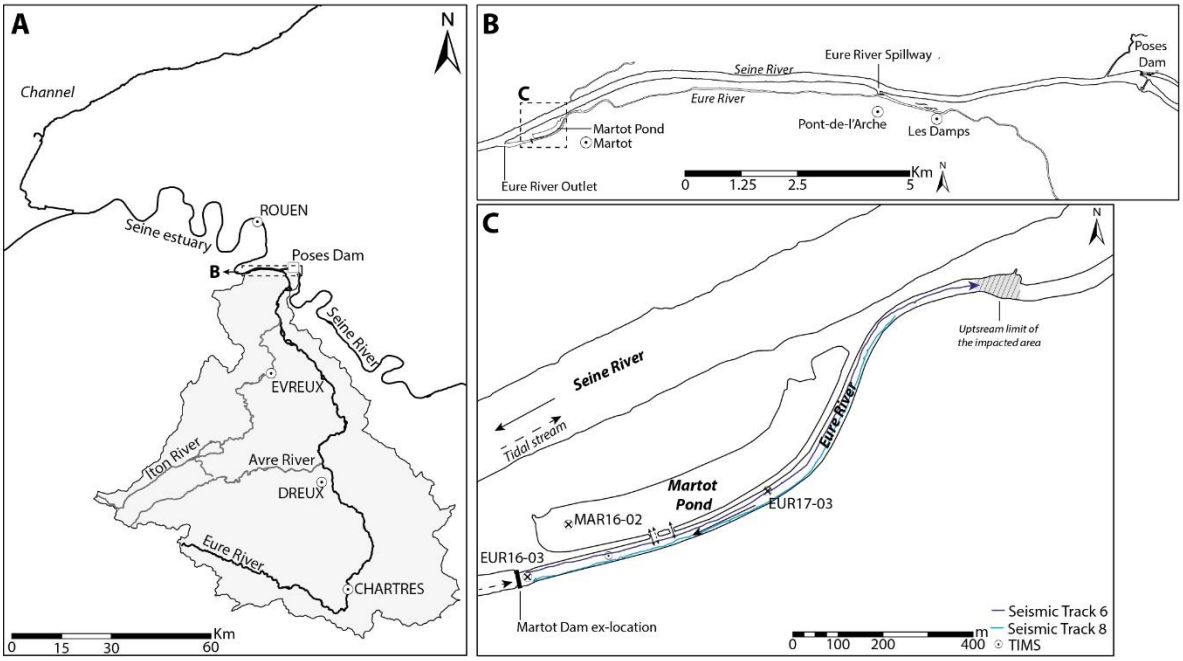


Figure 2. A. Bassin Versant de l'Eure ; B. Zone d'étude et C. profils sismiques dans le chenal de l'Eure et localisation des sites de carottages.

3.4. Analyses sédimentologiques et géochimiques

3.4.1. Analyse granulométrique

La distribution granulométrique peut impacter les concentrations en TMM au sein des sédiments puisque ces derniers sont préférentiellement adsorbés sur les particules fines (Salomons and Forstner, 1984; Horowitz and Elrick, 1987). La distribution granulométrique a été mesurée par diffraction laser (LS 13320 Particle Size Analyser Beckman Coulter™) dans l'intervalle 0.04–2000.00 µm. Les mesures ont été réalisées tous les cm en intégrant 1 cm sur

la carotte EUR17-03, et ont précédemment été réalisées sur une carotte de l'étang de Martot (Gardes et al., 2020a, 2020b).

3.4.2. Analyse des éléments traces métalliques et métalloïdes particulaires

La minéralisation assistée par micro-ondes des sédiments pour l'analyse des TMM particulaires a précédemment été réalisée sur des échantillons de la carotte MAR16-02 (Gardes et al., 2020b) et sur des échantillons des carottes EUR16-03 et EUR17-03 dans le cadre de cette étude, selon la méthode décrite dans Gardes et al. (2020b).

L'analyse des TMM particulaires sur les MES a été réalisée par attaque totale selon la méthode décrite dans Gardes et al. (2020b).

4. Résultats et Discussions

4.1. Morphologie du chenal avant l'arasement du barrage

La bathymétrie de l'Eure, avant l'arasement du barrage, montre un seul chenal, majoritairement accolé à la rive droite (Figure 3A). La pente est moins abrupte entre la rive gauche et le talweg, permettant d'avoir de potentielles zones d'accumulation de sédiments. Sur la rive droite, ce type de zones d'accumulations est également visible en amont de l'ouverture de l'étang, à l'emplacement où la carotte sédimentaire EUR17-03 a été collectée. De plus, un seuil peu profond est visible en amont de la zone, et le chenal disparait. Suite aux travaux qu'ont connu l'estuaire de Seine et l'Eure aval, ainsi que l'étang de Martot (voir Section 2.1), l'actuel bras de l'Eure a été « calibré », à cause de la construction de la digue centrale qui sépare aujourd'hui le chenal de la rivière et l'étang. Cependant, le seuil visible en amont pourrait être un « vestige » de l'ancien bras de Seine et ne pas avoir été remodelé lors des travaux.

Parmi les différents profils sismiques réalisés en amont du barrage de Martot, deux profils ont été retenus pour présenter l'accumulation sédimentaire dans le chenal. Ces profils ont révélé deux unités sédimentaires appelées U0 et U1 (Figure 3B). L'architecture interne de l'unité U0, n'a pas pu être correctement observée notamment à cause des réflecteurs multiples de fonds, que ce soit sur le profil sismique 6 ou le profil sismique 8. Sur le profil sismique 6, l'unité U1 fait en moyenne 2 m d'épaisseur sur une distance de 1250 m, partant du barrage vers l'amont. Des zones bien litées y sont discernables, notamment entre 0–200 m et 500–650 m (~ 1.60 m d'épaisseur) et en surface (~ 0.70 m d'épaisseur) sur l'ensemble du profil. Cette épaisseur de sédiments lités en subsurface est également visible sur le profil sismique 8 sur une distance

d’environ 1050 m (partant de l’amont vers le barrage). De plus, deux zones de sédiments lités sont observées sur le profil sismique 8, la première près du barrage entre 950–1050 m (~ 1.60 m d’épaisseur) et la seconde en amont du profil entre 0–400 m (~ 1.60 m d’épaisseur). Ce second intervalle de dépôts sédimentaires lités correspond aux zones d’accumulations entre la rive gauche et le talweg, observées sur la Figure 3A. La partie amont du profil sismique 6, a confirmé l’existence d’un seuil car à au-delà de 1200 m, le tirant d’eau a diminué et l’épaisseur de sédiment (U0 et U1 confondus) a augmenté. Entre 850–1100 m, l’épaisseur de U1 a été maximale (~ 2.40 m) à l’inverse de U0 et cette zone correspond à la partie la plus profonde du chenal, comme entre 200–500 m (Figure 3A). Entre 500–650 m où des sédiments bien lités ont été enregistrés, le profil sismique est passé entre le centre du chenal et une berge immergée rive droite sur laquelle la carotte EUR17-03 a été collectée, démontrant aussi la présence de zones d’accumulations près de la rive droite. Sur les 200 derniers mètres du profil sismique 6, en amont du barrage, des sédiments lités sont donc accumulés, comme déjà observé sur le profil sismique 8. Au plus proche du barrage, l’épaisseur de U1 a semblé diminuer (aussi observé sur le profil sismique 8) alors que l’inverse aurait pu être attendu. Le stock de sédiments est donc moins important juste derrière le barrage, là où la carotte EUR16-03 a été collectée. Cela s’explique par la particularité du barrage qui était en permanence submergé et du fait que les courants de flot ne restent pas bloqués devant le barrage et remettent en suspension les sédiments temporairement stockés derrière le barrage.

Au sein du profil sismique 6, des structures internes ont été observées sous les dépôts lités de subsurface dans l’unité U1, à savoir des primes progradants entre 950–1030 m, 710–790 m, et 190–270 m et un paléo-chenal comblé entre 810–890 m (Figure 3B). Ces structures peuvent être le marqueur d’un système dynamique, comme pouvait l’être ce bras avant sa calibration suite au détournement de l’exutoire de l’Eure. Une partie de l’unité U1 (de l’interface avec U0 jusqu’à environ 70 cm sous la surface) serait alors composée de dépôts sédimentaires accumulés lorsque les eaux de l’estuaire de Seine étaient retenues derrière le barrage à aiguilles de Martot. De plus, les multiples de fonds empêchant d’interpréter des structures au sein de l’unité U0, on peut supposer que cette unité sédimentaire est plus profonde. Au-dessus, les dépôts sédimentaires lités déposés sur une épaisseur d’environ 70 cm dans l’ensemble du chenal sur plus d’un kilomètre correspondraient alors à des dépôts de MES en provenance du bassin versant de l’Eure depuis les années 1940, la sédimentation de ces particules ayant pu être accentuée par la présence du barrage de Martot ralentissant le débit de la rivière.

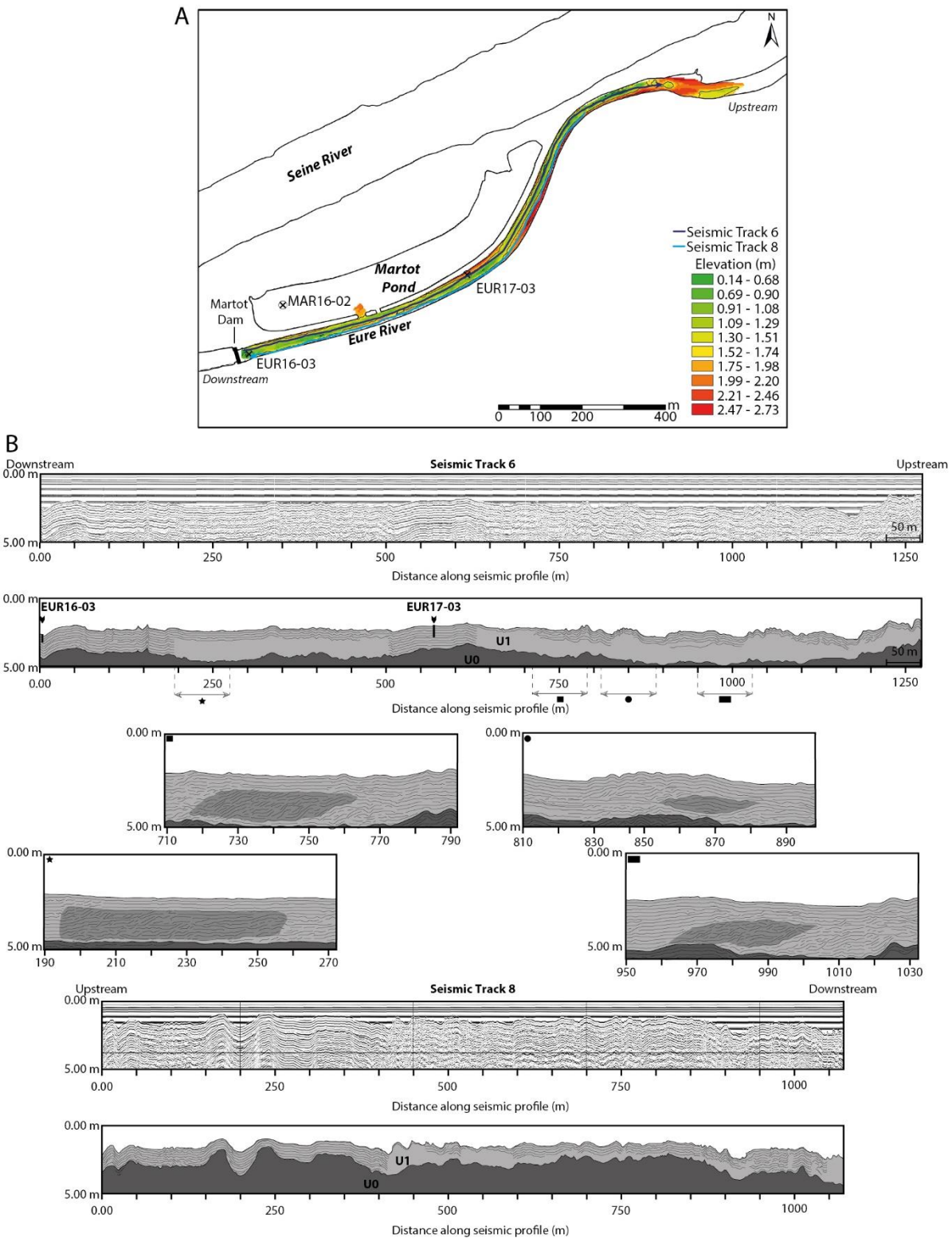


Figure 3. A. Carte bathymétrique du chenal de l'Eure et profils sismiques ; B. Profils sismiques VHR et interprétations des profils. Le profil sismique 6 va (de l'aval vers l'amont) de quelques mètres en amont de l'(ex-)emplacement du barrage (0.00 m) jusqu'au seuil amont et le profil sismique 8 va (de l'amont vers l'aval) de quelques dizaines de mètres en aval du seuil naturel amont (0.00 m) jusqu'à quelques mètres en amont de l'(ex-)emplacement du barrage.

4.2. Modifications morphologiques de la zone impactée

Les modifications géomorphologiques de la zone d'étude ont été caractérisées régulièrement par photos au sol et aériennes. Une première baisse du niveau d'eau d'au moins une quarantaine de centimètres a été observée suite à l'ouverture de la vanne centrale du barrage en 2016, de manière à ce qu'il n'y ait plus de tranche d'eau au-dessus de la retenue. Cette baisse du niveau d'eau a été visible dans le chenal depuis le barrage jusqu'au seuil bathymétrique amont (voir Section 4.1) (Figure 4A). Dès l'arasement du barrage en Octobre 2017, le niveau d'eau a chuté d'environ 1 m, et sur les berges en partie émergées, des chenaux d'érosions se sont formés depuis les berges vers le talweg (Figures 4B & C). Ces sédiments émergés se sont érodés soit progressivement via notamment les chenaux d'érosions qui se sont creusés, soit par « à-coups abrupts », comme illustré par les Figures 4D, 4E et 4F, tandis que les parties hautes des berges (émergées depuis l'ouverture de la vanne centrale) ont été moins soumises à l'érosion grâce à une végétalisation amorcée après l'ouverture de la vanne centrale et la première baisse du niveau d'eau (Figure 4D). Sur l'ensemble du chenal impacté par l'arasement, la partie amont a été la moins affectée puisque la baisse du niveau d'eau y a été moins importante. Malgré cela, la rive droite de l'Eure a été renforcée, notamment pour limiter l'érosion de la digue séparant l'Eure et l'estuaire de Seine (Figures 4G). Une grande majorité de la zone d'accumulation en rive gauche (voir Section 4.1) a donc émergé et a été soumise à l'érosion (Figures 4H), alors qu'en aval de la connexion entre l'étang et l'Eure, les photos aériennes ont montré qu'un second chenal s'était creusé en bordure de la rive droite (sur une distance d'environ 100 m), contribuant donc au transport vers l'aval des sédiments érodés, comme cela a déjà été observé (Stanley and Doyle, 2003) (Figures 4I). L'affaissement et l'effondrement des berges, l'érosion d'une partie des sédiments accumulés sur ces berges nouvellement émergées et de ceux stockés dans le chenal font que les carottes sédimentaires collectées avant l'arasement sont les dernières archives disponibles permettant d'évaluer la qualité chimique des sédiments remis en suspension suite à cet arasement.

Au cours du temps, les berges émergées suite à l'arasement du barrage se sont végétalisées (Figure 4J & 4J) et, pour certaines zones non végétalisées, seuls des galets et graviers restent visibles (Figure 4J), confirmant que les sédiments fins stockés au-dessus ont été érodés et transportés. Le niveau d'eau a chuté jusqu'au seuil amont (voir Section 4.1 ; Figure 3A), à partir duquel l'arasement du barrage n'a, semble-t-il, plus eu d'effets (Figure 4L).

La singularité de ce site est la présence de l'étang de Martot juste en amont du barrage, au sein duquel des sédiments se sont également stockés. Avant l'arasement du barrage, la hauteur d'eau

dans l'étang de Martot était similaire à celle dans la rivière ; dès lors, ce dernier n'était jamais à sec, avec une profondeur d'eau moyenne de 1 m (Figure 5A). Une première baisse du niveau d'eau dans l'étang a été observée aux extrémités de ce dernier, suite à l'ouverture de la vanne centrale en 2016 (Figure 5B). Suite à l'arasement du barrage un an plus tard et à la baisse du niveau d'eau dans la rivière, l'étang s'est retrouvé déconnecté du cours d'eau et s'est donc asséché (Figure 5C), et des chenaux d'érosion en direction de la connexion entre étang et rivière sont apparus (Figure 5D & E). Cette érosion s'est accentuée avec des chenaux plus profonds qui se sont creusés depuis les deux extrémités de l'étang vers la connexion avec le chenal (Figure 5F & G). Ces nombreux chenaux d'érosions se sont fermés depuis les extrémités de l'étang et certains se sont accentués et sont visibles en vue aérienne (Figure 5H et 5I). Depuis l'arasement du barrage, la végétalisation de l'étang s'est accentuée, diminuant potentiellement l'érosion dans l'étang, alors que les extrémités ont commencé à être végétalisées dès l'ouverture de la vanne centrale (Figure 5J & 5K).

Les conditions précédemment décrites (e.g. érosion, baisse du niveau d'eau) correspondaient aux périodes de marée basse. En effet, avec la remontée du niveau d'eau, lors de marées hautes, les zones émergées avec l'arasement du barrage se retrouvaient à nouveau immergées le temps que le courant de flot se retire. De même pour l'étang, sa remise en eau était possible lors du flot mais également lors des périodes de crues, comme ce fut le cas lors de la crue cinquantennale qu'a connu le bassin versant de l'Eure en Janvier–Mars 2018 (Figure 6).

L'arasement du barrage a donc entrainé une érosion et donc la remise en suspension de sédiments et leur transport vers l'aval (i.e. l'estuaire de Seine). Cependant, comme énoncé par Gregory et al. (2002), le temps de remise en suspension puis de transfert des sédiments est difficile à prévoir et entraine donc des incertitudes en ce qui concerne les potentiels effets écologiques. Comme pour la rivière Sélune (Ravot et al., 2019), la végétalisation progressive des surfaces, ici de l'étang et des berges, suite à l'abaissement du niveau d'eau, a potentiellement permis une stabilisation des sédiments et ainsi limité l'érosion. D'importantes modifications géomorphologiques ont donc été observées dans ce cas d'étude, contrairement à de précédents cas, tels que décrits par Cantwell et al. (2014), qui n'ont observé que de faibles ajustements de la morphologie du cours d'eau, probablement car un faible volume de sédiments potentiellement érodables étaient retenus en amont du barrage. Ces exemples contrastés en terme de modifications morphologiques du cours d'eau et de la dynamique sédimentaire associée montrent bien que chaque cas d'étude est unique et nécessite une attention particulière, notamment sur l'état du système au préalable de l'arasement. Si l'arasement de barrages entraine des changements morphologiques avec une altération du profil longitudinal de la

rivière, il est possible d'assister à un retour vers la morphologie initiale du chenal (Gregory et al., 2002), ou à l'inverse d'assister à la formation d'une morphologie qui diffère de celle qui existait avant la construction du barrage, montrant que le simple effacement du barrage ne permet pas de restaurer le caractère naturel d'une rivière (Katopodis and Aadland, 2006). Ici, nous n'assistons pas à un retour à l'état naturel du cours d'eau mais à un nouvel état moins anthropisé. En effet, la morphologie naturelle de cette partie du cours d'eau correspondait à la période durant laquelle ce bras était un bras de la rivière Seine et non de l'Eure (i.e. avant les années 1940s ; voir Section 2.1), voire même à la période avant la construction du premier barrage de Martot à la fin du dix-neuvième siècle (voir Section 2.1), comme aussi illustré par l'étude diachronique du site (Gardes et al., 2020a). Il n'est donc pas possible de comparer l'état post-arasement avec un état « naturel » d'avant la construction, ce dernier n'ayant jamais existé.

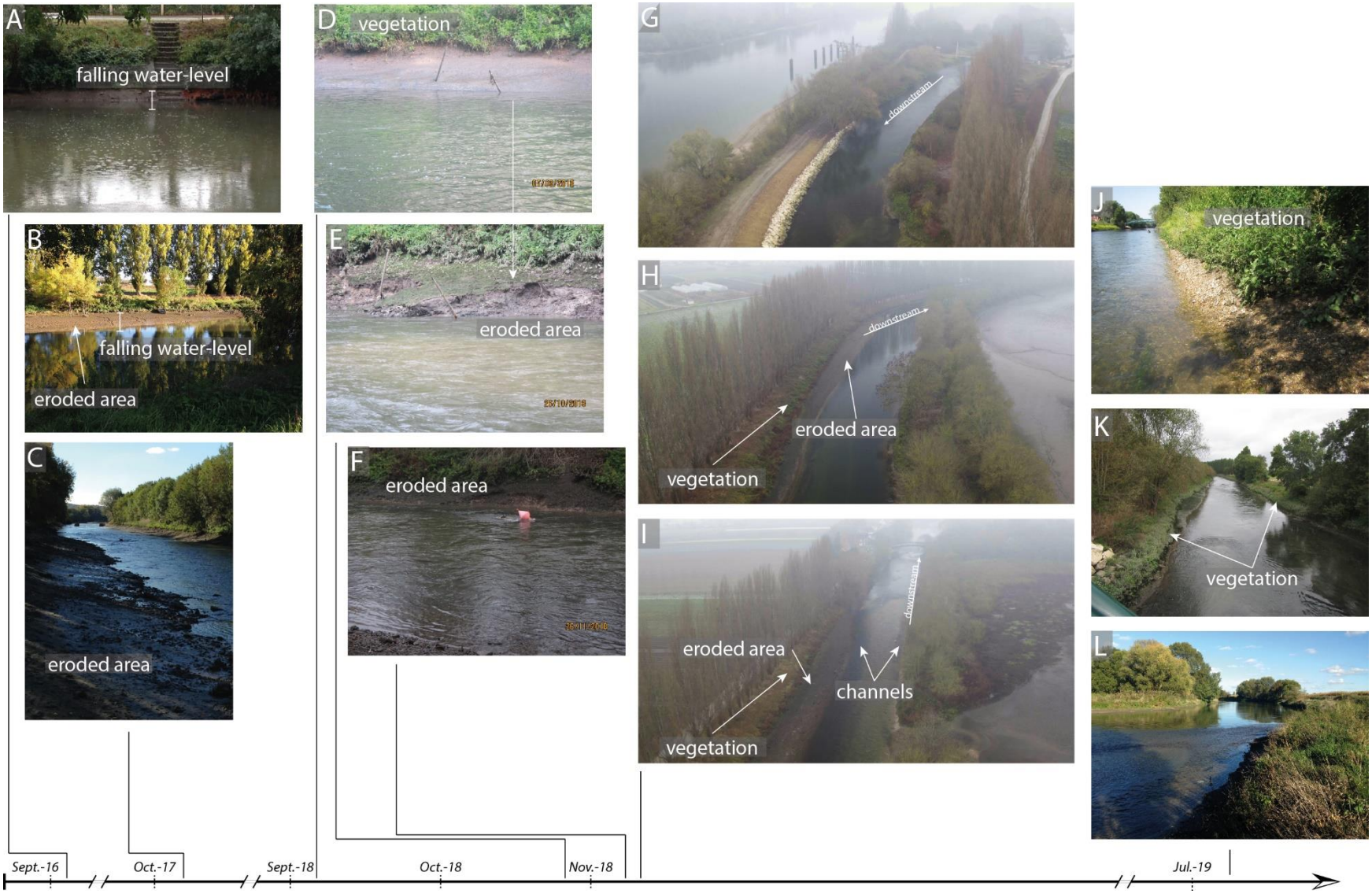


Figure 4. Modifications du chenal de l'Eure suite à l'arasement du barrage.

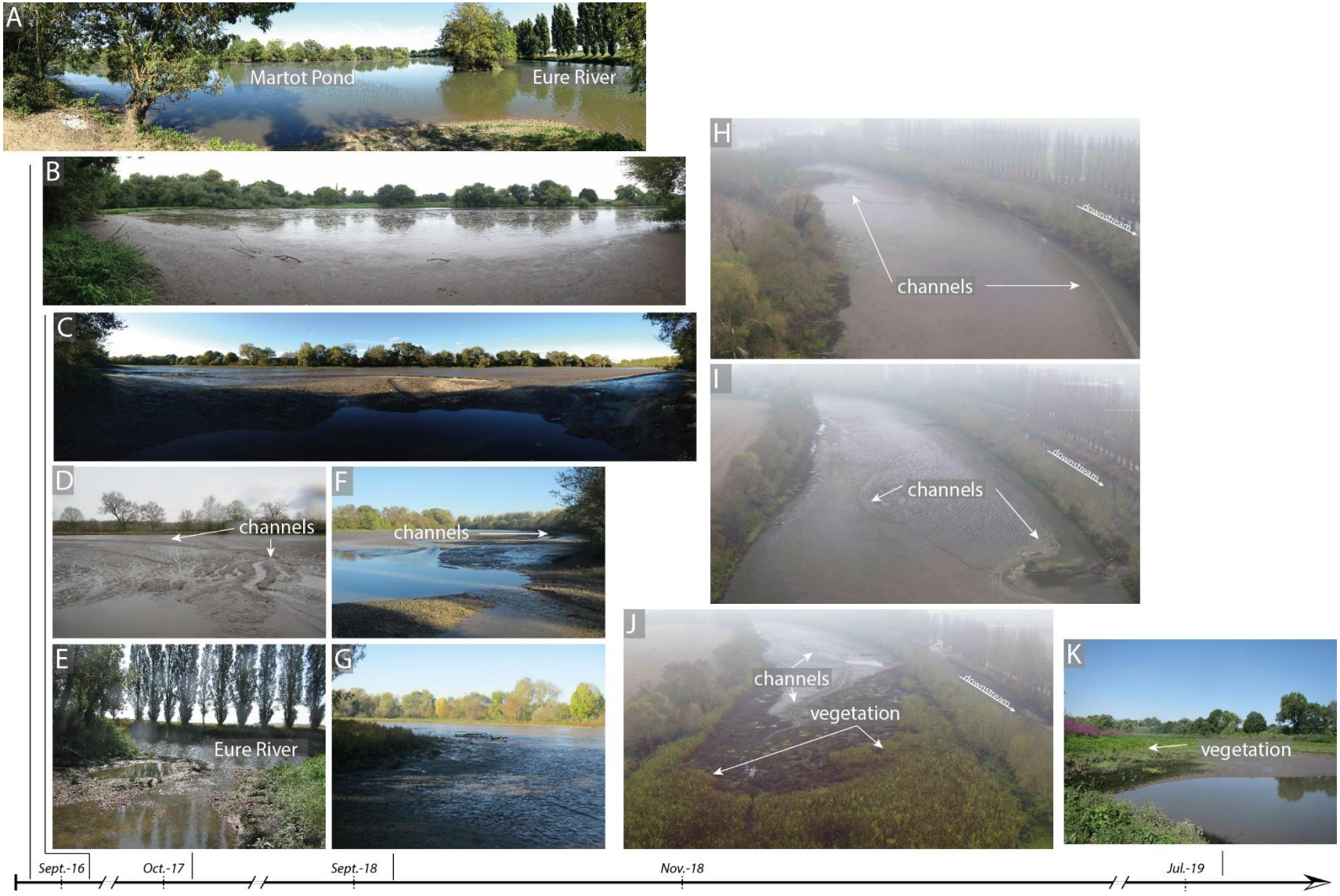


Figure 5 Modifications de l'étang de Martot à la suite de l'arasement du barrage.

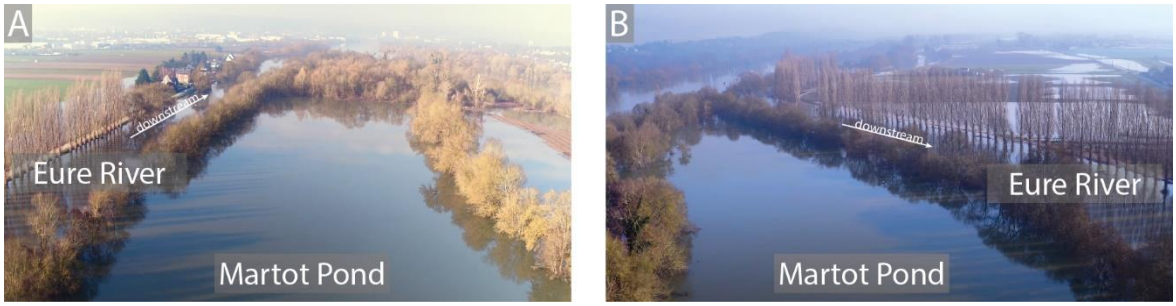


Figure 6. L'étang de Martot lors de la crue cinquantennale (Février 2018). A. Partie aval de l'étang ; B. Partie amont de l'étang.

4.3. Concentrations en TMM dans les sédiments accumulés en amont du barrage

Les carottes sédimentaires EUR16-03 et EUR17-03 ont été collectées dans des zones d'accumulations des sédiments au préalable de l'arasement du barrage, afin de déterminer les teneurs en contaminants métalliques des sédiments remis en suspension.

La base de la carotte sédimentaire EUR17-03 (58–80 cm) est composée de sédiment fins (D_{50} = 13.1 ± 4.7 µm), avec une distribution granulométrique qui augmente significativement au-dessus de 58 cm de profondeur (D_{50} = 154.0 ± 71.6 µm) (Figure 7). Les concentrations en Cr, As et Ni mesurées dans les carottes sédimentaires EUR16-03 et EUR17-03 sont inférieures ou avoisinent les seuils N1 ($N1_{Cr}$ = 90, $N1_{As}$ = 25 et $N1_{Ni}$ = 37 mg kg^{-1}), seuils au-delà desquels des risques écologiques existent si les sédiments contaminés sont remis en suspension dans les écosystèmes aquatiques (Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A). Les concentrations en Cu sont majoritairement supérieures à N1 ($N1_{Cu}$ = 45 mg kg^{-1}) pour EUR17-03 avec des pics de concentrations égaux à 114.0 ± 0.7 mg kg^{-1} et 99.0 ± 0.3 mg kg^{-1}) supérieurs à N2, seuils au-delà desquels des analyses écotoxicologiques des sédiments sont nécessaires pour évaluer les risques écologiques ($N2_{Cu}$ = 90 mg kg^{-1}). Cependant, pour EUR16-03, les teneurs en Cu, qui ont diminué de la base vers la surface, sont majoritairement inférieures à N2 à l'exception des concentrations en base de carotte, avec notamment un pic à 194 ± 1 mg kg^{-1}. Les teneurs en Cd sont majoritairement supérieures à N2 ($N2_{Cd}$ = 2.4 mg kg^{-1}), avec des pics de concentrations égaux à 6.87 ± 0.02 mg kg^{-1} pour EUR17-03 et 17.90 ± 0.09 mg kg^{-1} pour EUR16-03. Environ la moitié des concentrations en Zn sont supérieures à N1 ($N1_{Zn}$ = 276 mg kg^{-1}), principalement à la base des carottes sédimentaires, avec des pics égaux à 560 ± 2 mg kg^{-1} et 934 ± 3 mg kg^{-1} respectivement pour EUR17-03 et EUR16-03, ceux-ci étant supérieurs à N2 ($N2_{Zn}$ =552 mg kg^{-1} pour Zn). Concernant Pb, les concentrations sont majoritairement inférieures à N2 ($N2_{Pb}$ =200 mg kg^{-1}) à l'exception de deux pics égaux à 254 ± 1 mg kg^{-1} et 227 ± 1 mg kg^{-1} pour EUR17-03, alors que pour EUR16-03, la majorité des teneurs sont inférieures à N1 ($N1_{Pb}$ =100 mg kg^{-}

[1]) (Figure 7). L'érosion des sédiments stockés derrière le barrage (EUR16-03) et sur les berges (EUR17-03) a donc pu présenter un risque de contamination pour l'aval du bassin versant, notamment en Cd, Cu et Pb.

