



UNIVERSITÉ
PARIS-SUD 11

Transfert d'éléments en trace dans l'environnement

Mémoire pour l'obtention de l'Habilitation à Diriger des
Recherches

Sophie Ayrault

Soutenue le 17 janvier 2011

Devant un jury constitué par Mesdames et Messieurs :

- **Mme Françoise Elbaz-Poulichet**, Directrice de Recherches CNRS, HydroSciences Montpellier (Rapporteur)
- **M. Jean-Paul Schwitzguébel**, Professeur, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Rapporteur)
- **M. Jean-Marie Mouchel**, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris (Rapporteur)
- **Mme Cécile Quantin**, Professeur, Univ. Paris Sud Orsay (Présidente).
- **Mme Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin**, Directrice de recherches, IFREMER (Examineur)

Ecole Doctorale : Modélisation et Instrumentation en Physique,
Energies, Géosciences et Environnement

Sommaire

I. Préambule.....	1
II. Les métaux, l'environnement et l'Homme : quelques éléments de contexte.....	4
III. Techniques pour l'analyse des éléments en traces dans les échantillons environnementaux.....	6
III.1. L'analyse par activation neutronique.....	7
III.2. Spectrométrie de masse à couplage inductif.....	9
III.3. INAA et ICP-MS : complémentaires ou concurrentes ?.....	13
III.4. Complémentarité des techniques d'analyse globale et locale.....	13
III.5. Extractions chimiques : une approche de la spéciation.....	14
IV. Les métaux dans le compartiment atmosphérique.....	18
IV.1. Concentrations atmosphériques (particules totales, PM ₁₀) et flux de dépôts atmosphériques.....	19
IV.2. Les mousses, premiers pas en biomonitoring.....	21
IV.3. Cas des lichens transplantés.....	24
IV.4. Les écorces d'arbre.....	25
IV.3.1 L'arganier : une première expérience.....	26
IV.3.2. Le frêne : une grande expérience.....	26
V. Les éléments traces dans l'hydrosystème de la Seine.....	35
V. 1. Sources et mobilité des métaux dans les sédiments et les matières en suspension.....	37
V.2. Les archives sédimentaires : cas du plomb et de l'argent.....	42
V.2.1. Les sources de plomb dans Paris.....	43
V.2.2. L'argent : un nouveau polluant ?.....	46
Perspectives : Vers une vision globale du cycle environnemental des métaux.....	49
I. Transferts dans un continuum Atmosphère – Rivière.....	50
I.1. Impact du ruissellement urbain par temps de pluies sur la contamination de l'hydrosystème.....	51
I.2. Lien avec la biodisponibilité.....	54
I.2.1. Biodisponibilité des métaux particuliers en rivière.....	54
I.2.2. Biodisponibilité des métaux particuliers atmosphériques.....	55
II. Les écorces, les sédiments de plaine d'inondation et les pollens : des archives intégratives.....	56
III. Bilan des transferts à l'échelle d'un bassin versant : le cas de l'antimoine.....	58
III.1. Bilan de l'antimoine à l'échelle du bassin de la Seine.....	60
III.2. Tendances historiques des contaminations.....	62
III.3. L'antimoine : un traceur géochimique.....	62
IV. La nécessité d'une stratégie coordonnée trans-disciplinaire.....	63
Références.....	65

Transferts d'éléments en trace dans l'environnement : Des techniques analytiques vers une vision globale du cycle environnemental des métaux

I. Préambule

Le sujet de ma thèse portait sur la préparation et la caractérisation des hexacyanoferrates de cuivre qui sont des composés minéraux insolubles ayant la propriété de fixer le césium dans des solutions à la chimie complexe. Ces fixateurs étaient destinés au traitement des déchets radioactifs liquides, plus exactement à l'extraction et au confinement du césium-137 (de période de vie radioactive de 30 ans) contenu dans les déchets liquides issus des usines de retraitement des combustibles nucléaires usagés.

Au cours de ma thèse, j'ai dû avoir recours à des méthodes d'analyse chimique très sensibles et précises pour caractériser la composition de très petits cristaux d'hexacyanoferrates que je synthétisais notamment par des techniques de croissance en gel.

C'est ainsi que j'ai été amenée à me spécialiser dans des techniques d'analyse d'éléments en traces tels que l'analyse par activation neutronique et les spectrométries de masse associées à des plasmas (ICP-AES et ICP-MS). Autant le dire tout de suite, les techniques à base d'ICP ne m'ont pas convaincue d'emblée, du fait de la grande difficulté de mettre en solution sans perte et sans contamination des petites quantités de ces composés très insolubles. Par contre, l'activation neutronique m'a enthousiasmée par son caractère à la fois simple dans son principe et très technique dans sa pratique.

J'ai été recrutée au Laboratoire Pierre Süe en 1995 pour y développer des applications environnementales impliquant l'activation neutronique : transfert sol-plante, contamination de rivières, mais surtout biomonitoring des retombées atmosphériques de métaux lourds. Dans le même temps, je me suis formée à l'ICP-MS, et surtout aux bonnes pratiques de digestion des échantillons pour obtenir, de manière fiable, la mesure des concentrations totales en éléments traces qu'ils contiennent.

Le biomonitoring, ou biosurveillance, consiste à utiliser un ou plusieurs organismes vivants pour surveiller la contamination de l'environnement. Cette approche réunit biologistes et physico-chimistes autour de la surveillance environnementale à proximité de sources connues, mais aussi pour une évaluation sur le long terme des désordres écologiques causés par les contaminants. La biosurveillance peut aussi mettre en évidence les possibles spécificités de

l'accumulation spatiale et temporelle des polluants. En matière de pollution atmosphérique, la biosurveillance végétale est un complément théoriquement simple, rapide et économique aux méthodes physico-chimiques classiques (Garrec et Van Haluwyn, 2002), à condition de bien comprendre les interactions entre les polluants et le biomoniteur. L'identification et la quantification des polluants élémentaires présents dans une série de biomoniteurs est déjà le résultat d'un lourd travail d'échantillonnage, de préparation d'échantillons et d'analyse. Cependant, on n'obtiendra qu'une vision relative des variations spatiales ou temporelles des pressions polluantes. Cette vision relative pourra être erronée si on n'a pas tenu compte des facteurs de variabilité inter-espèces (Galsomière et al., 2003) ou de la variabilité induite par la taille de la maille choisie pour la collecte (Amblard et al., 2004). Le point de vue du physico-chimiste doit donc être absolument complété par l'apport de spécialistes de la biologie voire de la physiologie végétale. C'est dans cette démarche qu'a commencé ma collaboration avec l'équipe PEX du LECA à l'Université Joseph Fourier : Juliette Asta, Michel Tissut et Patrick Ravanel.

Dès 1997, une collaboration s'est installée avec Philippe Bonté au LSCE autour de l'utilisation de l'activation neutronique pour caractériser les transferts de matière au sein d'un bassin versant de la Seine (DEA et Doctorat de Laure Tessier, 2003). J'ai rejoint le LSCE en 2004. A partir de cette date, j'ai commencé une série d'études portant sur la circulation des éléments métalliques dans le bassin de la Seine, s'appuyant sur des collaborations dans le cadre du programme de recherches PIREN-Seine, et des projets qui en ont découlé (ANR Jeunes Chercheurs BIOMET, EC2CO MEDISIS). De mes activités antérieures, j'ai conservé les travaux sur le biomonitoring des retombées atmosphériques de polluants métalliques, et plus que jamais, le travail collaboratif avec le LECA. Les deux pistes ainsi suivies se sont fécondées mutuellement car elles représentent deux exemples d'une chaîne de processus de transfert atmosphère / eau / particules / biotope qui constitue un élément essentiel du fonctionnement des écosystèmes.

Comme l'ont montré les travaux antérieurs du PIREN-Seine (e.g., Thévenot et al., 2007 ; Meybeck et al., 2007), la voie atmosphérique est maintenant la voie principale d'entrée de polluants métalliques dans le système Seine. Les similarités entre les études sur les éléments en traces dans la Seine et celles portant sur le biomonitoring des retombées atmosphériques sont nombreuses, avec notamment les mêmes sources émettrices (trafic routier, incinérateurs de déchets domestiques, fonderies, etc...), les mêmes approches sur les particules porteuses de métaux, et bien sûr, les mêmes techniques d'investigation.

Un aspect récurrent dans mes travaux depuis ma thèse est l'accent mis sur la compréhension du signal environnemental que peuvent nous délivrer les matrices environnementales. Quels sont les mécanismes d'acquisition du signal par les enregistreurs (ou proxys) de l'activité humaine que sont les biomoniteurs atmosphériques et les sédiments de rivière ? Quelle méthodologie doit-on adopter pour lire au mieux ce signal ? Quelles sont les limites des méthodologies ainsi développées ?

Dans cette recherche, que l'on peut définir comme de la recherche en chimie environnementale à finalité écologique et écotoxicologique, il est essentiel de comparer l'origine, le devenir et la distribution des éléments entre eux et non de les considérer isolément. Ceci implique souvent le recours à des techniques analytiques permettant d'obtenir des informations précises sur la concentration et la distribution des éléments dans différents compartiments de l'organisme ou du sédiment. Ce choix, multi-élémentaire, multi-technique, a été rendu possible par la disponibilité au Laboratoire Pierre Süe, au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, et ailleurs, de techniques analytiques de pointe, qui se sont révélées à même de favoriser la compréhension des processus complexes de transfert des éléments traces dans l'environnement.

Dans l'exposé des travaux qui va suivre, j'ai choisi de présenter mes activités depuis 1995 en trois parties :

- Ma contribution à l'application et à l'amélioration des techniques d'analyse de traces dans l'environnement, avec un zoom sur l'ICP-MS et l'activation neutronique, et sur l'intérêt du couplage des approches locales et globales.
- Les travaux concernant le compartiment « atmosphère ».
- Les travaux concernant les métaux dans la Seine.

Je présenterai ensuite la dynamique des recherches futures qui découle de la vision environnementale actuellement acquise durant ces quinze années depuis mon doctorat.

Je ne vais pas détailler ici ma participation aux travaux sur l'utilisation des éléments en trace pour déterminer les sources des particules dans le contexte d'études sur l'érosion (conduites par Dr Philippe Bonté et Dr Olivier Evrard (LSCE)), ainsi qu'aux travaux portant sur les transferts sol-plante (conduits par Dr Irina Shtangeeva (Univ. Saint-Pétersbourg, Russie)). Ces travaux, auxquels je participe d'une façon aussi active et enthousiaste que possible, sont pour moi une source d'idées nouvelles et donnent lieu à des collaborations très enrichissantes et vivantes, appelées, je le souhaite, à perdurer.

II. Les métaux, l'environnement et l'Homme : quelques éléments de contexte.

La distribution des éléments en traces sur les surfaces continentales est constamment remaniée du fait de processus géogéniques (volcanisme, ...), géologiques, hydrologiques (érosion, lixiviation, ...), climatiques et biologiques. Cependant, les activités humaines, et principalement l'industrialisation et sa forte consommation de matières premières et d'énergie, ont introduit des changements majeurs dans la distribution de certains éléments, voire augmenté significativement les concentrations de certains isotopes instables antérieurement presque inexistants.

Si l'industrialisation massive des sociétés (du milieu du 19^{ème} siècle jusqu'au début de la Seconde Guerre Mondiale) constitue la période la plus préoccupante pour une grande part des pollutions métalliques observées actuellement, l'histoire entre l'Homme et les métaux commence dès la fin de la Préhistoire qui se termine par l'âge du cuivre¹. La Protohistoire, qui fait le lien entre la Préhistoire et l'Histoire, correspond aux âges des métaux : âge du bronze puis âge du fer. C'est donc par la maîtrise de la métallurgie que l'Homme entre dans l'Histoire.

L'article de Nriagu et Pacyna (1988) publié dans Nature a dressé le premier bilan mondial de la contamination globale en éléments traces dans l'air, l'eau et les sols. De cette contamination générale découle des problèmes marquants pour la santé humaine et pour la fonctionnalité des écosystèmes (intoxications par le plomb, le mercure, l'arsenic, effets des radiations, dysfonctionnements respiratoires associés à l'augmentation des concentrations en particules de petites tailles ($< 10 \mu\text{m}$), atteintes dues à l'amiante, eutrophisation des cours d'eau, etc ...). C'est encore Jérôme Olivier Nriagu (1988) qui voulut provoquer le débat sur les probables effets toxiques des expositions constantes à des concentrations faibles à des métaux (« Une épidémie silencieuse d'empoisonnement environnemental par les métaux »).

Très créatrices, nos sociétés ne cessent d'inventer des usages nouveaux, résultant en la dispersion d'éléments en traces dans l'environnement, parfois pour résoudre un problème environnemental. Ainsi, les pots catalytiques, désormais obligatoires sur les véhicules à moteur à combustion et qui ont eu pour effet de fortement diminuer les émissions en NOx, libèrent des éléments tels que le palladium, le platine et le rhodium, des éléments très rares pour lesquels on suspecte une toxicité environnementale. Nos travaux, utilisant les mousses

¹ L'âge du cuivre est parfois inclus dans la Protohistoire, mais c'est là affaire de spécialistes.

terrestres, ont montré que la concentration de ces éléments augmentait en bordure des routes (Ayrault et al., 2006), en restant au niveau des ultra-traces (ng.g^{-1}). Autre exemple : l'antimoine. L'amiante des freins de véhicules à moteur a été remplacée par de savants mélanges de composés contenant, entre autres, de l'antimoine, un élément proche de l'arsenic par sa chimie et sa toxicité. Nous avons montré que les concentrations en antimoine, quoique très faibles, augmentent de façon significative dans l'air urbain (Ayrault et al., 2010a). Moins massives, ces nouvelles pollutions sont-elles moins toxiques ?

Nos sociétés à technologie avancée ont besoin d'une compréhension précise des distributions des éléments en trace, et de se doter des moyens de contrôler les perturbations dont elles sont responsables.

III. Techniques pour l'analyse des éléments en traces dans les échantillons environnementaux.

Lors des visites de type « Portes Ouvertes », j'essaie d'expliquer en quoi consiste l'analyse des traces chimiques, en évitant notre jargon de physico-chimistes. Il m'arrive de prendre cet exemple. Analyser des éléments en trace, cela revient à chercher la trace de quelques grains de sel dans un gros tas de cailloux (Fig. 1). L'analyse chimique des éléments constituant la matière est une préoccupation pour l'Homme depuis l'Antiquité. Mais ce n'est que récemment, dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, que l'analyse des éléments mineurs de type « oligo-éléments dans la matière vivante » (Zn, Cu, Ni, As, etc...) a pu prendre son essor, grâce aux développements conjoints de techniques physico-chimiques sophistiquées et de techniques de traitement de données. La production de données sur les concentrations en éléments en traces dans une variété de matrices issues de l'Homme et de son environnement a ouvert la voie à un champ scientifique nouveau, d'importance capitale pour la santé et l'environnement parce qu'il éclaire de manière fiable les comportements et l'impact possible d'éléments traces tels que Cd, Ni, As, Hg, Pb, etc...

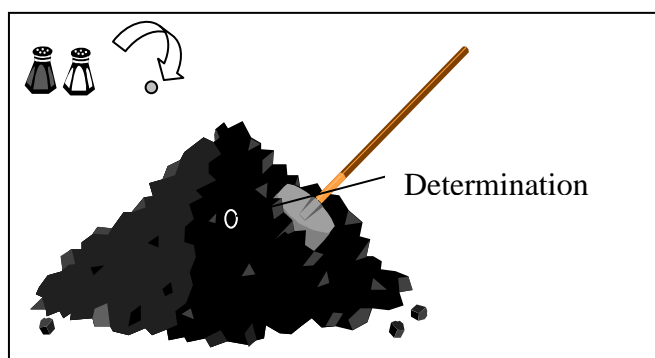


Figure 1 : L'analyse de traces, c'est comme chercher un grain de sel dans un tas de cailloux.

Au fil du développement technique, la quête méthodologique autour des techniques d'analyses des éléments en traces s'est déplacée de la mesure des concentrations élémentaires vers la mesure des concentrations en isotopes. Cette quête, qui vise à faire converger trois exigences, sensibilité, exactitude et reproductibilité, n'est pas un but en soit. Elle est un moyen d'éclairer les processus qui gouvernent le fonctionnement des écosystèmes et les perturbations que des pressions, anthropiques ou non, peuvent engendrer sur ce fonctionnement.

En ce qui me concerne, j'ai eu l'occasion de pratiquer plusieurs méthodes d'analyse d'éléments en trace, plus ou moins sophistiquées, plus ou moins innovantes, plus ou moins accessibles. Comme il ne s'agit pas de présenter les détails de toutes ces techniques, ni de laisser penser que je les maîtrise toutes également, je vais limiter ce chapitre à la description de deux techniques, que je maîtrise raisonnablement : l'activation neutronique (INAA, pour Instrumental Neutron Activation Analysis) et la spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS, pour Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry). Je décrirai l'apport de ces techniques, couplées à des techniques d'analyse locale, dans le contexte d'analyse d'éléments traces dans des échantillons environnementaux.

Des considérations sur l'échantillonnage, la préparation, le stockage etc... des sols et des plantes pourront être trouvées dans Ayrault (2005). Ces questions se sont avérées importantes car elles ont souvent plus d'impact sur la significativité du résultat que l'analyse elle-même. Ainsi, lors de l'étude des retombées atmosphériques enregistrées par les mousses terrestres, nous avons montré que la variabilité inter-espèces (Galsomière et al., 2003) et la taille de la maille de la grille d'échantillonnage (Amblard-Gross et al., 2004) influencent fortement l'analyse de la variabilité spatiale des retombées atmosphériques de métaux lourds.

III.1. L'analyse par activation neutronique.

L'analyse par activation neutronique (AAN) a été découverte en 1936 par Hevesy et Levi (1936). Cette technique, basée sur la production d'isotopes radioactifs dans des échantillons soumis à un flux de neutrons, est longtemps restée la seule méthode d'analyse des éléments aux niveaux des traces (mg.kg^{-1}) et ultra-traces ($\mu\text{g.kg}^{-1}$). Des revues générales sur l'AAN pourront être trouvées dans De Soete et al. (1972), Kruger (1971) ou Alfassi (1990).

L'AAN a de nombreux avantages. Parmi ceux-ci, la fiabilité qui fait de l'AAN une technique de référence pour l'analyse d'échantillons solides. Mais l'AAN souffre des désavantages communs aux techniques nucléaires. Pour bénéficier pleinement de l'AAN, un réacteur nucléaire est nécessaire.

Du fait du pouvoir de pénétration des neutrons et de l'énergie des rayonnements gamma mesurés, l'échantillon irradié est analysé dans sa totalité sans qu'aucune manipulation des solides ne soit nécessaire. Cependant, cet avantage peut être partiellement perdu lorsque des échantillons de gros volumes, ou des échantillons contenant des éléments capables d'absorber les neutrons, comme le bore, sont analysés. En raison de la radiolyse, l'analyse d'échantillons

liquides est délicate, voire interdite par certaines installations. Les limites de détection et la gamme d'éléments pouvant être analysés dépendent des caractéristiques des flux de neutrons disponibles, ainsi que du bruit de fond produits par les éléments majeurs. L'un des grands avantages de l'activation est que le même élément peut être dosé en utilisant différentes réactions et/ou des radio-isotopes ayant des périodes de vie différentes, ce qui accroît la fiabilité des résultats. En pratique, les caractéristiques de l'installation (caractéristiques des flux, nombre et qualité des détecteurs disponibles, rapidité des transferts) influent directement sur les performances de la méthode. Par exemple, la détermination du sélénium au niveau des ultra-traces n'est possible que si le temps de transfert entre la fin de l'irradiation et la mesure de spectrométrie gamma est de l'ordre de 30 secondes. Si cela n'est pas possible, un autre radio-isotope de plus longue période peut-être utilisé, mais sa mesure étant compliquée par la présence d'un radio-isotope de l'uranium émettant un rayonnement gamma d'énergie très proche, la limite de détection sera moins avantageuse.

Des raisons économiques et politiques peuvent limiter l'accès aux installations permettant l'activation neutronique. Un autre désavantage certain de l'AAN est que la période radioactive des isotopes ne peut être changée. Une analyse multi-élémentaire demande pour le moins des comptages successifs, et au plus des irradiations multiples dans différents flux de neutrons. En pratique toujours, le débit de l'AAN a parfois été considéré trop faible pour les études environnementales, qui nécessitent de nombreux échantillons, et les discontinuités dans les plannings de disponibilité des réacteurs sont parfois avancées comme de sérieux freins à l'utilisation de l'AAN.

Il existe des alternatives aux réacteurs nucléaires expérimentaux : les réacteurs de poche (Slowpoke) et les générateurs de neutrons. Ces irradiateurs produisent des flux moins énergétiques. Les limites de détection atteintes sont donc moins basses qu'avec un réacteur nucléaire, ce qui peut être contourné en analysant des échantillons plus gros (avec les corrections nécessaires pour les atténuations dans les gros échantillons) à condition de disposer d'une quantité suffisante d'échantillon.

Le développement de la spectrométrie gamma à haute résolution a permis l'analyse de mélange complexe de radionucléides émetteurs gamma sans avoir recours aux séparations chimiques. Désormais, l'analyse instrumentale (INAA pour Instrumental Neutron Activation Analysis) domine les usages de l'activation neutronique. Cependant, il est encore parfois nécessaire d'avoir recours à des séparations chromatographiques, comme ce fut le cas pour l'analyse de traces de Neptunium-237 dans l'eau de mer (Piccot et al., 2002) ou pour le

dosage de l'arsenic dans des fragments d'un cheveu de Napoléon (Maury et de Candé-Montholon, 2000).

Des techniques plus faciles d'emploi sont apparues, comme la spectrométrie d'absorption atomique (AAS, puis l'ICP-AES) sans complètement remplacer l'activation neutronique. A mon sens, seuls la production de déchets radioactifs et le classement des installations, qui rendent la gestion de l'AAN lourde sont de vrais problèmes concernant l'utilisation de l'AAN, qui reste une méthode de référence pour l'analyse des matériaux solides et présente, quoiqu'on en dise, la capacité de fournir rapidement un jeu important de données fiables. La relative confidentialité de l'AAN et la nécessité d'être, au minimum, formé à la radioprotection concourent à réduire l'accès à cette méthode mais aussi limitent la production de données erronées par des intervenants non formés. En AAN, il n'est pas besoin de choisir a priori les éléments à analyser. On peut, des années après l'irradiation et pourvu que les spectres d'émission gamma aient été conservés, mesurer la concentration en un élément pour lequel un intérêt nouveau est apparu bien après l'analyse, sans qu'il soit besoin d'irradier une nouvelle aliquote de cet échantillon. Cependant, certains éléments, comme le plomb, ne sont pas analysables par AAN faute d'une section efficace, d'émission gamma et/ou de périodes de décroissance adéquates ...

III.2. Spectrométrie de masse à couplage inductif.

C'est avec l'apparition de la spectrométrie de masse à couplage inductif (ICP-MS) que la question "l'INAA est-elle toujours utile ?" s'est posée. L'ICP-MS, qui allie la facilité d'usage de l'ICP-AES à la sensibilité de l'INAA, a rapidement gagné les laboratoires. Ceux déjà équipés en AAS et/ou en ICP-AES ont rapidement opté pour l'ICP-MS qui permet des analyses multi-élémentaires (comme l'ICP-AES) au même niveau de sensibilité que l'AAS à four graphite (Fig. 2).

Il a suffi de trouver le moyen de coupler une torche à plasma inductif (à pression atmosphérique) et un spectromètre de masse (sous vide) pour créer les premiers ICP-MS. Les premiers appareils ont été commercialisés par PerkinElmer en 1983. Le couplage se fait par un système de cônes, créant un jet supersonique.

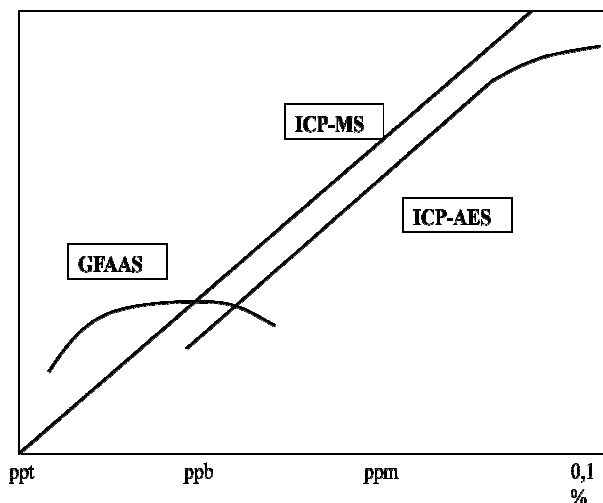


Figure 2: Domaines de concentrations pour trois méthodes d'analyses de traces inorganiques (GFAAS : spectrométrie d'absorption atomique en four graphite, ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma inductif, ICP-MS : spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma inductif) (Ayrault, 2005).

L'introduction de l'échantillon, sous forme liquide, se fait via une pompe péristaltique qui amène l'échantillon dans le nébuliseur. Celui-ci est connecté à un flux d'argon, environ 1 L.min⁻¹. Grâce à un système de capillaire, un brouillard est formé à la sortie du nébuliseur. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans un plasma d'argon à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour ioniser complètement la plupart des éléments. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse électrostatique composé de quatre barreaux, le quadripôle. Ce filtre de masse transmet seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Un détecteur d'ions enregistre alors les ions transmis. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé en appliquant les abondances isotopiques naturelles. Le choix des éléments à analyser doit être fait a priori, et ces éléments doivent être présents dans les solutions de calibration pour être quantifiés.

En théorie, le plasma est formé exclusivement d'électrons et d'ions monoatomiques porteurs d'une seule charge positive. En pratique, des recombinaisons peuvent avoir lieu, en particulier avec des atomes d'argon qui composent plus de 90 % du plasma, et des ions doublement chargés existent dans le plasma. Il faut ajouter que des éléments différents peuvent avoir des isotopes de même masse atomique (par exemple Ni, Cu et Zn ont chacun un isotope stable de masse 64). Le principe du filtre de masse étant basé sur le rapport masse versus charge, un grand nombre d'interférences existe. Quels exemples d'interférences :

- L'ion polyatomique $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ a le même rapport masse sur charge que $^{56}\text{Fe}^+$,
- L'ion polyatomique $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ a le même rapport masse sur charge que $^{51}\text{V}^+$,
- L'ion doublement chargé $^{138}\text{Ba}^{2+}$ a le même rapport masse sur charge que $^{69}\text{Ga}^+$.