Dans l'étang de Martot, les sédiments stockés entre la surface et 90 cm de profondeur ont présenté une distribution granulométrique centrée autour d'un faible D_{50} (~ 30 µm) (Gardes et al., 2020a, 2020b). Les concentrations en TMM des sédiments stockés dans l'étang de Martot et leur origine ont été étudiées par Gardes et al., 2020b, et ces concentrations en TMM se sont avérées supérieures à celles mesurées dans le chenal de l'Eure (Figure 8). Brièvement, une partie des concentrations en Cr et Ni sont supérieures aux seuils N1 dans l'intervalle 40–70 cm, avec quelques teneurs supérieures à N2 dans le cas de Cr ($N2_{Cr}$ = 180 mg kg^{-1}), et notamment un pic de concentration égal à 211 ± 1 mg kg^{-1}. De plus, ces deux TMM ont montré des pics de concentrations près de la surface (216 ± 1 et 98 ± 1 mg kg^{-1} respectivement pour Cr et Ni) supérieurs aux seuils N2 ($N2_{Ni}$ = 74 mg kg^{-1}). La majorité des concentrations en Cu et Cd sont supérieures aux seuils N2, avec de fortes concentrations dans l'intervalle 40–70 cm et des pics de concentrations respectivement égaux à 399 ± 4 mg kg^{-1} et 42.3 ± 0.1 mg kg^{-1}. Pour Zn, les teneurs enregistrées sont supérieures au seuil N2, avec de fortes concentrations dans l'intervalle 40–70 cm et un pic de concentration égal à 905 ± 1 mg kg^{-1}. Les concentrations en As sont quant à elles inférieures à N1. Enfin, les concentrations en Pb sont supérieures à N1 à partir de 66 cm de profondeur, et supérieures à N2 dans les trente derniers centimètres sous la surface, avec notamment un pic de concentration égal à 669 ± 3 mg kg^{-1}. Dans l'étang de Martot, une érosion des sédiments de surface présenterait donc aussi un risque écologique pour la zone aval, notamment à cause des fortes concentrations en Pb près de la surface. De plus, une érosion des sédiments stockés plus en profondeur représenterait un risque puisqu'à l'exception de As, l'ensemble des TMM a présenté des concentrations supérieures à N2.

En cas d'arasement des barrages, les premiers sédiments concernés par les phénomènes d'érosion sont les sédiments de surface. Les teneurs en Cr dans les sédiments de surface du chenal ou de l'étang de Martot sont supérieures à celles enregistrées dans les sédiments de surface stockés derrière d'autres barrages ou réservoirs français, tels que ceux localisés sur les rivières Ain, Bienne, ou Fier (Colas et al., 2013) et européens, comme les rivières Limmat, Aare et Rhône (Suisse) (Wildi et al., 2004), mais inférieures à celles enregistrées derrière les barrages français de Vaussaire, localisé sur la rivière Rhue (Frémion et al., 2016a), de Villerest, situé sur la Loire (Dhivert et al., 2015) ou de Poses, situé sur la Seine (Hamzeh et al., 2014) (Tableau S2). Concernant Cd, Cu et Zn, les teneurs enregistrées dans l'Eure et l'étang de Martot sont supérieures à la plupart des teneurs mesurées dans d'autres réservoirs français et européens à

l’exception du barrage de Poses (Hamzeh et al., 2014), du barrage situé sur le Lot (Audry et al., 2004), et de certains barrages européens, tels que les barrages localisés sur le Danube (Milenkovic et al., 2005) et la rivière Rote Weißeritz (Allemagne, Müller et al., 2000). Les teneurs en As et Ni sont quant à elles inférieures à la plupart des concentrations mesurées dans les sédiments de surface stockés dans d’autres barrages (Table S1). Enfin pour Pb, les teneurs mesurées dans l’étang de Martot, notamment, sont supérieures à la majorité des teneurs mesurées dans d’autres retenues, à l’exception du réservoir de Malter, localisé sur la rivière Rote Weißeritz (Müller et al., 2000). Au vu des fortes teneurs en TMM dans les sédiments de l’Eure et de l’étang de Martot, l’érosion de ces derniers pourrait entrainer une contamination non négligeable en aval du barrage.

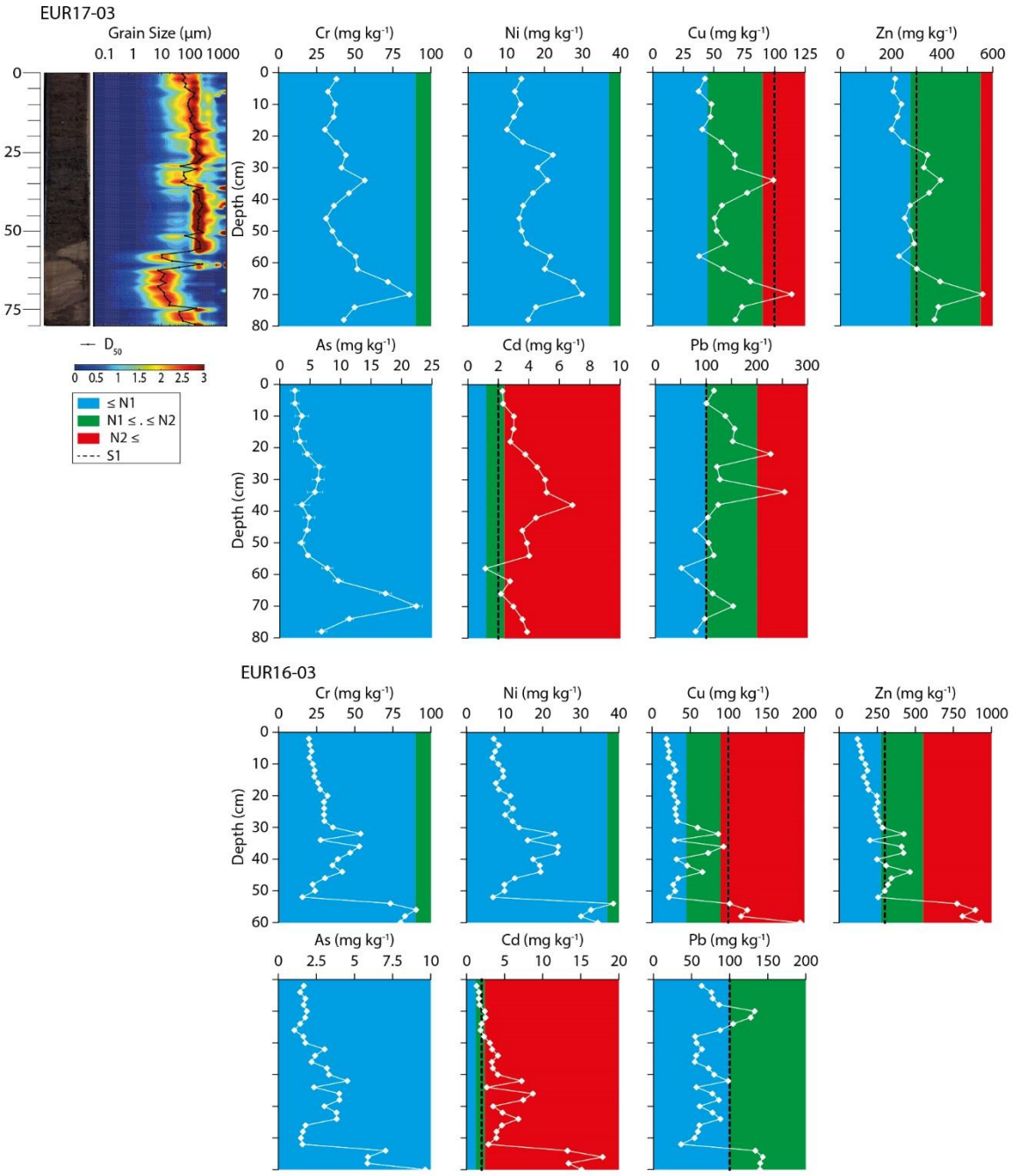


Figure 7. Caractéristiques sédimentaires et concentrations en TMM pour la carotte EUR17-03 et concentrations en TMM pour la carotte EUR16-03. Sous le seuil N1, les impacts potentiels sont considérés comme négligeables ; entre les seuils N1 et N2, un risqué potentiel existe ; au-dessus du seuil N2, des analyses spécifiques sont nécessaires ; le seuil S1 est le niveau de qualité de référence des sediments de rivières (Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A).

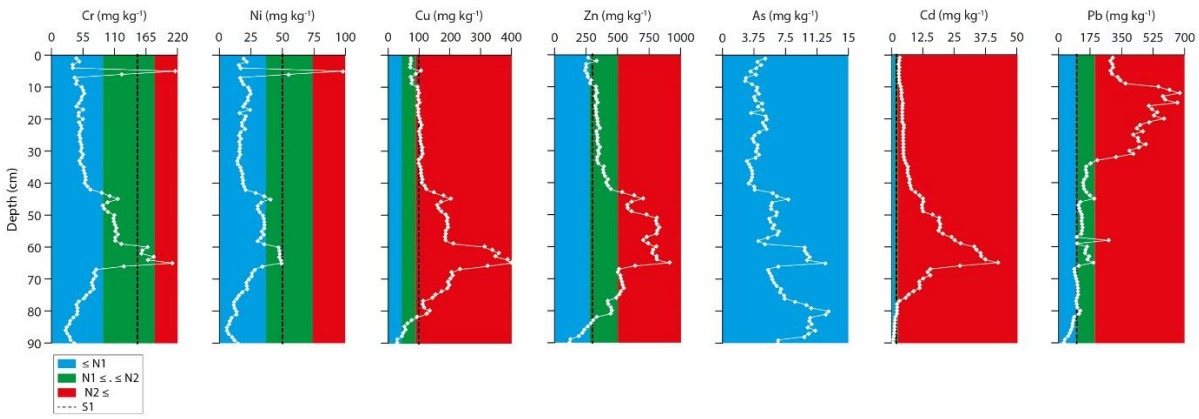


Figure 8. Concentrations en TMM pour le carotte MAR16-02 ; Sous le seuil N1, les impacts potentiels sont considérés comme négligeables ; entre les seuils N1 et N2, un risqué potentiel existe ; au-dessus du seuil N2, des analyses spécifiques sont nécessaires ; le seuil S1 est le niveau de qualité de référence des sediments de rivières (Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A)

4.4. Evolution des concentrations en TMM particulaires sur les MES

Les concentrations en TMM et Mn dans les particules en suspension collectées entre le 29 mai 2017 et le 22 mai 2018 n'ont dans l'ensemble pas montré de corrélation significative avec la masse sèche collectée (dw), à l'exception de Sb (R = -0.70), indiquant que les variations de concentrations ne sont pas directement liées à la masse de MES collectée (Figure S2). La majorité des TMM ont montré des corrélations positives entre eux, tels que V, Co, As et Th (R > 0.93), Cr et Ni (R = 0.87), et Cu, Ag, Cd et Pb (0.43 < R < 0.79), démontrant qu'ils ont co-varié durant la période d'échantillonnage (Figure 9). Ces relations ont déjà été observées au site de Les Damps sur une période d'échantillonnage similaire durant laquelle V, As et Th ont co-varié, de même que Cr, Ci, Ni et Mn, et Ag, Pb et Sb (Gardes et al., 2020b). Avant l'arasement du barrage de Martot, les concentrations en TMM au site de Martot étaient similaires à celles mesurées au site de Les Damps pour V, Co, As et Th, nettement supérieures pour Cr, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb, et nettement inférieures pour Mn, Co, Ag (Figure 9). L'ensemble des TMM mesurés sur les MES a montré une baisse des concentrations au site de Martot suite à l'arasement du barrage, mais pour certains d'entre eux (Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Pb) cette diminution a été précédée d'une augmentation ponctuelle des concentrations au début des travaux. La diminution globale des teneurs en TMM s'expliquerait par un effet de dilution, dus aux apports en provenance de l'estuaire de Seine par les courants de marées montantes, dont les coefficients ont été élevés sur la période 16–24 Octobre 2017. Concernant Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Pb, les teneurs mesurées en surface et à quelques dizaines de centimètres de profondeur

dans le chenal de l'Eure (Figure 7) et subsurface dans l'étang de Martot (Figure 8) sont proches ou supérieures de celles enregistrées pour les MES collectées avant l'arasement du barrage à Martot ou à Les Damps. Donc pour ces TMM, les augmentations de concentrations enregistrées au début des travaux d'arasement peuvent s'expliquer par une érosion et une remise en suspension de sédiments stockés sur les berges et en surface dans l'étang de Martot. Sur une courte période, l'arasement du barrage a donc entrainé l'érosion et le transport de sédiments vers l'aval, comme dans le cas de l'effacement du barrage Edwards sur le rivière Kennebec (USA, Hart et al. (2002). De plus, au début des travaux d'arasement, l'effet de dilution enregistré dans la seconde partie du mois d'Octobre a été moins important voire inexistant car les coefficients de marées étaient faibles. Lors de la période hivernale suivante (Janvier–Mars 2018), les variations de concentrations ont été globalement similaires entre les deux sites de Martot et les Damps, ceci étant dû à une crue cinquantennale qui a gommé toute distinction de régime (débits, flux, courants) entre les deux sites distants de seulement 10 km (Gardes et al., 2020b). Enfin, la réinstallation d'un batardeau à partir du mois de Juin 2018 (voir Section 2.2) a probablement freiné temporairement les effets de l'arasement du barrage sur l'érosion des sédiments au niveau du site de Martot.

Bien que la crue cinquantennale (Janvier–Mars 2018) de l'Eure ait fortement impacté les variations de concentrations en TMM lors d'une longue période post-arasement, une augmentation de concentrations pour certains TMM a bien été enregistrée dès le début des travaux, avant que les effets de dilution par les apports depuis l'estuaire de Seine ne soient enregistrées. Ce résultat diffère donc des travaux de Ashley et al. (2006) portant sur l'arasement d'un déversoir aux dimensions (2.5 m de hauteur ; 30 m de large) proches de celui de Martot, qui ont montré que l'arasement de ce barrage n'avait pas entrainé une augmentation des concentrations en TMM (et contaminants organiques) en aval du barrage. Néanmoins, comme évoqué par les auteurs, les sédiments fins contaminés stockés en amont du barrage ont été remis en suspension et transportés rapidement au-delà de la zone aval définie dans le cadre de l'étude, avant l'échantillonnage post-arasement qui n'a été effectué que 4 mois après. De même, Cantwell et al. (2014), n'ont pas montré d'augmentation de concentrations en contaminants en aval du barrage arasé, malgré des échantillonnages de MES approximativement 4, 6 et 11 mois après l'arasement, ce qui selon les auteurs s'explique par une faible quantité de sédiments stockés derrière le barrage (dont les dimensions étaient également proches de celui de Martot). Ceci montre donc la nécessité de suivre les concentrations en TMM dès le début des travaux d'arasement car le système est très réactif. Il est donc possible qu'au-delà de 4 mois après

l'effacement de la structure, le taux d'érosion soit devenu négligeable, ou que les teneurs en TMM des sédiments érodés soient trop faibles, au regard des apports amonts.

Bien que sur la période d'échantillonnage des MES, les concentrations en TMM n'aient pas augmenté par rapport au site amont après l'arasement du barrage (hormis au début des travaux d'arasement), les sédiments accumulés dans le chenal de l'Eure et dans l'étang de Martot ont été érodés au cours des mois qui ont suivi l'arasement, entrainant notamment dans l'étang la formation de chenaux d'érosion qui par endroit peuvent atteindre plusieurs dizaines de centimètres de profondeurs (voir Section 4.2.). Or, Portet-Koltalo et al. (2020) ont montré à partir d'extractions séquentielles réalisées sur une carotte sédimentaire échantillonnée dans l'étang de Martot qu'une grande part de As, Cd et Zn était adsorbée sur les fractions minéralogiques les plus bioaccessibles, ce qui les rend potentiellement biodisponibles et donc toxiques pour les organismes vivants. A l'inverse, Cu, Cr ou Pb se sont avérés liés aux fractions minéralogiques les moins bioaccessibles : ces métaux peu ou pas mobiles présentent donc moins de risques pour les organismes aquatiques lors de la remise en suspension des sédiments. Les plus fortes concentrations en As, Cd et Zn facilement remobilisables en phase aqueuse, donc potentiellement toxiques, ont été enregistrées à plus de 40 cm de profondeur dans l'étang de Martot, donc dans des sédiments qui à l'heure actuelle sont peu soumis à l'érosion. Mais si la stabilisation de l'étang par la végétalisation n'est pas pérenne, une érosion plus profonde peut entrainer la remobilisation de ces TMM et leur accessibilité à la faune et la flore aquatique.

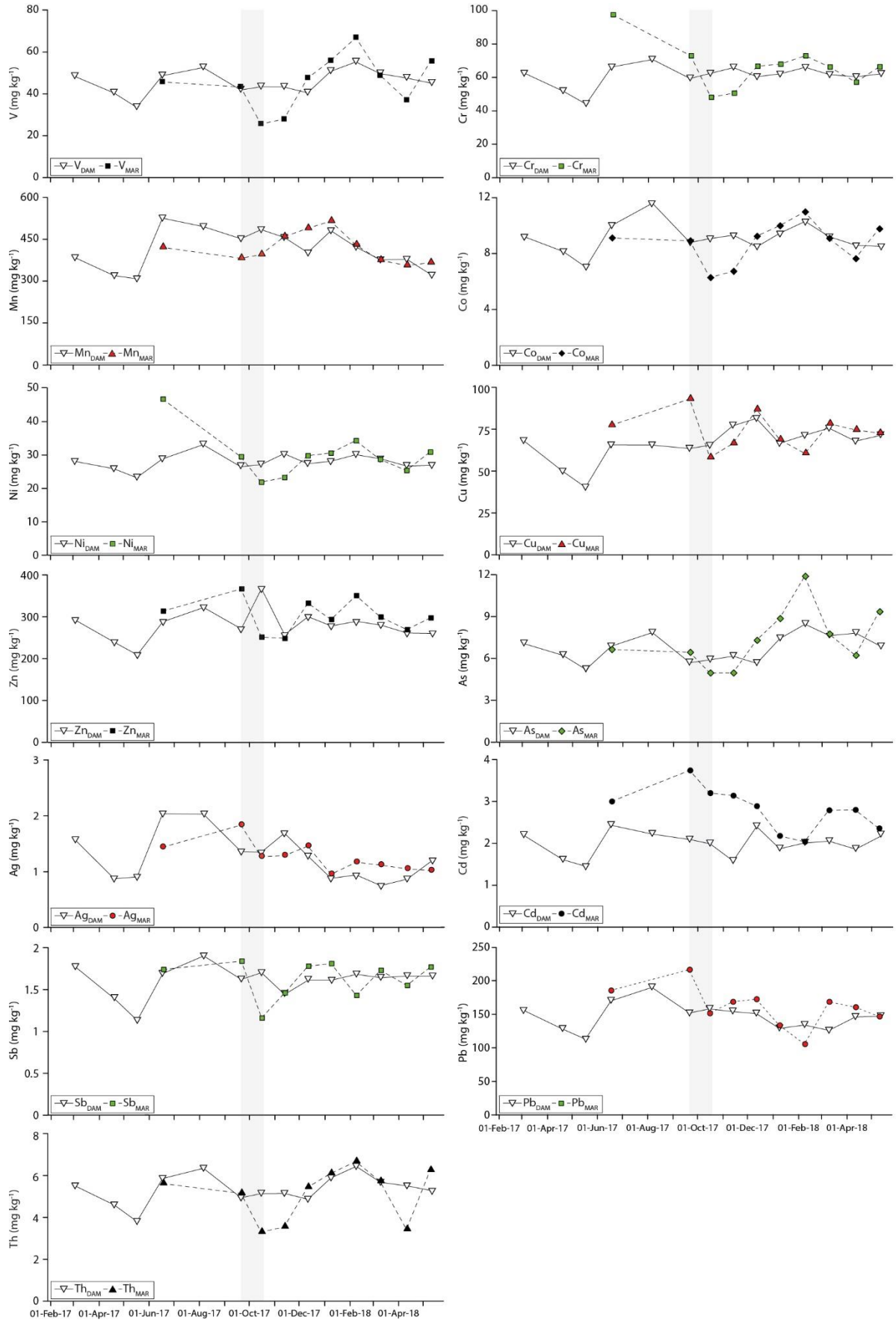


Figure 9. Concentrations en TMM (mg kg^{-1}) aux sites d'échantillonnages de Martot (MAR) et de Les Damps (DAM). La période d'arasement du barrage est représentée en gris.

4.5. Premières estimations du stock de contaminants érodés

Avant l'arasement du barrage, environ 70 cm de sédiments lités étaient accumulés entre l'(ex-)emplacement du barrage et le seuil amont (soit une distance d'environ 1250 m). Cette accumulation était homogène dans l'ensemble du chenal (soit environ 30 m de large) puisque visible sur plusieurs profils (Figure 3). L'analyse des modifications morphologiques post-arasement a montré qu'une grande quantité de ces sédiments a été érodée dans les mois qui ont suivi l'effacement. On peut donc estimer que le stock sédimentaire concerné par une érosion dans le chenal serait potentiellement de 26 250 m^3. En tenant compte d'une masse volumique du sédiment moyenne de 2400 kg m^{-3} (Halfon and Allan, 1995; Nizzetto et al., 2016), ce stock sédimentaire représenterait ainsi 6.3×10^4 t. A partir des concentrations en TMM mesurées sur les carottes EUR16-03 et EUR17-03, il a été possible de calculer les concentrations moyennes en TMM dans les sédiments accumulés dans le chenal en amont du barrage. Dans l'hypothèse où la totalité des sédiments lités sur 70 cm d'épaisseur entre le barrage et le seuil amont seraient érodée, il a été possible d'estimer la quantité maximale de contaminants particulaires transférables depuis le chenal (Tableau 2). En ce qui concerne l'étang de Martot, même si l'érosion n'a pas été homogène, on peut émettre l'hypothèse que, en moyenne, les cinq premiers centimètres des sédiments accumulés dans l'ensemble de l'étang (dont la superficie est de 7 ha) ont été érodés. Il a donc aussi été possible d'estimer la quantité maximale de contaminants théoriquement transférables depuis l'étang, dans l'hypothèse où les sédiments de l'étang seraient durablement stabilisés par une végétalisation (Tableau 2). Les quantités maximales (chenal + étang) de Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd et Pb ont ainsi été évaluées à 3218, 1314, 4202, 22376, 342, 299 et 9006 kg, respectivement, et équivalent à 11 % des flux particulaires provenant de l'amont en Ni et As, 13 % des flux en Cr, 15 % des flux en Cu, 17 % des flux en Pb, 20 % des flux en Zn, et 38 % des flux en Cd enregistrés sur la période Octobre 2017–Mai 2018 calculés au site de Les Damps (Gardes et al., 2020b). Cette première estimation est donc du même ordre de grandeur que les flux calculés au site amont de Les Damps (Gardes et al., 2020b), et les transferts de TMM dus à l'arasement du barrage sont donc loin d'être négligeables par rapport aux flux amont provenant de tout le bassin versant de l'Eure. Néanmoins, cette première estimation présente des biais dus à l'hétérogénéité de l'érosion et aux probables variations du taux d'érosion selon les conditions hydrologiques. De plus, il est possible que ce stock de contaminants ait été transféré sur une période de temps plus longue, puisque l'érosion continue, comme l'a montré le suivi effectué post-arasement. Enfin, cette estimation n'est

valable que si l'on considère que la végétalisation peut durablement consolider l'étang de Martot, ce qui n'est pas acquis en cas de crue importante de l'Eure et de la Seine.

Tableau 2. Stock maximal de contaminants (kg) concernés par une érosion totale du chenal (70 cm) et de l'étang (5 cm) suite à l'arasement du barrage.

	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Chenal	2576	1029	3539	20181	307	275	6550
Etang	642	285	663	2195	35	24	2456

5. Conclusions et retours d'expériences pour de futures études

L'objectif de cette étude a donc été d'évaluer les premiers impacts de l'arasement d'un barrage sur la zone amont et il a été démontré que (i) les mesures bathymétriques et sismiques du cours d'eau ont permis de définir les zones préférentielles de stockage des sédiments et d'estimer le volume de sédiment qui pourrait être soumis à l'érosion, (ii) la zone amont du barrage a été fortement impactée par l'arasement du barrage, avec notamment une baisse importante du niveau d'eau, une forte érosion des sédiments accumulés suivie d'une végétalisation importante des berges et de l'étang entrainant probablement une stabilisation des sédiments et donc une diminution consécutive de l'érosion, (iii) certaines teneurs en TMM mesurés dans les sédiments accumulés dans le chenal ou dans l'étang de Martot sont supérieures à des seuils de qualité éco-toxicologique, ce qui constitue un risque potentiel pour l'écosystème aquatique et la qualité des eaux, (iv) les teneurs en Cu, Zn, Ag, Cd, Sb, Pb particulaires ont augmenté au début des travaux d'effacement sur un court laps de temps, dû à une érosion ponctuelle d'une partie des sédiments de surfaces ; toutefois un effet retardé de dilution des concentrations (certainement dû aux apports depuis l'estuaire) a été ensuite enregistré pour l'ensemble des TMM, dû aux caractéristiques du site d'étude soumis à une influence estuarienne, et (v) le stock de contaminants particulaires transféré n'est pas négligeable par rapport au flux provenant du bassin versant (11–38 %) calculé sur la période Octobre 2017–Mai 2018 ; toutefois cette première estimation a présenté des biais dû aux variations du taux d'érosion sur la période, et l'érosion des sédiments se poursuit donc au-delà de cette période, comme l'ont montré les observations de terrain les plus récentes, signifiant que le système n'est pas encore à l'équilibre.

Par ailleurs, l'enlèvement de la vanne centrale qui a entrainé un début de végétalisation d'une partie de la zone impactée a probablement permis de limiter l'érosion sur la partie haute des berges et dans l'étang. Une ouverture progressive de l'ouvrage est donc une piste à explorer

pour les gestionnaires de futurs travaux d'arasement de structures, notamment dans le cas où les sédiments potentiellement remis en suspension montrent de fortes contaminations. Cette étude a donc montré la nécessité de tenir compte des concentrations en TMM des sédiments stockés en amont du barrage, l'importance d'un suivi en continu de l'évolution des concentrations en TMM sur les MES, et le besoin de maintenir les suivis des modifications morphologiques et notamment de l'érosion des sédiments stockés dans l'étang (e.g. lors des épisodes de crues), puisque l'érosion des sédiments stockés en profondeur pourrait représenter un enjeu majeur en terme de risque écologique au vu de leur bioaccessibilité potentielle.

Supplementary Materials

Tableau S1. Etudes françaises sur l'impact de l'arasement de barrages.

Rivière			Barrage			Zone impactée / étudiée	Période d'étude	Caractéristiques de l'étude	Références
Nom	Longueur	Bassin Versant	Nom	Taille (longueur / largeur)	Années d'arasement				
Léguer	58 km	280 km²	Kernansquillec	15 m / 100 m	1996-2001	1.5 km (ancien réservoir du barrage)	-	Qualité de l'eau ; Conséquences écologiques	Derville et al. (2001); Gough et al. (2018)
Allier	421 km	14 310 km²	St-Etienne-du-Vigan	14 m / -	1997-1998	-	-	Effets écologiques	(Steinbach, 2001; European Rivers Network, 2016)
Vienne	363 km	21 105 km²	Maisons-Rouges	3.8 m / 200 m	1998-1999	Amont / aval du barrage: 15 km / 50 km	1998-2013	Dynamique sédimentaire ; Conséquences écologiques	Steinbach, (2001); Richard et al. (2015); Gough et al. (2018)
Scorff	75 km	480 km²	-	3 m / -	2000	35 km en amont de la limite de l'influence tidale	1994-2011	Conséquences écologiques	Lasne et al. (2015)
Sélune	85 km	1 107 km²	Vezins	36 m / 278 m	2019	19 km (ancien réservoir du barrage de Vezins)	2017	Conséquences écologiques	Ravot et al. (2019, 2020)
			La-Roche-qui-Boit	16 m / 129 m	2021				

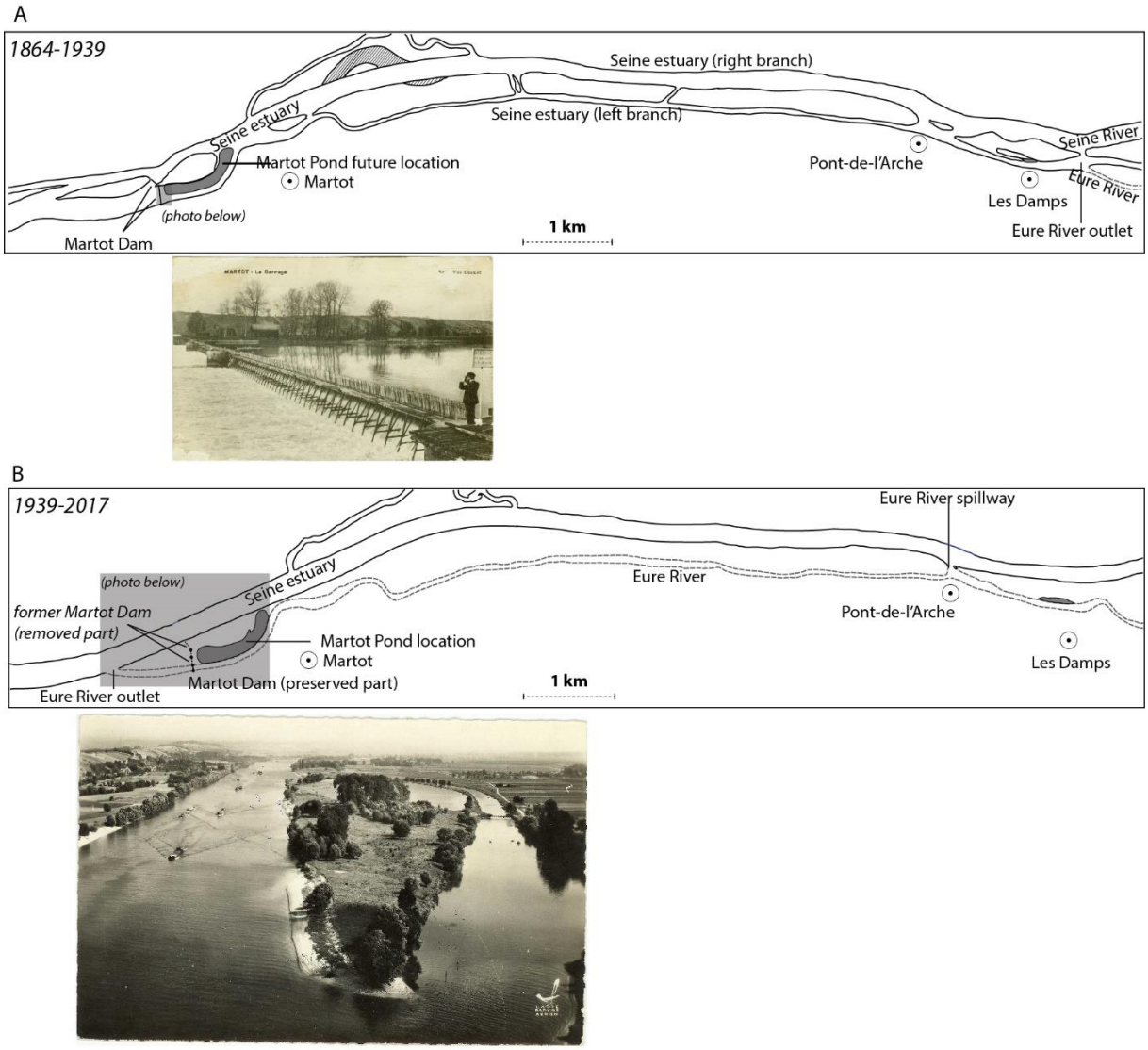


Figure S1. Modifications morphologiques de la zone d'étude (Gardes et al., 2020a, modifié)

Tableau S2. Concentrations en TMM dans les sediments de surfaces (~ 0-5 cm) au sein de différents réservoirs français et européens.

Site / Réservoir	TMM (mg kg^{-1})							Références
	Cr	Cd	Cu	Zn	As	Ni	Pb	
France								
EUR16-03	20.0	1.47	19.6	126	1.55	7.83	69.6	Cette étude
EUR17-03	38.0	2.27	42.8	216	2.50	14.0	115	
MAR16-02	76.4	2.88	78.9	261	4.20	33.9	292	Gardes et al. (2020b)
Vaussaire, rivière Rhue	157.6	0.4	27.2	159.4	9.40	58.3	19.3	Frémion et al. (2016)
Villerest, rivière Loirer	116	1.70	52.3	217	44.7	39.4	87.8	Dhivert et al. (2015)

Poses, rivière Seine	98.0	6.17	133	448	-	31.0	138	Hamzeh et al. (2014)
Sirod, rivière Ain	21.3	0.20	4.1	26.9	10.6	9.40	9.10	Colas et al. (2013)
Champagnole, rivière Ain	12.8	0.20	45.3	85.7	4.60	6.50	11.5	
Etables, rivière Bienne	32.8	0.30	32.2	78.2	5.90	16.9	23.9	
Lavancia, rivière Bienne	14.9	0.20	24.0	52.4	4.90	10.8	32.0	
Brassily, rivière Fier	38.0	0.20	14.0	90.0	1.90	7.70	22.5	
Chavaroche rivière Fier	83.5	0.20	31.0	108	1.00	54.74	17.8	
Temple Site, rivière Lot	-	11.0	35.0	620	-	-	80.0	Audry et al. (2004)
Europe								
Iron Gate I, rivière Danube	93.3	2.98	57.6	308	9.24	74.5	43.6	Milenkovic et al. (2005)
Iron Gate II, rivière Danube	71.1	2.12	31.6	197	3.16	59.2	28.0	
Wettingen, rivière Limmat	25.3	0.41	37.5	121	-	36.4	34.4	Wildi et al. (2004)
Klingnau, rivière Aare	60.0	0.29	42.0	126	-	35.0	49.0	
Wohlen, rivière Aare	45.0	0.30	53.0	141	-	28.5	30.9	
Verbois, rivière Rhône	-	0.20	22.6	57.5	-	33.8	19.5	
Malter, rivière Rote Weißeritz	~200	~22	~200	~1300	-	-	~420	Müller et al. (2000)

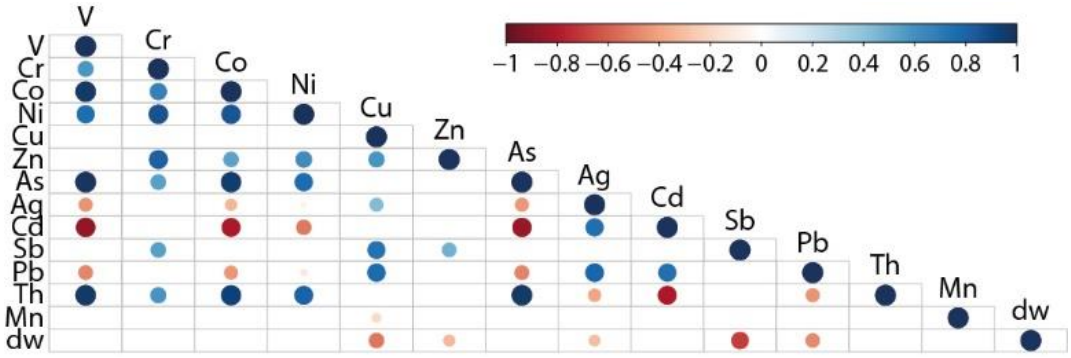


Figure S2. Matrice des corrélations avec les concentrations en TMM sur les MES (mg kg^{-1}), la masse sèches des MES collecté par les TIMS (dw ; g) (Spearman corrélation, $p < 0.05$ pour les cercles présentés).

5.3. Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer les premiers impacts de l'arasement d'un barrage de petite taille. Pour cela, les objectifs de ce chapitre étaient :

- déterminer la morphologie du cours d'eau et le remplissage sédimentaire en amont du barrage, avant l'arasement du barrage.
- retracer temporellement les impacts de l'arasement du barrage.
- déterminer les teneurs en TMM des sédiments concernés par une remise en suspension post-arasement.
- suivre les variations des teneurs en TMM au sein des MES avant, pendant et après l'effacement du barrage.
- estimer le stock de sédiment contaminés remis en suspension suite à l'arasement du barrage.

L'arasement du barrage de Martot a donc fortement modifié la morphologie de la zone amont du barrage avec comme principale conséquence la remise en suspension de sédiments contaminés. Alors que l'érosion instantanée d'une partie des sédiments de surfaces a entrainé une augmentation de concentration pour certains TMM particulaires au début des travaux d'arasement, les variations des teneurs ont globalement été similaires à celles enregistrées au site de référence, non-impacté par l'arasement, notamment à cause d'un épisode de crue cinquantennale.

L'estimation de la quantité de sédiments érodés suite aux travaux d'arasement a montré que les flux de contaminants dus à l'érosion pouvaient être importants par rapport aux flux particulaires de TMM en provenance du bassin versant. Mais cette première estimation présente quelques biais, notamment dus (i) à l'hétérogénéité de l'érosion dans l'étang et sur les berges, (ii) à la probable variabilité du taux d'érosion dans l'étang et dans le chenal due à l'épisode de crue de l'hiver 2018 et (iii) au parti pris pour cette estimation que l'ensemble du stock sédimentaire concerné par l'érosion avait été érodé sur la période Octobre 2017–Mai 2018.

De plus, la végétalisation des berges et d'une partie de l'étang avant et après l'arasement du barrage a très probablement fait diminuer le risque d'érosion en stabilisant les sédiments. Cette végétalisation pré-arasement était due à l'ouverture de la vanne centrale du barrage et ce

principe d’ouverture ou d’effacement progressif de l’ouvrage, permettant une végétalisation partielle et une consolidation des berges lors d'une baisse de niveau d'eau, est une piste intéressante à explorer pour de futurs arasement de structures, notamment lorsque les sédiments concernés par une remise en suspension présentent de fortes teneurs en contaminants. Cependant, une nouvelle question se pose : qu’advient-il de la végétation qui, potentiellement, peut absorber une partie des métaux traces accumulés en profondeur par le système racinaire, lorsqu’elle meurt et se décompose dans le milieu aquatique ?

Références du Chapitre 5

AMBER, Adaptive Management of Barriers in European River [WWW Document], 2018. . AMBER. URL https://amber.international/ (accessed 6.23.20).

Ashley, J.T.F., Bushaw-Newton, K., Wilhelm, M., Boettner, A., Drames, G., Velinsky, D.J., 2006. The Effects of Small Dam Removal on the Distribution of Sedimentary Contaminants. Environ Monit Assess 114, 287–312. https://doi.org/10.1007/s10661-006-4781-3

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.-M., 2004. 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

Baker, D.W., Bledsoe, B.P., Albano, C.M., Poff, N.L., 2011. Downstream effects of diversion dams on sediment and hydraulic conditions of Rocky Mountain streams. River Research and Applications 27, 388–401. https://doi.org/10.1002/rra.1376

Bednarek, A.T., 2001. Undamming Rivers: A Review of the Ecological Impacts of Dam Removal. Environmental Management 27, 803–814. https://doi.org/10.1007/s002670010189

Bennett, S.J., Bigham, J.M., Davidson, G.R., 2013. Assessing sedimentation issues within aging flood-control reservoirs. The Challenges of Dam Removal and River Restoration 21, 25.

CAD'EN, 2013. Etude de faisabilité de la restauration de la continuité écologique sur le domaine public fluvial de l'Eure – CCTP (Cahier des clauses techniques particulieres).

Cantwell, M.G., Perron, M.M., Sullivan, J.C., Katz, D.R., Burgess, R.M., King, J., 2014. Assessing organic contaminant fluxes from contaminated sediments following dam removal in an urbanized river. Environ Monit Assess 186, 4841–4855. https://doi.org/10.1007/s10661-014-3742-5

Chapon, P.-M., 2001. Effacement du barrage de Maisons-Rouges - État de la recolonisation du bassin de la Vienne par les poissons migrateurs. Le Courrier de l'environnement de l'INRA 76–78.

Colas, F., Archaimbault, V., Férard, J.-F., Bouquerel, J., Roger, M.-C., Devin, S., 2013. Benthic indicators of sediment quality associated with run-of-river reservoirs. Hydrobiologia 703, 149–164. https://doi.org/10.1007/s10750-012-1355-y

Dai, S.B., Yang, S.L., Li, M., 2009. The sharp decrease in suspended sediment supply from China's rivers to the sea: anthropogenic and natural causes. Hydrological Sciences Journal 54, 135–146. https://doi.org/10.1623/hysj.54.1.135

Dang, T.H., Coynel, A., Orange, D., Blanc, G., Etcheber, H., Le, L.A., 2010. Long-term monitoring (1960–2008) of the river-sediment transport in the Red River Watershed (Vietnam): Temporal variability and dam-reservoir impact. Science of The Total Environment 408, 4654–4664. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.007

Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A. Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée à l'article R. 214-1 du code de l'environnement.

Derville, I., Bonenfant, M., Royet, P., Lepetit, D., Jigorel, A., 2001. Retour d'expérience du démantèlement du barrage de Kernansquillec. Ingénieries eau-agriculture-territoires, Lavoisier ; IRSTEA ; CEMAGREF 13–27.

Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., Desmet, M., 2015. 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

Dow, S., Snyder, N.P., Ouimet, W.B., Martini, A.M., Yellen, B., Woodruff, J.D., Newton, R.M., Merritts, D.J., Walter, R.C., 2020. Estimating the timescale of fluvial response to anthropogenic disturbance using two generations of dams on the South River, Massachusetts, USA. Earth Surface Processes and Landforms n/a. https://doi.org/10.1002/esp.4886

European Environment Agency, 2018. European waters - Assessment of status and pressures 2018 (Publication No. 7/2018).

European Rivers Network, 2016. Effacement du barrage de Saint-Etienne-du-Vigan. European Rivers Network. URL https://www.ern.org/fr/effacement-du-barrage-de-saint-etienne-du-vigan/ (accessed 6.2.20).

Evans, J.E., 2015. Contaminated Sediment and Dam Removals: Problem or Opportunity? Eos 96, 10. https://doi.org/doi:10.1029/2015EO036385

Evans, J.E., Gottgens, J.F., 2007. Contaminant Stratigraphy of the Ballville Reservoir, Sandusky River, NW Ohio: Implications for Dam Removal. Journal of Great Lakes Research, Great Lakes Sea Lamprey Research Themes. Dam Removals and River Channel Changes 33, 182–193. https://doi.org/10.3394/0380-1330(2007)33[182:CSOTBR]2.0.CO;2

Evans, J.E., Huxley, J.M., Vincent, R.K., 2007. Upstream Channel Changes Following Dam Construction and Removal Using a GIS/Remote Sensing Approach1. JAWRA Journal of the American Water Resources Association 43, 683–697. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00055.x

Foley, M.M., Bellmore, J.R., O'Connor, J.E., Duda, J.J., East, A.E., Grant, G.E., Anderson, C.W., Bountry, J.A., Collins, M.J., Connolly, P.J., Craig, L.S., Evans, J.E., Greene, S.L., Magilligan, F.J., Magirl, C.S., Major, J.J., Pess, G.R., Randle, T.J., Shafroth, P.B., Torgersen, C.E., Tullos, D., Wilcox, A.C., 2017. Dam removal: Listening in. Water Resources Research 53, 5229–5246. https://doi.org/10.1002/2017WR020457@10.1002/(ISSN)1944-9208.COMHES1

Fovet, O., Ndom, M., Crave, A., Pannard, A., 2020. Influence of dams on river water-quality signatures at event and seasonal scales: The Sélune River (France) case study. River Research and Applications n/a, 1–12. https://doi.org/10.1002/rra.3618

Frémion, F., Mourier, B., Courtin-Nomade, A., Lenain, J.-F., Annouri, A., Fondanèche, P., Hak, T., Bordas, F., 2017. Key parameters influencing metallic element mobility associated with sediments in a daily-managed reservoir. Science of The Total Environment 605–606, 666–676. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.236

Frémion, F., Bordas, F., Mourier, B., Lenain, J.-F., Kestens, T., Courtin-Nomade, A., 2016a. Influence of dams on sediment continuity: A study case of a natural metallic contamination. Science of The Total Environment 547, 282–294. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.023

Frémion, F., Courtin-Nomade, A., Bordas, F., Lenain, J.-F., Jugé, P., Kestens, T., Mourier, B., 2016b. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. Science of The Total Environment 562, 201–215. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.178

Garcia de Leaniz, C., 2008. Weir removal in salmonid streams: implications, challenges and practicalities. Hydrobiologia 609, 83–96. https://doi.org/10.1007/s10750-008-9397-x

Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Coynel, A., Deloffre, J., Fournier, M., Revillon, S., Nizou, J., Develle, A.-L., Sabatier, P., Marcotte, S., Patault, E., Faivre, Q., Portet-Koltalo, F., 2020a. Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France. Science of The Total Environment 138249. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249

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., 2020b.

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

Gough, P., Fernández Garrido, P., Van Herk, J., 2018. Dam Removal, a viable solution for the future of our European rivers - report now available., Dam Removal Europe.

Grant, G., 2001. Dam removal: Panacea or Pandora for rivers? Hydrological Processes 15, 1531–1532.

Gregory, S., Li, H., Li, J., 2002. The Conceptual Basis for Ecological Responses to Dam RemovalResource managers face enormous challenges in assessing the consequences of removing large dams from rivers and evaluating management options. BioScience 52, 713–723. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0713:TCBFER]2.0.CO;2

Halfon, E., Allan, R.J., 1995. Modelling the fate of PCBs and MIREX in aquatic ecosystems using the TOXFATE model. Environment International, Water Modelling 21, 557–569. https://doi.org/10.1016/0160-4120(95)00058-S

Hamzeh, M., Ouddane, B., Daye, M., Halwani, J., 2014. Trace Metal Mobilization from Surficial Sediments of the Seine River Estuary. Water Air Soil Pollut 225, 1878. https://doi.org/10.1007/s11270-014-1878-0

Hanley, N., Black, A.R., 2006. Cost-benefit analysis and the water framework directive in Scotland. Integrated Environmental Assessment and Management 2, 156–165. https://doi.org/10.1002/ieam.5630020208

Hart, D.D., Johnson, T.E., Bushaw-Newton, K.L., Horwitz, R.J., Bednarek, A.T., Charles, D.F., Kreeger, D.A., Velinsky, D.J., 2002. Dam Removal: Challenges and Opportunities for Ecological Research and River Restoration. BioScience 52, 669–682. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0669:DRCAOF]2.0.CO;2

Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Applied Geochemistry 2, 437–451. https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90027-8

Jørgensen, D., Renöfält, B.M., 2013. Damned If You Do, Dammed If You Don't: Debates on Dam Removal in the Swedish Media. Ecology and Society 18.

Katopodis, C., Aadland, L.P., 2006. Effective dam removal and river channel restoration approaches. International Journal of River Basin Management 4, 153–168. https://doi.org/10.1080/15715124.2006.9635285

Lasne, E., Sabatié, M.-R., Jeannot, N., Cucherousset, J., 2014. The Effects of DAM Removal on River Colonization by Sea Lamprey Petromyzon Marinus. River Research and Applications 31, 904–911. https://doi.org/10.1002/rra.2789

Lejon, A.G.C., Renöfält, B.M., Nilsson, C., 2009. Conflicts Associated with Dam Removal in Sweden. Ecology and Society 14.

Lepage, H., Launay, M., Le Coz, J., Angot, H., Miège, C., Gairoard, S., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020. Impact of dam flushing operations on sediment dynamics and quality in the upper Rhône River, France. Journal of Environmental Management 255, 109886. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109886

Lestel, L., Eschbach, D., Steinmann, R., Gastaldi, N., 2019. ArchiSEINE : une approche géohistorique du bassin de la Seine (No. 18).

Major, J.J., East, A.E., O'Connor, J.E., Grant, G.E., Wilcox, A.C., Magirl, C.S., Collins, M.J., Tullos, D.D., 2017. Geomorphic responses to dam removal in the United States–a two-decade perspective. Gravel-bed rivers 10, 355–383.

Mazur, R., Szoszkiewicz, K., Nowak, A., Pietruczuk, K., Chmist, J., 2017. Ecological Classification of Artificial Reservoirsin Polish Lowlands According to Water FrameworkDirective Requirements. Pol. J. Environ. Stud. 26, 205–210. https://doi.org/10.15244/pjoes/64306

Meade, R., Parker, R., 1985. Sediment in rivers of the United States. US Geological Survey Water-Supply Paper 2275, 49–60.

Milenkovic, N., Damjanovic, M., Ristic, M., 2005. Study of Heavy Metal Pollution in Sediments from the Iron Gate (Danube River), Serbia and Montenegro. Polish Journal of Environmental Studies 14, 781–787.

Milliman, J.D., Meade, R.H., 1983. World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. The Journal of Geology 91, 1–21. https://doi.org/10.1086/628741

Müller, J., Ruppert, H., Muramatsu, Y., Schneider, J., 2000. Reservoir sediments – a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). Environmental Geology 39, 1341–1351. https://doi.org/10.1007/s002540000117

Nizzetto, L., Bussi, G., Futter, M.N., Butterfield, D., Whitehead, P.G., 2016. A theoretical assessment of microplastic transport in river catchments and their retention by soils and river sediments. Environ. Sci.: Processes Impacts 18, 1050–1059. https://doi.org/10.1039/C6EM00206D

O'Flynn, K., Phillips, D.H., Toland, M., 2013. Sediment changes upstream and downstream of the Altnahinch Dam in the River Bush in Northern Ireland: a preliminary study. Environ Earth Sci 70, 2645–2657. https://doi.org/10.1007/s12665-013-2315-1

O'Reilly, C., Silberblatt, R., 2009. Reservoir Management in Mediterranean Climates through the European Water Framework Directive.

Phillips, J.M., Russell, M.A., Walling, D.E., 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. Hydrol. Process. 14, 2589–2602. https://doi.org/10.1002/1099-1085(20001015)14:14<2589::AID-HYP94>3.0.CO;2-D

Poff, N.L., Hart, D.D., 2002. How Dams Vary and Why It Matters for the Emerging Science of Dam RemovalAn ecological classification of dams is needed to characterize how the tremendous variation in the size, operational mode, age, and number of dams in a river basin influences the potential for restoring regulated rivers via dam removal. BioScience 52, 659–668. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0659:HDVAWI]2.0.CO;2

Portet-Koltalo, F., Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Marcotte, S., Morin, C., Laperdrix, Q., 2020. Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: Influencing factors and determination in a river sediment core. Journal of Hazardous Materials 384, 121499. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499

Quesnel, F., 1997. Digital mapping in regolith geology. Cartographie numérique en géologie de surface. Application aux altérites à silex de l'Ouest du bassin de Paris (Theses). Université de Rouen.

Rathbun, J., Graber, B.E., Pelto, K.I., Turek, J., Wildman, L., 2005. A Sediment Quality Assessment and Management Framework for Dam Removal Projects. Managing Watersheds for Human and Natural Impacts, Proceedings 1–12. https://doi.org/10.1061/40763(178)19

Ravot, C., Laslier, M., Hubert-Moy, L., Dufour, S., Le Coeur, D., Bernez, I., 2019. Large dam removal and early spontaneous riparian vegetation recruitment on alluvium in a former reservoir: Lessons learned from the pre-removal phase of the Sélune River project (France). River Research and Applications 1–13.

Reyjol, Y., Argillier, C., Bonne, W., Borja, A., Buijse, A.D., Cardoso, A.C., Daufresne, M., Kernan, M., Ferreira, M.T., Poikane, S., Prat, N., Solheim, A.-L., Stroffek, S., Usseglio-Polatera, P., Villeneuve, B., van de Bund, W., 2014. Assessing the ecological status in the context of the European Water Framework Directive: Where do we go now? Science of The Total Environment 497–498, 332–344. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.119

Richard, N., Juge, P., Rodrigues, S., 2015. Impacts de l'arasement du barrage de Maisons Rouges sur la dynamique sédimentaire et la biodiversité de la Vienne et de la Creuse (France) 3.

Russell, M.A., Walling, D.E., Hodgkinson, R.A., 2000. Appraisal of a simple sampling device for collecting time-integrated fluvial suspended sediment samples. The role of erosion and sediment transport in nutrient and contaminant transfer (Proceedings Waterloo Symposium, 2000). IAHS Publication 263, 119–127.

Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin, Heidelberg.

Sawaske, S.R., Freyberg, D.L., 2012. A comparison of past small dam removals in highly sediment-impacted systems in the U.S. Geomorphology 151–152, 50–58. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.01.013

Stanley, E.H., Doyle, M.W., 2003. Trading off: the ecological effects of dam removal. Frontiers in Ecology and the Environment 1, 15–22. https://doi.org/10.1890/1540-9295(2003)001[0015:TOTEEO]2.0.CO;2

Steinbach, P., 2001. Effets cumulés sur les poissons migrateurs, état et restauration des grands axes de migration du bassin de la Loire. Hydroécol. Appl. 13, 115–130. https://doi.org/10.1051/hydro:2001011

Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Science of The Total Environment 407, 853–868. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053

Vörösmarty, C.J., Meybeck, M., Fekete, B., Sharma, K., Green, P., Syvitski, J.P.M., 2003. Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. Global and Planetary Change, The supply of flux of sediment along hydrological pathways: Anthropogenic influences at the global scale 39, 169–190. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00023-7

Vörösmarty, C.J., Meybeck, M., Fekete, B., Sharma, K., 1997. The potential impact of neo-Castorization on sediment transport by the global network of, in: Human Impact on Erosion and Sedimentation. IAHS Publication, Wallingford, UK, pp. 261–273.

Walling, D.E., Fang, D., 2003. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. Global and Planetary Change, The supply of flux of sediment along hydrological pathways: Anthropogenic influences at the global scale 39, 111–126. https://doi.org/10.1016/S0921-8181(03)00020-1

Wang, H., Yang, Z., Wang, Y., Saito, Y., Liu, J.P., 2008. Reconstruction of sediment flux from the Changjiang (Yangtze River) to the sea since the 1860s. Journal of Hydrology 349, 318–332. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.11.005

Wang, Z., Hu, C., 2009. Strategies for managing reservoir sedimentation. International Journal of Sediment Research 24, 369–384. https://doi.org/10.1016/S1001-6279(10)60011-X

Whitelaw, E., Macmullan, E., 2002. A Framework for Estimating the Costs and Benefits of Dam RemovalSound cost–benefit analyses of removing dams account for subsidies and externalities, for both the short and long run, and place the estimated costs and benefits in the appropriate economic context. BioScience 52, 724–730. https://doi.org/10.1641/0006-3568(2002)052[0724:AFFETC]2.0.CO;2

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

Zhao, Q., Liu, S., Deng, L., Dong, S., Wang, C., 2013. Longitudinal distribution of heavy metals in sediments of a canyon reservoir in Southwest China due to dam construction. Environ Monit Assess 185, 6101–6110. https://doi.org/10.1007/s10661-012-3010-5

CONCLUSIONS GENERALES

ET PERSPECTIVES

Conclusions Générales

Le bassin versant de la Seine est soumis à des pressions anthropiques, significatives depuis la révolution industrielle. Parmi ces pressions anthropiques, la morphologie de la Seine et de son estuaire a été profondément modifiée dès la fin du dix-neuvième siècle, afin de faciliter la navigation. D'autres pressions imputables aux activités anthropiques telles que l'agriculture, l'industrialisation et l'urbanisation et leur intensification depuis les cent-cinquante dernières années sont à l'origine d'importantes contaminations métalliques et organiques, dont les tendances temporelles sont à étudier au sein des affluents de la Seine et de son estuaire.

Ainsi, ce travail avait pour objectif principal de s'interroger sur les pressions anthropiques ayant impacté le bassin versant de l'Eure afin de reconstituer la trajectoire de ce bassin versant qui a récemment connu une nouvelle perturbation à l'aval du bassin versant : l'arasement du barrage de Martot.

Les résultats originaux obtenus dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet de deux publications en premier auteur dans des revues à comités de lectures, de deux publications en co-auteur dans des revues à comités de lectures, de deux soumissions en premier auteur dans des revues à comités de lectures, de quatre communications lors de congrès internationaux (voir Annexe 5), et ont permis de dégager les conclusions suivantes :

1. **Les sédiments accumulés en aval du bassin versant de l'Eure ont permis de reconstruire la trajectoire industrielle du bassin versant de l'Eure.** Dans un premier temps, l'analyse diachronique a permis de comprendre comment les modifications de la morphologie de l'estuaire de Seine et de l'Eure aval ont permis la formation de zones d'accumulations (étangs de Martot et de Les Damps).

   Au sein de ce chapitre, un intérêt a été porter au remplissage sédimentaire au sein des zones d'accumulations en examinant l'hydrodynamisme lors du dépôt et la nature des dépôts sédimentaires. Ainsi, le remplissage sédimentaire de ces zones d'accumulations a présenté une homogénéité, essentielle à l'enregistrement de signatures et pouvant s'étendre à l'échelle du bassin versant sans perturbation locale. Les trajectoires temporelles des éléments traces métalliques Ni, Cu, Zn et Pb, utilisés comme marqueurs principaux, ont permis de révéler que le bassin versant de l'Eure a été soumis à d'importantes pressions anthropiques depuis les années 1940, dont l'évaluation s'avère nécessaire. Enfin, les archives sédimentaires ont mis en avant que malgré l'arrêt de ces perturbations, une

période de résilience était nécessaire pour que les signatures des contaminants enregistrées retrouvent des niveaux similaires à ceux enregistrés avant la perturbation.

2. **Les impacts anthropiques actuels et passés ont été quantifiés et ont montré que le bassin versant de l'Eure avait significativement contribué à l'apport de contaminants métalliques vers l'estuaire de Seine, notamment en Pb.** Les estimations de flux métalliques particulaires actuels, calculés grâce à la collecte de matière en suspension, ont montré que pour les éléments Cr, Cu, Zn, Cd et Pb, l'Eure contribue respectivement à 7, 8, 9, 10 et 16 % des apports à l'estuaire de Seine. La mesure des tendances temporelles d'un large spectre d'éléments traces métalliques et métalloïdes dans les *legacy sediments* a confirmé que le bassin versant de l'Eure a été sujet à d'importantes pressions anthropiques d'origines industrielles depuis les années 1940 ; ces impacts anthropiques ont pu être quantifiées comme étant du même ordre de grandeur que celles enregistrées dans d'autres grands bassin versants français.

   Au sein de ce chapitre, un intérêt a été porté à l'utilisation des archives sédimentaires pour retracer les apports passés des bassins versants et au lien qui existe entre teneurs en TMM au sein des archives sédimentaires et des MES. A ce titre, La concordance entre les teneurs mesurées dans les dépôts sédimentaires les plus récents et les matières en suspension a (i) montré que les archives sédimentaires étaient représentatives des apports des bassin versants et (ii) confirmé que l'empreinte des contaminations industrielles était toujours enregistrée malgré l'arrêt des activités industrielles. De plus, l'estimation de flux théoriques passés a montré que durant les années 1990, le bassin versant de l'Eure était le contributeur majeur en Pb particulaire à l'estuaire de Seine. Ce chapitre a ainsi permis de démontrer l'existence au sein des bassin versants d'un bruit anthropique permanent dû à l'érosion des sols et des sédiments contaminés stockés dans les cours d'eau et remobilisés lors des crues et des réaménagements du paysage.