Beaucoup d'interférences sont créées dans la zone de masse 40 – 80, principalement à partir de ^{40}Ar , mais aussi à partir des éléments majoritaires dans la matrice (S, Ca, Cl, etc). On comprend pourquoi il n'est pas souhaitable d'analyser des échantillons en milieu HCl ou en présence d'acide sulfurique. On préférera toujours un milieu nitrique dilué, et pour obtenir un tel milieu lorsque la digestion de l'échantillon a été faite en présence de réactifs différents de l'acide nitrique, on procèdera à des reprises nitriques, qui consistent à évaporer presque totalement la solution et à y ajouter une petite quantité d'acide nitrique concentré, et ce plusieurs fois.

On ne peut pas toujours éliminer chimiquement les éléments susceptibles de créer les interférences. C'est le cas du calcium dans des échantillons carbonatés. Trois voies sont possibles pour contourner ces interférences, et les erreurs analytiques qu'elles engendrent :

- Le passage à des ICP-MS haute résolution, où le filtre de masse, beaucoup plus sélectif qu'un quadripôle, est un secteur magnétique, option évidemment coûteuse mais élégante.
- La préparation de gammes de calibration dans laquelle l'élément interférent a été ajouté à une concentration similaire à celle de l'échantillon (« matrix-match calibration »), solution envisageable quand on connaît bien l'interférent et sa concentration.
- Les (astucieuses) solutions techniques où l'on va tenter de détruire les ions polyatomiques avant leur entrée dans le quadripôle.

Ces solutions techniques consistent à faire collisionner les ions du plasma avec un gaz, en jouant sur la probabilité de collision plus grande pour l'ion polyatomique interférent que pour l'ion d'intérêt. On peut aussi faire réagir les ions du plasma avec un gaz réactif, tel que l'ammoniac, pour obtenir une combinaison polyatomique et ainsi déplacer la masse de l'ion à analyser d'autant d'unités atomiques que d'unités de masse présentes dans la molécule de gaz. En pratique, le gaz de collision ou de réaction est introduit dans une cellule placée après les lentilles et avant le quadripôle. Ces techniques portent des noms différents suivant qu'il s'agit de collision ou de réaction et suivant le constructeur (CCT, pour « collision cell technology » et DRC pour « dynamic reaction cell »). D'un coût modique, ces techniques peuvent répondre efficacement aux problèmes récurrents des interférences isobariques en ICP-MS. Ce qui se passe réellement dans la cellule reste encore un peu mystérieux. Et les réglages à effectuer

pour optimiser la réduction des interférences requièrent une certaine expérience. Plus que jamais, l'usage de matériaux de référence de nature aussi proche que possible de celle de l'échantillon est recommandé.

Outre les problèmes liés aux interférences, problèmes qui sont intrinsèques à la technique ICP-MS, l'autre difficulté majeure de cette technique d'analyse réside dans la digestion des échantillons solides. Nécessitant l'emploi de réactifs agressifs, tels que les acides forts, dangereux et coûteux dans leur forme ultra-pure, la digestion d'échantillons environnementaux par nature complexe est source d'erreurs (contamination, perte par volatilisation, digestion incomplète et non-reproductible) et coûteuse en temps et en main d'œuvre qualifiée. Pour des légitimes raisons de sécurité, l'usage de l'acide fluorhydrique, pourtant indispensable pour la digestion des silicates, est strictement encadré voire interdit dans de nombreux laboratoires. Hors, l'absence d'HF dans les protocoles de digestion rend impossible l'analyse du contenu total en éléments traces des sols, sédiments, roches, etc ...

D'une grande sensibilité, multi-élémentaire, voire capable de mesurer des fractionnements isotopiques, sur une large gamme de concentration, l'ICP-MS est très attractive malgré ces deux réserves : digestion et interférences. Accessible, de faible encombrement, ne produisant pas de déchet, cette technique d'analyse a largement sa place dans les laboratoires travaillant sur le cycle des polluants dans l'environnement. Des prototypes du début des années 1980, on est rapidement passé à des instruments de laboratoire et dès 1992, les ICP-MS en France se comptaient par dizaines, une prolifération rarement vue pour des instruments d'analyse dont le coût dépasse 100000 €. Encouragés par la demande, les fabricants ont beaucoup travaillé à rendre les interfaces instruments – utilisateurs aussi faciles que possible. S'il fallait sur les premiers appareils procéder à de longs et besogneux réglages pour obtenir le signal voulu, on peut maintenant exécuter une procédure type qui exécute tous les réglages. Aussi bien, il est difficile de ne pas obtenir de résultats, même en ignorant tout de la spectrométrie de masse.

Tous ces avantages forment peut-être une part des inconvénients de l'ICP-MS. Une partie sans doute non négligeable des données sorties en ICP-MS ne sont pas fiables, non de la faute de l'instrument, mais parce que la digestion et/ou les interférences isobariques auront été mal maîtrisées. On touche ici à la limite de la vulgarisation des techniques d'analyses.

III.3. INAA et ICP-MS : complémentaires ou concurrentes ?

Avec l'amélioration de la gestion des interférences isobariques en ICP-MS, la gamme des éléments accessibles par ICP-MS dépasse désormais la gamme des éléments accessibles par INAA (Tableau 1). Bien sûr, en revenant à la radiochimie, la gamme des éléments accessibles en Activation Neutronique peut être étendue. Bien sûr, l'Activation garde l'avantage de ne pas nécessiter de dissolution avant analyse. En pratique, l'ICP-MS s'est largement répandue dans les laboratoires et l'INAA, qui n'est plus accessible que dans quelques laboratoires dans le monde, est devenue une technique presque confidentielle dont l'avenir reste spéculatif. Pour les équipes qui comme nous ont accès aux deux techniques, la complémentarité des deux méthodes est évidente, et nous donne accès à une très large gamme d'éléments tout en assurant un grand niveau de contrôle sur la qualité des résultats (Revel et Ayrault, 2000 ; Ayrault et al., 2002; Ayrault et al., 2009; Ayrault et al., 2010a ; Ayrault et al., 2010b).

Tableau 1: Gamme élémentaire d'applications des techniques analytiques AAN et ICP-MS pour des études de biomonitoring des pollutions atmosphériques (Ayrault et al., 2009).

INAA	ICP-MS
Al, Ag, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, Ti, V, U, Zn.	Al, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sm, Sr, Th, Ti, Tl, V, U, Zn.

Dans une étude comportant des échantillons solides, la comparaison des résultats produits par AAN et ICP-MS sur tout ou partie du panel d'échantillons permet de garantir que la digestion est bien totale et d'élargir au maximum la gamme d'éléments. Ce faisant, on accroît notre capacité de compréhension des processus environnementaux.

III.4. Complémentarité des techniques d'analyse globale et locale.

La combinaison des analyses élémentaires précises, dans la globalité de l'échantillon, s'appuyant sur l'ICP-MS et/ou l'INAA, avec des méthodes permettant une analyse à l'échelle micrométrique, telles que l'émission X induite par des protons (PIXE) ou le microscope électronique à balayage (MEB-EDX), a, dans les deux axes de recherche qui seront décrits par la suite, été d'un apport décisif pour franchir une étape conceptuelle majeure.

Les techniques d'analyse globale, par leur grande sensibilité, donnent accès au contenu d'échantillons en petite quantité issus du fractionnement de la matrice environnementale. Elles sont destructives, en tous cas pour l'ICP-MS. Les techniques telles que le MEB donnent accès à la localisation des phases solides, que l'on peut visualiser et analyser (EDX).

Pour exemple, je citerai l'intégration des particules atmosphériques dans le suber (la couche la plus externe) des écorces de frêne. Pendant longtemps, l'écorce a été considérée comme une matrice inerte de déposition, dont le fonctionnement aurait pu être comparé à une plaque de verre. Nous avons montré, en séparant les différents compartiments biologiques de l'écorce et en analysant le contenu de ces compartiments par ICP-MS, que chaque élément de la structure de l'écorce avait non seulement son rôle biologique mais aussi une composition élémentaire singulière (Catinon et al., 2008). Des images PIXE montraient clairement la présence d'amas métalliques dans le suber. Un travail au MEB-EDX nous a permis d'écarter l'hypothèse d'un artefact de préparation (les particules auraient été entraînées vers l'intérieur lors de la coupe), de valider la présence de particules atmosphériques d'origine anthropique (les fly-ashes) et d'en déterminer la composition et la taille moyenne (Catinon et al, 2011a). Ce travail ouvre la voie à une rétro-analyse de la composition atmosphérique basée sur les particules intégrées dans les écorces.

III.5. Extractions chimiques : une approche de la spéciation

La spéciation peut être définie comme l'état chimique d'un élément (valence et contexte moléculaire). De la spéciation dépendent la mobilité et la disponibilité d'un élément, paramètres importants (mais loin d'être uniques) pour la toxicité de l'élément. Si connaître la spéciation des métaux présents dans notre environnement a un intérêt évident, parvenir à identifier le degré d'oxydation et le contexte moléculaire sans les modifier l'est bien moins.

Les techniques qui permettent une approche de la spéciation se divisent en deux grandes catégories : les techniques physiques et les approches chimiques.

Les approches physiques sont très variées : microscopie électronique à balayage ou à transmission, microsonde ionique ou nucléaire, diffraction des rayons X (DRX classique ou à base de synchrotron), fluorescence X sur rayonnement synchrotron. Plus ou moins sensibles, parfois mono-élémentaires, elles nécessitent toutes des équipements spécifiques, dont le coût est inversement proportionnel à l'accessibilité.

Les techniques d'extraction chimique sont des méthodes de fractionnement du contenu des matrices par l'application ordonnée de solutions chimiques pour solubiliser les différentes formes ou phases d'un métal dans un échantillon solide. Elles peuvent être sélectives (on applique un réactif visant à mobiliser une phase particulière) ou séquentielle (une cascade de réactifs de force croissante). Ces méthodes, assez simples à mettre en œuvre, donnent accès à des informations importantes sur la spéciation des éléments en trace. Il faut garder en mémoire que la spéciation définie par les extractions chimiques est toute relative. Elle est définie par les conditions opérationnelles. Le moindre changement dans les conditions opératoires (température, durée, agitation), a fortiori un changement dans les réactifs, fera varier la répartition des éléments entre les différentes fractions. Il existe maintenant de très nombreux schémas, du plus simple, avec une extraction HCl 0,6 M (Luoma, 1989) visant à extraire la fraction des métaux mobilisable par les sucs gastriques au plus complexe différenciant les oxydes de fer et de manganèse, les oxydes amorphes et les oxydes cristallisés. De fait, le premier schéma d'extraction publié par Tessier et al. (1979) est vite devenu un véritable best-seller. Et il reste le plus utilisé, mais souvent avec des variantes qui rendent la comparaison inter-études très hasardeuse. Dans un effort pour harmoniser les procédures, le Bureau Communautaire de Recherches (BCR) a lancé un programme d'intercomparaison en 1987 (Quevauvillier et al., 1994). Le choix a été fait d'un schéma assez simple qui répartit les éléments en trois fractions : échangeable, réductible et oxydable (Tableau 2). Un sédiment certifié selon ce schéma est disponible auprès du BCR.

Tableau 2: Schéma d'extraction validé par le Bureau Communautaire de Recherches (BCR) (Quevauvillier et al., 1994).

Réactifs	Fraction ciblée
CH ₃ COOH 0,11 mol.L ⁻¹	Métaux solubles dans l'eau et acido-solubles
NH ₂ OH, HCl 0,1 mol.L ⁻¹ , pH=2	Métaux présents dans les fractions réductibles (oxydes de fer et de manganèse)
H ₂ O ₂ 8,8 mol.L ⁻¹ , CH ₃ COONH ₄ 1 mol.L ⁻¹ , pH=2	Métaux présents dans les fractions oxydables (liés à la matière organique et sulfures)

Ce qui reste de métaux dans les sédiments après cette cascade d'extractions est la fraction dite résiduelle, considérée comme non accessible dans des conditions environnementales naturelles (Tessier et al., 1979). La digestion de cette fraction résiduelle empreinte des protocoles très variés faisant appel à des acides forts (HCl, HNO₃, HClO₄, HF, H₂SO₄) et à

H₂O₂, employés seuls ou en mélanges. Les techniques analytiques utilisées (on utilise rarement H₂SO₄ avant une analyse ICP-MS en raison des interférences isobariques pénalisantes dues à la présence de soufre) et les contraintes de laboratoire (l'utilisation d'HF est souvent interdite) guident souvent le choix du protocole d'attaque de la fraction résiduelle. Le protocole, quand il ne permet pas une digestion totale (absence d'HF), est alors baptisé de *pseudo-total* tandis que la fraction devient *quasi-résiduelle*. Et de nouveau se pose le problème de comparer des résultats obtenus avec des protocoles différents.

L'utilisation de l'extraction chimique sans recul critique et comme unique méthode de spéciation a conduit à un grand nombre de travaux dont l'intérêt scientifique est discutable (Tessier, communication personnelle). A l'inverse, et malgré toutes les critiques qui ont pu leur être adressées (manque de sélectivité des réactifs, réadsorption des métaux, comparaison difficile entre études), les méthodes d'extraction séquentielle sont très efficaces pourvu qu'elles soient associées à des approches physiques (telles que le MEB ou les méthodes basées sur l'absorption des rayons X) et qu'on en connaisse les limites (Cornu et Clozel, 2000 ; Larner et al., 2008).