3. **La reconstruction de la trajectoire du bassin versant de l'Eure a mis en évidence des contaminations en polluants organiques persistants dont des rejets post-interdictions d'usages ont été enregistrés dans l'étang de Martot.** Les distributions des isomères de HAPs ont montré que les importantes contaminations enregistrées durant les années 1940–1960 étaient d'origine pyrogénique alors que les apports les plus récents, à partir des années 1990, moins importants en terme de quantité, ont présenté une évolution de la signature vers une source mixte, à la fois pétrogénique et pyrogénique. Les distributions

des congénères de PCBs ont mis en évidence que les fortes teneurs enregistrées durant les années 1950–1970 avaient pour origine des rejets dans le cours d'eau de mélanges majoritairement composés de congénères faiblement chlorés, tandis que les apports plus récents ont pu être attribués à des apports essentiellement atmosphériques, à l'exception d'un rejet significatif enregistré dans l'étang de Martot peu de temps après l'interdiction d'usage de ces composés synthétiques. Enfin, les distributions temporelles des OCPs ont mis en évidence une utilisation des pesticides organochlorés lindane et DDT au sein de ce bassin versant fortement agricole, avec des rejets de lindane enregistrés post-interdiction d'usage dans l'étang de Martot alors que la présence du métabolite 4,4'-DDE dans les dépôts sédimentaires récents a illustré une augmentation de l'érosion des sols.

Au sein de ce chapitre, un intérêt à également été portée à la relation qui existait entre les composés organiques et la matrices sédimentaires. Les distributions temporelles des HAPs enregistrées dans les sédiments de l'Eure aval ont montré que ces composés organiques présentaient une affinité pour la fraction fine et pour le carbone organique réfractaire, en particulier les HAPs lourds. Les distributions temporelles des PCBs enregistrées dans les sédiments de l'Eure aval ont montré que ces composés synthétiques présentaient également une affinité pour la fraction fine et pour le carbone organique réfractaire, bien que cette dernière ait semblé moins significative que pour les HAPs. Enfin, il a semblé difficile de relier les distributions temporelles des HCHs et des DDTs avec la matrice sédimentaire, tout au plus il a été remarqué que les HCHs se lient avec la phase labile du carbone organique, et pour les DDTs, les relations impliques plutôt la fraction fine et la phase réfractaire du carbone organique.

4. **L'Arasement du barrage de Martot a impacté le cours d'eau de l'Eure sur environ un km en amont du barrage.** Le remplissage sédimentaire et le stockage de sédiment contaminés dans le chenal et l'étang de Martot résulte de la construction du barrage de Martot et de son maintien dans les années 1940 lorsque l'exutoire de l'Eure a été prolongé. L'arasement de ce dernier a donc eu pour conséquence la remise en suspension de contaminants métalliques particulaires. Une première phase d'érosion des berges et de l'étang de Martot a été enregistrée dès le début des travaux d'arasement. L'érosion des sédiments accumulés s'est poursuivie au gré des conditions hydrologiques et les observations de terrain les plus récentes semblent indiquer que ce phénomène ne s'est pas arrêté, signifiant que le système n'a pas encore atteint un équilibre.

Une estimation du stock de contaminants particulaires transférés est, selon l'élément métallique considéré, compris entre 11–38 % du flux provenant du bassin versant sur la période Octobre 2017–Mai 2018. Bien que cette première estimation nécessite d'être améliorée, ces résultats démontre toute l'attention qu'il est nécessaire de porter aux sédiments stockés en amont des structures qui seront prochainement arasées. De plus, ce cas d'étude s'est portée sur une structure de petite envergure. Or ces structures semblent être une cible prioritaire pour la restauration des continuités écologiques et leur effacement prochain pourrait entrainer la remise en suspension et le transport vers l'aval d'un stock de sédiments contaminées sans qu'il n'existe à l'heure actuelle de directives claires sur les moyens d'atténuer cela. Il est donc à noter que le choix du gestionnaire du projet de procéder à une ouverture de la vanne centrale du barrage environ une année avant l'effacement de la structure a probablement permis de diminuer le stock de sédiment potentiellement érodables car cela a eu pour conséquence une végétalisation des berges et d'une partie de l'étang de Martot et donc une stabilisation des sédiments.

Cette étude constitue un premier bilan de la trajectoire du bassin versant de l'Eure. La démarche entreprise aura été de réaliser une combinaison entre (i) mesures haute fréquence des paramètres hydrosédimentaires en deux sites distincts, (ii) échantillonnage des matières en suspension et des carottes sédimentaires en aval et amont du bassin versant, (iii) analyse diachronique, (iv) méthodes géophysiques, sédimentologiques et géochimiques. Cette approche a ainsi semblé novatrice car intégrative de nombreuses disciplines. Ce type d'approche intégrée, car reposant sur la multidisciplinarité, semble être adaptée aux problématiques scientifiques communes comme l'études des contaminations passées et actuelles au sein des bassins versants, et récentes comme l'étude des impacts d'arasements de barrages.

Les résultats issus de ces travaux ont mené à la mise en place du projet de recherche OSS 2761 sur l'historique des contaminations métalliques et organiques dans les étangs du parc national du Perche, porté par les laboratoires UMR CNRS 6143 M2C ET UMR CNRS 6014 COBRA, et financé par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie.

Ces travaux ont également mené à la mise en place des projets de recherche « Martox » et « Glucotox » financés par l'Agence de l'Eau Seine-Normandie et portés respectivement par les laboratoires UMR-I 02 SEBIO et INERIS, auxquels les membres du projet OSS 276 sont associés.

De plus, les résultats du projet OSS 276 ont conduit à la mise en place du projet « Avant-Seine » financé par le Centre National de la Recherche Scientifique via l'appel d'offre « Initiative Structurante Ecosphère Continentale et Côtière » (EC2CO).

Une partie des résultats issus de ces travaux ont également contribué au projet national « INTERcomparaison des tendances à long terme de la POLlution des fleuves Français » (INTERPOL).

L'échantillonnage des archives sédimentaires, et le maintien du réseau de mesure depuis le début de projet OSS 276 ont conduit les membres de ce projet à adapter :

(i) la méthode de carottage pour répondre aux objectifs et obtenir des carottes sédimentaires de plusieurs mètres de long ; la réussite de ces adaptations a entrainé une collaboration avec la Cellule de Transfert de Technologie GEO-Transfert dirigé par Éric Maneux afin de réaliser des carottages dans le port de La Rochelle.

(ii) le réseau de mesure pour répondre aux variations hydrologiques dues aux épisodes périodes de crues ; mais également à l'effacement du barrage.

Enfin, les membres de ce projet ont été sollicités en septembre–octobre 2019 afin de réaliser une campagne d'échantillonnage sols–MES–sédiments au sein du bassin versant du Robec suite à l'incendie de l'usine Lubrizol.

Perspectives

Les résultats originaux obtenus au cours de cette étude permettent d'envisager des perspectives pour de futurs travaux. Ces questionnements scientifiques concernent plusieurs axes de travail :

- les périodes de résilience des systèmes fluviatiles aux pressions anthropiques et l'existence d'un bruit anthropique permanent ;
- l'équilibre des systèmes fluviatiles post-arasement de barrages, et cadre scientifique directif sur les risques écologiques potentiels.

Périodes de résilience des systèmes fluviatiles et bruit anthropique permanent

L'exemple de l'Eure a montré que malgré l'arrêt des activités responsables des rejets de contaminants, les signatures de ces contaminations étaient toujours enregistrées dans les sédiments et MES du bassin versant. Il convient alors de :

1. Poursuivre les investigations afin de répondre à la question du temps de résilience du système suite à l'atténuation de pressions anthropiques. Cette estimation devra nécessairement tenir compte du fait que la zone aval d'un bassin versant (i.e. estuaire) aura un temps de résilience plus important que la partie fluviatile, et que les événements extrêmes naturels (e.g. crues) ou les aménagements anthropiques (e.g. arasement de barrages) participent à rallonger ce temps de résilience. D'autre part, l'existence d'un bruit anthropique permanent, lié au temps de résilience des systèmes, interroge la pertinence de l'utilisation de ce bruit pour évaluer les contaminations futures à la place des valeurs dites naturelles.

2. Poursuivre les investigations menées sur les sources de ces contaminations afin de discriminer avec plus de précision de potentielles nouvelles sources également responsables de rejets passés ou actuels et permettant d'expliquer plus précisément les teneurs du bruit anthropique permanent. En ce qui concerne les contaminations chroniques, telles celle des HAPs, il est également important de suivre l'impact à moyen terme des différentes réglementations qui incitent à diminuer les émissions à leur source.

3. Evaluer plus finement le risque associé au rejet des contaminants associés aux particules sédimentaires. En effet, il est reconnu depuis quelques années que la mobilité des éléments traces et la bioaccessibilité/biodisponibilité des contaminants organiques sont des critères bien plus perspicaces pour évaluer le risque réel que constituent les contaminants pour la faune et la flore en contact avec eux. Si les méthodes d'évaluation de la mobilité/biodisponibilité des contaminants métalliques sont relativement validées et utilisées par la communauté scientifique, ce n'est pas le cas pour les contaminants organiques. La diversité des structures et des propriétés chimiques de ces derniers laisse le champ à une large investigation scientifique.

Equilibre des systèmes fluviatiles post-arasement & cadre scientifique

Comme les résultats de cette étude l'ont montré, les conséquences de l'arasement du barrage sont toujours perceptibles et il convient de :

1. Déterminer le temps nécessaire pour que le système soit à l'équilibre, signifiant potentiellement un arrêt de l'érosion des sédiments ou un équilibre entre érosion et apports

(e.g. lors d'évènements de crues). Il s'agit finalement d'estimer à nouveau un temps de résilience du système.

2. Déterminer les conséquences de la végétalisation puis dévégétalisation (comme prévu pour l'étang de Martot durant l'été 2020) sur la remise en suspension de contaminants particulaires. Egalement, il serait très important de suivre le transfert des contaminants accumulés en profondeur vers les végétaux, susceptibles de concentrer un certain nombre d'éléments traces. Qu'advient-il de ces contaminants extraits des profondeurs lors du cycle de vie des plantes, et en particulier lors de leur décomposition sur la surface des sédiments ou dans le milieu aquatique ?

3. En l'absence d'un cadre scientifique clair qui permettra d'examiner et d'anticiper les risques écologiques dus aux arasements de barrages, ces projets se poursuivront sans réelle connaissances des risques. Un cadre d'évaluation des risques se doit donc d'être posé à partir des connaissances actuelles et futures afin de comprendre et de prévoir comment les conséquences négatives des effacements de barrages peuvent être atténuées.

ANNEXE 1

ETUDE DE LA BIOACCESSIBILITE DES CONTAMINANTS ORGANIQUES ET METALLIQUES DANS LES SEDIMENTS DE L'EURE AVAL

Journal of Hazardous Materials 384 (2020) 121499

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

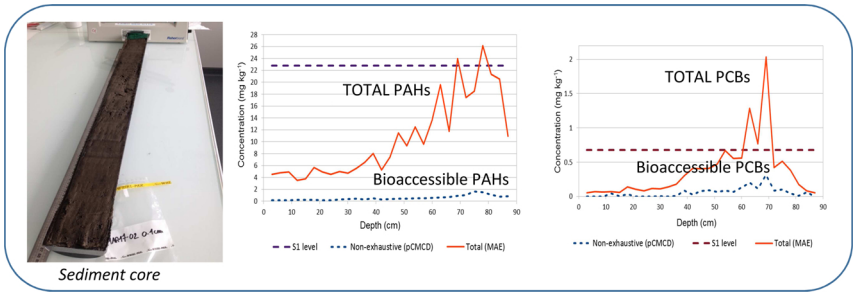
journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: Influencing factors and determination in a river sediment core

F. Portet-Koltalo[a,*], T. Gardes[a,b], M. Debret[b], Y. Copard[b], S. Marcotte[a], C. Morin[a], Q. Laperdrix[a]

[a] Normandie University, UNIROUEN, COBRA Laboratory UMR CNRS 6014, 55 rue Saint Germain, 27000 Evreux, France
[b] Normandie University, UNIROUEN, M2C Laboratory UMR 6143, FR CNRS 3730 SCALE, Bâtiment Blondel, Place Emile Blondel, 76821 Mont Saint Aignan Cedex, France

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Editor: D. Aga

Keywords:
Bioaccessibility
Organic polyaromatic compounds
Inorganic trace elements
Sediments
Carboxymethyl-cyclodextrin polymer

ABSTRACT

Organic matter (OM), clays, sand or time are factors possibly influencing the bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) from sediments. An experimental design was performed to monitor and quantify this process. The bioaccessible fraction, linked to the rapidly-desorbing fraction (F_{rap}) of contaminants, was assessed through a non-exhaustive extraction using a carboxymethyl-β-cyclodextrin polymer. OM content was the most influential factor as regards F_{rap}. Clay percentage was a slightly influential factor for PAHs while the interaction sand × OM was a slightly influential factor for PCBs. F_{rap} was also determined in a sediment core collected from Martot's Pond (France). The higher the PAH/PCB concentration in this sediment, the higher the bioaccessible fraction. The relationship between a lower bioaccessibility and a higher number of PAHs cycles or PCB chlorines was linear. OM content impacted on F_{rap} only for PAHs. Sequential extractions of some trace elements were also performed to evaluate their mobility. Cu, Cr, Pb, Ni were the less bioaccessible. A great part of As, Cd and Zn was found in the most bioaccessible sediment fractions. The 40–65 cm section might be considered as the most negatively impacting on the aquatic fauna, due to Cd and Zn high bioaccessible concentrations.

* Corresponding author.
E-mail addresses: florence.koltalo@univ-rouen.fr (F. Portet-Koltalo), thomas.gardes1@etu.univ-rouen.fr (T. Gardes), maxime.debret@univ-rouen.fr (M. Debret), yoann.copard@univ-rouen.fr (Y. Copard), stephane.marcotte@insa-rouen.fr (S. Marcotte), christophe.morin@univ-rouen.fr (C. Morin), quentin.laperdrix@etu.univ-rouen.fr (Q. Laperdrix).

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499
Received 4 March 2019; Received in revised form 16 October 2019; Accepted 17 October 2019
Available online 21 October 2019
0304-3894/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Soils and sediments are important reservoirs for metal, metalloids and persistent organic lipophilic contaminants that can lead to various toxic reactions for living organisms. It is particularly the case for non-essential metals/metalloids which have adverse health effects even at very low concentrations (Jaishankar et al., 2014). Among persistent organic pollutants, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are composed of at least two fused aromatic rings and can be released in environment through natural processes, but mainly through anthropogenic activities where incomplete combustion is involved. Due to their diffuse sources, large quantities of soils or sediments are contaminated with PAHs which are known for their toxicity or their possible carcinogenicity and mutagenicity (Misaki et al., 2016). Polychlorinated biphenyls (PCBs) are also polyaromatic compounds composed with one to ten chlorine substitutions on a biphenyl group. Due to their thermal stability and dielectric properties, they have been synthetized for industrial applications and their massive use was followed by important release into environment. PCBs have been known for their teratogenicity, carcinogenicity and as endocrine disruptors, leading to their prohibition in most countries since the 1980's (Ti et al., 2018).

It is now acknowledged that contaminant bioavailability is a more significant key parameter than the total concentration in soils/sediments to evaluate organism's exposure in risk assessment (Ortega-Calvo et al., 2015). In bioavailability processes, bioaccessibility is linked to the reversibly- and rapidly-desorbing fraction of contaminants from particulate matter, already dissolved into water or easily mobilisable from the geosorbents and likely to be in contact with organisms (Semple et al., 2004; Riding et al., 2013). Lots of studies and results have been achieved for estimating bioaccessibility of trace elements TEs (metals, metalloids) in soils/sediments, but there is still no scientific consensus on the methodologies for assessing them (Ng et al., 2015). The term bioaccessibility can be used to define the mobile TE fraction that can be found outside a cell membrane, which can be measured by various single aqueous extraction methods (Kumpiene et al., 2017). TEs can be also fractionated through sequential extractions into different phases which represent decreasing degrees of metal mobility (Pueyo et al., 2008; Alves et al., 2018).

Compared to researches on TE bioaccessibility, there is still more work to be done for organic contaminants, particularly for clarifying the relationship between the various soil/sediment physico-chemical properties, the effects of source materials, the duration of soil-contaminant contact (Ti et al., 2018; Bartolomé et al., 2018; Yu et al., 2018). From a biological viewpoint, a number of in-vitro bioaccessibility tests have been developed which can determine the possible transfer of organic contaminants into the gut fluid, in order to assess human health impacts (Collins et al., 2015; Zhang et al., 2017a). But from the chemical viewpoint, a number of procedures have also been developed to assess the fraction of organics potentially accessible to organisms. They mainly consist in extracting the easiest to desorb fraction of contaminants from soils/sediments through non-exhaustive extraction methods, using organic solvents, aqueous-based media containing sorbents or hydroxypropyl-β-cyclodextrin (HPCD) (Riding et al., 2013; Li et al., 2017; Zhang et al., 2017b). The rapidly-desorbing fraction (F_{rap}), which corresponds to the loosely and reversibly bound residues, generally correlates well with the bioaccessible pool of PAHs or PCBs (Sinche et al., 2017).

The aim of this present study was, first, to evaluate the importance of some of the main constituents of sediments (sands, silts, clays, organic matter) on the rapidly-desorbing fraction of a mixture of PAHs and PCBs, which are among the main regulated contaminants in sediments. Indeed, most of studies deal with soils and not with sediments. Moreover, PAHs and PCBs are rarely studied together, leaving aside the possible synergistic effects. In a rather uncommon way, the factors influencing PAHs/PCBs desorption capacity (also including aging) were assessed through an experimental design, to understand the possible interactions between factors. F_{rap}, representing the bioaccessible fraction of PAHs/PCBs, was assessed through a recently developed methodology consisting of a non-exhaustive extraction using an aqueous solution of carboxymethyl-β-cyclodextrin (pCMCD) polymer (Crampon et al., 2016). Second, the methodology was applied for the first time to a sediment core in order to determine the bioaccessible concentrations of PAHs/PCBs in relation to the depth, as compared to their total concentration. Facing the risk of this sediment release in the water body due to a dam removal and a major disturbance in the accumulation area, the easily desorbing fraction F_{rap} was mainly assessed, considering it as the major hazardous fraction. Third, sequential extractions of some TEs (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As) were also performed to evaluate the degrees of metal mobility in relation to the mineralogical speciation and the sediment depth, in order to have a wider estimation of the risk involving also regulated inorganic pollutants.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and sediment materials

Toluene, dichloromethane and acetone (HPLC grade), nitric acid (65%) and hydrochloric acid (37%), were provided by Fisher Scientific (Illkirch, France). Acetic acid, hydroxylammonium chloride, hydrogen peroxide, ammonium acetate were obtained from VWR (Fontenay-sous-Bois, France).

The polymer of carboxymethyl-β-cyclodextrin pCMCD was purchased from Cyclolab (Budapest, Hungary). NaN_3 was furnished by Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). A multi-element stock solution containing TEs (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) was prepared in pure water and nitric acid (1%) from nitrate salts provided by Fischer Scientific or VWR.

Perdeuterated phenanthrene and perylene (internal standards (IS) for GC–MS), and perdeuterated fluoranthene and benzo[*a*]pyrene, and PCB156 (surrogate standards (SS)) were provided by Sigma-Aldrich. A solution containing the 16 priority PAHs, defined by US-EPA (2000 mg L^{-1}) and a solution of 7 PCBs (PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180, PCB209) (10 mg L^{-1}) were furnished by Sigma-Aldrich. Another solution of 7 PAHs (phenanthrene, fluoranthene, pyrene, benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene benzo [*a*]pyrene, benzo[*ghi*]perylene, furnished by Sigma-Aldrich), was prepared in acetone (100 mg L^{-1}).

With different characteristics, a series of 32 spiked model sediments was prepared by mixing silt (28–92%) collected from the chalk plateau in Normandy (France), sand (5–45%) (SIKA, Hostun, France), kaolinite (2–18%) (IMERYS, Poigny, France) and organic matter (OM) (1–9%) (VEOLIA, France). The total of silt + sand + clay + OM gave the composition of model sediments. The mineral and the organic composition of the 32 studied model sediments are given in Table 1. One gram of each sediment mixture was mixed with 0.02 g NaN_3 (bactericide), and spiked with 20 µL of the solution of 7 PAHs at 100 mg L^{-1} (i.e. 2 mg kg^{-1} each) and 50 µL of the solution of 7 PCBs at 10 mg L^{-1} (i.e. 0.5 mg kg^{-1} each). Sediments were stirred one night in a fume hood for solvent evaporation. Thereafter they were closed and let in the dark, at constant temperature (20 ± 1 °C) for 1 to 117 days. We assumed that biodegradation was negligible as sediments were dried and because NaN_2 was added to kill microorganisms.

A sediment core was collected in 2017 from Martot's Pond (49°17′49.5982″ N - 1°3′4.4003″ E) in Normandy, France, using a gravity corer purchased from UWITEC (Mondsee, Austria). The sediment core (87 cm length) was opened in two parts lengthwise and sliced every 3 cm. Each cut portion was freeze-dried, crushed and stored at −25 °C. The sediment was mainly composed of mud (clay + silt) (71.1%, of which 2% clay) and of sand. The grain size distribution was homogeneous along the sediment core with a median grain size equal to 31.2 ± 8.4 µm (Fig. S1A, Supplementary materials). The Martot

Table 1
Experimental matrix for the 2^4 CCD, with the 4 studied factors (F), the 5 coded levels (-α, -1, 0, +1, +α) and the corresponding experimental levels (into brackets).

Experiment number	F1 Clay	F2 Sand	F3 OM	F4 Ageing
1	−1 (6%)	−1 (15%)	−1 (3%)	−1 (30 d)
2	−1 (6%)	−1 (15%)	−1 (3%)	+ 1 (88 d)
3	−1 (6%))	−1 (15%)	+ 1 (7%)	−1 (30 d)
4	−1 (6%)	−1 (15%)	+ 1 (7%)	+ 1 (88 d)
5	−1 (6%)	+ 1 (35%)	−1 (3%)	−1 (30 d)
6	−1 (6%)	+ 1 (35%)	−1 (3%)	+ 1 (88 d)
7	−1 (6%))	+ 1 (35%)	+ 1 (7%)	−1 (30 d)
8	−1 (6%)	+ 1 (35%)	+ 1 (7%)	+ 1 (88 d)
9	+ 1 (14%)	−1 (15%)	−1 (3%)	−1 (30 d)
10	+ 1 (14%)	−1 (15%)	−1 (3%)	+ 1 (88 d)
11	+ 1 (14%)	−1 (15%)	+ 1 (7%)	−1 (30 d)
12	+ 1 (14%)	−1 (15%)	+ 1 (7%)	+ 1 (88 d)
13	+ 1 (14%)	+ 1 (35%)	−1 (3%)	−1 (30 d)
14	+ 1 (14%)	+ 1 (35%)	−1 (3%)	+ 1 (88 d)
15	+ 1 (14%)	+ 1 (35%)	+ 1 (7%)	−1 (30 d)
16	+ 1 (14%)	+ 1 (35%)	+ 1 (7%)	+ 1 (88 d)
17	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
18	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
19	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
20	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
21	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
22	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
23	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
24	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
25	-α (2%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
26	+α (18%)	0 (25%)	0 (5%)	0 (59 d)
27	0 (10%)	-α (5%)	0 (5%)	0 (59 d)
28	0 (10%)	+α (45%)	0 (5%)	0 (59 d)
29	0 (10%)	0 (25%)	-α (1%)	0 (59 d)
30	0 (10%)	0 (25%)	+α (9%)	0 (59 d)
31	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	-α (1 d)
32	0 (10%)	0 (25%)	0 (5%)	+α (117 d)

sediment contained 1.4-8.3% total organic carbon (mean value: 3.6%), depending on the sediment depth. It represented approximately a range of 2.5–14.2% OM (mean value: 6.2%) (Fig. S1B).

Certified reference sediments were obtained from Sigma-Aldrich: CNS391 was certified for the 16 priority PAHs and the 7 PCBs indicators (defined by the European Commission BCR) and CNS301 freshwater sediment was certified for 20 TEs.

2.2. Exhaustive, non-exhaustive and sequential extractions

Exhaustive extractions of PAHs/PCBs were performed using microwave-assisted extraction (MarsX, CEM Corporation, USA). Approximately 4-g (×2) sub-samples were taken from each dried sliced portion of the Martot sediment core and spiked with 15 µL of the 3 SS (100 mg L^{-1}). Each sub-sample was extracted in duplicate with 40 mL of a toluene:acetone 1:1 (v:v) mixture at 130 °C for 30 min (1200 W). The extracts were filtered through 0.2-µm PTFE filters (Phenomenex, le Pecq, France). After addition of a solvent keeper (octanol), extracts were evaporated with a MiVac duo concentrator (Genevac, Ipswich, UK) and reconstituted in 1.5 mL toluene. The same MAE extraction process was performed on 5 sub-samples of the spiked model sediment, of the same composition than experiments no.17 to no.24 with 59 days ageing (Table 1). MAE extraction method was validated using a certified reference sediment (CNS391). Mean recoveries (n = 5) were in the 86.3–125.8% range for 15 priority PAHs (an exception was for the most volatile naphthalene whose recovery was 56.4%) and in the 81.9–113.6% range for the 7 studied PCBs.

Non exhaustive extractions of PAHs and PCBs were performed using a methodology developed and adapted from Crampon et al. (Crampon et al. (2016)). Approximately 1-g sub-sample was taken from each dried portion of the Martot sediment core or from the spiked model sediments, and was mixed with 15 mL pure water containing 0.15 g pCMCD. The mixture was shaken for 24 h at 300 rpm, centrifuged (20 min, 5000 rpm) and the supernatant was recovered. Liquid-liquid extraction (LLE) consisted in adding 25 mL dichloromethane into the aqueous supernatant, the mixture being shaken for 30 min and decanted for 20 min. The organic phase was recovered and the aqueous phase was put in contact 30 min again, under stirring, with 20 mL dichloromethane. After decantation, the two organic phases were combined, 1 g sodium sulfate was added and the mixture was filtered through a 0.2-µm PTFE filter, evaporated and reconstituted in 1 mL toluene. The mean recoveries of PAHs and PCBs after LLE extraction were in the range 92.5%–111.7% (n = 5).

Concerning TEs, their pseudo-total extraction from each dried portion of the Martot sediment core was performed through microwave-assisted digestion (Ethos 1, Milestone, USA) mixing 0.5-g sub-sample with 3 mL nitric acid and 9 mL hydrochloric acid. The temperature was increased to 150 °C in 10 min (800 W) followed by a 5-min stage, then to 165 °C in 10 min (700 W), followed by a 5-min stage and a last rise to 180 °C in 5 min (800 W), with a 15-min stage. The digestate was diluted in 100 mL water, centrifuged (5 min, 4000 rpm) and the supernatant was analysed. This digestion method was validated using a certified reference sediment (CNS301). Mean recoveries were in the 70.5–120% range for the studied TEs.

Modified BCR (Community Bureau of Reference) sequential extractions of TEs from the Martot sediment were performed using the methodology of Pueyo et al (Pueyo et al. (2008)). Only the fractions 1–3, 7–9, 13–15, 28–30, 43–45, 52–54, 61–63, 78–80, 85-87-cm were analysed. Briefly, in a first step, exchangeable metals were extracted from 1-g sediment with 40 mL acetic acid (0.11 mol L^{-1}), shaken for 16 h and centrifuged (15 min, 4000 rpm). In a second step, the reducible fraction from the solid residue was extracted with 40 mL hydroxylammonium chloride (0.5 mol L^{-1}) at pH = 2, shaken for 16 h and centrifuged. In the third step, the oxidisable fraction was obtained mixing the solid residue with 10 mL hydrogen peroxide (8.8 mol L^{-1}). Digestion was performed in 3 steps at ambient temperature or at 85 °C (3 × 1 h). After reduction of the volume to 1 mL, a solution of 40 mL ammonium acetate (1 mol L^{-1}), at pH = 2, was added, shaken for 16 h and centrifuged. The final residue (0.5 g) was digested in the fourth step, as described previously for the pseudo-total extraction.

2.3. Quantitative analyses of PAHs, PCBs and trace elements

After the exhaustive and non-exhaustive extractions of PAHs/PCBs, 10 µL of the two IS (100 mg L^{-1}) were added to 990 µL of an extract; 1 µL was injected (splitless mode, 285 °C) into a gas chromatographer (7890B, Agilent, Santa Clara, USA), coupled with a mass spectrometer (7000C). Separation was performed using a 60 m × 0.25 mm Rxi-XLB capillary column (0.25 µm film thickness) obtained from Restek (Lisses, France), with helium at 1.4 mL min^{-1}. The oven temperature was programmed at 60 °C (1.2 min), increased to 200 °C (40 °C min^{-1}), then to 260 °C (6 °C min^{-1}) and to 305 °C (10 °C min^{-1}) during 30 min. The MS detector operated at 70 eV. Quantification was based on selected ion monitoring for better sensitivity.

TE concentrations were analysed using an ICP-AES system (ICAP6300, ThermoFisher Scientific, USA), at 189.0 nm for As, 214.4 nm for Cd, 267.7 nm for Cr, 204.3 nm for Cu, 231.6 nm for Ni, 283.3 nm for Pb, and 472.2 nm for Zn.

2.4. Statistical analyses

PAHs/PCBs recoveries obtained from pCMCD non-exhaustive extractions from the spiked model sediments were treated with JMP13 software (SAS institute, Cary, USA) for statistical calculations and modeling. It allowed giving (i) the coefficient of determination of the model (r^2), (ii) the adjusted coefficient of determination (r^2_{adj}), (iii) the p-value (95% confidence level) corresponding to the analysis of variance (ANOVA) used for testing the significance of the model, (iv) the p-

value (95% confidence level) obtained from the lack-of-fit (LOF) test. The idea of this test is to compare the pure error (measured for exact replicates) to the residual error of the model. Moreover, taking into account the results from these statistical tests, the most influential factors and interactions (p-values < 0.05) were reported, ranking from the most to the less influential ones (with increasing p-values).

3. Results and discussion

3.1. Factors influencing the bioaccessibility of PAHs/PCBs in sediments

Several factors can influence the way in which lipophilic organic compounds can sorb-desorb more or less quickly from sediment. Among the physicochemical factors, sediment characteristics (particle size, nature of clays, OM percentage and nature, pH, water content…), compound properties (aqueous solubility, polarizability…) and transformation processes (aging…), are responsible for more or less strong interactions between particles and contaminants which lead to different degrees of desorption. The fraction that desorbs rapidly and reversibly (F_{rap}) is generally believed to represent the bioaccessible fraction (Cipullo et al., 2018).

Central composite designs (CCD) can be applied to explain the influence of each factor on F_{rap} but also their interactions (which cannot be done with univariate experiments), and also to develop response models with a few number of experiments. Among all the factors that can affect F_{rap}, four of them were selected: the percentages of clay (F_1 factor), of sand (F_2), of OM (F_3) constituting the model sediments, and aging (F_4) (contact time between the sediment and the spiked PAHs/PCBs). OM, clay, ageing were selected because they were pointed out as markedly influencing bioaccessibility of PAHs/PCBs on soils (Ti et al., 2018; Crampon et al., 2016) and sand because its influence has hardly been reported in literature.