Ainsi nous avons pu avoir accès à la fraction insoluble des apports atmosphériques particuliers enregistrés par les écorces d'arbre (Catinon et al., 2011a). Nous avons montré que les contenus des écorces d'arbre se scindent en deux compartiments : (1) le dépôt libre, à la surface de l'écorce (Catinon et al., 2009a), qui représente la contamination atmosphérique très récente (Catinon et al., 2011a) et (2) le suber, la couche lipophile apoplasmique la plus superficielle de l'écorce, capable d'intégrer des particules atmosphériques (Catinon et al., 2009b). Le contenu du suber représente une mémoire de la contamination atmosphérique sur des périodes longues. Cette mémoire est stockée en deux fractions, l'une soluble dans des acides faibles et qui contient la majeure part des métaux anthropiques, l'autre seulement soluble dans des mélanges très corrosifs. Cette dernière fraction observée au MEB-EDX est composée de particules géogéniques et anthropogéniques et permet de reconstituer en partie la pression polluante sur plusieurs dizaines d'années.

D'autre part, nous avons déterminé quelle est la part des métaux contenus dans les sédiments de la Seine provenant du fond géochimique. Nous pouvons donc déterminer quelle est la fraction apportée par les activités anthropiques et quelle est la mobilité de ces métaux anthropiques (Priadi et al., 2011a). En appliquant le schéma BCR modifié (ajout de l'analyse de la fraction résiduelle) aux matières en suspension échantillonnées lors du projet Médisis, nous avons montré que les activités humaines n'augmentent pas seulement la concentration

des métaux à l'aval de l'agglomération parisienne (à l'exception de Cr et Ni) mais augmentent aussi leur mobilité (cf section V.1). En comparant extractions séquentielles et sélectives, on observe que l'extraction séquentielle redistribue certains éléments (en particulier Cu, Fe et Pb) en déplaçant ces éléments de la fraction oxydable (matières organiques et sulfures) vers la fraction réductible (oxydes et hydroxydes). Ces trois éléments au moins seraient liés à de la matière organique et/ou des sulfures. Pour Pb et Fe, les observations MEB confirment de fréquentes associations Pb-pyrite (FeS_2) (Priadi, 2007). Les analyses EDX ne montrent pas de sulfures de cuivre purs, mais des particules dont les rapports S/Cu se situent entre 1 et 2, soit entre les sulfures et les sulfates. Une oxydation en surface de sulfures pourrait donner de tels résultats. Techniquement, les analyses EDX ne peuvent pas montrer les très probables associations métaux-matière organique.

IV. Les métaux dans le compartiment atmosphérique

Dans ce chapitre, sera décrite l'expérience acquise sur trois types de biomoniteurs : les mousses, les lichens et les écorces d'arbre. Historiquement, j'ai commencé par les mousses. La thèse de Géraldine Amblard-Gross a mis en évidence les applications et les limites de l'utilisation des mousses comme biomoniteurs, actifs (transplantés dans un site d'étude) et passifs (autochtones). A l'occasion de cette thèse, une station de biosurveillance a été ébauchée, et développée ensuite. Cette station avait pour but de relier les données de retombées atmosphériques et de pressions polluantes mesurées par des moyens conventionnels aux concentrations mesurées dans les biomoniteurs. Les lichens transplantés ont été étudiés sur cette station. Dans le cours des diverses études sur les lichens et les mousses, l'idée de travailler directement sur les écorces d'arbre est apparue intéressante. Un effort particulier leur a été consacré avec les Master I et II puis la thèse de doctorat de Mickaël Catinon (Catinon, 2010).

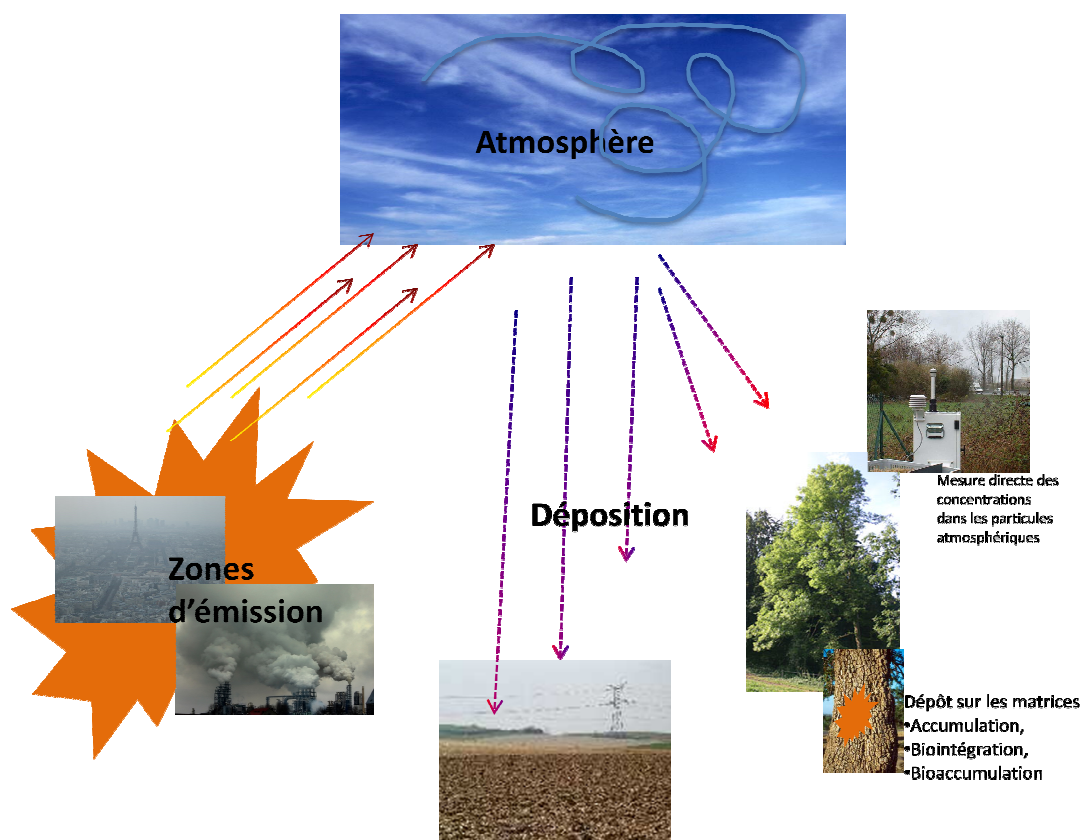


Figure 3 : Analyses directes et indirectes des retombées atmosphériques en éléments traces.

IV.1. Concentrations atmosphériques (particules totales, PM_{10}) et flux de dépôts atmosphériques

Les particules atmosphériques ont été échantillonnées grâce à une pompe Partisol et à des filtres en fibres de quartz TissuQuartz (Pall-Gelman). Ceux-ci, tout en ayant un bruit de fond en impuretés plus bas que les filtres en fibres de quartz QMA (Whatman) plus couramment utilisés, ont aussi une capacité de filtration élevée, ce qui permet des filtrations sur de longues durées (ici environ 3 semaines et 500 m³ d'air par filtre), donc l'analyse d'éléments en très faible concentration, et des périodes d'étude longues (18 mois à 2 ans) sans multiplier le nombre de filtres à analyser.

Cette approche nous a permis d'estimer les concentrations moyennes d'une trentaine d'éléments dans les poussières totales (Ayrault et al., 2010a) et dans les particules de diamètre aérodynamique inférieure à 10 µm (PM_{10}) (Gaudry et al., 2008) sur la station de biosurveillance de Saclay. Pour des questions pratiques (protection contre le vandalisme, fourniture d'énergie), la station a été installée dans l'un des sites de surveillance du centre d'études de Saclay. Le site est situé en limite du bourg de Saclay, à 100 mètres au sud de la Nationale 118 (67500 véhicules par jour, dont 5 % de véhicules lourds), à 25 kilomètres au sud-ouest du centre de Paris.

Ces études nous ont permis de situer la pression polluante atmosphérique sur la station, d'apporter des informations nouvelles sur des éléments qui avaient été très surveillés mais pour lesquels des données récentes en milieu urbanisé manquaient (comme le plomb) et sur des éléments considérés comme de nouveaux polluants et pour lesquels très peu de données existent (comme l'argent et l'antimoine).

Sur les poussières totales ou sur les PM_{10} , les concentrations observées sont d'un ordre de grandeur inférieures aux seuils sanitaires. Pour exemple, le plomb a une concentration atmosphérique dans les poussières totales de 15 ng/m³, comparée à la valeur de 500 ng/m³ pour le seuil d'alerte et à la valeur de 200 ng/m³ observée en 1994. Nous confirmons la décroissance des teneurs atmosphériques en plomb après la limitation de l'usage des additifs antidétonants contenant du plomb dans les essences et leur interdiction totale en 2000. En comparant cette étude sur les poussières totales et d'autres études européennes, nous avons déterminé des fourchettes de concentrations atmosphériques typiques de l'air urbain de 1-2 ; 0,2-1 ; 4-6 ; 10-30 et 3-5 ng/m³ pour As, Co, Cr, Cu et Sb, respectivement. Pour les autres éléments étudiés (Zn, Pb, Cd etc ...), les facteurs régionaux sont trop prépondérants pour établir une typologie commune entre les grandes agglomérations européennes. Les facteurs

importants d'enrichissement de Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V, W et Zn confirment leur origine anthropogénique. Les facteurs d'enrichissement observés pour les PM₁₀ sont encore supérieurs, en particulier pour Sb, l'élément le plus enrichi dans les poussières fines, celles capables de pénétrer le système respiratoire, dans l'air urbain.

Tandis que les poussières étaient collectées sur la station de Saclay, les retombées totales étaient recueillies. La fraction soluble² des métaux présents dans les retombées totales (sèches + humides) a été mesurée dans 23 échantillons collectés pendant 18 mois entre 2002 et 2003. Comparés à la littérature, les résultats (Ayrault et al., 2010c) obtenus sur la station de Saclay se rangent entre les concentrations observées pour des sites ruraux et des sites urbains. Les flux de déposition annuelle calculés sont proches de ceux mesurés à Versailles entre 2001 et 2002 (Azimi, 2004), excepté pour Pb dont le flux de déposition a été divisé par 4 entre les deux études séparées de deux ans. Les corrélations inter-élémentaires observées dans les fractions solubles des retombées totales sont différentes de celles observées dans les poussières totales (TSP pour « total suspended particles »), alors que la source (ici, la remise en suspension de poussières de route) est la même. Toutefois le zinc conserve un comportement singulier dans les deux compartiments. Les facteurs d'enrichissement sont différents entre poussières et fractions solubles, et les classements des facteurs d'enrichissement également différents. Ainsi le zinc est le 3^{ème} élément le plus enrichi dans les fractions solubles et le 12^{ème} pour les poussières. Cependant, l'antimoine reste l'élément le plus enrichi dans les deux compartiments. Les différences observées entre la fraction soluble des retombées totales et les poussières peuvent être attribuées à la différence de solubilité entre éléments. Sur la base des résultats de la station de Saclay, on peut conclure que Sb, Cd, Zn et Cu sont des métaux très solubles lorsqu'ils sont apportés par voie atmosphérique dans une zone sous influence anthropique. La capacité d'un élément à passer d'un compartiment environnemental à un autre dépendant en grande partie de sa solubilité, cette donnée est d'importance. Plusieurs études ont été consacrées à la solubilité des métaux contenus dans les particules atmosphériques. En prenant bien garde aux variations de protocoles chimiques mis en œuvre pour mesurer la solubilité, on peut accorder un caractère de comportement général :

- très mobile pour Zn, y compris en milieu aqueux de pH peu acide. Quelles que soient les études, Zn est toujours classé parmi les éléments les plus solubles, voire le plus soluble,

² Les collecteurs étant constamment ouverts, les retombées sèches et humides sont collectées ensemble. Les retombées sont prélevées après chaque événement de pluie. D'abord filtrées à 0,22 µm, puis acidifiées, les fractions solubles des retombées totales sont analysées par ICP-MS pour 21 éléments.

- mobile pour V et Cd (et As, sous réserve de confirmation car les données sont rares), qui sont solubles facilement dans l'eau et sont portés par des particules fines,
- moyennement mobile pour Ni, Cu et Mn,
- très peu mobile pour Fe, Ti et Cr, peu solubles et portés par des particules plus grosses.

Il est difficile de définir un comportement général au plomb d'origine atmosphérique. Une étude déterminant une solubilité forte dans une solution légèrement acide (Kyotani et Iwatsuki, 2002), une autre une solubilité très faible dans une solution saline (Espinosa et al., 2002). Deux études concluent à un comportement moyennement soluble (Heal et al., 2005) à faiblement soluble (Morselli et al., 2003). On peut attribuer cette diversité dans les observations à la diversité des origines des particules étudiées. On s'accorde à penser que le plomb apporté par les poussières sahariennes (donc crustal et non anthropogénique) est bien moins soluble que le plomb issu du trafic routier (Desboeufs et al., 2005). L'origine du plomb aura donc un effet sur la solubilité mesurée. D'après les protocoles utilisés, on peut supposer que la mobilité du plomb issu du trafic routier est favorisée par une solution acide, même légèrement acide.

Le schéma d'extraction séquentielle, dérivé des schémas d'extraction séquentielle destinés aux sols et sédiments (cf. section III.5), proposé par Espinosa et al. (2002) commence à être repris dans des études très récentes. De notre côté, nous proposons un schéma plus simple (cf. section I.2.2 de la partie Perspectives). De la confrontation de ces études sur des sites bien caractérisés naîtra une vision plus synthétique de l'impact potentiel des retombées atmosphériques des métaux.