F_{rap} was assessed in this study through a chemical non-exhaustive extraction using a methodology developed and already described in Crampon et al. (Crampon et al. (2016)), with a polymer of carboxymethyl-β-cyclodextrin (pCMCD) as an extracting additive in aqueous phase. In previous studies, PAH bioaccessibility was first assessed through the typical non-exhaustive extraction using HPCD (Crampon et al., 2014), but it was demonstrated that pCMCD was better to estimate the mass transfer between soil particles and the soil solution, but also more economical than HPCD (Crampon et al. (2016)). This methodology, using pCMCD, was also performed for PCBs in this study, knowing that it was previously demonstrated that HPCD extractions could also predict PCBs F_{rap} and so bioaccessibility (Ti et al., 2018). In the case of PCBs, Wong and Bidleman (Wong and Bidleman (2010)) actually demonstrated that the extractability of high molecular weight (HMW) PCBs was not influenced by the size of the β-cyclodextrin cavity but mainly by their sorption to the soil. So it could be assumed that pCMCD could be also efficiently used to softly extract PCBs and predict F_{rap}.

The CCD is shown in Table 1. It is composed of (i) a full design, where the factor levels are coded to a low (-1) and a high (+1) value; (ii) center points (0) that are replicated to estimate the experimental error variance; (iii) axial points at the distance α (± 2) from the center that can be used to develop second-order response modeling. The studied response was PAH or PCB extractability (%) through pCMCD mild extraction, relative to their total extraction through MAE (estimated from 5 sub-samples of the same composition as the one of center points). PAH/PCB extractability gave the percentage of the rapidly-desorbing fraction (F_{rap}) from the sediment and so the percentage of bioaccessible contaminants. Table S1 (Supplementary materials) gives the overall raw results. The effects and the interactions of the factors on the extractability were estimated using linear or quadratic models and it appeared from the best values of r^2 and r^2_{adj} that the quadratic modeling fitted better between the model and the experimental values for a majority of the compounds studied. It can be noted from Table 2

Table 2
Results obtained from the CCD as regards the median extractability (%) of PAHs/PCBs through pCMCD non-exhaustive extractions, with the coefficient of determination of the model (r^2), the adjusted coefficient of determination (r^2_{adj}), the p-value corresponding to ANOVA, ranking of the most influential factors and interactions (quadratic modeling) and the p-value corresponding of the lack-of-fit test (LOF).

HAP compounds	Fluorene	Phenanthrene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[*b*]-fluoranthene	Benzo[*a*]pyrene	Benzo[*ghi*]-perylene
r^2	0.17	0.22	0.76	0.67	0.77	0.66	0.51
r^2_{adj}	−0.50	−0.51	0.72	0.64	0.75	0.59	0.49
ANOVA p-value	0.9932	0.9875	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	0.0001
LOF test p-value	–	–	0.0916	0.0789	0.0099	0.0281	< 0.0001
Influential factors	(a)	(a)	OM > Clay × OM > Clay > OM × OM	OM > Clay > OM^2	OM > OM^2	Aging > $Aging^2$ > OM > Clay × OM	OM > $Aging^2$ > OM^2
Median extractability (%)	24.6	39.8	24.6	18.8	9.8	1.8	1.2
Log Kow (b)	4.18	4.52	5.20	5.18	5.78	6.50	7.10

PCB compounds	PCB28	PCB52	PCB101	PCB153	PCB138	PCB180	PCB209
r^2	0.50	0.22	0.90	0.84	0.88	0.799	0.605
r^2_{adj}	0.48	0.20	0.88	0.81	0.86	0.785	0.562
ANOVA p-value	< 0.0001	0.0064	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
LOF test p-value	0.0070	0.002	0.3600	0.3170	0.4767	0.2200	0.6300
Influential factors	OM	OM	OM > OM^2 > sand × OM > aging > clay	OM > OM^2 > Sand > sand × OM > clay	OM > OM^2 > Aging > sand × OM	OM > OM^2	OM > Aging > OM^2
Median extractability (%)	15.1	19.2	10.8	9.1	7.4	2.2	0.6
Log Kow (c)	5.67	5.84	6.38	6.92	6.83	7.36	8.18

(a) No influential factor could emerge from the CCD modeling.
(b) Portet-Koltalo and Machour (2012).
(c) Hawker and Connell (1988).

that the lowest molecular weight (LMW) PAHs (fluorene and phenanthrene) F_{rap} values could not be modeled considering only the 4 factors studied, with poor values for r^2 and r^2_{adj}. ANOVA that was used to test the model by comparing the model mean square to the error (residual) mean square led to p-values > 0.05. Thus, the significance of the model was not proved and no influential factor could be highlighted. It can be supposed that other factors, not considered in this study, were responsible of the variability of the results. LMW PAHs are quite volatile which possibly led to variable but significant losses for many of them. Also, although a bactericide was added to the model sediments, it can be supposed that LMW PAHs could be anyway partially biodegraded even in dry sediments. Biodegradation was negligible after 59 days aging since PAHs recoveries were all exceeding 84%. Nevertheless, microorganisms could degrade the LMW PAHs after 59 days anyway. This could affect the results concerning these compounds but not those related to HMW PAHs. The easier degradation of LMW PAHs by microorganisms compared to HMW PAHs was actually demonstrated in soils and in sediments (Baltrons et al., 2018; Ghosal et al., 2016).

In contrast, the other PAHs/PCBs showed a good fitting between the model and the experimental values, with p-values < 0.05 for ANOVA tests (Table 2). In their case, the independent variables of the quadratic model were highly significant parameters. Also, in the majority of cases, p-values > 0.05 were obtained for the lack-of-fit tests that shows the models were adequate (Table 2). Fig. 1 shows examples of cube plot representations obtained from the modeling software program, representing the extractability (F_{rap}) of Fluoranthene and PCB153 as a function of two of their most influential factors.

For PAHs/PCBs for which rapid extractability could be modeled, the percentage of OM in the sediments was the most influential factor (Table 2). OM had systematically negative coefficients in modeling equations which indicated that increasing its level would decrease PAH/PCB F_{rap}, and so their bioaccessibility. As shown in Fig. 1A and B, this decrease was non-linear for PAHs and PCBs. Ti et al. (Ti et al. (2018)) also observed a non-linear relationship between the decline in PCBs bioaccessibility and the increment of OM in soils. It was also observed that the quality of OM could be important and particularly, aromaticity of OM increased the sorption/desorption non-linearity for PAHs (Yu et al., 2018).

In the case of PAHs, clay percentage appeared also influential but less than OM (Table 2), and only for the LMW fluoranthene and pyrene (4 cycles), with a negative coefficient and so a decreasing extractability when clay percentage increases. The decrease in PAH bioaccessibility associated to the higher presence of the finest particles has been also observed in other studies (Crampon et al., 2016; Siciliano et al., 2010). Concerning PAHs, aging effect was influential only for the HMW benzo[*a*]pyrene and benzo[*ghi*]perylene and was non-linear, with a high decrease of extractability in the first 60 days followed by a slow decrease until 117 d. It has been already observed that the effects of aging on spiked PAH accessibility in soils is mainly concentrated in the initial stage of the process and weakens in the later aging time (Ma et al., 2012).

In the case of PCBs, the two-factor interaction sand × OM surprisingly appeared influential (Table 2) and its influence was negative. The role of sand fraction on PCB extractability/bioaccessibility has not yet been reported, but Adeyinka and Moodley (Adeyinka and Moodley (2019)) noted a small adsorption increase of PCBs with the soil grain size increase, attributed to a higher soil porosity allowing PCBs to enter the pore space. So it appears that associating OM with high porosity materials such as sand could contribute to increase PCB sorption, which could decrease their bioaccessibility. It can be also underlined that PCBs, unlike PAHs, have dipole moments and so may have a greater affinity for polar silica surfaces. Aging was also often an influential factor for PCBs (but much less than OM), with a negative influence on F_{rap}. Wong and Bidleman (Wong and Bidleman (2010)) showed that the effect of aging on HPCD PCB extractability was very weak on 550 d, the largest decrease being between 2–10 days, with no significant decrease

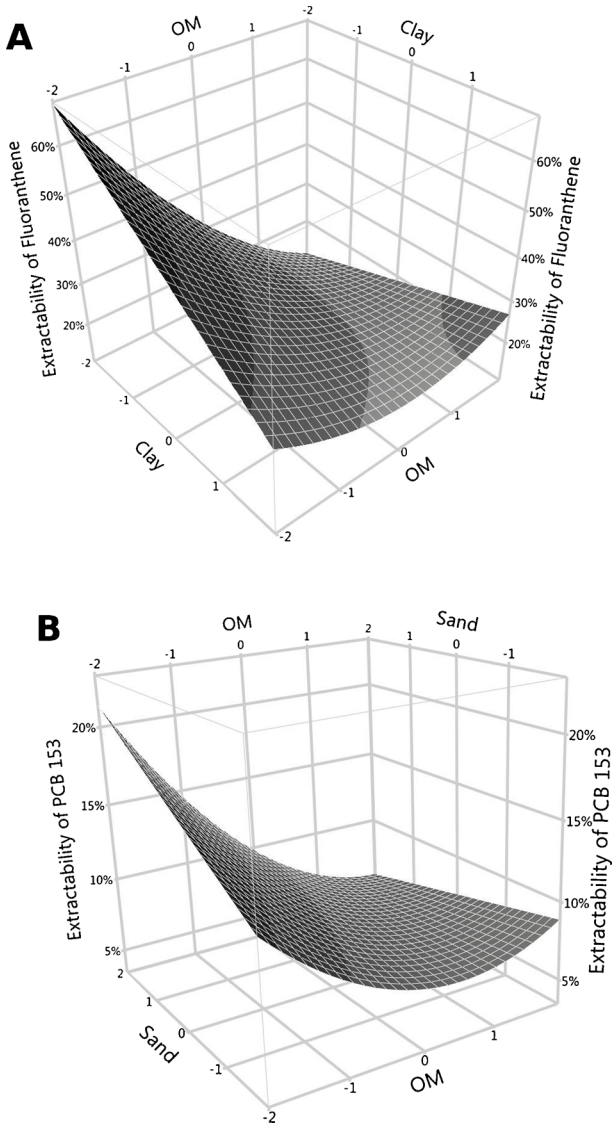


Fig. 1. Cube plots representing the calculated extractability (F_{rap}) of (A) Fluoranthene as a function of OM and clay percentages and (B) PCB153 as a function of OM and sand.

afterwards. In our study, restricted PCB extractability due to aging was observed throughout the 177 d but was of low impact and was quite linear, unlike PAHs.

Table 2 gives the median values of extractabilities for the 14 studied compounds, obtained from the 32 CCD experiments. As expected, 3-fused cycle PAHs were easier to rapidly desorb than 5–6 cycles PAHs. In the same way, 3-chlorinated PCBs were easier to desorb than 7–10 chlorinated PCBs. Fig. S2A shows that PAHs median extractability decreases linearly with the number of fused cycles (r^2 = 0.83). Fig S2B also shows the linear decrease of the PCBs median extractability with their degree of chlorination (r^2 = 0.80). It suggested the strong dependence of bioaccessibility on molecular structures, linked to their hydrophobicity. Indeed PAH extractability was also strongly linked (r^2 = 0.79) to the octanol/water partition coefficient Kow through the relation: PAH median extractability (%) = −11.9 × (log Kow) + 82.6. It was also the case for PCBs: PCB median extractability (%) = −7.2 × (log Kow) + 57.4 (r^2 = 0.89) (log Kow values are referenced in Table 2).

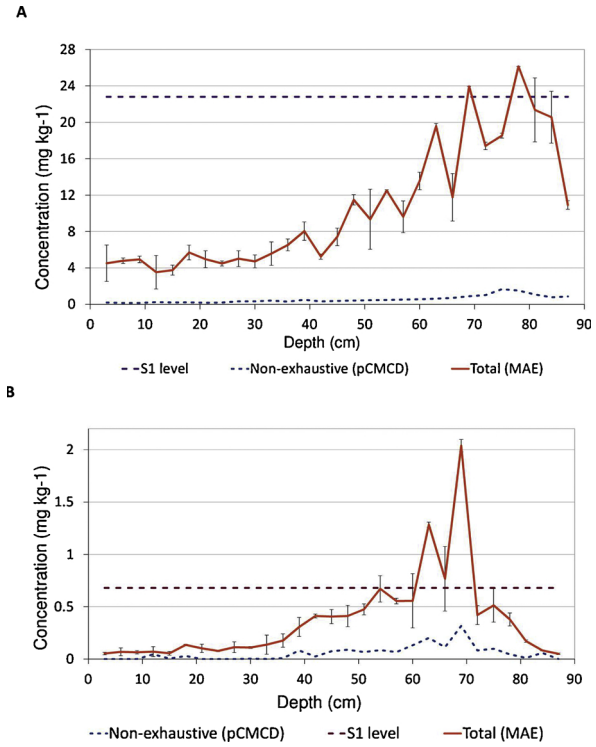


Fig. 2. Total concentrations of contaminants obtained from the exhaustive extraction through MAE and rapidly-desorbing concentrations obtained from non-exhaustive extractions through pCMCD in the Martot sediment core, as a function of the sediment depth (A) for PAHs (B) for PCBs.

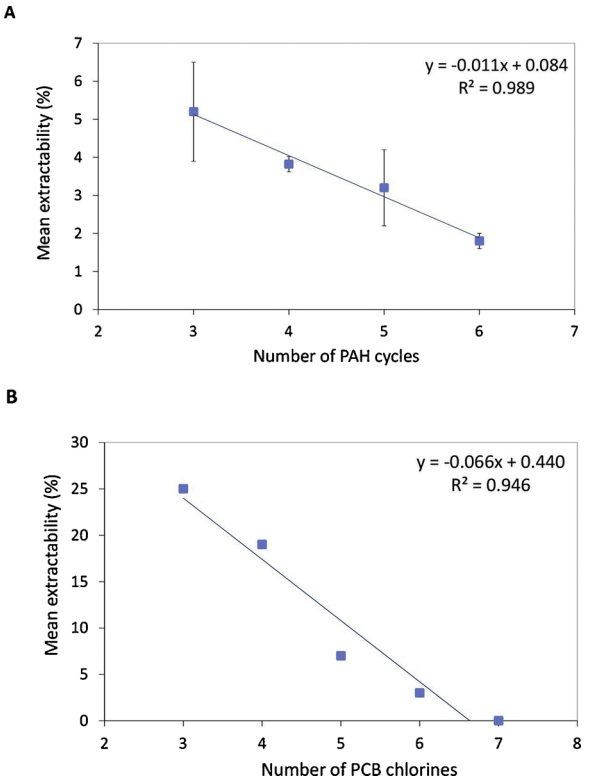


Fig. 3. Mean extractabilities from the Martot sediment (averaged from all the sediment core sections) obtained through pCMCD non-exhaustive extractions (A) for PAHs, as a function of their cycle number (3-cycles: acenaphthylene, fluorene, phenanthrene, anthracene; 4-cycles: fluoranthene, pyrene, benz[*a*] anthracene, chrysene; 5-cycles: benzo[*b*]fluoranthene, benzo[*k*]fluoranthene benzo[*a*]pyrene, dibenz[*ah*]anthracene; 6-cycles: benzo[*ghi*]perylene, indeno [*1,2,3 cd*]pyrene), and (B) for PCBs, as a function of their chlorine number (3-chlorines: PCB28; 4-chlorines: PCB52; 5-chlorines: PCB101; 6-chlorines: PCB138; 7-chlorines: PCB180).

3.2. Evaluation of the bioaccessibility of PAHs/PCBs in the Martot sediment core

The contaminated sediment collected from Martot's Pond has accumulated since 1940 in this area because of the presence of a dam on the Eure river (Normandy, France) which was dismantled in October 2017. This destruction is likely to disturb the pond area and sediment release in the Eure river is expected and currently studied. The Martot sediment core was first analysed considering the total concentrations (evaluated by MAE) for the 16 priority PAHs and 6 (PCB28, 52, 101, 138, 153, 180) of the 7 PCBs indicators. Second, each sediment fraction was also extracted with pCMCD, and the rapidly-desorbing concentrations of the 16 PAHs and the 6 PCBs were evaluated as a function of the sediment depth. Fig. 2 shows the results of exhaustive and non-exhaustive extractions for the PAHs/PCBs. It must be noted that a decree dated 9 August 2006 by decision of the French Minister of Ecology and Sustainable Development considers that a river sediment is polluted (and cannot be dredged and deposited again in aquatic environments without damages on aquatic fauna) if critical levels (S_1) are exceeded. Concerning the 16 priority PAHs and the 7 PCBs indicators, the S_1 levels are respectively 22.8 mg kg^{-1} and 0.68 mg kg^{-1}. Fig. 2 shows that only few Martot sediment sections were concerned by a PAH threshold exceeding (67–69 and 75–78 cm depth) but that it is more critical for PCBs (between 52–69 cm depth).

PAHs/PCBs F_{rap} assessed through pCMCD extractions were markedly lower than the ones obtained from total extracts and systematically under the S_1 critical levels (Fig. 2). Only an average of 5.1% of the 16 priority PAHs was bioaccessible, and an average of 13.7% of the 6 studied PCBs. The results were dissimilar if PAHs/PCBs were considered individually. For example, the mean value of F_{rap} for the LMW PAH fluorene was 7.1% (2.8–17.6% range, as a function of depth) while it was only 2.8% for the HMW PAH benzo[*b*]fluoranthene (0.4–7.4% range). F_{rap} of PCB52 (4 chlorines) was 19.3% in average (0–57.4% range, as a function of depth) while it was only 2.9% (0–9.8% range) for the PCB138 (6 chlorines). Fig. 3A shows the mean extractabilities obtained through pCMCD extractions for PAHs as a function of their cycle number and Fig. 3B for PCBs, as a function of their chlorine number. As shown in part 3.1, LMW PAHs were more easily desorbed and so more bioaccessible than HMW PAHs in long-term contaminated sediments, and low-chlorinated PCBs were more bioaccessible than highly-chlorinated PCBs. As shown for the model sediment, the relationship between rapid extractability and the number of PAHs cycles or PCB chlorines was also linear in the contaminated Martot sediment, with good coefficient of determinations (r^2 = 0.99 and 0.95, respectively) (Fig. 3).

Fig. S3A shows that the rapidly-desorbing concentrations of the 16 PAHs correlated well with the OM content measured in the different Martot sediment sections, with the power law: rapidly-desorbing concentration = $4.47 \times (OM)^{1.35}$ (r^2 = 0.68). Considering individual PAHs, the tendency was the same for all of them (r^2 ranging from 0.58 for the LMW acenaphtylene to 0.76 for the HMW benzo[*a*]pyrene). As regards the lowest MW PAHs (naphthalene, fluorene and acenaphtene), no correlation with OM content could be found. It shows that PAH bioaccessibility decreases drastically and non-linearly with an OM-content increase in the Martot sediment, as it was the case for the model sediments (part 3.1) and also for soils (Crampon et al., 2014). On the contrary, the rapidly-desorbing concentrations of none of the 16 PAHs correlated at all with median grain sizes measured in each section of the sediment core (Fig. S3B). Concerning PCBs, F_{rap} for the 6 PCBs did not correlated either with median grain size of the Martot sediment (Fig. S4B). The lack of correlation with grain size could be explained by the very low variability in the composition of inorganic components in the Martot sediment, which could be considered homogeneous all along the

core (Fig. S1A).

Surprisingly, concerning the 6 PCBs, their rapidly-desorbing concentrations did not correlate either with OM content (Fig. S4A). The link found between OM content and PCB F_{rap} in model sediments was possibly attenuated because of the lower variability of OM content all along the sediment core (5.1 ± 1.5% from 18 to 87 cm depth) and because of the very low PCB concentration range found in the Martot sediment (50% of the values were under 0.17 mg kg^{-1}).

However, the rapidly-desorbing concentrations of the 16 PAHs and the 6 PCBs correlated well with the total concentrations of the compounds measured through exhaustive extractions, with a linear coefficient of determination $r^2 = 0.73$ for the sum of PAHs and $r^2 = 0.91$ for the sum of PCBs (Figs. S3C and S4C). Individually, the same linear correlation between the contamination level and the bioaccessible fraction was found for all the PAHs and PCBs (with r^2 ranging from 0.54 to 0.98) except for naphthalene and acenaphthene. So in the Martot sediment, the higher the contaminant concentration, the higher its bioaccessible fraction. It was particularly pronounced for PCBs for which low concentration levels in sediment (approximately under 0.1 mg kg^{-1}) led to a null bioaccessible fraction. As OM, which was demonstrated as one of the major factors in the PAHs/PCBs mass transfer process between sediment particles and solution, it seems that the pollutant concentration level is also a particularly significant factor that plays an important role in the bioaccessibility process. But it should be demonstrated that the linear correlation between the PAHs/PCBs concentration level and F_{rap} is valid in wider concentration ranges than those studied in the Martot sediment and whatever the OM content.

At last, if the deepest sediments from the sediment core are considered to be the oldest, no correlation could be found for PAHs and PCBs between sediment aging and their measured bioaccessible fraction, even for HMW PAHs. It should be recalled that the results of the CCD showed a low influence of ageing on PAHs/PCBs extractability and rather in the first weeks of the contact with sediments particles. Here, preliminary results on an age model (data not shown) showed that every cm of the Martot sediment was approximately 1 year old, so the oldest fraction was possibly more than 80 years old. At this time scale, it was not possible to demonstrate a lower bioaccessibility of PAHs/PCBs with ageing in the Martot sediment.

3.3. Evaluation of the mobility of trace metals in the Martot sediment core

Fig. 4 shows the BCR modified sequential extractions for three TEs (As, Pb, Cd) from the Martot sediment core, as a function of the depth. The same sequential extractions were performed for Cu, Cr, Ni and Zn (Fig. S5). For As, concentrations were higher in the depth of the Martot sediment (Fig. 4A). Concerning Pb, it was more concentrated in the fractions near 30 cm depth, corresponding to more recent sediment deposits (Fig. 4B). Concerning the other studied TEs, they were all more concentrated in the fractions near 50–65 cm depth (Fig. 4C and Fig. S5). As mentioned in the part 3.2, the French decree dated 9 August 2006 considers that the river sediment is polluted with TEs if their S_1 level is exceeded. S_1 thresholds are 30, 100, 2, 100, 150, 50 and 300 mg kg^{-1} for As, Pb, Cd, Cu, Cr, Ni and Zn, respectively. As shown in Fig. 4, the Martot sediment could not be considered polluted by As, but it could be considered polluted by Pb in the more recently deposited fractions, from 0 to 45 cm depth, and polluted by Cd from 0 to 80 cm depth, with particularly high levels of pollution between 35–80 cm depth. Moreover, sediments stored in Martot's Pond could not be considered polluted by Cr and Ni, but were polluted by Cu in the fractions 40–80 cm depth and by Zn in the fractions 35–80 cm depth (Fig. S5). So the Martot sediment was polluted throughout the 0–80 cm depth by Pb, Cd, Cu and/or Zn.

Table 3 summarizes the mean percentages of extracted metals all along the sediment core through the sequential extractions. The first step allowed measuring the water soluble/exchangeable/bound to carbonates TEs, so the more mobile ones. The second step measured TEs

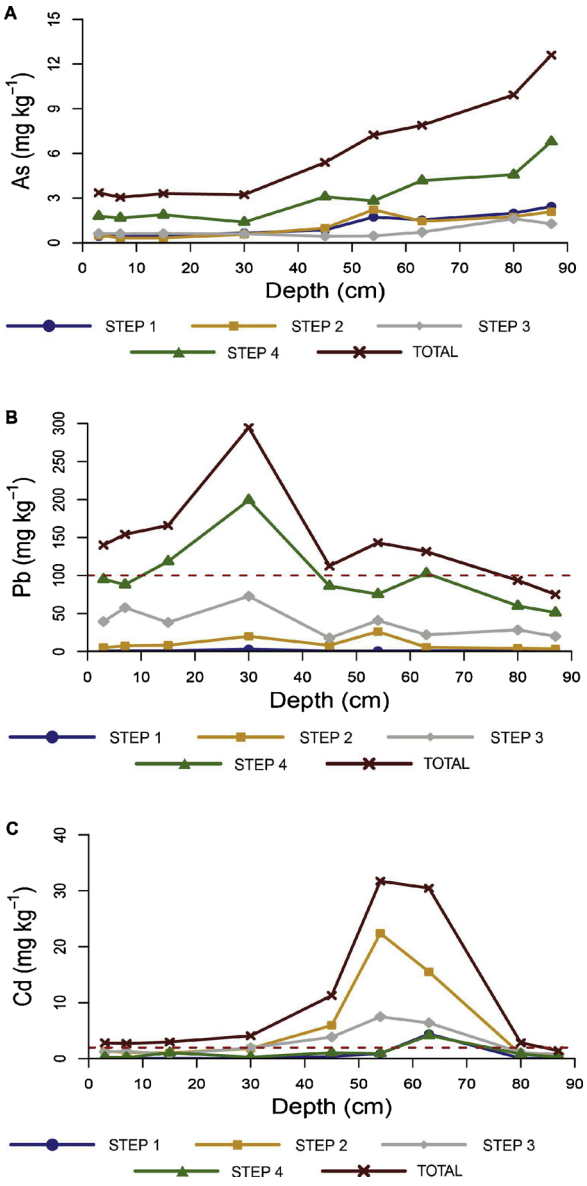


Fig. 4. Sequential extractions of TEs in four steps from the Martot sediment, as a function of the core depth (A) As (B) Pb (C) Cd.

Table 3
Mean percentages of extracted trace elements all along the Martot sediment core through sequential extractions in 4 steps.

Extracted fractions (%)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mean
Step 1: Exchangeable	17.9	3.6	0.1	0.4	9.3	0.7	15.3	*6.8*
Step 2: Reducible	17.3	43.9	0.7	1.5	6.3	6.5	31.9	*15.4*
Step 3: Oxidizable	14.0	37.6	40.2	51.3	25.9	25.7	27.5	*31.7*
Step 4: Residual	50.8	15.0	59.0	46.8	58.5	67.1	25.3	*46.1*

sorbed on the reducible (bound to Fe and Mn oxides) and less mobile sediment fraction; the third step allowed measuring TEs sorbed on the oxidizable fraction (bound to sulphides and OM) and even less mobile sediment fraction; at last, the fourth fraction represented TEs strongly sorbed on refractory minerals, which are immobile (Wali et al., 2014). From the first to the fourth step, the degree of mobility was decreasing and only the first and second steps represent the most bioaccessible TE fractions (Alves et al., 2018). Pb, Cr and Ni were more concentrated on the refractory minerals, then on the oxidizable fraction. Only 0.8–15.6% of them was found on the mobile reducible and

exchangeable fractions (Table 3). Cd and Zn were more concentrated on the quite mobile reducible fraction, then on the oxidizable fraction, then on the refractory fraction and finally on the most mobile exchangeable fraction. 47.2–47.5% of them were found in the most mobile sediment fractions. Arsenic was concentrated in majority on the refractory fraction, then on the exchangeable and reducible fractions, then on the oxidizable fraction (Table 3). 35.2% of As was found on the most mobile sediment fractions. Cu was also particular, with a higher concentration on the oxidizable fraction, then on the refractory fraction, then on the exchangeable and reducible fractions. Only 1.9% of Cu could be considered bioaccessible. So Cr and Cu were the less bioaccessible TEs contained in the Martot sediment. Pb and Ni were very few bioaccessible. In contrast As, Cd and Zn were the most bioaccessible TEs. The most problematic was certainly Cd, for which the two bioaccessible fractions were above the S_1 threshold in the 40–65 cm depth. Zn was also concerned by bioaccessible fractions exceeding the S_1 threshold in narrower sediment sections (50–55 cm depth).

4. Conclusions

The CCD allowed showing the main influencing factors on PAHs/PCBs bioaccessibility from model sediments, with (i) a high negative quadratic influence of OM, (ii) a lower negative influence of clay on 4-cycles PAHs and of sand (in association with OM) on 5–6 chlorinated PCBs, (iii) and a low negative influence of ageing on HMW PAHs and PCBs throughout 177 days.

In the case of the long-term contaminated Martot sediment, PAH/PCB bioaccessible concentrations were very low throughout the core. As for model sediments, the bioaccessible fraction was strongly linked to PAHs/PCBs chemical structure and was linearly correlated to their hydrophobicity. OM content impacted negatively on the bioaccessible fraction of PAHs but not of PCBs, possibly because of the very low concentrations of bioaccessible PCBs and the low variability of OM in the Martot sediment. Unlike model sediments, grain size and sediment aging had no influence on PAH/PCB bioaccessibility. In fact, the effects of these low influencing factors were probably masked by another major factor, which appeared to be the concentration level: the higher the PAH/PCB concentration in the Martot sediment, the higher the bioaaccessible fraction. Concerning TEs, Cr and Cu were the less bioaccessible in the Martot sediment; Pb and Ni bioaccessible fractions were also very low. However, a great part of As, Cd and Zn was found in the most mobile (exchangeable and reducible) sediment fractions.

Finally, a few Martot sediment sections were concerned by a PAH S_1 threshold exceeding (for total concentrations) but it was more critical for PCBs. However, if the bioaccessible fractions are only considered, none exceeded the S_1 thresholds throughout the sediment core. It was not the case for some TEs: Pb, Cd, Zn and Cu exceeded their S_1 thresholds for their total concentrations, but Cd and Zn also exceeded their S_1 level for their bioaccessible fractions in some sections of the sediment core (40–65 cm depth). Considering that Martot's Pond area was recently disturbed by a dam removal, leading to continuous sediment release in the water column, the 40–65 cm fraction might be considered as the most negatively impacting sediments as regards the aquatic fauna.

Declaration of Competing Interest

None.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Normandy Region (France) through the research network SCALE. We thank the Seine-Normandy Water Agency for their financial support. The authors are grateful to Ms S. Valentin for her linguistic support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499.