IV.2. Les mousses, premiers pas en biomonitoring

Biosurveillance, biomonitoring, biomoniteurs, ... : autant de termes qu'il convient de définir. La biosurveillance a été définie par Garrec et Van Haluwyn (2002) comme « *l'utilisation des réponses à tous les niveaux d'organisation biologique (moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, tissulaire, morphologique, écologique) d'un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement et pour en suivre l'évolution.* ». L'expérience de Nylander (1886), qui a relié la disparition des lichens des Jardins du Luxembourg (Paris) à la détérioration de la qualité de l'air marque les débuts de la

biosurveillance. La biosurveillance recouvre quatre concepts, dont les trois premiers relèvent essentiellement de processus biologiques :

- Le biomarqueur se situe au niveau infra-individuel (altérations moléculaires, biochimiques, cellulaires ou physiologiques non visibles) (ex : marqueurs de stress oxydant).
- Le bio-indicateur se place au niveau individuel (altération physiologiques, tissulaires ou morphologiques visibles (ex : nécrose des feuilles de tabac exposées à l’ozone).
- Le biointégrateur se situe au niveau populationnel et/ou communautaire (disparition ou apparition d’espèces, variation densitaire (ex : changement dans la biodiversité des communautés de lichens et de bryophytes (Cuny et al., 2004)).

Le quatrième concept est celui de bioaccumulateur qui utilise le végétal comme matrice pour le dosage de polluants. Le végétal (mousses, lichens, herbacées, écorces d’arbre) devient non plus un modèle d’étude de phénomènes biologiques résultant de la présence de polluants mais un « capteur vivant ».

Beaucoup considèrent que le terme de « bioaccumulation » sous-entend que des mécanismes biologiques actifs sont à l’origine de l’accumulation. L’existence de tels mécanismes est au moins en partie contestable dans le cas des mousses. Ils préfèrent, aux termes « bioaccumulation » et « bioaccumulators », les termes « biomonitoring » et « biomonitors ». Si j’adhère à cet usage international³, je reconnais qu’il confond la discipline (la biosurveillance) avec l’un de ces concepts (la bioaccumulation).

En couplant deux, voire trois, de ces concepts (Gombert et al., 2006 ; Agnello et al., 2010), la biosurveillance devient un outil très pointu d’évaluation du niveau et des effets de la pollution de l’air.

En 1995, à l’initiative de plusieurs personnes, dont Marie-Agnès Letrouit (UPMC) et Chantal Deschamps (LPS), le Laboratoire Pierre Süe (LPS) s’est impliqué dans le programme européen « Mousses - métaux lourds » dont la partie française est gérée par l’ADEME. L’objectif du programme est la constitution de cartographies des retombées en métaux lourds par l’analyse de mousses terrestres, cartographies renouvelées tous les 5 ans. Ce projet a démarré dès 1980 dans les pays scandinaves et a ensuite été graduellement élargi à une quinzaine de pays européens. Les techniques analytiques dont disposait le LPS s’y prêtaient très bien. Mon apport, en plus de gérer le travail considérable d’analyse de 40 éléments dans

³ Cet usage du terme « biomoniteurs » est plutôt celui des physico-chimistes qui se sont emparés de la biosurveillance à travers la bioaccumulation, sans vraiment comprendre le « capteur vivant » utilisé.

des échantillons prélevés (parfois en duplicats, voire en triplicats d'espèces différentes) sur plus de 500 sites à travers la France, a été de vouloir comprendre la signification, en termes de flux, des concentrations mesurées dans les mousses. Ce travail sur l'outil s'est principalement déroulé dans le cadre de la thèse de Géraldine Amblard-Gross (2000).

Le travail de G. Amblard-Gross s'est attaché à définir les limites de l'utilisation des résultats des analyses de concentrations en métaux lourds dans des mousses terrestres pour traduire des variations spatiales et/ou temporelles des flux de retombées atmosphériques en métaux lourds.

- Dans quelles limites la concentration élémentaire mesurée dans une mousse peut être convertie en flux atmosphérique ?
- Comment la taille des mailles d'échantillonnage impacte les cartographies de retombées en métaux lourds réalisées à partir de l'analyse du contenu de mousses terrestre ?
- Quelle valeur donner aux analyses de variation temporelle des flux de retombées en métaux lourds basées sur l'analyse des segments de croissance annuelle des mousses terrestres ?

Outre ces travaux, l'étude des résultats issus de la première campagne française « Mousses – Métaux lourds » a permis de dégager des conclusions qui ont servi de base pour des discussions au niveau européen autour des protocoles d'échantillonnage. En effet, le protocole d'origine, issu de l'expérience scandinave, spécifiait que deux espèces pouvaient être prélevées suivant la disponibilité (*Hylocomium splendens* et *Pleurozium schreberi*), les deux espèces étant considérées interchangeables. Ces espèces présentant des croissances annuelles nettement distinguables, les sections correspondant aux trois dernières années devaient être conservées pour l'analyse. Or, en France et *a fortiori* en Europe du Sud, pour des raisons climatiques, ces deux espèces sont souvent absentes des sites de collecte. Nous avons comparé les résultats des 5 espèces les plus fréquentes en France et établi que l'espèce *Scleropodium purum* est la plus favorable pour une cartographie à grande échelle (Galsomiers et al., 2003). Il a fallu renoncer à l'échantillon de sections datées, les croissances étant peu discernables chez *S. purum* et surtout, nos travaux ont montré la mobilité des métaux le long du brin de mousse. L'idée des reconstructions temporelles à l'échelle de l'organisme est devenue caduque (Amblard-Gross et al., 2002). Le protocole commun d'échantillonnage des campagnes européennes suivantes a été modifié en conséquence.

Dans son travail de thèse, Géraldine Amblard-Gross avait mené un travail détaillé sur la variabilité spatiale des concentrations en métaux dans les mousses terrestres, en utilisant des plans d'échantillonnages emboîtés avec des grilles de maille croissante (de 3x3 km, 10x10 km

et 30x30 km) (Amblard-Gross et al., 2004). Le protocole prévoyait d'échantillonner au hasard 3 mailles par taille de grille, en deux duplicats de deux espèces, chaque échantillon étant le résultat de la combinaison de 5 sous-échantillons prélevés dans un carré de 5 mètres de côté, en respectant les contraintes du plan d'échantillonnage européen (notamment distance avec les routes). La conclusion est que la variabilité entre échantillon est très importante pour les mailles de petites tailles, et que pour un rapport coût-bénéfice optimal, la variabilité spatiale ne doit pas être recherchée pour des mailles plus petites que 30x30 km. Et ceci seulement pour Cu, Pb et Sb, car les autres éléments présentent des variabilités résiduelles si fortes que la variabilité observée peut difficilement être attribuée à une variabilité spatiale.

Plus récemment, Aboal et al., (2010) ont proposé d'évaluer les flux des retombées atmosphériques de métaux lourds en utilisant les mousses terrestres. De cette étude, qui est une revue (non exhaustive) de la littérature sur les 30 dernières années, il ressort que les flux atmosphériques ne peuvent être déduits des concentrations dans les mousses à l'exception des flux de Pb et Cd. La raison de ces exceptions (nous avons fait la même conclusion pour Pb (Amblard-Gross et al., 2002)) serait l'origine majoritairement atmosphérique de Pb et Cd. Il serait intéressant de revisiter ces résultats pour Sb, qui a lui aussi une origine atmosphérique marquée en zone urbaine (Ayrault et al., 2010a).

IV. 3. Cas des lichens transplantés

En 2000-2001, nous n'étions pas aussi avancés dans nos connaissances. Avec l'intuition qu'il fallait étudier l'outil « biomoniteur » dans un contexte de pression polluante connue pour évaluer la fonction de transfert atmosphère – biomoniteur, nous avons démarré l'installation d'une station de biosurveillance, où l'on puisse étudier à la fois les flux de retombées atmosphériques, les concentrations en métaux dans les particules atmosphériques (totales ou de taille définie) et exposer des biomoniteurs. Il s'agit donc là de biomonitoring actif, puisque les biomoniteurs (mousses, lichens, graminées) ont été déposés par nos soins dans cette station.

Plusieurs actions dirigées par Roberto Clocchiatti ont été menées sur cette station avec des lichens corticoles. L'une d'entre elles a consisté à évaluer l'impact des conditions d'exposition des transferts sur les conclusions environnementales. Des transplants du lichen *Evernia prunastri* (connu sous le nom de mousse du chêne) ont été exposés sur deux dispositifs munis chacun de supports horizontaux, verticaux et obliques. L'un de ces dispositifs, que nous avons appelés les « arbres à lichens », était exposé à la pluie, tandis que

l'autre était abrité. Toutes les 6 semaines pendant 9 mois, trois individus ont été collectés sur chacun des supports. Les lichens ont été digérés et leur contenu analysé par ICP-MS et comparé au contenu avant exposition, les particules déposées ont été observées au MEB-EDX (merci à Omar Boudouma, Plateforme de micro-analyse, UPMC). Nous avons observé que l'accumulation des polluants atmosphériques est loin d'être un phénomène continu. L'accumulation des métaux est le résultat de mécanismes compétitifs : la déposition de particules sur la surface du lichen d'une part, et le re-largage des éléments d'autre part, par plusieurs mécanismes (régulation biologique, lavage par la pluie, dépoussiérage par le vent et les ruptures cellulaires engendrées par le stress oxydatif). En pratique, nous avons recommandé des expositions d'une durée d'un an avec des prélèvements intermédiaires bimensuels, pour que la technique des transplants de lichen puisse donner l'image de la pression polluante d'un site. La taille moyenne des particules observées est de 7 μm , ce qui fait du lichen *Evernia prunastri* un biomoniteur pertinent de l'ambiance en métaux portés par des particules fines. La technique des transplants, dans les conditions telles que nous les avons définies suite à cette étude (Ayrault et al., 2007) permet d'exploiter ces potentialités dans des conditions non favorables à la croissance du lichen, par exemple en zone urbaine.

IV.4. Les écorces d'arbre

Plus ubiquistes que les lichens et les mousses, plus faciles à identifier aussi, les écorces d'arbre apparaissent comme d'évidents bons candidats pour la biosurveillance atmosphérique. Pourtant, la littérature sur les écorces est bien plus pauvre que la littérature sur les mousses et les lichens. L'étude détaillée de cette matrice permet de prendre la mesure de la complexité des processus impliqués dans la déposition puis l'intégration des constituants atmosphériques, excluant l'interprétation des mesures de concentrations sans connaissance des données de contexte, environnemental et biologique. Le cas de l'étude des tendances historiques des sources de plomb vues par les isotopes stables du plomb est assez démonstratif de cette difficulté. Suivant la stratégie d'échantillonnage adoptée dans ces études, celles-ci ont des conclusions parfaitement opposées quant à la validité du support « écorces » pour représenter les variations temporelles des sources d'émissions de plomb, résultat d'une parfaite incompréhension de l'outil « écorce » utilisé comme bioaccumulateur de la pollution atmosphérique.

IV.3.1 L'arganier : une première expérience.

De la difficulté de trouver des lichens ou des mousses dans des sites exposés du Maroc est né un travail sur les écorces d'arganier, arbre emblématique du Maroc. Cette étude, montée en collaboration avec Dr Fatima El Alaoui-Faris, biologiste de l'Université de Rabat, a montré chez *Argania spinosa*, l'accumulation de contaminants atmosphériques dans le suber, la couche la plus superficielle de l'écorce, confirmant que cette espèce à croissance très lente était adaptée à la biosurveillance des contaminants atmosphériques dans la région semi-aride où l'arganier est endémique (Ayrault et al., 2007). Cependant, l'interprétation fine des résultats n'était pas possible à ce stade. Il est apparu nécessaire de travailler sur l'outil « écorce », en accord avec les études les plus solides faites sur les écorces d'arbre (Hermann, 1992).

IV.3.2. Le frêne : une grande expérience.

L'étude des écorces d'arganier a montré que les écorces d'arbre ont un bon potentiel, à condition de bien comprendre comment le signal de pollution est enregistré dans l'écorce. Il fallait donc travailler sur le fonctionnement de l'outil, dans un esprit de « station d'observation » où les poussières seraient caractérisées et les processus biologiques pris en compte.

Le frêne est présent dans tous les climats tempérés, en Europe, Asie et Amérique du Nord. Résistant et à croissance rapide, il est présent aussi bien en ville qu'en des sites protégés. Il aime la lumière et colonise rapidement les clairières dégagées par les hommes dans les forêts. Ainsi, on a pu relier présence humaine et concentrations en pollen de frêne au cours de l'Holocène.

Avec son écorce lisse et son caractère ubiquiste, voire anthropophile, le frêne est apparu un bon candidat pour le développement d'un outil de surveillance de la pollution atmosphérique basé sur l'écorce d'arbre. De plus, plusieurs spécimens, âgés de 5 à 40 ans, sont disponibles dans le jardin botanique du campus de l'Université Joseph Fourier, à Grenoble, donc à quelques mètres du LECA. Nous avons pu constater au cours du travail sur l'arganier que la proximité des sites de prélèvement, donc la possibilité de réaliser tous les échantillonnages nécessaires, était une condition de réussite d'un tel projet.

IV.3.2.1. Distribution des éléments traces dans les tissus

Tout d'abord, une bonne compréhension de la structure biologique de l'écorce est nécessaire pour avancer dans cette recherche. Les Figures 4 et 5 représentent les différents compartiments qui composent une écorce, les coupes sont issues d'un frêne de 4 ans.

Une première partie du travail a consisté à séparer (1) un dépôt de surface qui se forme **sur** les tiges et dont nous avons récemment montré qu'il est renouvelable, (2) un ensemble élémentaire qui est intégré **dans** les tissus appartenant à la tige.

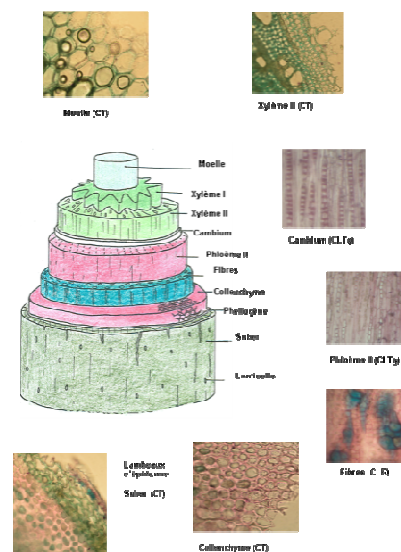


Figure 4: Histologie dans une tige de frêne âgée de 1 an (Catinon, 2010).

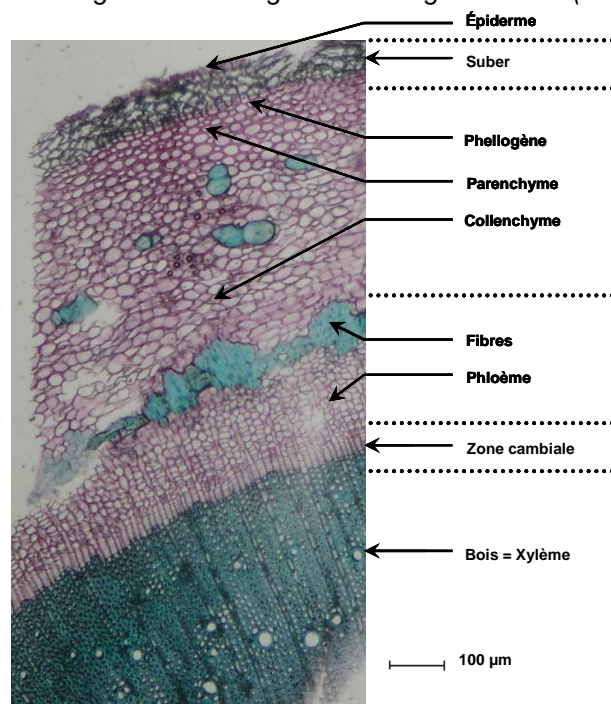


Figure 5 : Structure anatomique d'une tige de frêne de 1 an (coupe transversale) (Catinon, 2010).

Pour la compréhension de cet ensemble d'éléments intégrés (Fig. 6), plusieurs points émergent :

- Il existe un ensemble d'éléments peu mobiles, qui sont nettement concentrés dans le suber et sont, à l'évidence, issus de l'apport atmosphérique (Fe, V, Pb, Cr, Al).
- Pour d'autres éléments, la distribution interne est plus homogène, si bien que le partage entre origine atmosphérique et origine racinaire reste imprécis (Ni, Cd, Zn, Cu, même Fe).
- Pour d'autres éléments enfin, qui sont les éléments physiologiques majeurs (K, Ca, Mg, P...), la fourniture racinaire est dominante et peut même être à l'origine d'un enrichissement du dépôt libre par transpiration trans-subérienne et par les lenticelles.

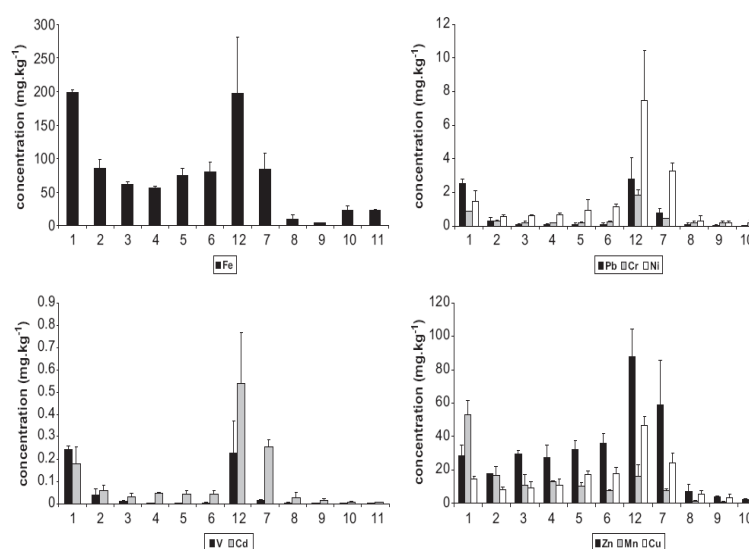


Figure 6 : Concentrations de 9 éléments (Fe, Pb, Cr, Ni, V, Cd, Zn, Mn et Cu) dans les différents tissus d'une tige de *Fraxinus excelsior* L de 4 ans. (1) suber, (2) parenchyme, (3) collenchyme, (4) fibres (+ collenchyme), (5) phloème (+ fibres), (6) zone cambiale (+ phloème), (7) zone cambiale (+ xylème), (8) bois externe, (9) bois interne, (10) xylème I, (11) moelle et (12) zone cambiale pure. (Catinon et al., 2008)

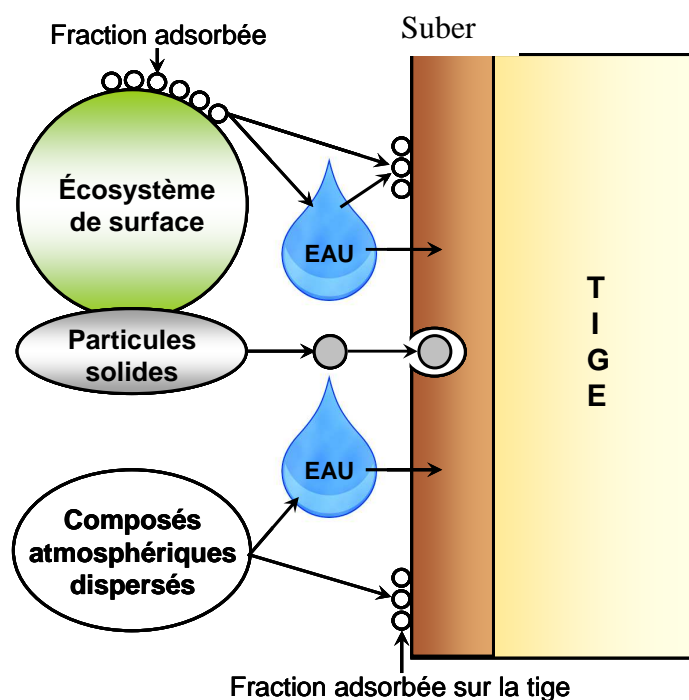


Figure 7 : Ensemble des voies hypothétiques de transfert de matière de l'atmosphère vers l'intérieur des tiges. (Catinon, 2010).

La Figure 7 propose un schéma des différentes voies de transfert des polluants depuis l'atmosphère vers les compartiments biologiques internes des écorces puis des tiges.

Si l'on compare la composition élémentaire subérienne à la composition du dépôt libre, il n'existe pas de différence évidente, sauf peut-être pour le vanadium. On sait pourtant que le dépôt libre est à "géométrie variable" au gré des aléas météorologiques. Cependant, l'analyse de la composition du dépôt libre sur les écorces donne l'image d'une pollution de fond de l'atmosphère grenobloise, qui apparaît comme un mélange homogénéisé issu d'origines multiples, image de ce qu'est une atmosphère urbaine actuelle. Nous avons, dans la suite de ces travaux, étudié une stratégie pour extraire la signature anthropique contenue dans le dépôt libre à la surface de l'écorce.

IV.3.2.2. Dépôts libres : extraction d'une signature anthropique.

Les dépôts sur les écorces ont été recueillis sur des surfaces définies (2 à 10 dm²) par un rinçage répété de la surface de l'écorce à raison de 10 ml d'eau distillée par dm² avec l'aide d'un pinceau (Figure 8). La suspension obtenue a été centrifugée à 8000 rpm. Le culot a été séché et le surnageant évaporé. Le poids de la matière sèche a été mesuré. Suite à cette procédure, le surnageant contient les éléments issus des fractions solubles et colloïdales du dépôt superficiel, alors que le culot est composé de particules insolubles. Tous les échantillons

ont été séchés et conservés à l'obscurité dans des flacons en Téflon fermés et à température ambiante.

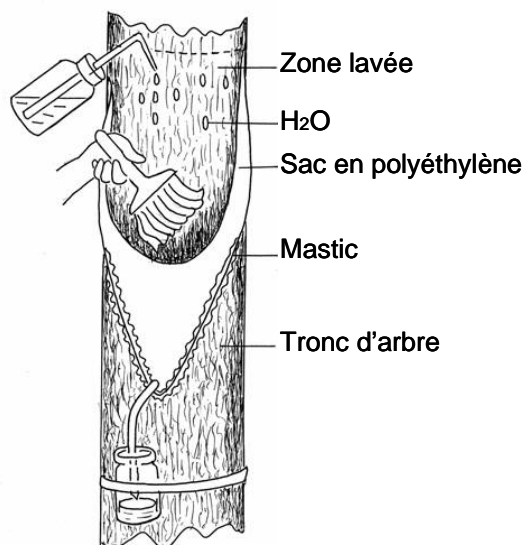


Figure 8 : Schéma illustrant l'échantillonnage du dépôt de surface sur le tronc en place (Catinon et al., 2009a).

Le dépôt de surface sur les écorces de frêne est principalement composé de matière organique (déchets d'origine animale et végétale, microorganismes, algues, champignons, bactéries...) et atteint environ 80% de la masse totale.

Les deux autres fractions majeures restantes qui constituent le dépôt sont : la fraction géogénique (environ 10% en général) et la fraction d'origine anthropique (environ 10%). On se demande alors comment déterminer la composition élémentaire qualitative et quantitative de la fraction d'origine anthropique sachant que les dosages par ICP-MS nous donnent une concentration élémentaire du dépôt de surface total. La matière organique et la fraction géogénique contiennent des oligoéléments. Toutefois, ces composantes peuvent aussi être étroitement associées à des éléments d'origine anthropique. Dans ces conditions, l'évaluation des niveaux d'accumulation des éléments polluants présents dans le dépôt est difficile car (1) la quantité de matière organique peut fortement varier d'un point à un autre, en fonction, par exemple, de l'approvisionnement en eau, (2) la partie géogénique peut également être modifiée qualitativement et quantitativement à la suite des événements climatiques (comme la pluie et le vent).

Au niveau des oligoéléments, pour faire la différence entre l'origine naturelle et l'origine anthropogénique, le concept très connu de facteur d'enrichissement (Enrichment factors, EF) est habituellement utilisé. Les concentrations des éléments sont normalisées aux valeurs de la

croûte terrestre ou, plus rarement, à des valeurs de sol profond local. Les limites de l'approche par l'EF sont examinées en détails par Reimann et de Caritat (2005).

Notre étude du dépôt sur l'écorce de l'arbre montre clairement que l'utilisation de l'EF basé sur des compositions de sol local ne peut fournir qu'une information partielle car dans notre cas, plus de 80% du dépôt est composé de matière organique qui est négligée par le concept d'EF basé sur des compositions de sol. Le terme "matière organique" représente principalement des débris végétaux (grains de pollen, poils de feuilles, fragments de cellules...) et des organismes vivants (algues, lichens, champignons...) dans lesquels les éléments majeurs (C, H, O, N, K, P, S...) et certains éléments mineurs (Mg, Fe, Zn, Cu...) sont naturellement des éléments constitutifs de la matière vivante. Ces éléments sont aussi représentatifs des substances humiques du sol qui possèdent une composition élémentaire comparable à celle des autres matrices organiques.

De la même manière, le mélange des composants géogéniques contient une part de différents éléments qui entrent naturellement dans leur structure (Si, Al, K, Fe, Mg, Ti, Zr...). Le but de notre estimation a été de retirer du bilan des éléments présents dans 1 g de dépôt : 1) la partie des éléments qui entrent normalement dans la constitution de la matière organique et 2) les éléments qui entrent normalement dans la constitution de la fraction géogénique. L'estimation du stock des éléments restants nous permet de mieux représenter la quantité des éléments polluants fournis par l'atmosphère et pour lesquels le nom de "Anthropogenic Atmospheric Elements Fraction" (AAEF), correspondant à la fraction des éléments atmosphériques anthropogéniques, a été choisi (Figure 9).

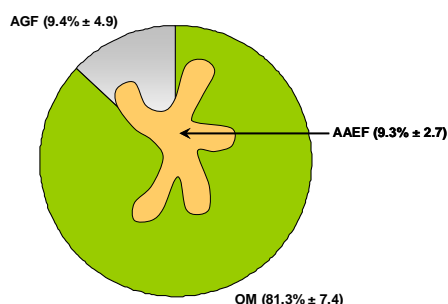


Figure 9: Schéma illustrant la composition du dépôt superficiel (moyenne \pm E.T) sur des écorces de frêne (*Fraxinus excelsior*) âgés de 3 à 40 ans et sur des écorces d'arbres âgées de 40 ans (*Populus nigra*, *Betula alba* and *Fagus sylvatica*). $n=11$. OM, organic matter; AGF, atmospheric geogenic fraction; AAEF, anthropic atmospheric elements fraction. (Catinon, 2010)

Pour tenter d'établir une telle évaluation, des formules de référence devaient être choisies pour la matière organique d'une part et pour la fraction géogénique d'autre part.

L'approche réalisée dans ce travail démontre la nécessité de dépasser la simple expression de la concentration en éléments traces d'origine atmosphérique dans les différentes matrices considérées.

IV.3.2.4. Intégration subérienne : une mémoire de la contamination atmosphérique particulaire.