References

Adeyinka, G.C., Moodley, B., 2019. Kinetic and thermodynamic studies on partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) between aqueous solution and modeled individual soil particle grain sizes. J. Environ. Sci. 76, 100–110.
Alves, C.M., Ferreira, C.M.H., Soares, H.M.V.M., 2018. Relation between different metal pollution criteria in sediments and its contribution on assessing toxicity. Chemosphere 208, 390–398.
Baltrons, O., López-Mesas, M., Vilaseca, M., Gutiérrez-Bouzán, C., Le Derf, F., Portet-Koltalo, F., Palet, C., 2018. Influence of a mixture of metals on PAHs biodegradation processes in soils. Sci. Total Environ. 628–629, 150–158.
Bartolomé, N., Hilber, I., Sosa, D., Schulin, R., Mayer, P., Bucheli, T.D., 2018. Applying no-depletion equilibrium sampling and full-depletion bioaccessibility extraction to 35 historically polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soils. Chemosphere 199, 409–416.
Cipullo, S., Prpich, G., Campo, P., Coulon, F., 2018. Assessing bioavailability of complex chemical mixtures in contaminated soils: progress made and research needs. Sci. Total Environ. 615, 708–723.
Collins, C.D., Craggs, M., Garcia-Alcega, S., Kademoglou, K., Lowe, S., 2015. Towards a unified approach for the determination of the bioaccessibility of organic pollutants. Environ. Int. 78, 24–31.
Crampon, M., Bodilis, J., Le Derf, F., Portet-Koltalo, F., 2016. Alternative techniques to HPCD to evaluate the bioaccessible fraction of soil-associated PAHs and correlation to biodegradation efficiency. J. Hazard. Mater. 314, 220–229.
Crampon, M., Bureau, F., Akpa-Vinceslas, M., Bodilis, J., Machour, N., Le Derf, F., Portet-Koltalo, F., 2014. Correlations between PAH bioavailability, degrading bacteria and soil characteristics during PAH biodegradation in five diffusely contaminated dissimilar soils. Environ. Sci. Poll. Res. 21, 8133–8145.
Ghosal, D., Ghosh, S., Dutta, T.K., Ahn, Y., 2016. Current state of knowledge in microbial degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): a review. Front. Microbiol. 7, 1–27.
Hawker, D.W., Connell, D.W., 1988. Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. Environ. Sci. Technol. 22, 382–387.
Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda, K.N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. Interdiscip. Toxicol. 7, 60–72.
Kumpiene, J., Giagnoni, L., Marschner, B., Denys, S., Mench, M., Adriaensen, K., Vangronsveld, J., Puschenreiter, M., Renella, G., 2017. Assessment of methods for determining bioavailability of trace elements in soils: a review. Pedosphere 27, 389–406.
Li, C., Zhang, R., Li, Y., Zhang, S., Gao, P., Cui, X., Ma, L.Q., 2017. Relative bioavailability and bioaccessibility of PCBs in soils based on a mouse model and Tenax-improved physiologically-based extraction test. Chemosphere 186, 709–715.
Ma, L., Zhang, J., Han, L., Li, W., Xu, L., Hu, F., Li, H., 2012. The effects of aging time on the fraction distribution and bioavailability of PAH. Chemosphere 86, 1072–1078.
Misaki, K., Takamura-Enya, T., Ogawa, H., Takamori, K., Yanagida, M., 2016. Tumour-promoting activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated or nitrated derivatives. Mutagenesis 31, 205–213.
Ng, J.C., Juhasz, A., Smith, E., Naidu, R., 2015. Assessing the bioavailability and bioaccessibility of metals and metalloids. Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 8802–8825.
Ortega-Calvo, J.J., Harmsen, J., Parsons, J.R., Semple, K.T., Aitken, M.D., Ajao, C., Eadsforth, C., Galay-Burgos, M., Naidu, R., Oliver, R., Peijnenburg, W.J.G.M., Römbke, J., Streck, G., Versonnen, B., 2015. From bioavailability science to regulation of organic chemicals. Environ. Sci. Technol. 49, 10255–10264.
Portet-Koltalo, F., Machour, N., 2012. Analytical methodologies for the control of particle-phase polycyclic aromatic compounds from diesel engine exhausts. In: Bari, S. (Ed.), Diesel Engine. InTech Open Science.
Pueyo, M., Mateu, J., Rigol, A., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G., 2008. Use of the modified BCR three step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in cantaminated soils. Environ. Pollut. 152, 330–341.
Riding, M.J., Doick, K.J., Martin, F.L., Jones, K.C., Semple, K.T., 2013. Chemical measures of bioavailability/bioaccessibility of PAHs in soil: fundamentals to application. J. Hazard. Mater. 261, 687–700.
Semple, K.T., Doick, K.J., Jones, K.C., Burauel, P., Craven, A., Harms, H., 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. Environ. Sci. Technol. 38, 228A–231A.
Siciliano, S.D., Laird, B.D., Lemieux, C.L., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons are enriched but bioaccessibility reduced in brownfield soils adhered to human hand. Chemosphere 80, 1101–1108.
Sinche, F.L., Nutile, S.A., Landrum, P., Lydy, M.J., 2017. Optimization of Tenax extraction parameters for polychlorinated biphenyls in contaminated sediments. Talanta 164, 386–395.
Ti, Q., Gu, C., Liu, C., Cai, J., Bian, Y., Yang, X., Song, Y., Wang, F., Sun, C., Jiang, X., 2018. Comparative evaluation of influence of aging, soil properties and structural characteristics on bioaccessibility of polychlorinated biphenyls in soil. Chemosphere 210, 941–948.
Wali, A., Colinet, G., Ksibi, M., 2014. Speciation of heavy metals by modified BCR sequential extraction in soils contaminated by phosphogypsum in Sfax, Tunisia. Environ. Res. Eng. Manag. 4, 14–26.

Wong, F., Bidleman, T.F., 2010. Hydroxypropyl-β-cyclodextrin as non-exhaustive extractant for organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in muck soil. Environ. Poll. 158, 1303–1310.
Yu, L., Duan, L., Naidu, R., Semple, K.T., 2018. Abiotic factors controlling bioavailability and bioaccessibility of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: putting together a bigger picture. Sci. Total Environ. 613–614, 1140–1153.
Zhang, S., Li, C., Li, Y., Zhang, R., Gao, P., Cui, X., Ma, L.Q., 2017a. Bioaccessibility of PAHs in contaminated soils: comparison of five in vitro methods with Tenax as a sorption sink. Sci. Total Environ. 601–602, 968–974.
Zhang, Y., Yang, X., Gu, C., Bian, Y., Liu, Z., Jia, M., Wang, F., Wang, D., Jiang, X., 2017b. Prediction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon bioaccessibility to earthworms in spiked soils by composite extraction with Hydroxypropyl-ß-Cyclodextrin and organic acids. Pedosphere 27, 502–510.

ANNEXE 2

PREMIERES ESTIMATIONS DES TENDANCES TEMPORELLES EN ELEMENTS TRACES METALLIQUES ET METALLOÏDES ET CONTAMINANTS ORGANIQUES DANS L'ESTUAIRE DE SEINE

1. Introduction

L'estuaire de Seine a été impacté par de nombreuses modifications anthropiques depuis la fin du dix-huitième siècle qui ont eu pour objectifs de faciliter la navigation, engendrant la formation de zones d'accumulations potentielles pour les sédiments (Figure 1) (Lestel et al., 2019). En aval du bassin versant de la Seine, des archives sédimentaires ont été collectées afin de reconstruire les tendances temporelles en contaminants.

En amont du barrage de Poses (limite physique de l'estuaire de Seine) sur les sites de bouafles et muids (Figure 2A), les archives sédimentaires collectées dans des plaines d'inondations ont permis de remonter jusque dans les années 1950 (bouafles) et 1930 (muids) (e.g. Le Cloarec et al., 2011; Ayrault et al., 2012; Lorgeoux et al., 2016). Au sein de l'estuaire de Seine (Figure 2A), des archives sédimentaires ont été collectés dans la darse des docks et ont permis de remonter jusque dans les années 1960 (Vrel, 2012), et également proche de l'embouchure au sein du marais Vernier et ont permis de remonter jusque dans les années 1950 (Van Metre et al., 2008).

A partir d'une carotte sédimentaire collectés en amont de l'estuaire de Seine, dans une zone (i) où la sédimentation est potentiellement constante à l'inverse des plaines d'inondations, et (ii) qui n'est pas impactée par des apports locaux (e.g. depuis des zones portuaires, l'objectif est de reconstruire les tendances temporelles en contaminants métalliques et organiques au sein de l'estuaire de Seine.

Les premiers résultats sont présentés dans cette annexe et feront par la suite l'objet d'une interprétation.

2. Setting

La pression anthropique sur la continuum fleuve-estuaire de la Seine s'est accentué suite à la révolution industrielle, soit depuis environ 150 ans. A parti du dix-neuvième siècle, la morphologie du cours d'eau a été fortement modifiée afin de réguler le débit, et ainsi faciliter la navigation (Horowitz et al., 1999; Lestel et al., 2019).

Jusqu'à la fin du dix-neuvième siècle, l'estuaire de Seine était composé d'un chenal principal et de plusieurs bras secondaires entrecoupés par de nombreuses îles. L'actuel bras d'Orival où a été échantillonnée la carotte sédimentaire OIR17-02 était jusque dans les années 1960s un de ses bras secondaires, qui était donc un environnement dynamique non propice à la

sédimentation (Figure 1A). Entre 1861–1864, le barrage à équilles de Martot a été construit en deux parties, la première partie allant de la rive gauche à l'île aux Moines (169.6 m) et la seconde partie (aussi appelé déversoir de Blancheterre) allant de l'île aux Moines à l'île Geoffroy (135.0m). En aval du barrage de Martot le barrage et l'écluse de Saint Aubin ont également étaient construits, entre l'île Geoffroy et l'île de la Requête. En 1882, une nouvelle écluse est construite un peu plus en aval. Pour cela, la plupart des îles seront regroupés (île Sainte) ou scindées. En amont du bras d'Orival, deux ouvertures existaient. La première directement connecté au chenal de l'estuaire, et la seconde en aval de l'écluse d'Orival. Cette dernière a été comblée, probablement durant les années 1920s, conjointement au bras parallèle au bras de Saint Aubin, sans que les documents historiques ne puissent le confirmer, (Figure 1B).

Durant les années 1930s, d'important travaux sont à nouveaux entrepris, ayant notamment pour conséquence la destruction du barrage de Martot, le prolongement du bras de l'Eure et la formation de l'étang de Martot (Gardes et al., 2020). Le chenal de l'estuaire a notamment été déplacé à travers l'île Geoffroy, dont une partie a été rattachée à l'île aux Moines. De plus, la partie amont de l'écluse de Saint Aubin, ainsi que le barrage de Saint Aubin ont été comblés, l'écluse étant par la suite aménagée en port de plaisance. L'ouverture amont du bras d'Orival sur l'estuaire de Seine a quant à elle été comblée en 1941, complétée entre 1950 et 1954 d'un second comblement plus en aval (Figure 1C). Ce serait donc qu'à partir des années 1940s que le bras d'Orival aurait pu devenir un environnement propice à la sédimentation, avec des apports notamment lors des marées montantes, la zone pouvant se retrouver émergée à marée basse.

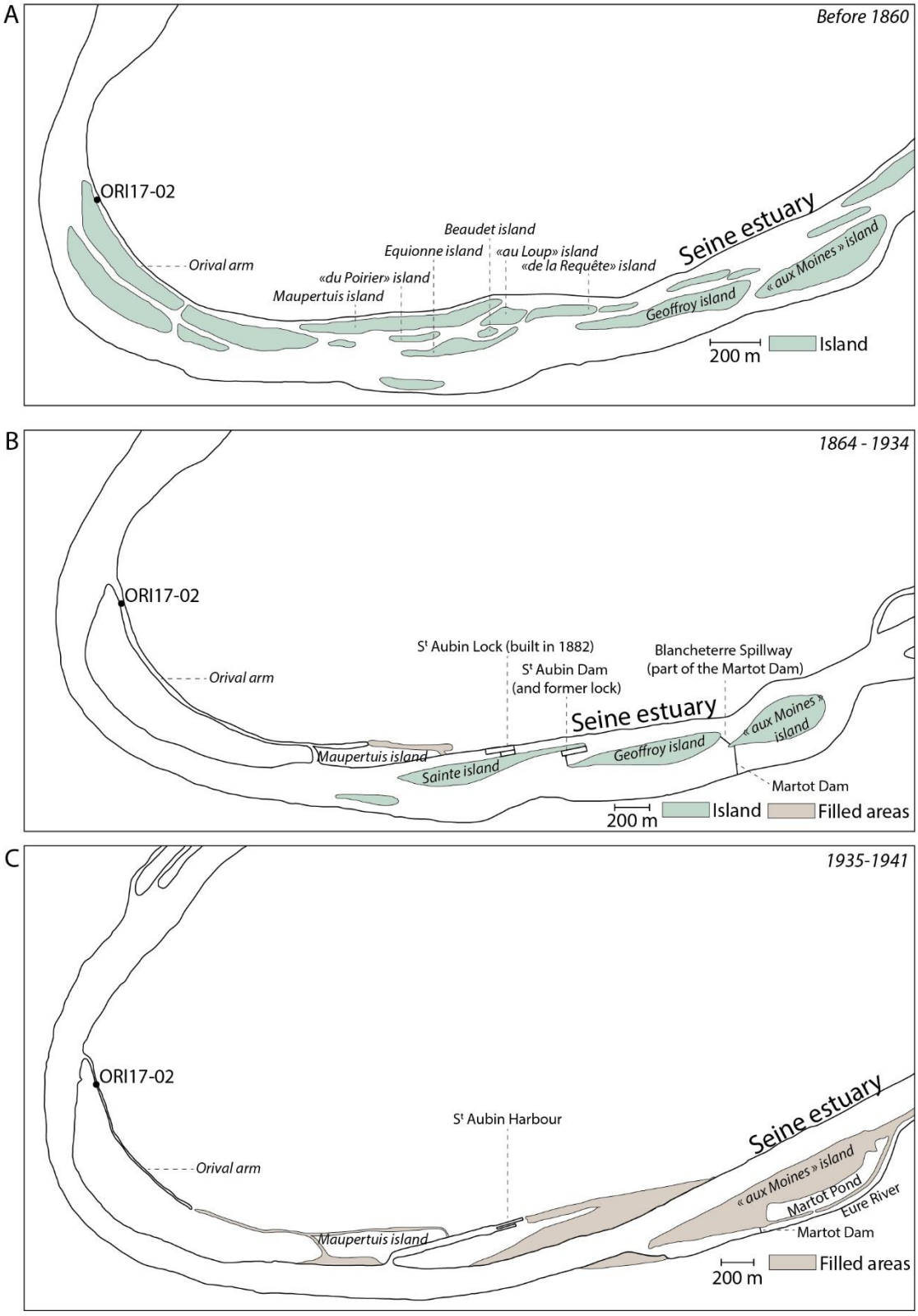


Figure 1. Modifications morphologiques de la zone d'étude établit à partir de documents non-publiés et conservés à "Voie Navigable de France".

3. Matériel et Méthodes

3.1.Site de carottage

Le bras d'Orival est localisé dans l'estuaire de Seine, dont la limite amont est le barrage de Poses (Figure 2A). Ce bras semble immergé lors des marées montantes et les sédiments peuvent se retrouver émergés lors des marées descendantes. La carotte sédimentaire ORI17-01 a été collectée en janvier 2017 avec un carottier gravitaire UWITEC® et des tubes en PVC de 90 mm de diamètre, et la carotte sédimentaire ORI17-02 a été collectée à l'aide d'un carottier Amaury (Figure 2B). Cette seconde session de carottage a été réalisé à marée basse (Figure 3A) et la carotte ORI17-02 (384 cm) a dû être scindée en 3 parties (Figure 3B).

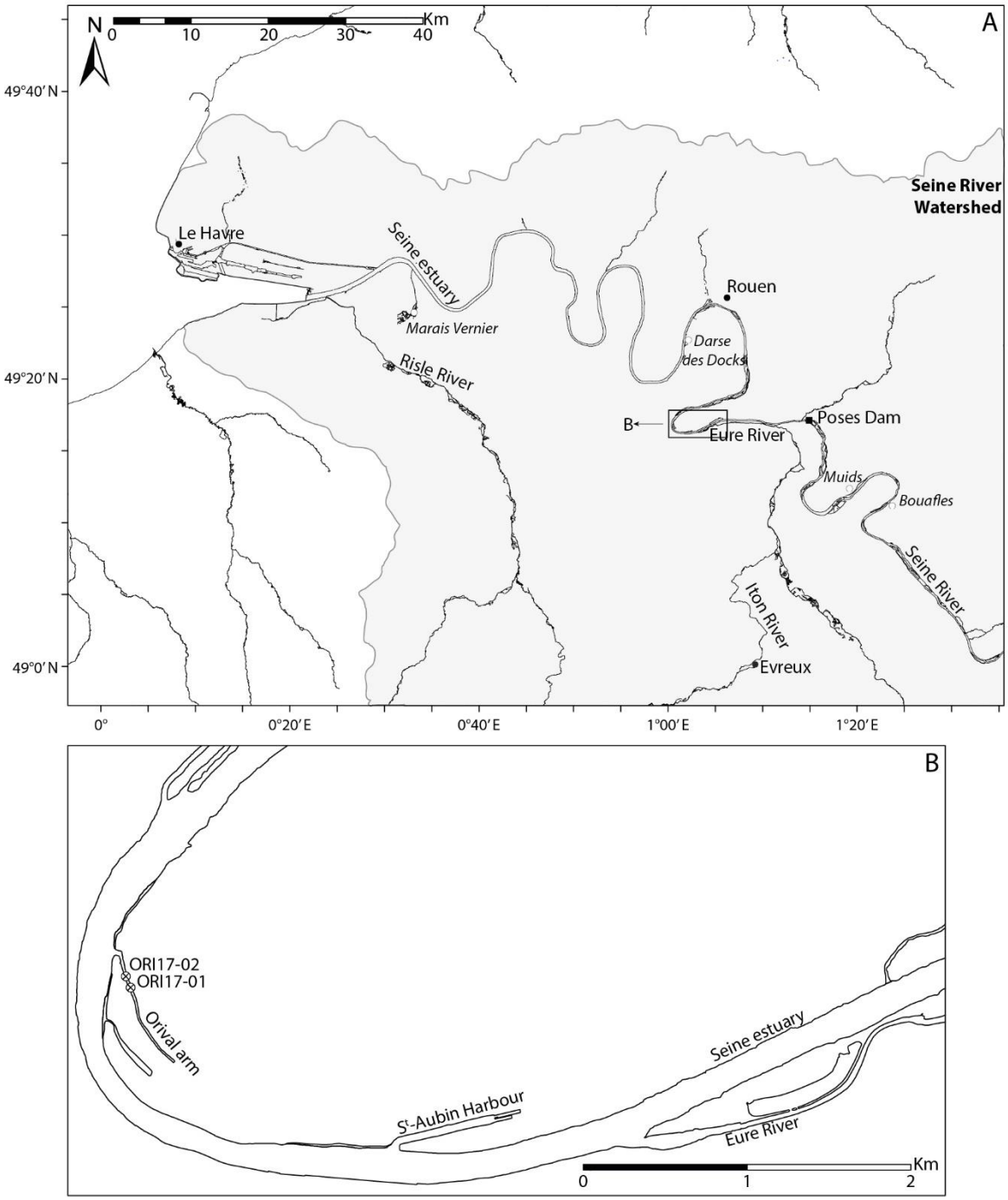


Figure 2. A. Estuaire de Seine B. Localisation des carottes sédimentaires collectées dans le bras d'Orival.

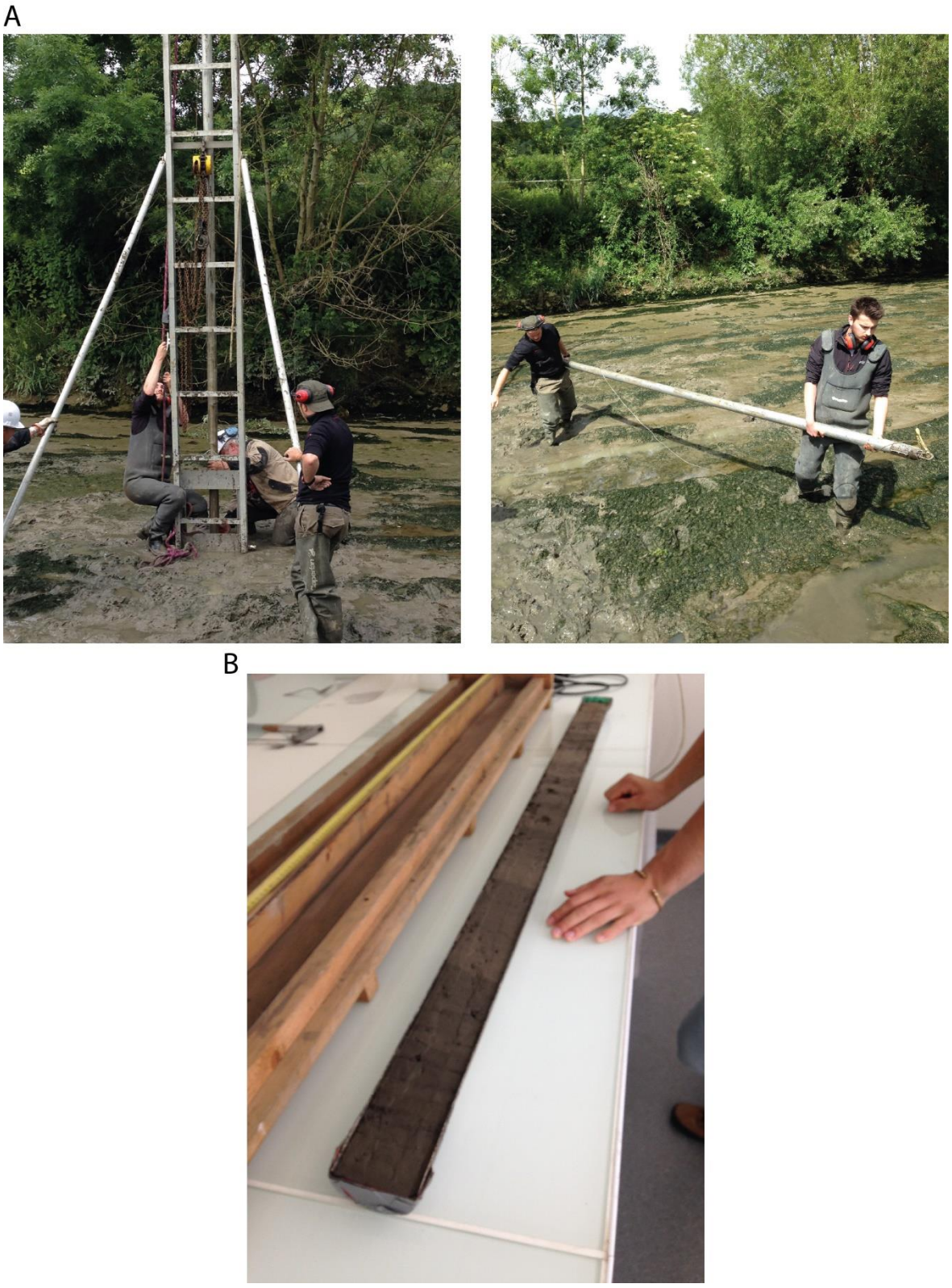


Figure 3. A. Photographie du carottage de ORI17-02 ; B. Photo de la partie haute de la carotte ORI17-02 (0-144 cm).

3.2.Méthodes analytiques

3.2.1. Granulométrie

Les traceurs radioactifs ($^{210}Pb_{ex}$, ^{137}Cs, et ^{241}Am) sont préférentiellement adsorbés sur les particules fines (He and Walling, 1996), de même que les contaminants métalliques (Salomons and Forstner, 1984; Horowitz and Elrick, 1987; Brügmann, 1995) et organiques (Karickhoff et al., 1979; Piérard et al., 1996). La distribution granulométrique au sein des enregistrements sédimentaires influence donc la concentration des traceurs radioactifs et des contaminants. Les changements dans la distribution granulométrique peuvent également être des marqueurs de crues ou d'activités anthropiques (Toonen et al., 2015; Collins et al., 2017).

La distribution granulométrique de la carotte sédimentaire ORI17-02 a été mesurée par diffraction laser (LS 13320 Particle Size Analyser Beckman Coulter™) dans l'intervalle 0.04–2000 μm. Les mesures ont été réalisées tous les cm en intégrant un cm.

3.2.2. Analyse du carbone organique total

La teneur en carbone organique total (COT) et le degré de dégradation de la matière organique (MO) au sein des enregistrements sédimentaires influencent également les concentrations en contaminants. En effet, certains TMM présentent une forte affinité pour le COT (Tseng et al., 2001; Masson et al., 2011; Coynel et al., 2016), les HAPs sont préférentiellement adsorbés sur les matrices riches en carbone organique (Karickhoff et al., 1979; Zhang et al., 2004; Shi et al., 2007), de même que les PCBs sont préférentiellement associées aux particules fines riches en MO (Karickhoff et al., 1979; Gschwend and Wu, 1985). De ce fait, il est nécessaire de déterminer les teneurs et variations en COT afin de savoir si les tendances temporelles enregistrées pour les contaminants sont d'origine anthropique. De plus, les variations de teneurs en COT ou des paramètres associés à la qualité de la MO (e.g. HI et OI) donne des informations sur la dynamique hydrologique et les impacts anthropiques.

La carotte sédimentaire ORI17-02 a été analysée par pyrolyse Rock-Eval 6 (RE6) au laboratoire ISTO ("Turbo" model RE6 pyrolyzer, Vinci Technologies), selon la méthode décrite par Copard et al. (2006). En plus du COT (%), la qualité de la matière a été obtenue en mesurant les indices d'hydrogène (HI ; indicateur dans le teneur en hydrogène ; mg HC g^{-1} COT) et d'oxygène (OI ; indicateur du degré d'oxydation de la MO ; mg O_2 g^{-1} COT) (Lafargue et al., 1998). L'origine de la MO peut être déterminée en utilisant ces deux indices conjointement dans le diagramme pseudo Van-Krevelen (i.e. HI vs OI) (Tissot and Welte, 1984). De plus, la teneur en carbone résiduel (RC ; %) qui correspond au carbone réfractaire

obtenu durant la phase d'oxydation (Lafargue et al., 1998) a été mesurée. Les mesures ont été effectuées sur des fractions de 3 cm.

3.2.3. Analyse des éléments traces métalliques et métalloïdes et des HAP/PCB particulaires

L'analyse des contaminants métalliques et organiques ont été réalisés comme décrit dans les chapitres 3 et 4. Concernant les TMM, les mesures réalisées après attaques totales et dosage par ICP-MS (voir chapitre 3) sont représentées par des croix noires sur les graphiques lorsque de mesures par attaques pseudo-totales et dosage par ICP-AES ont également été réalisées. Dans le cas de V, Co, Ag, Sb, Hg, et Th, les résultats sont uniquement issus d'attaques totales et dosage par ICP-MS (ou DMA pour Hg).

3.3.Datation

La datation des dépôts sédimentaires récents a été estimée à partir de radionucléides ayant des temps de demi-vie courts (Robbins and Edgington, 1975; He and Walling, 1996; Appleby et al., 1991; Benninger et al., 1998; Appleby, 2001; Vrel et al., 2013). Un taux de sédimentation aurait pu être déterminé à partir du ^{210}Pb en excès ($^{210}Pb_{ex}$) (soustraction de ^{226}Ra à $^{210}Pb_{total}$) (Goldberg, 1963) mais l'utilisation de ce dernier requiert l'accumulation de sédiments non-perturbés (Appleby and Oldfield, 1978), et un apport constant en ^{210}Pb a l'interface eau-sédiment (Sabatier et al., 2008; Sanchez-Cabeza and Ruiz-Fernández, 2012), ce qui n'est peut-être par le cas ici puisque la sédimentation a pu être fortement impactée (i) au cours du temps par les modifications anthropiques de la morphologie de l'estuaire, et (ii) à cause des mouvements de marées laissant la zone à découvert lors des marées basses. De plus, l'étude de Vrel et al. (2013), à partir d'une carotte sédimentaire collectée plus en aval dans l'estuaire de Seine, a montré que les valeurs de l'activité en ^{210}Pb pouvaient être impactées par les activités industrielles, de ce fait, le $^{210}Pb_{ex}$ n'a pas été utilisé dans notre cas. L'activité du ^{137}Cs a donc été utilisée pour identifier les essais de bombes nucléaires dont les activités maximales datent de 1963 et l'accident nucléaire de Tchernobyl datant de 1986.

Les activités des radioéléments ont été déterminées à l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN, Cadarache), en collaboration avec Frédérique Eyrolle et Hugo Lepage, sur 33 échantillons. Pour le ^{137}Cs, 5 échantillons ont présentées des valeurs inférieures aux limites de détection (45–48 cm ; 177–180 cm ; 342–345 cm ; 372–375 cm et 381–384 cm).

4. Résultats et Discussions

4.1.Caractéristiques sédimentaires de la carotte ORI17-02

La carotte sédimentaire ORI17-02 est composée d'une succession d'unités silto-sableuses plus ou moins riches en débris coquillers et macro-restes et dont les limites sédimentologiques sont bien définies (Figure 4). En fonction de la distribution granulométrique (Figure 5A), du COT, des indices HI et OI, et du ratio RC/COT, plusieurs unités sédimentaires ont été définies (Figure 3B).

- ***Unité U1 :***

L'unité sédimentaire U1 est composée de trois sous-unités :

U1A (363–384 cm) caractérisée par un faible D_{50} = 39.6 ± 18.1 µm, un pic de MS (MS = 118) à 382 cm, un L* moyen égal à 44 ± 3 %, et une intensité des FDS élevée pour les longueurs d'ondes comprises entre 360–460 nm, 490–580 nm, 610–630 nm, tandis qu'une signature moins intense est également visibles pour les hautes longueurs d'ondes (670–740 nm), une teneur en COT = 0.80 ± 0.10 %, des indices HI et OI égaux à 138 ± 8 mg HC g^{-1} COT et 265 ± 37 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.77 ± 0.02 ;

U1B (360–363 cm) caractérisée par un D_{50} = 103 ± 93 µm, une MS faible ($MS_{moy.}$ = 22 ± 11), un $L^*_{moy.}$ = 37 ± 3 %, et une diminution de l'intensité des signatures détectée au sein de UIA pour chaque intervalle de longueurs d'ondes, une teneur en COT = 0.81 %, des indices HI et OI égaux à 215 mg HC g^{-1} COT et 153 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.75 ;

U1C (338–360 cm) caractérisée par un D_{50} = 41.8 ± 17.0 µm, de fortes variations de la MS ($MS_{moy.}$ = 35 ± 21), avec des pics à 356.5 et 345.0 cm de profondeur et respectivement égaux à 69 et 77, un $L^*_{moy.}$ = 42 ± 3 %, à l'instar de U1A, une intensité des FDS élevée pour les longueurs d'ondes comprises entre 360–460 nm, 490–580 nm, 610–630 nm, et qu'une signature moins intense pour les hautes longueurs d'ondes (670–740 nm), avec cependant des baisses d'intensités pour l'ensemble du spectre) des profondeurs équivalentes à celles des pics de MS, une teneur en COT = 1.19 ± 0.10 %, des indices HI et OI égaux à 159 ± 13 mg HC g^{-1} COT et 259 ± 25 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.76 ± 0.00 (Figure 5).