Les cartographies chimiques réalisées par PIXE à la microsonde nucléaire du LPS de Saclay ont permis de démontrer la présence d'une phase particulaire solide qui, issue d'un transfert atmosphérique, s'accumule dans le dépôt de surface et dans le suber des tiges, sans accéder aux tissus internes symplasmiques (Figure 10). Cette phase solide apparaît douée d'une certaine stabilité dans le temps, contrairement aux formes élémentaires dispersées et solubilisées dans l'eau qui peuvent diffuser et se distribuer dans les tissus profonds. A ce titre, cette phase semble présenter un intérêt potentiel fort pour étudier l'évolution dans le temps et dans l'espace des particules atmosphériques.

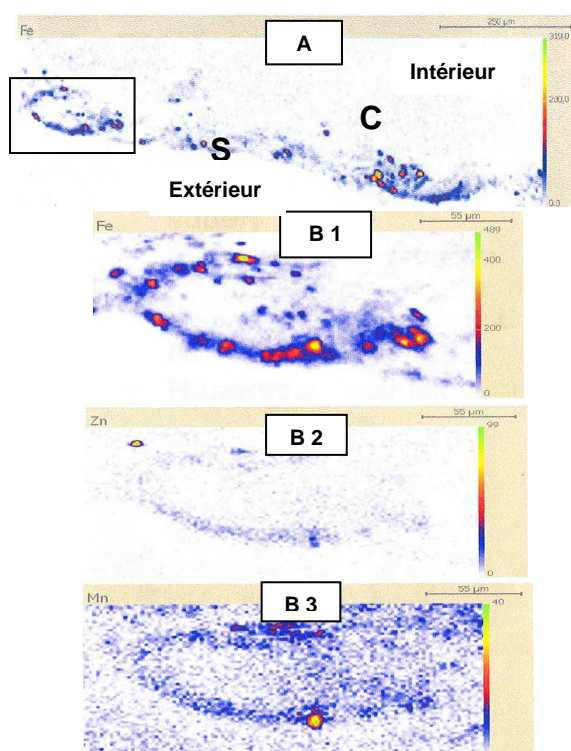


Figure 10. Images PIXE montrant la présence de particules solides et la distribution de Fe, Zn et Mn sur une coupe transversale de suber de *Fraxinus excelsior* L. de 4 ans. L'encadré noir sur l'image A montre la région analysée pour obtenir la série d'images B. Les échelles de couleur sont arbitraires et varient selon l'élément. Le niveau de couleur représente le nombre de coups total par pixel dans la région d'intérêt du spectre des rayons X. S : suber, C : collenchyme. (Catinon et al., 2008).

Nous avons développé un protocole permettant de concentrer les particules incluses dans le suber, grâce à un protocole d'extractions séquentielles, résultant en trois fractions : la fraction C (extraction à l'eau), la fraction D (HNO_3 2N) et la fraction E (la fraction résiduelle) dont la composition peut être analysée par ICP-MS après digestion totale.

La Figure 11 montre le facteur de concentration du contenu de la fraction E par rapport à la masse initiale de suber. E représente 0,05% de la masse initiale de matière sèche.

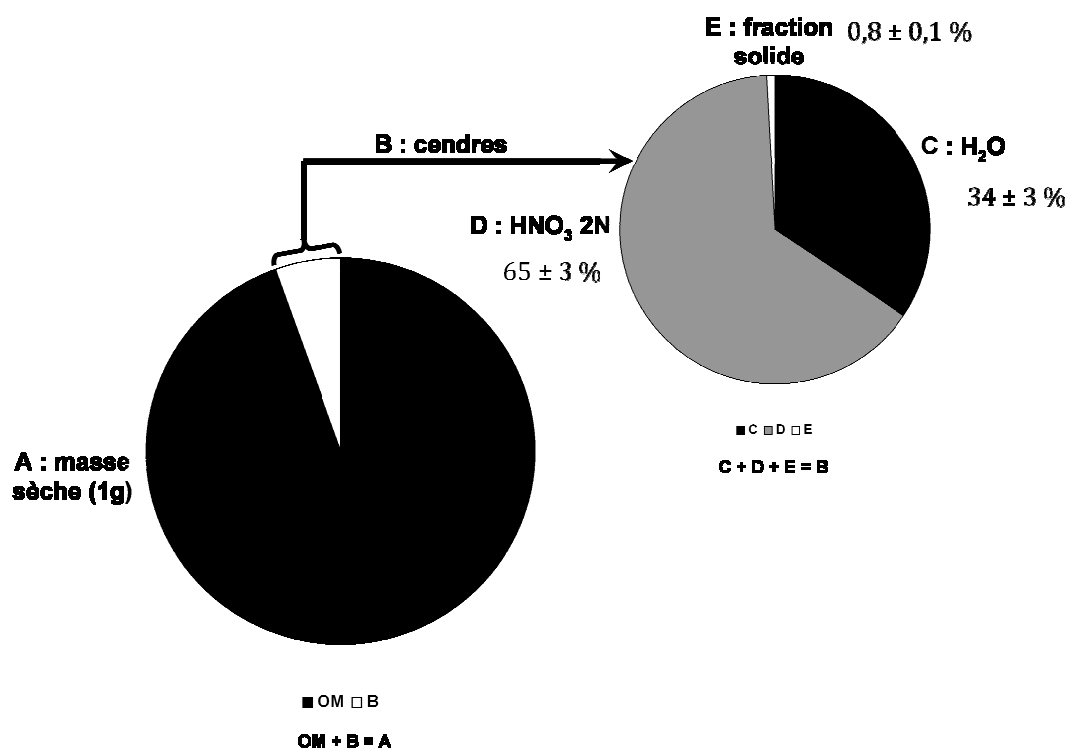


Figure 11 : Schéma illustrant l'importance quantitative de chaque fraction A, B, C, D et E ; avec $B = C + D + E$ = masse des cendres, C = fraction H_2O , D = fraction HNO_3 , E = fraction solide résiduelle; OM, Matière Organique. (Catinon, 2010)

Le fait que la quasi-totalité du plomb, du fer et du manganèse se trouvent dans cette fraction E, la fraction résiduelle, nous ouvre la voie d'une recherche très prometteuse, disposant dans E d'une concentration en ces éléments très élevée (par exemple : près de $2000 \mu\text{g.g}^{-1}$ de plomb). Par contre, c'est dans la fraction D (mobilisable avec HNO_3 2N) qu'il faut doser et étudier Mg, Ca, Ba, Cu, Zn, Ni, Co et Sb. Ce fait suggère pour cette série d'éléments une possible mobilité de ces métaux apportés par l'atmosphère. Ces éléments ont pu être initialement intégrés dans le suber parce qu'ils sont arrivés sous forme dissoute, ou, au contraire y figurer à l'état de particules solides de petite taille mais qui sont rapidement

solubilisés par HNO_3 2N. De ce point de vue, le cas du couple Cu/Zn dont on a pu trouver des particules dans les coupes et dont l'origine anthropique apparaissait comme très probable, est bien illustratif.

Certains éléments se distribuent de manière complexe entre C, D et E. Ceci pourrait correspondre à des différences de solubilité des sels d'un même élément ou des structures complexes auxquelles il est lié (exemple : manganèse) ou, au contraire à des différences de solubilité d'un même élément suivant sa spéciation. De ce point de vue, les cas de Cr, de Fe et de Si constituent sans doute des exemples intéressants.

Enfin, la fraction E apparaît comme une très bonne image de la fraction élémentaire d'origine géogénique, en tout cas en milieu non sédimentaire. Ceci peut révéler un intérêt très grand, par exemple pour suivre les apports de particules d'amiante ou encore pour évaluer l'impact des pratiques anthropiques, en particulier agricoles, sur les apports géogéniques, qui seront alors associés aux composés organiques ou minéraux spécifiques.

V. Les éléments traces dans l'hydrosystème de la Seine.

Le « Système Seine » s'étend sur 75 000 km² drainés par 23 000 km de cours d'eau au travers desquels s'écoulent chaque année 14 milliards de m³ d'eau. Cette surface est habitée par une population de 16 millions de personnes qui récoltent tous les étés 12 millions de tonnes de blé, consomment chaque jour cent mille tonnes d'équivalent pétrole, utilisent 25 millions d'euros de médicaments, et bien d'autres choses encore... Le fonctionnement de ce système extraordinairement complexe est assuré par d'innombrables et incessants échanges de matière, d'énergie et d'information entre ses constituants. Certains de ces échanges (par exemple, la consommation de carburant, les travaux publics...) dépendent directement de la volonté humaine et sont organisés dans l'espace par des acteurs parfaitement identifiables, soumis à des réglementations. D'autres (comme les précipitations, l'infiltration de polluants dans les aquifères, la prolifération d'une espèce invasive) résultent de processus difficiles à maîtriser mais que l'activité humaine influence cependant elle aussi.

Le bassin parisien est une vaste formation géologique sédimentaire, composée d'une alternance de roches calcaires, argileuses et sableuses déposées aux ères secondaire, tertiaire et quaternaire. Il forme comme une pile d'assiettes entourée des vieux massifs granitiques et cristallins du Morvan au Sud Est, de Normandie et de Bretagne au Sud Ouest et d'Ardenne au Nord Est. C'est dans cette formation qu'est contenu le bassin hydrographique de la Seine, mais aussi une partie de ceux de la Meuse, de la Saône et de la Loire.

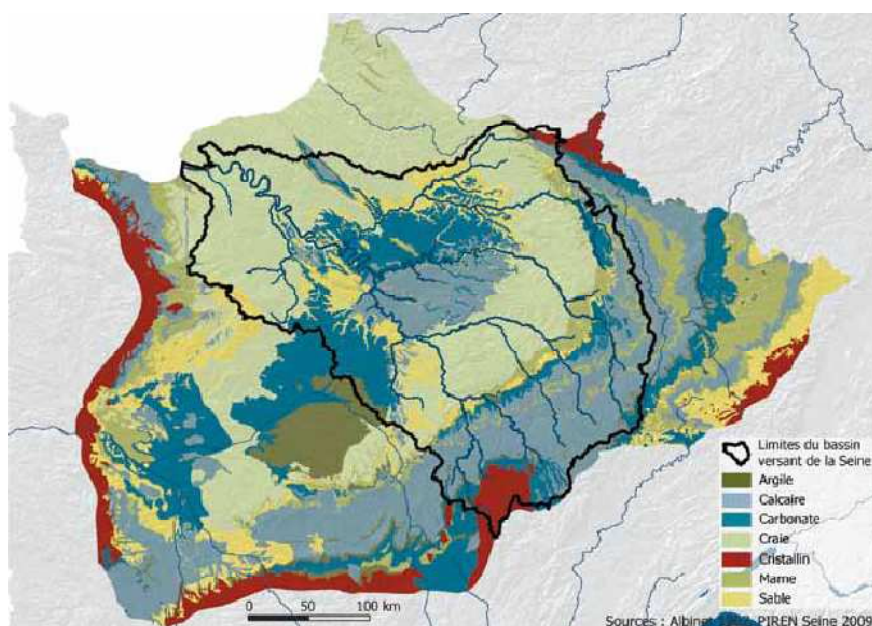


Figure 12. Carte géologique du bassin de la Seine (d'après Albinet, 1967).

La population actuelle du bassin de la Seine s'élève à environ 16 millions d'habitants, représentant plus du quart de la population française, avec une densité de population de 200 hab/km², le double de la moyenne nationale. Cette population se concentre pour la plus grande part dans l'agglomération parisienne (10 millions d'habitants) et le long de l'axe principal de la Seine en aval de Paris jusqu'à Rouen et au Havre. En amont de la région parisienne, les principales agglomérations sont localisées le long des grands affluents, de sorte qu'il est frappant de constater que la densité de population suit assez fidèlement le tracé des cours d'eau, les interfluves étant caractérisés par des densités de population inférieures à 20 hab/km².

Au cours des XIX^{ème} et XX^{ème} siècles, la population des villes, et de l'agglomération parisienne en particulier, est multipliée par 20. Ce mouvement s'accompagne, à partir de 1950, d'une diminution de la population rurale. Aujourd'hui, 85% de la population du bassin est urbaine au sens de l'INSEE, c'est-à-dire vit dans des agglomérations de plus de 2 000 habitants.

(Extraits de « Découvrir les fonctions et les services rendus par le système Seine », Billen et al., 2009)

De telles caractéristiques font du bassin de la Seine un atelier exceptionnel d'études des transferts des polluants dans une zone sous forte pression anthropique. Depuis 20 ans, le Programme Interdisciplinaire de Recherche en Environnement dédié à la Seine (le PIREN-Seine) rassemble plus de 30 équipes de recherche et plus de 10 partenaires financiers, pour comprendre les fonctions du bassin. Mes actions au sein du PIREN-Seine se situent dans le volet « Métaux ». Des travaux considérables ont été menés sur les métaux depuis le début du PIREN-Seine, que ce soit sur les bilans des flux de métaux, les tendances historiques, les apports atmosphériques, la fraction labile des métaux dissous, l'impact des rejets urbains par temps de pluie, etc...

Puisque que 40 à 90 % des métaux en Seine sont sous forme particulière (Thévenot et al., 2007), il nous est apparu nécessaire de caractériser finement cette fraction particulière, qui est à la fois un puits et une source pour les métaux dissous, réputés toxiques. Le bassin de la Seine, avec sa géologie calcaire et son peu de relief, a une charge particulière particulièrement faible. Ceci favorise des concentrations en métaux sur les particules exceptionnellement élevées, en particulier à l'aval de l'agglomération parisienne (Meybeck et al., 2007). Nous avons porté nos efforts sur la compréhension des relations entre les métaux et les particules qui les portent, ceci afin de comprendre les échanges entre fraction dissoute et fraction

particulaire, et aussi parce que cette relation peut être porteuse d'informations sur la source des métaux.