- ***Unité U2 :***

L'unité sédimentaire U2 (295–338cm) est caractérisée par un fort D_{50} = 230 ± 57 µm, une MS ($MS_{moy.}$ = 49 ± 11) qui augmente du bas vers le sommet de l'U2 avec une décroissance sur les derniers centimètres de l'unité sédimentaire, et une ré-augmentation à l'interface avec U3, un $L^*_{moy.}$ = 42 ± 3 %, une signature peu intense pour les longueurs d'ondes 360–540 nm et 610–630 nm, une teneur en COT = 0.68 ± 0.24 %, des indices HI et OI égaux à 224 ± 24 mg HC g^{-1} COT et 188 ± 21 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.72 ± 0.02 (Figure 5).

- ***Unité U3 :***

L'unité sédimentaire U3 est composée de deux sous-unités :

U3A (237–295 cm) caractérisée par un D_{50} = 113 ± 50 µm, une MS élevée ($MS_{moy.}$ = 79 ± 21) et croissante du bas de U3 jusqu'à 63 cm de profondeur puis qui diminue vers l'interface avec le sommet de l'unité sédimentaire, avec des pics à 289, 286.5, 281, 263, et 258 cm de profondeur respectivement égaux à 109, 102, 97, 138, et 126, un $L^*_{moy.}$ = 38 ± 3 %, une signature peu intense pour les longueurs d'ondes 360–540 nm et 610–630 nm, une teneur en COT = 1.76 ± 0.77 %, des indices HI et OI égaux à 291 ± 33 mg HC g^{-1} COT et 131 ± 16 mg O_2 g^{-1} respectivement, et un RC/COT = 0.69 ± 0.03 ;

U3B (182–237 cm) caractérisée par un D_{50} = 122 ± 61 µm, une MS élevée ($MS_{moy.}$ = 65 ± 20) et croissante de l'interface U3A-U3B à 196 cm de profondeur puis qui diminue jusqu'à 187.5 cm de profondeur et ré-augmente jusqu'au sommet de U3B, un $L^*_{moy.}$ = 38 ± 4 % marqué par une brève mais forte baisse à 236 cm de profondeur, une signature moins intense que pour l'unité U3A pour les longueurs d'ondes 360–540 nm et 610–630 nm, une forte teneur en COT = 3.04 ± 1.18 %, des indices HI et OI égaux à 316 ± 26 mg HC g^{-1} COT et 120 ± 7 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.67 ± 0.02 (Figure 5).

- ***Unité U4***

L'unité sédimentaire U4 est composée de deux sous-unités :

U4A (135–182 cm) caractérisée par un faible D_{50} = 49.7 ± 35.0 µm, une MS élevée ($MS_{moy.}$ = 90 ± 19) et croissante de l'interface U3B-U4A et croissante jusqu'à 137.5 cm de profondeur, puis qui diminue vers le sommet de U4A, un $L^*_{moy.}$ = 34 ± 3 % marqué par une brève diminution dans l'intervalle 169.5–171.5 cm, une signature faible pour les longueurs d'ondes 360–540 nm et 610–630 nm, une forte teneur en COT = 4.54 ± 0.52 %, des indices HI et OI égaux à 355 ± 23 mg HC g^{-1} COT et 107 ± 7 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un faible RC/COT = 0.64 ± 0.02 ;

U4B (38–135 cm) caractérisée par un faible D_{50} = 34.0 ± 19.3 µm, une MS faible ($MS_{moy.}$ = 31 ± 15) qui diminue fortement de l'interface U4A-U4B jusqu'à 115.5 cm de profondeur et qui montre des quelques variations jusqu'au sommet de U4B, un $L^*_{moy.}$ = 35 ± 3 %, une signature qui s'intensifie pour les longueurs d'ondes 360–460 nm, 610–630 nm, 670–740 nm, et à un degré moindre pour les longueurs d'ondes 490–580 nm à partir de 115.5 cm, une forte teneur en COT = 4.15 ± 0.60 %, des indices HI et OI égaux à 287 ± 20 mg HC g^{-1} COT et 126 ± 17 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.70 ± 0.01 (Figure 5).

- ***Unité U5 :***

L'unité sédimentaire U5 est composée de trois sous-unités :

U5A (30–38 cm) caractérisée par un fort D_{50} = 155 ± 67 µm, une MS faible ($MS_{moy.}$ = 19 ± 6) et qui augmente vers le sommet de U5A, un $L^*_{moy.}$ = 36 ± 3 %, une signature faible pour l'ensemble du spectre 360–740, un pic en COT = 7.49 ± 2.95 %, des indices HI et OI égaux à 317 ± 53 mg HC g^{-1} COT et 136 ± 13 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.67 ± 0.04 ;

U5B (18–30 cm) caractérisée par un D_{50} = 80.3 ± 23.0 µm, une MS ($MS_{moy.}$ = 38 ± 11) qui augmente vers le sommet de U5B et marqué par un pic à 27 cm de profondeur égal à 69, un $L^*_{moy.}$ = 38 ± 2 %, une signature à nouveau plus intense pour les longueurs d'ondes 360–460 nm, 610–630 nm, 670–740 nm, et moins intense pour les longueurs d'ondes 490–580 nm, une teneur en COT = 3.50 ± 0.35 %, des indices HI et OI égaux à 240 ± 12 mg HC g^{-1} COT et 142 ± 2 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.73 ± 0.01 ;

U5C (0–18 cm) caractérisée par un D_{50} = 123 ± 21 µm, une MS élevée ($MS_{moy.}$ = 43 ± 16) qui augmente jusqu'à 8 cm de profondeur (pic égal à 73) puis diminue jusqu'au sommet de la carotte ORI17-02, un $L^*_{moy.}$ = 39 ± 3 %, et qui diminue dans les derniers centimètres jusqu'au sommet de la carotte ORI17-02, une signature toujours intense pour les longueurs d'ondes 360–460 nm, 610–630 nm, 670–740 nm, mais avec une brève diminution de cette intensité dans l'intervalle 8–13 cm, une teneur en COT = 1.38 ± 0.21 %, des indices HI et OI égaux à 235 ± 24 mg HC g^{-1} COT et 189 ± 14 mg O_2 g^{-1} COT respectivement, et un RC/COT = 0.72 ± 0.02 (Figure 5).

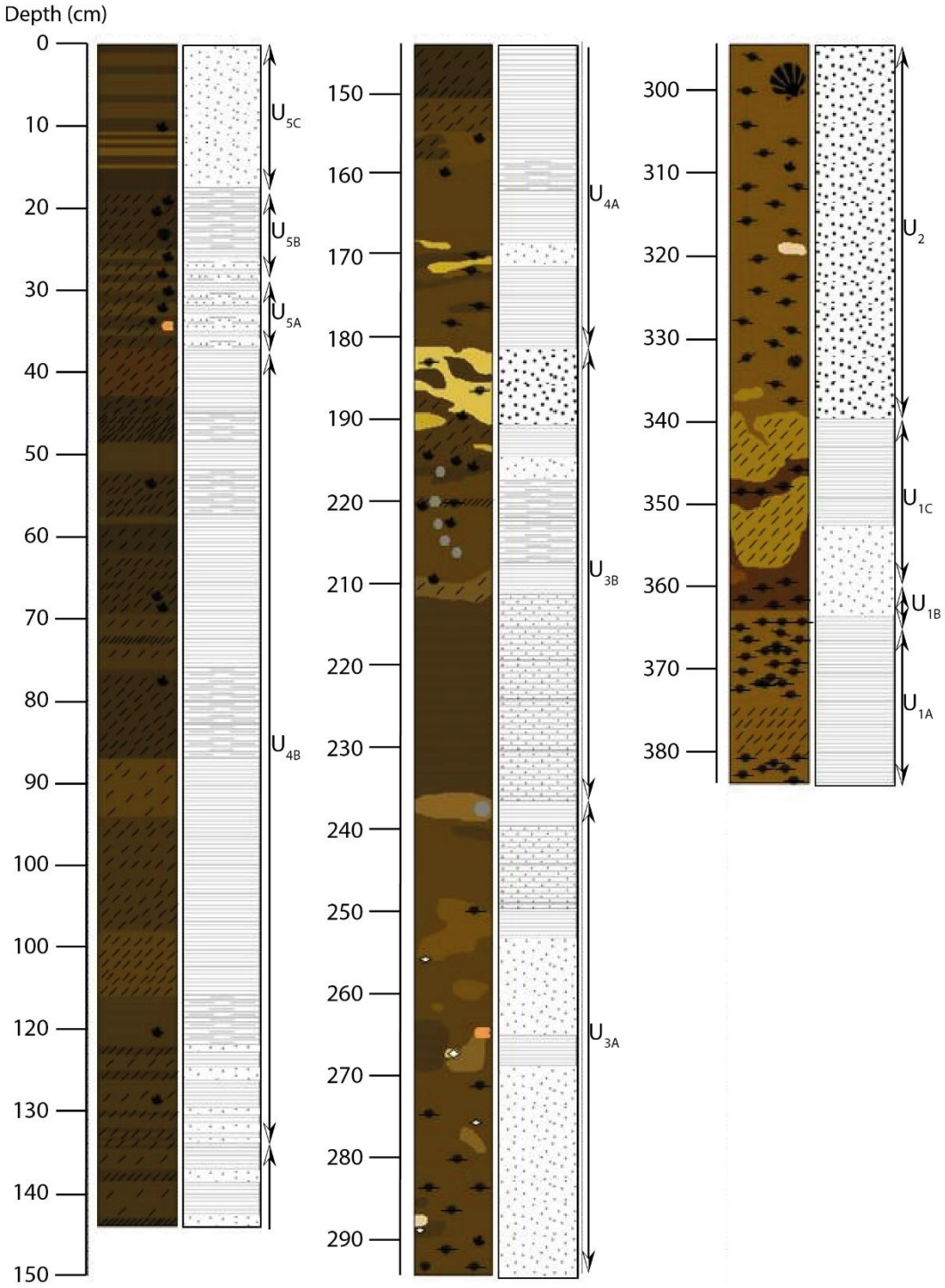


Figure 4. Log sédimentaire de la carotte ORI17-02.

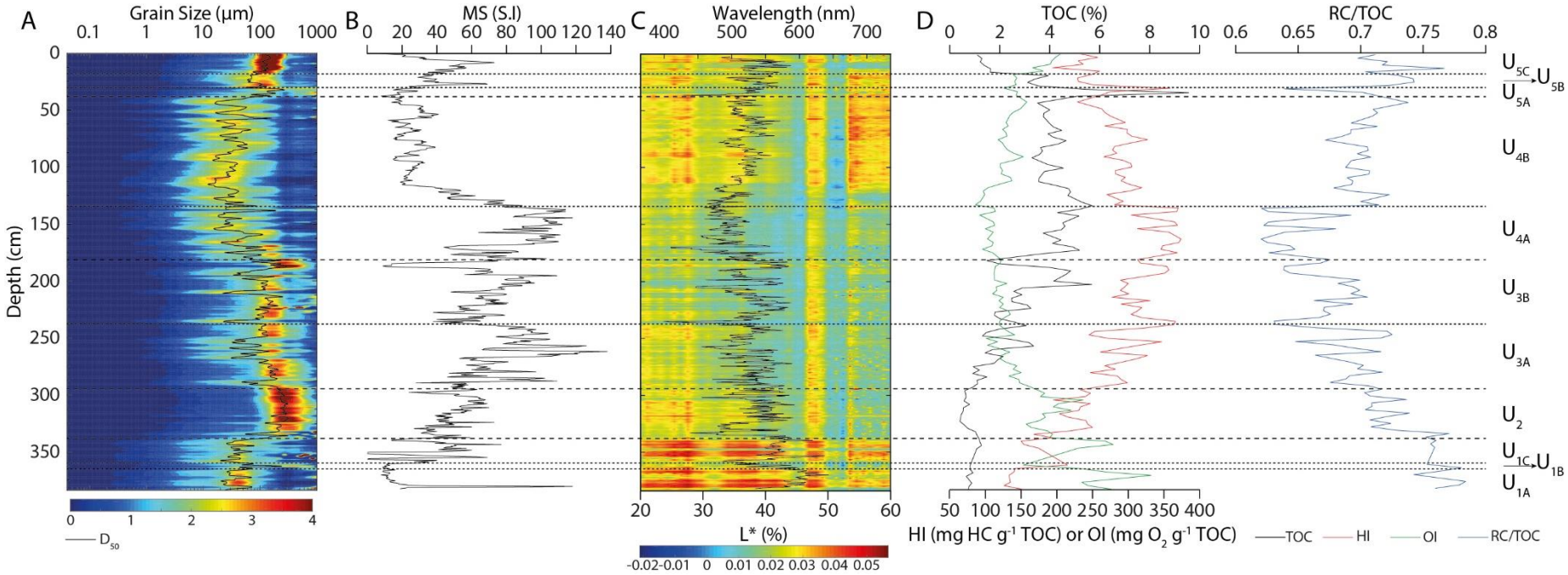


Figure 5. A. Distribution granulométrique, D_{50} ; B. Susceptibilité magnétique (MS) ; C. Dérivées Premières et Réflectance (L*) ; D.COT, HI, OI et RC/COT le long de la carotte sédimentaire ORI17-02.

4.2.Première estimation d'un modèle d'âge pour la carotte ORI17-02

La première identification de ^{137}Cs datait de 1955 (Pennington et al., 1973) et correspondrait à 358.5 cm de profondeur, tout en tenant compte les valeurs en-dessous était sous la limite de détection. Un pic en ^{137}Cs est visible à 145.5 cm de profondeur et pourrait correspondre au retombées maximales dues aux essais nucléaires en 1963 (Robbins and Edgington, 1975). Enfin, la légère augmentation en ^{137}Cs à 49.5 cm de profondeur correspondrait à l'accident nucléaire de Tchernobyl (Figure 6) A partir de ces 3 marqueurs temporels, un taux de sédimentation a été estimé entre chacun et a montré un fort taux d'accumulation à partir de 1995 avoisinant les 27 cm y^{-1}, puis une diminution de ce taux vers la surface, puisqu'il est approximativement égal à 4.2 cm y^{-1} entre 1963 et 1986, et inférieur à 2 cm y^{-1} après 1986. Néanmoins, He and Walling, (1996) ont montré que le ^{137}Cs était préférentiellement adsorbé sur les particules fines présentent dans les sols. Au vu des fortes variations granulométriques enregistrée dans la carotte sédimentaire (Figure 3), une correction des valeurs en ^{137}Cs obtenues a donc été tentée, à partir de la fraction < 63 μm. Le changement majeur obtenu par cette correction a été un pic à 187.5 cm de profondeur, supérieur à celui obtenu à 145.5 cm (Figure 6), ce qui signifierait que le pic dû aux retombées maximales des essais nucléaires en 1963 serait décalé d'environ 42 cm en profondeur et donnerait un fort de sédimentation d'environ 21.4 cm y^{-1} pour la période 1955–1963 et un taux de sédimentation de 6 cm y^{-1} pour la période 1963–1986.

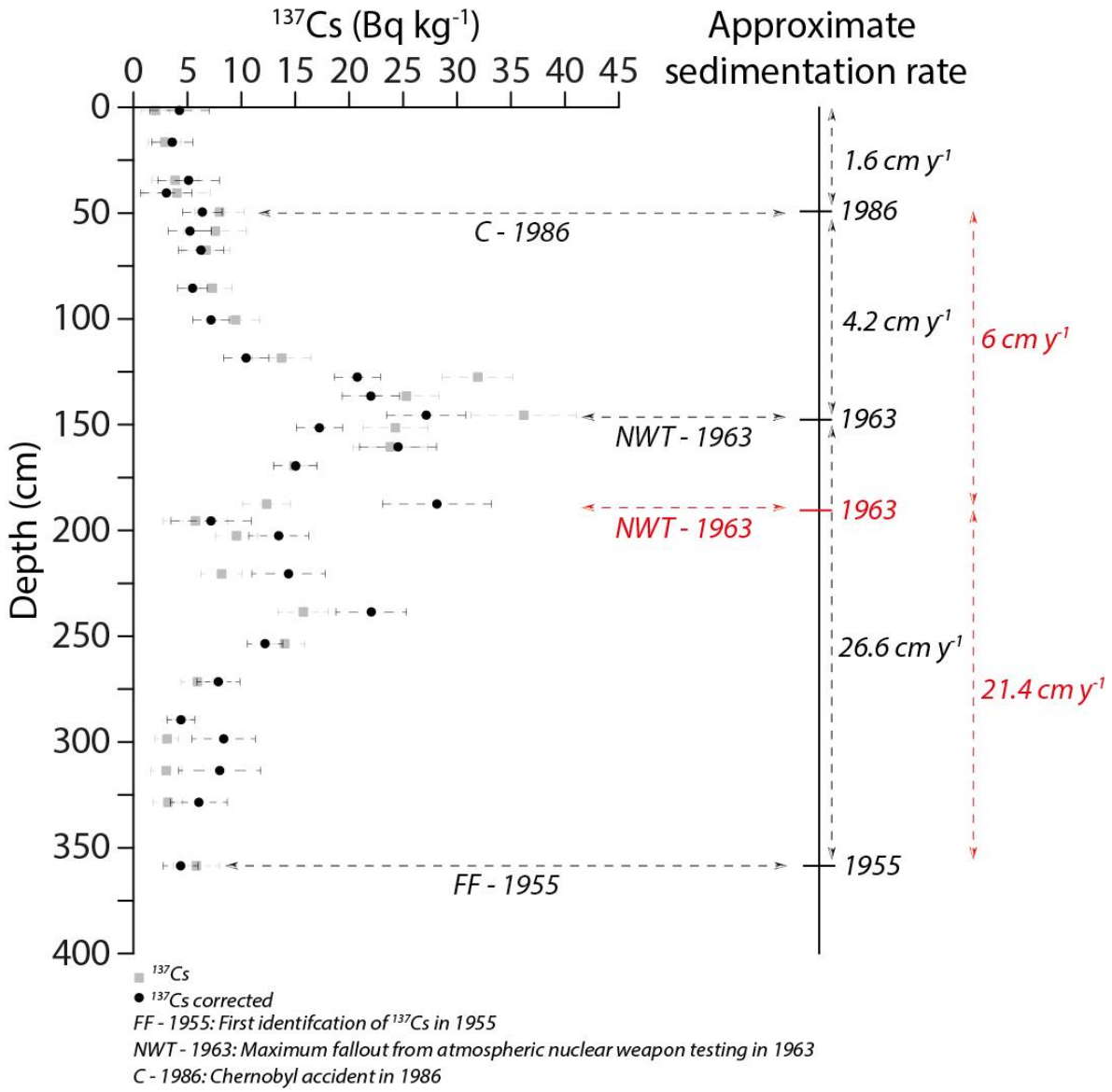


Figure 6. ^{137}Cs le long de la carotte sédimentaire ORI17-02 et estimation d'un taux de sédimentation.

4.3. Evolution des concentrations en éléments métalliques le long de la carotte ORI17-02

Au vu des incertitudes concernant le premier modèle d'âge réalisé, les concentrations en TMM sont présentés en fonction de la profondeur. Les concentrations en V ($V_{moy.}$ = 47.9 ± 16.5 mg kg^{-1}), Co ($Co_{moy.}$ = 10.1 ± 3.0 mg kg^{-1}) et Th ($Th_{moy.}$ = 3.70 ± 2.04 mg kg^{-1}) ont montré une certaine stabilité tout au long de la carotte ORI17-02, à l'exception de faibles valeurs dans les intervalles 288–372 cm, 180–186 cm et 0–15 cm de profondeur (Figure 7), c'est-à-dire les

profondeurs où le D_{50} est élevé (Figure 5), et qui correspondrait approximativement aux intervalles de temps ~1954–1958, ~1962–1964, ~2007–2016.

Les éléments Cr, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Cd, Sb, Hg et Pb, ont montré des tendances similaires (Figure 7), avec une augmentation progressive des concentrations du fond jusqu'à ~ 200 cm de profondeur, qui correspondrait au début des années 1960 (1961-1962), puis une augmentation plus rapide et des pics de concentrations dans les intervalles 129–132 cm (Cr = 376 mg kg^{-1}, Ni = 83.8 mg kg^{-1}) qui correspondrait à la fin des années 1960 (1966-1967) ou au début des années 1970 (1972-1973) selon le modèle d'âge, 135–138 cm (Pb = 425 mg kg^{-1}) qui correspondrait au milieu des années 1960 (~1965) ou au début des années 1970 (~1971–1973), 141–144 cm (Cu = 454 mg kg^{-1}, Ag = 31.0 mg kg^{-1}, Cd = 59.1 mg kg^{-1}) qui correspondrait au début des années 1960 (~1963), ou au début des années 1970 (~1970–1971), 150–153 cm (Co = 15.6 mg kg^{-1}) qui correspondrait au début (~1963) ou à la fin (~1969) des années 1960, 153–156 cm (Zn = 1692 mg kg^{-1}, As = 30.8 mg kg^{-1}, Hg = 7.93 mg kg^{-1}) qui correspondrait aux années 1960 (~ 1963 ou ~ 1968), et 222–225 cm (Sb = 8.63 mg kg^{-1}) qui correspondrait au début des années 1960 (~ 1960–1961).

Les concentrations en TMM ont ensuite rapidement diminué et se sont stabilisées à partir de 115 cm de profondeur, soit depuis le début ou le milieu des années 1970, et cela jusqu'à la surface du dépôt sédimentaire. Les concentrations en Mn ont quant à elles étaient stables tout au long de l'enregistrement sédimentaire avec un concentration moyenne égale à 294 ± 2 mg kg^{-1}.

Les teneurs maximales en TMM ont donc été enregistrés durant les années 1960–1970, à l'instar des tendances temporelles décrites par Vrel (2012) à partir d'un enregistrement sédimentaire dans l'estuaire de Seine. Néanmoins, Vrel (2012) a enregistré des maximums de concentrations (formulés sous forme de facteur d'enrichissements) durant les années 1970 pour Cr, Cu, Cd, et Ni, alors que ces éléments ont semblé montrer des maximums de concentrations au plus tard au début des années 1970 dans le cas de la carotte OR17-02, bien qu'il faille tenir compte des incertitudes du modèle d'âge. Concernant As, Pb, Zn, Ag, et Sb, l'enregistrement sédimentaire estuarien de la Darse des Docks a montré une diminution des teneurs durant les années 1960 (Vrel, 2012), pouvant suggérer un pic de concentration au préalable, et ces mêmes TMM ont montré dans le cas de l'enregistrement sédimentaire du bras d'Orival des maximums durant les années 1960.

Les tendances temporelles mis en avant dans cette étude sont également comparables à celles enregistrées en amont de l'estuaire, au sites de Bouafles (B2) ou de Muids (M1), qui comme vu dans les travaux de Le Cloarec et al.(2011) et de Ayrault et al. (2010), sont représentatifs des

apports du bassin versant de la Seine fluviatile (Tableau 1). Les concentrations maximales en TMM enregistrées dans le bras d'Orival sont quasi-exclusivement supérieures à celles enregistrés aux deux sites situés en amont de l'estuaire, à l'exception des teneurs en As et Hg, respectivement inférieures à celles enregistrés à Muids pour As et Bouafles pour Hg. D'un point de vu temporel, les maximums de concentrations enregistrés dans le bras d'Orival sont relativement proches de celles enregistrés dans l'archive sédimentaire B2, mais plus éloignés de ceux enregistrés dans l'archive M1.

Tableau 1. Comparaison des maximums de concentrations en TMM enregistrés dans la partie amont de l'estuaire de Seine (ORI17-02) et des teneurs maximales enregistrées en aval du bassin versant de la Seine fluviatile. L'intervalle de temps pour le site d'Orival correspond aux âges min. et max. estimés avec le modèle d'âge. Les données pour les sites de Bouafles et de Muids sont issues des travaux de Le Cloarec et al. (2011) et de Ayrault et al. (2010) pour les résultats concernant Ag.

	Bras d'Orival (ORI17-02)		Bouafles (B2)		Muids (M1)	
	Concentrations (mg kg^{-1})	Années	Concentrations (mg kg^{-1})	Années	Concentrations (mg kg^{-1})	Années
Cr	376	1966-1973	299	1964	197	1960
Pb	425	1965-1973	513	1959	421	1942
Cu	454		390	1959	260	1942
Cd	59.1	1963-1971	44	1964	23.8	1960
Ag	31.0		24.6	1963	14.3	1970
Zn	1692		1479	1959	1072	1936
As	30.8	1963-1968	22	1953	33	1936
Hg	7.93		8.4	1960	-	-
Sb	8.63	1960-1961	8.1	1960	7.7	1954

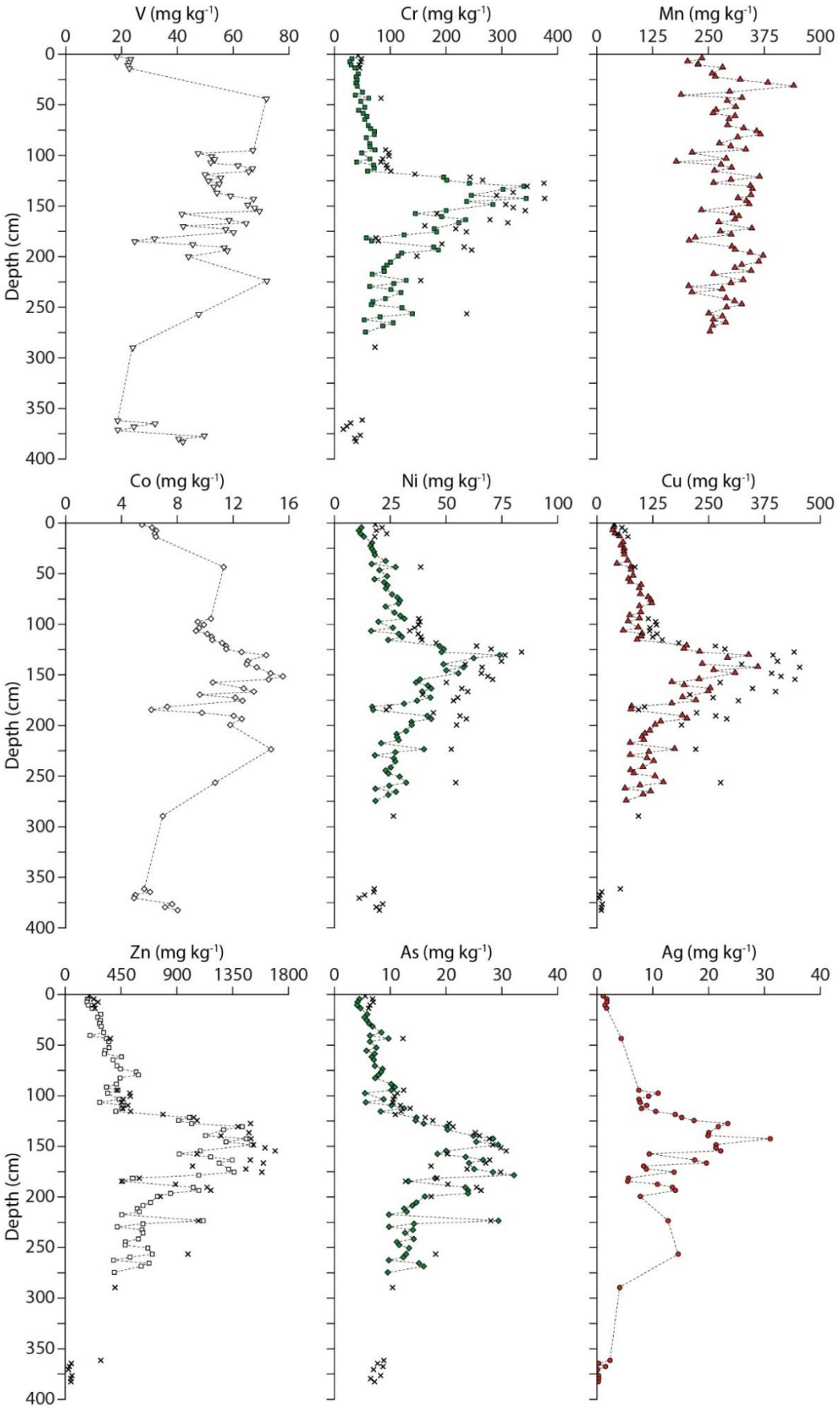


Figure 7. Concentrations en TMM le long de la carotte sédimentaire ORI17-02 (1/2).

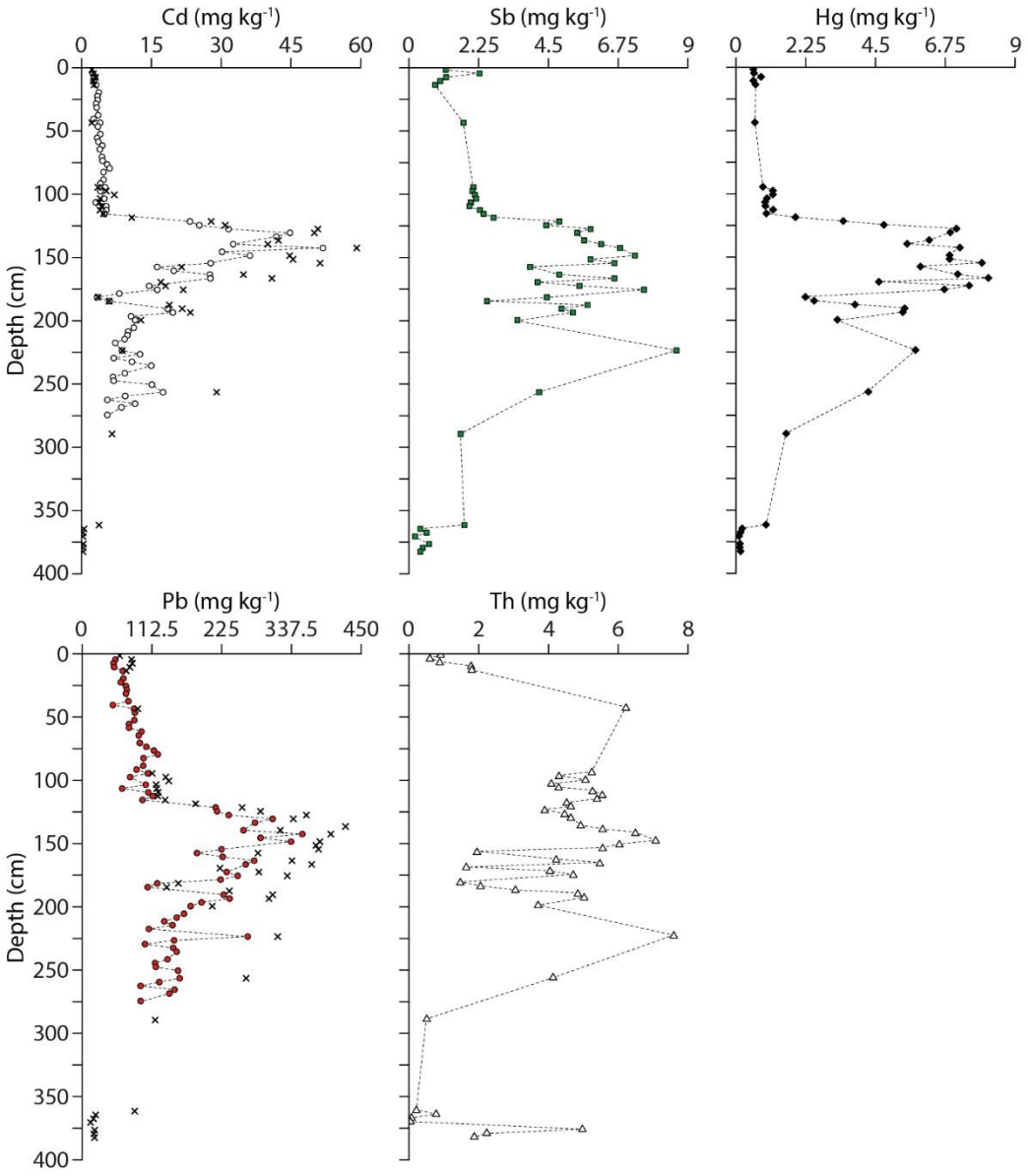


Figure 7. Concentrations en TMM le long de la carotte sédimentaire ORI17-02 (2/2).

4.4. Evolution des concentrations en HAPs et PCBs le long de la carotte ORI17-02

4.4.1. Evolution des concentrations en HAP et de la distribution des isomères

Au vu des incertitudes concernant le premier modèle d'âge réalisé, les concentrations en HAPs sont présentés en fonction de la profondeur. Les concentrations totales en HAPs sont comprises dans l'intervalle 0.11–218 mg kg^{-1} ($HAPs_{moy.}$ = 37.4 ± 5.5 mg kg^{-1}). Les concentrations ont été très faible (0.20 ± 0.08 mg kg^{-1}) du début de l'enregistrement sédimentaire jusqu'à 367 cm de profondeur, ce qui correspondrait au milieu des années 1950 (~1954), puis constante jusqu'à

300 cm de profondeur (9.22 ± 0.66 mg kg^{-1}), soit vers la fin des années 1950 (1957-1958), avant d'augmenter jusqu'à 172 cm de profondeur, soit jusqu'au milieu des années 1960 (1962-1966) et d'atteindre un pic de concentration (égal à 218 mg kg^{-1}). Par la suite, les concentrations ont diminué jusqu'à 115 cm de profondeur (soit au début ou au milieu des années 1970) et se sont stabilisées jusqu'à la surface (14.0 ± 1.5 mg kg^{-1}) (Figure 8A).

Les abondances des 2-ring HAPs (masse 128, Na) sont comprises entre 1–19% (2-ring $HAPs_{moy.}$ = 3%), tandis que celles des 3-ring HAPs (masses 152, 154, 166, et 178) sont comprises entre 13–61% (3-ring $HAPs_{moy.}$ = 21%), la masse 178 (Pn etAn) étant la plus représentée avec des abondances comprises entre 3–33%. Les 4-ring HAPs (masses 202 et 228) sont les plus représentées avec des abondances comprises entre 22–56% (4-ring $HAPs_{moy.}$ = 44%), et les masses 202 et 228 sont les premières et troisièmes les plus représentés de toutes les masses avec des abondances comprises entre 16–40% et 1–22% respectivement. Les 5-ring HAPs (masses 252 et 278) sont les second les plus représentés avec des abondances comprises entre 5–37% (5-ring $HAPs_{moy.}$ = 25%), et la masse 252 était la seconde la plus représentée avec des abondances comprises entre 5–35%. Enfin, les abondances 6-ring HAPs (masse 276 ; IP et Bghi) sont comprises entre 1–12% (6-ring $HAPs_{moy.}$ = 7%) (Figure 8A).

Les teneurs en HAPs enregistrées dans le bras d'Orival jusqu'à la fin des années 1950 sont près de quatre inférieures à celles enregistrées en amont de l'estuaire, où des teneurs en HAPs de l'ordre de 40 mg kg^{-1} (site de Muids) ont été enregistrées entre 1930 et 1950 (Lorgeoux et al., 2016). De plus, il semble exister un décalage temporal entre le pic de concentration atteint au milieu des années 1960 au sein de la carotte ORI17-02, et les pics enregistrés à Bouafles et Muids où les concentrations en HAPs ont atteint un pic en 1956 à Bouafles et à la fin des années 1950 à Muids, mais les teneurs maximales enregistrées dans le bras d'Orival sont supérieures à celles enregistrées à Muids (~ 110 mg kg^{-1}) et Bouafles (90 mg kg^{-1}) (Lorgeoux et al., 2016), ou dans d'autres grands bassin versants français (e.g. Bassin de la Loire ; Bertrand et al. (2015)). La baisse des concentrations enregistrée par la suite semble s'accorder avec la décroissance de la production et de l'utilisation du charbon en France (Kim and Barles, 2012) et une stabilisation des concentrations à partir des années 1970 a été déjà été enregistré en amont (Lorgeoux et al., 2016) et semble donc logique. Concernant les dépôts sédimentaires les plus récents, la teneur moyenne de 14.0 ± 1.5 mg kg^{-1} enregistrée est supérieure à celle mesurée en amont de l'estuaire (~ 5 mg kg^{-1}) par Lorgeoux et al. (2016), mais est cohérente avec les concentrations mesurées par Gasperi et al. (2009) (2-17 mg kg^{-1}) sur des MES de la Seine.

4.4.2. Evolution des concentrations en PCB et de la distribution des congénères

Au vu des incertitudes concernant le premier modèle d'âge réalisé, les concentrations en PCBs sont présentés en fonction de la profondeur. Les concentrations totales en PCBs sont comprises entre 0.01–6.25 mg kg^{-1} ($PCBs_{moy.}$ = 1.61 ± 0.15 mg kg^{-1}). Les concentrations sont très faibles (0.02 ± 0.01 mg kg^{-1}) au début de l'enregistrement sédimentaire puis ont augmenté avec plusieurs pics de concentrations successifs, jusqu'à un maximum de concentration à 196 cm de profondeur (6.25 ± 1.23 mg kg^{-1}), qui équivaudrait aux années 1960 (~1961–1964), suivi d'une importante baisse des concentrations puis d'un second pic à 163 cm de profondeur (5.92 ± 1.14 mg kg^{-1}), également durant les années (~1962–1967). Les concentrations ont ensuite diminué jusqu'à environ 100 cm de profondeur (soit environ 1974–1978) et ont été constantes jusqu'à la surface (0.73 ± 0.07 mg kg^{-1}) (Figure 8B).

Le PCB101 est, en moyenne, le plus représenté (53%) avec des abondances comprises entre 5–76%. L'abondance en PCB101 a augmenté dès 364 cm de profondeur (~1954), atteint un pic vers 331 cm de profondeur (~1956), diminué jusqu'à 256 cm de profondeur (~1959–1960) à l'inverse de la concentration en PCB, ré-augmenté jusqu'à 196 cm de profondeur (~1961–1964) où le PCB101 a atteint son pic, à l'instar de la concentration en PCB, diminué à nouveau jusqu'à environ 100 cm de profondeur et ré-augmenté jusqu'à la surface. De plus, le PCB101 a été pour chaque fraction de la carotte ORI17-02 le congénère le plus représenté, à l'exception du début de l'enregistrement sédimentaire (367–379 cm) (années 1950) dominé par les PCBs fortement chlorés et notamment le PCB180, et des intervalles 127–130 cm (fin des années 1960 ou milieu des années 1970) et 103–108 cm (années 1970) dominés par les PCBs faiblement chlorés et notamment le PCB52. Le PCB52 est le second congénère le plus représenté (23%), avec des abondances comprises entre 0–66%. Le PCB52 n'a été détecté qu'à partir de 364 cm de profondeur (~1954) et son abondance est constante jusqu'à l'intervalle 103–109 cm (années 1970) où il est le plus représenté des congénères, puis a diminué jusqu'à la surface de l'enregistrement sédimentaire. Les abondances des PCB138, PCB153 et PCB180 sont, en moyenne, toutes les trois égales à 7% avec des abondances comprises entre 2–49%, 3–23%, et 0–52% respectivement. Alors que les abondances en PCB138 sont fortes au début de l'enregistrement sédimentaire, elles ont rapidement diminué et sont restées constantes tout au long de l'enregistrement, à l'exception d'une légère augmentation proche de la surface. Les abondances en PCB153 et celles en PCB138 sont importantes au fond de l'enregistrement sédimentaire avant de chuter rapidement et de se stabiliser malgré un pic à 256 cm de profondeur (~1959–1960), puis ont augmenté dans l'intervalle 73–103 cm de profondeur (des années 1970 au début des années 1980), avant de diminuer vers la surface. A l'instar du PCB138, les abondances en PCB180 sont élevées au début de l'enregistrement puis ont

rapidement chuté et se sont ensuite stabilisées jusqu'à la surface de l'enregistrement sédimentaire avec cependant de fortes valeurs dans l'intervalle 244–274 cm (~1955–1960). Enfin, le PCB28 est le plus faiblement représenté (3%) avec des abondances comprises entre 0–16%, et quelques pics notamment à 235 cm (~1955–1960) et 115–139 cm de profondeur (de la fin des années 1960 aux années 1970) (Figure 8B).

L'augmentation des teneurs en PCBs dans l'enregistrement sédimentaire ORI17-02 semble donc s'être déroulée durant les années 1950 via des pics de concentrations successifs, avant d'atteindre au début des années 1960 un maximum, alors que les tendances temporelles enregistrées par Lorgeoux et al. (2016) en amont de l'estuaire ont montré une augmentation abrupte à la fin des années 1950. Alors que plusieurs pics de concentrations ont été enregistrées au site de Bouafles jusqu'au début des années 1970 (Lorgeoux et al., 2016), seuls deux pics ont été enregistrés dans le bras d'Orival, mais les teneurs maximales enregistrées ici (~ 6 mg kg^{-1}) sont plus de deux fois supérieurs à celles enregistrées en amont de l'estuaire, mais également supérieures à celles enregistrées dans le bassin de la Loire (1.4 mg kg^{-1} ; Dendievel et al. (2019)), de la Garonne (0.145 mg kg^{-1} ; Dendievel et al., (2019)) et du Rhône (0.28 mg kg^{-1} ; Desmet et al. (2012) / 0.42 mg kg^{-1} ; Mourier et al. (2014)). La décroissance des concentrations jusque dans les années 1980 vue à Bouafles semble également avoir été enregistré dans l'estuaire amont et aurait donc la même origine, à savoir l'arrêt de l'utilisation des PCBs en 1975. Au-delà, la teneur moyenne enregistrée jusqu'à la surface (0.73 ± 0.07 mg kg^{-1}) est comparable à celle enregistrée à Bouafles (~ 0.5 mg kg^{-1}) (Lorgeoux et al., 2016). Comme démontré par Dendievel et al. (2019), une augmentation des teneurs en PCBs est visible entre Paris et Rouen, et les teneurs maximales enregistrées dans le bras d'Orival (~ 6 mg kg^{-1}) sont du même ordre que les teneurs maximales enregistrées dans l'estuaire à Rouen (~ 5 mg kg^{-1} dans les années 1970 à la Darse des Docks). Il est à noter que cette concentration de ~ 5 mg kg^{-1} était la plus forte répertoriée à travers les différents bassins versants français (Dendievel et al., 2019). Pour expliquer cette augmentation en aval de Paris, Dendievel et al., 2019 ont évoqué comme origine de la pollution les aires urbaines et industrielles de Paris ou Rouen, mais également des apports depuis l'Eure, affluent majeur de l'estuaire de Seine. Bien que les concentrations en PCBs enregistrées durant les années 1950–1970 en aval du bassin de l'Eure sont importantes (max. ~ 1.6 mg kg^{-1} ; Gardes et al., *submitted* ; chapitre 4), il est probable que l'apports d'autres sources intra-estuariennes soient à l'origine de ces fortes teneurs, n'ayant semble-t-il pas été enregistré au site de Bouafles.

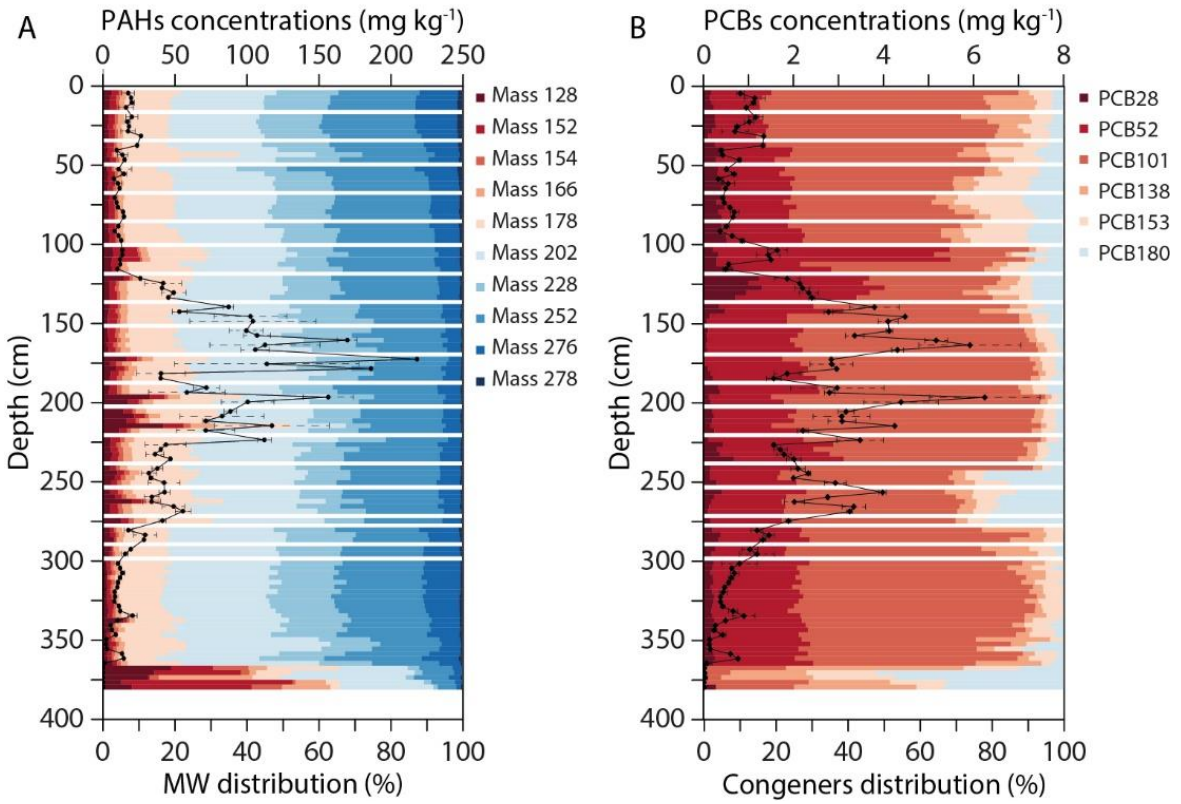


Figure 8. A. Concentrations en HAP et distribution des masses molaires (MW) ; B. Concentrations en PCB et distribution des congénères le long de la carotte sédimentaire ORI17-02.

5. Conclusions et Perspectives

Ces premiers résultats issus d'un carotte estuarienne ont montré qu'il était possible d'établir de reconstruire des tendances temporelles dans des environnements (estuaire) plus dynamiques que les plaine d'inondations, les annexes hydrauliques, ou les réservoirs de barrages. Néanmoins, ces résultats ont montré l'importance d'une analyse des marqueurs sédimentologiques, qui sont les notamment les témoins des changements d'hydrodynamismes. La première estimation du modèle d'âge a permis de montrer que cette archive sédimentaire pouvait permettre d'étudier les tendances temporelles des contaminants dans l'estuaire de Seine depuis les années 1950 avec potentiellement des variations intra-annuelles au vu des premiers taux de sédimentation estimés. Néanmoins, une analyse sédimentologique plus poussée est nécessaire afin d'affiner le modèle d'âge, en déterminant notamment si des évènements de crues ont été enregistrés, en expliquant l'origine des différentes unités sédimentaires délimitées, et en définissant si ces unités sont dû à des aménagements antrhopiques. De plus il sera important de déterminer le rôle des apports locaux (notamment depuis la ville de Saint-Aubin-lès-Elbeuf)

dans les tendances temporelles enregistrées pour ensuite tenter d'isoler les sources responsables des contaminations, par exemple en étudiant les distributions temporelles des isomères de HAPs ou congénères de PCBs. Concernant les TMM, un travail à partir de facteurs d'enrichissements permettra de mieux situer cette archives sédimentaire par rapport aux enregistrements sédimentaires collectés en amont de l'estuaire et dans l'estuaire

Remerciements

Le carottage de l'archive sédimentaire a été réalisé en collaboration avec Franck Lelong (Laboratoire M2C, site de Caen).
Les activités de ^{137}Cs utilisées pour la datation ont été mesurées par Frédérique Eyrolle et Hugo Lepage (IRSN)

Références de l'Annexe 5

Appleby, P.G., 2001. Chronostratigraphic Techniques in Recent Sediments, in: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), Tracking Environmental Change Using Lake Sediments: Basin Analysis, Coring, and Chronological Techniques, Developments in Paleoenvironmental Research. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 171–203. https://doi.org/10.1007/0-306-47669-X_9

Appleby, P.G., Richardson, N., Nolan, P.J., 1991. 241Am dating of lake sediments. Hydrobiologia 214, 35–42. https://doi.org/10.1007/BF00050929

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

Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C.R., Bonté, P., Göpel, C., 2012. Lead contamination of the Seine River, France: Geochemical implications of a historical perspective. Chemosphere 87, 902–910. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043

Ayrault, S., Priadi, C.R., Evrard, O., Lefèvre, I., Bonté, P., 2010. Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. J. Environ. Monit. 12, 2177–2185. https://doi.org/10.1039/C0EM00153H

Benninger, L.K., Suayah, I.B., Stanley, D.J., 1998. Manzala lagoon, Nile delta, Egypt: modern sediment accumulation based on radioactive tracers. Environmental Geology 34, 183–193. https://doi.org/10.1007/s002540050270

Bertrand, S., Hughen, K., Giosan, L., 2015. Limited Influence of Sediment Grain Size on Elemental XRF Core Scanner Measurements, in: Croudace, I.W., Rothwell, R.G. (Eds.), Micro-XRF Studies of Sediment Cores: Applications of a Non-Destructive Tool for the Environmental Sciences, Developments in Paleoenvironmental Research. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 473–490. https://doi.org/10.1007/978-94-017-9849-5_19

Brügmann, L., 1995. Metals in sediments and suspended matter of the river Elbe. Science of The Total Environment 159, 53–65. https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)04252-I

Collins, A.L., Pulley, S., Foster, I.D.L., Gellis, A., Porto, P., Horowitz, A.J., 2017. Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: A review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. Journal of Environmental Management, Sediment source fingerprinting for informing catchment management: methodological approaches, problems and uncertainty 194, 86–108. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.09.075

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J.-E., 2006. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. Earth Surface Processes and Landforms 31, 135–153. https://doi.org/10.1002/esp.1319

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

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., 2019. Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in the four main French River Basins (1945–2018). Earth System Science Data Discussions 1–23. https://doi.org/10.5194/essd-2019-167

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

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., 2020. 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

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R., 2009. Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). Science of The Total Environment 407, 2900–2908. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.024

Goldberg, E.L., 1963. Geochronology with 210Pb. Radioactive Dating, International Atomic Energy Agency 121–131.

Gschwend, P.M., Wu, Shianchee., 1985. On the constancy of sediment-water partition coefficients of hydrophobic organic pollutants. Environ. Sci. Technol. 19, 90–96. https://doi.org/10.1021/es00131a011

He, Q., Walling, D.E., 1996. Interpreting particle size effects in the adsorption of 137Cs and unsupported 210Pb by mineral soils and sediments. Journal of Environmental Radioactivity 30, 117–137. https://doi.org/10.1016/0265-931X(96)89275-7

Horowitz, A.J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., Biger, E., 1999. Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. Hydrol. Process. 13, 1329–1340. https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990630)13:9<1329::AID-HYP811>3.0.CO;2-H

Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Applied Geochemistry 2, 437–451. https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90027-8

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. Water Research 13, 241–248. https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X

Kim, E., Barles, S., 2012. The energy consumption of Paris and its supply areas from the eighteenth century to the present. Reg Environ Change 12, 295–310. https://doi.org/10.1007/s10113-011-0275-0

Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. Revue de l'Institut Français du Pétrole 53, 421–437. https://doi.org/10.2516/ogst:1998036

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, Man and River Systems: From pressures to physical, chemical and ecological status 36, 515–529. https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003

Lestel, L., Eschbach, D., Steinmann, R., Gastaldi, N., 2019. ArchiSEINE : une approche géohistorique du bassin de la Seine (No. 18).

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

Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E., Le Coustumer, P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. Science of The Total Environment 409, 1539–1549. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.022

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). Sci. Total Environ. 476–477, 568–576. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.026

Pennington, W., Tutin, T.G., Cambray, R.S., Fisher, E.M., 1973. Observations on Lake Sediments using Fallout 137 Cs as a Tracer. Nature 242, 324–326. https://doi.org/10.1038/242324a0

Piérard, C., Budzinski, H., Garrigues, P., 1996. Grain-Size Distribution of Polychlorobiphenyls in Coastal Sediments. Environ. Sci. Technol. 30, 2776–2783. https://doi.org/10.1021/es9600035

Robbins, J.A., Edgington, D.N., 1975. Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using Pb-210 and Cs-137. Geochimica et Cosmochimica Acta 39, 285–304. https://doi.org/10.1016/0016-7037(75)90198-2

Sabatier, P., Dezileau, L., Condomines, M., Briqueu, L., Colin, C., Bouchette, F., Le Duff, M., Blanchemanche, P., 2008. Reconstruction of paleostorm events in a coastal lagoon (Hérault, South of France). Marine Geology 251, 224–232. https://doi.org/10.1016/j.margeo.2008.03.001

Salomons, W., Forstner, U., 1984. Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin, Heidelberg.

Sanchez-Cabeza, J.A., Ruiz-Fernández, A.C., 2012. 210Pb sediment radiochronology: An integrated formulation and classification of dating models. Geochimica et Cosmochimica Acta, Environmental Records of Anthropogenic Impacts 82, 183–200. https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.024

Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Liu, W.X., Shen, W.R., 2007. Partitioning and source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers in Tianjin, China. Environmental Pollution, Lichens in a Changing Pollution Environment 146, 492–500. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.07.009

Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition. ed. Springer, Heidelberg.

Toonen, W.H.J., Winkels, T.G., Cohen, K.M., Prins, M.A., Middelkoop, H., 2015. Lower Rhine historical flood magnitudes of the last 450years reproduced from grain-size measurements of flood deposits using End Member Modelling. CATENA, Past Hydrological Extreme Events in a Changing Climate 130, 69–81. https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.12.004

Tseng, C.M., Amouroux, D., Abril, G., Tessier, E., Etcheber, H., Donard, O.F.X., 2001. Speciation of Mercury in a Fluid Mud Profile of a Highly Turbid Macrotidal Estuary (Gironde, France). Environ. Sci. Technol. 35, 2627–2633. https://doi.org/10.1021/es001750b

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

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.

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

Zhang, J., Cai, L., Yuan, D., Chen, M., 2004. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in Mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. Marine Pollution Bulletin 49, 479–486. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.02.030

ANNEXE 3

DATASET PUBLIEES

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Trace metals and metalloid elements in sediment cores (1940s-2017) and suspended particulate matter (2017-2018) from the Eure River, France. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912843

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Trace metal and metalloid elements of sediment core MAR16-02 from the Eure River, France (pseudo-total digestion). https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912842

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Lead isotope ratios of sediment core MAR15-01 from the Eure River, France. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912839

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Total organic carbon content of sediment core FOR17-02 from the Avre River (Eure River watershed), France. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912838

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Grain size distribution of sediment core FOR17-02 from the Avre River (Eure River watershed), France. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912837

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Trace metal and metalloid elements of sediment core FOR17-02 from the Avre River (Eure River watershed), France (total digestion). https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912834

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): X-ray fluorescence of sediment core DAM17-02 from the Eure River, France. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912832

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Trace metal and metalloid elements of sediment core DAM17-02 from the Eure River, France (pseudo-total digestion). https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912830

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Trace metal and metalloid elements of sediment core DAM17-02 from the Eure River, France (total digestion). https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912829

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Trace metal and metalloid elements in suspended particulate matter from the Eure River (Les Damps site), France. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.912827

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Grain size distribution of sediment core MAR15-01 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911159

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Grain size distribution of sediment core DAM15-02 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911158

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Trace metal concentrations in sediment core MAR16-02 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911155

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Geochemistry of sediment core MAR16-02 from the Eure River determined by XRF. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911154

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Geochemistry of sediment core MAR15-01 from the Eure River determined by XRF. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911153

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Geochemistry of sediment core DAM15-02 from the Eure River determined by XRF. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911152

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Age model of sediment core MAR15-01 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911148

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Short-lived radionuclides in sediment core MAR15-01 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911146

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Spectrocolorimetry in sediment core DAM17-02 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911143

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Spectrocolorimetry in sediment core MAR15-01 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911142

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Magnetic susceptibility in sediment core MAR15-01 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911107

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Magnetic susceptibility in sediment core DAM17-02 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911106

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Reconstruction of anthropogenic activities in sediments cores from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911102

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Total organic carbon, Hydrogen Index (HI) and Oxygen Index (OI) in sediment core MAR15-01 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911101

Gardes, T; Debret, M; Copard, Y et al. (2020): Total organic carbon, Hydrogen Index (HI) and Oxygen Index (OI) in sediment core DAM17-02 from the Eure River. https://doi.org/10.1594/PANGAEA.911100

ANNEXE 4

ENCADREMENT STAGIAIRES

Stagiaires co-encadrés au laboratoire M2C

Auboiron Jeanne, étudiante de Licence 3

Boucher Nicolas, étudiant de Lience 3

Cartron Etienne, étudiant de Licence 3

Defresne Cécile, étudiante de Master 1

Demarest Maxime, étudiant de Licence 3, Master 1, Master 2

Faivre Quentin, étudiant de Master 2

Lecoeuche Zoé, étudiante de Licence 3

Stagiaires ayant participés au projet OSS 276 au laboratoire COBRA

Atteck Léa, étudiante de DUT

Breemeersch Camille, étudiante de DUT

Humbert Kevin, étudiant de Master 2

Landu Paka Esther, étudiante de DUT

Laperdix Quentin, étudiant de Master 2

ANNEXE 5

COMMUNICATIONS ECRITES ET ORALES

Publications scientifiques

❖ Premier auteur:

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., 2020. 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., Debret, M., Copard, Y., Coynel, A., Fournier, M., Deloffre, J., Revillon, S., Nizou, J., Develle, A-L., Sabatier, P., Marcotte, S., Patault, E., Faivre, Q., Portet-Koltalo, F., 2020. Fluxes estimation, temporal trends and sources determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine Estuary (France). Science of the Total Environment 724, 138249. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249

Gardes, T., Portet-Koltalo, F., Debret, M., Humbert, K., Levaillant, R., Simon, M., Copard, Y., 2020. Temporal trends, sources, and relationships between sediment characteristics and polyclyc 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

Gardes, T., Portet-Koltalo, F., Debret, M., Copard, Y., *submitted to Chemosphere*. Temporal distribution of organochlorine pesticides and relationships with sediment characteristics in the Eure River watershed, France.

❖ Co-auteur:

F. Portet-Koltalo, **T. Gardes**, M. Debret, Y. Copard, S. Marcotte, C. Morin, Q. Laperdrix, 2020. Bioaccessibility of polycyclic aromatic compounds (PAHs, PCBs) and trace elements: influencing factors and determination in a river sediment core. Journal of Hazardous Materials, 384, 121499. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121499

A-M. Dendievel, B. Mourier, A. Coynel, O. Evrard, P. Labadie, S. Ayrault, M. Debret, F. Koltalo, Y. Copard, Q. Faivre, **T. Gardes**, S. Vauclin, H. Budzinski, C. Grosbois, T. Winiarski, M. Desmet, 2020. Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in the four

main French River Basins (1945-2018). Earth System Science Data 12, 1153–1170. https://doi.org/10.5194/essd-12-1153-2020

Communications scientifiques

❖ Oral:

Gardes, T., Laberdesque, Y., Patault, E., Debret, M., Copard, Y., Deloffre, J., Marcotte, S., Develle, A-L., Sabatier, P., Chaumillon, E., Portet-Koltalo, F. 2017. Long-term Accumulation of Metals and Persistent Pollutants (PAHs, PCBs, Organochlorine Pesticides) from the Eure River Watershed (France) in Sediments: Possible Consequences of a Dam Removal. 16th International Conference on Chemistry and the Envionment (ICCE) 2017. Oslo, Norway.

Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Patault, E., Laberdesque, Y., Deloffre, J., Marcotte, S., Develle, A-L., Sabatier, P., Chaumillon, E., Coulombier, T., Revillon, S., Nizou, J., Portet-Koltalo, F. 2018. Trace Metal Elements and Organics Compounds in the Eure River Watershed: Past and Actual Records of Anthropogenic Impacts. Goldschmidt 2018, Boston, USA.

❖ Poster:

Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Patault, E., Deloffre, J., Marcotte, S., Develle, A-L., Sabatier, P., Chaumillon, E., Coulombier, T., Revillon, S., Nizou, J., Laberdesque, Y., Portet-Koltalo, F. 2017. Long-term Records of Trace Metal Elements in Core Sediments: Anthropogenic Impacts in the Eure River Watershed. American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting 2017, New Orleans, USA**.**

Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Patault, E., Deloffre, J., Marcotte, S., Develle, A-L., Sabatier, P., Chaumillon, E., Coulombier, T., Revillon, S., Nizou, J., Laberdesque, Y., Portet-Koltalo, F. 2018. Flux of Particulate Trace Metal Elements and Organic Compounds (PAHs, PCBs) in the Eure River Watershed (France). American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting 2018, Washington, USA**.**

Rapports à l'attention de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie

Gardes, T., Debret, M., Portet-Koltalo, F., Copard, Marcotte, S. 2017. Arasement du barrage de Martot : Enjeux & potentiels impacts environnementaux dans l'Eure – Rapport de synthèse 1. Projet OSS 276 : Observatoire des Sédiments de l'Eure et de la Seine

Gardes, T., Debret, M., Portet-Koltalo, F., Copard, Marcotte, S. 2018. Flux de contaminants métalliques dans l'Eure aval & impact de l'arasement du barrage de Martot – Rapport de synthèse 2. Projet OSS 276 : Observatoire des Sédiments de l'Eure et de la Seine