Nous avons tenté d'agrandir le spectre des éléments étudiés, vers les éléments majeurs qui sont souvent une source d'information importante pour mieux comprendre les processus d'interaction métal – particule, ainsi que vers des éléments en traces, peu documentés et potentiellement très toxiques, comme l'argent et l'antimoine. Nous avons également contribué aux études sur les sources de plomb.

V. 1. Sources et mobilité des métaux dans les sédiments et les matières en suspension.

Selon leur forme physico-chimique, les métaux particuliers peuvent être relativement mobiles ou stables au regard de la phase dissoute. En conséquence, il est important de caractériser leur spéciation dans la phase solide afin de mieux comprendre le risque engendré par ces métaux pour l'écosystème. Nous avons procédé par couplage de techniques physiques et chimiques. Je vais présenter ici les résultats issus d'une étude menée dans le cadre du doctorat de Cindy Rianti Priadi (Priadi et al., 2011a) et basée sur l'utilisation de l'extraction séquentielle, avec le support du programme PIREN-Seine.

Nous avons appliqué un schéma d'extraction séquentielle basé sur le schéma normalisé du BCR (Bureau Communautaire de Recherches) (Pueyo et al, 2001). Le choix de ce protocole d'extraction parmi les multiples protocoles proposés dans la littérature a été orienté par le fait que ce protocole certifié est largement utilisé et permet donc de comparer les résultats obtenus en Seine avec des études sur d'autres bassins versants. Nous avons modifié le protocole pour l'adapter aux petites quantités dont nous disposions. Les MES ont été échantillonnées par pas d'un mois à l'aide de trappes (Tessier et Bonté, 2002) pendant 13 mois et sur trois sites (Fig. 13) : le site de Marnay-sur-Seine, très en amont du bassin, le site de Bougival (l'île aux impressionnistes !) à 20 km en aval du centre de Paris, en pleine zone d'urbanisation intense, et Triel-sur-Seine, en aval de l'agglomération parisienne et de la très grande station de traitement des eaux usées (STEP) Seine Aval, connue sous le nom de « station d'Achères » qui traite les eaux usées de 8 millions d'habitants. Cette étude a été menée conjointement avec l'équipe HBAN du CEMAGREF d'Antony (Bourgeault et al., 2009 ; Bourgeault et al. Environ. Pollut. en révision ; Bourgeault, 2010). Notre but était d'évaluer l'impact de la zone urbaine et de la STEP sur la mobilité d'une large gamme d'éléments, incluant les éléments

majeurs souvent négligés dans ce type d'étude, alors qu'ils apportent beaucoup d'informations sur les phases porteuses (Tongtavee et al., 2005).

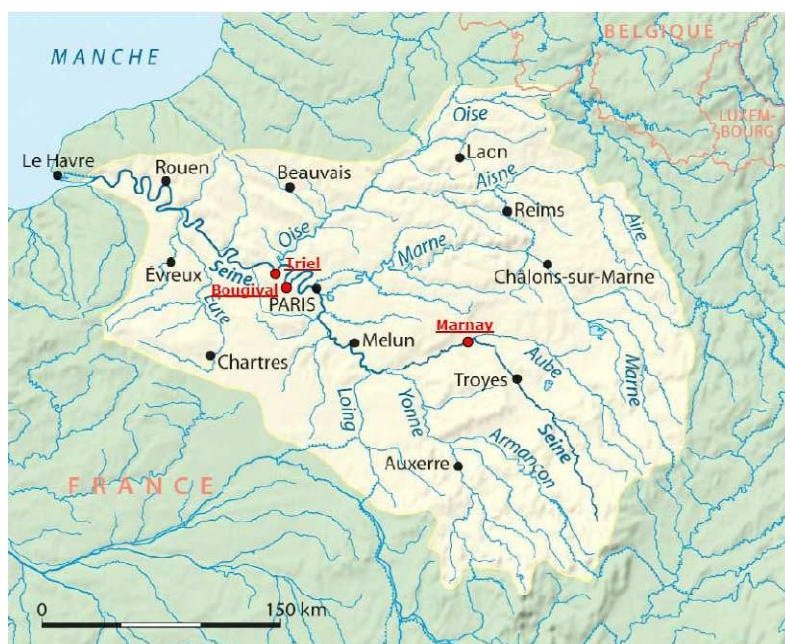


Figure 13. Sites d'échantillonnage pour l'étude de la spéciation des métaux dans le bassin de la Seine (Priadi, 2010).

Le schéma d'extraction séquentielle BCR se développe sur trois extractions réalisées successivement sur la même aliquote de solide :

- Une fraction dite « échangeable », en réalité acido-soluble, mobilisable par un changement de pH, visant à mobiliser les métaux adsorbés sur des sites de surface et ceux liés aux carbonates.
- Une fraction dite « réductible », composée par les oxydes et les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse.
- Une fraction « oxydable », composée de la matière organique et des sulfures.

Nous y avons ajouté une étape supplémentaire : l'attaque de la fraction dite « résiduelle » par l'eau régale. Cette fraction, considérée comme non mobile dans des conditions environnementales, composée de minéraux réfractaires, est considérée comme la fraction géogénique, ce qui peut ne pas être exact car des chromites et des aluminés anthropiques peuvent s'y concentrer.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que le schéma était applicable sur 250 mg, alors que la masse préconisée est de 1 g (soit 100 litres d'eau filtré par répliquat !). Ensuite, nous avons comparé l'addition du contenu des 4 fractions avec les résultats d'une analyse après digestion totale. L'addition des 4 fractions représente 70 à 120 % du contenu de la digestion

totale pour Ca, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Cd et Pb, ce que nous considérons comme satisfaisant. En revanche, l'addition des 4 fractions ne représente que 47 (± 31)% du Mg total, 38 (± 6)% du Cr total, et 15 (± 6)% de Al total, probablement du fait que la quatrième extraction, celle de la fraction résiduelle, n'est pas totale, nombre de minéraux réfractaires tels que les silicates et les chromites nécessitant une attaque plus drastique que celle pratiquée à l'eau régale.

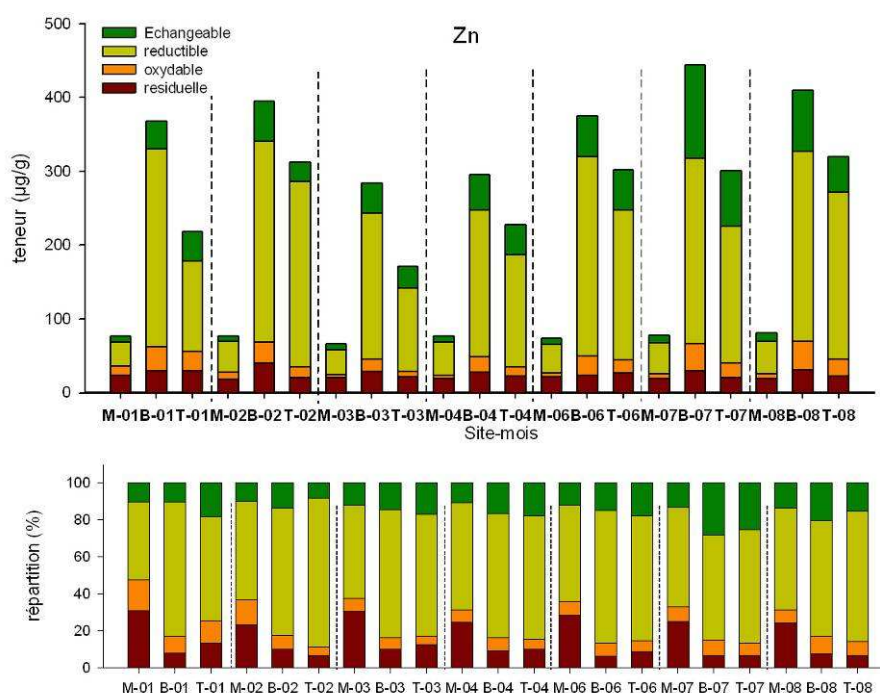


Figure 14. Evolution de répartition du Zn, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs ($\mu\text{g/g}$) dans chaque fraction et celui du bas présente le pourcentage du métal total dans chacune des fractions. (Priadi et al., 2011a).

Nous avons observé que la zone urbaine ne modifie pas seulement les concentrations en métaux mais aussi leur mobilité. On peut distinguer deux groupes de métaux. Pour le premier, Cd (Fig. 15), Pb et Zn (Fig. 14), les métaux extractibles sont contenus à au moins 60 % dans la fraction réductible (oxydes et oxyhydroxydes de fer et de manganèse). Ni, Cu (Fig. 16) et Cr sont dispersés dans les 3 fractions mobiles. La fraction « échangeable » la plus mobile n'est vraiment significative que pour Ni, Cd et Zn, tandis que la fraction « oxydable (matière organique et sulfures) est minoritaire pour la plupart des éléments, à l'exception du cuivre.

Nous avons pu relier les variations temporelles des poids de chaque fraction pour un métal donné aux variations de débit de la rivière. Si le passage en zone urbaine modifie la spéciation des métaux (à l'exception du cuivre et du nickel) en augmentant la part de métal dans les 3 fractions mobiles, la STEP n'influence pas la spéciation. Une diminution des teneurs est même observée entre Bougival et Triel. Si l'impact de la STEP existe, il est très localisé et un

autre schéma d'échantillonnage doit être mis en place pour le révéler. Dans le travail de C. R. Priadi (Priadi, 2010) ainsi que dans les travaux d'A. Bourgeault (Bourgeault, 2010), il y a de nombreux indices évoquant la présence d'un rejet d'eaux urbaines non traitées dans l'amont proche du point d'échantillonnage de Bougival.

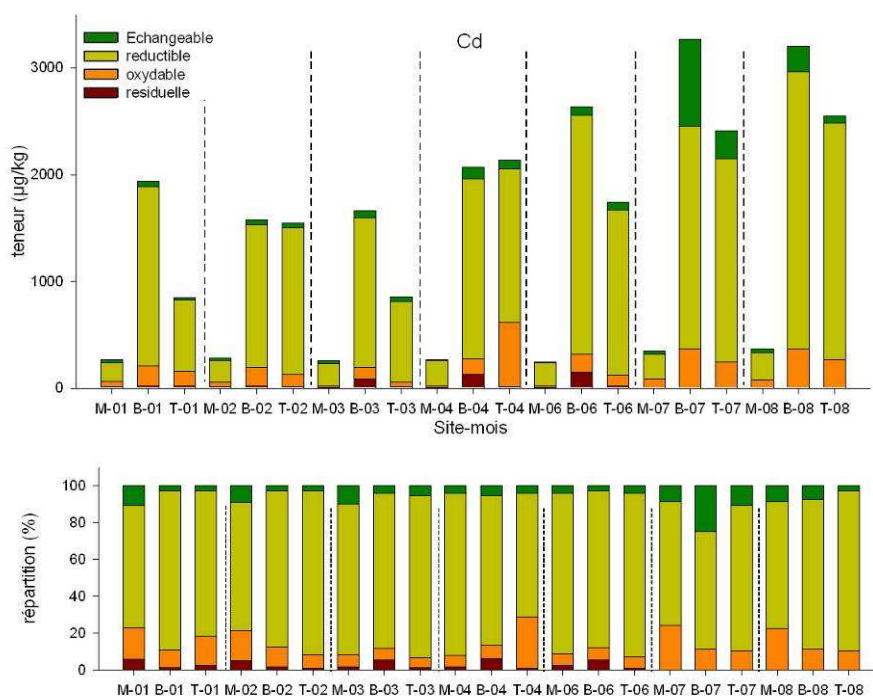


Figure 15. Evolution de répartition du Cd, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (*M* = Marnay, *B* = Bougival, *T* = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs (µg/g) dans chaque fraction et celui du bas présente le pourcentage du métal total dans chacune des fractions. (Priadi et al., 2011a).

D'après la littérature, la mobilité des métaux en zone urbaine suit généralement ce schéma : $\text{Cu} \ll \text{Cd} < \text{Pb} < \text{Zn}$, où Zn est le moins mobile des métaux. Nous avons en Seine un schéma de mobilité très différent où Zn et Cd sont les métaux les plus mobiles. Ni et Cr sont les moins mobiles des métaux observés. Une fois de plus, le bassin de la Seine se distingue des autres bassins versants urbanisés.

La fraction non négligeable de Cr dans la fraction « oxydable » est un point qui pose question. Dans cette étude, il y a des évidences de présence d'une phase porteuse de métaux (plusieurs phases porteuses ?) très sensible aux variations du milieu, en particulier pour Cu et Pb. On pense à une phase sulfurée, même s'il est généralement considéré que des sulfures ne pourraient être stables dans des matières en suspension dans une eau de rivière en équilibre avec l'oxygène de l'air (Taylor et Owens, 2009). L'analyse fine des particules présentes dans les déversoirs d'orage (El Samrani et al., 2004) montre que la forme ZnS est prédominante sur

les autres porteurs de zinc (oxi-hydroxydes de fer, argiles et phosphates). Plus récemment, Houhou et al. (2009) ont montré que ces sulfures se forment dès le siphon de l'évier. Les activités domestiques seraient les sources principales de Zn et Pb. Sur la base de l'expérience de temps de pluies 2008 à Clichy (Mouchel et al., 2009 ; Priadi et al. In prep pour Water Research), cette affirmation pourrait être fausse pour Paris, en raison de la présence de nombreux toits métalliques et d'un réseau très majoritairement unitaire.

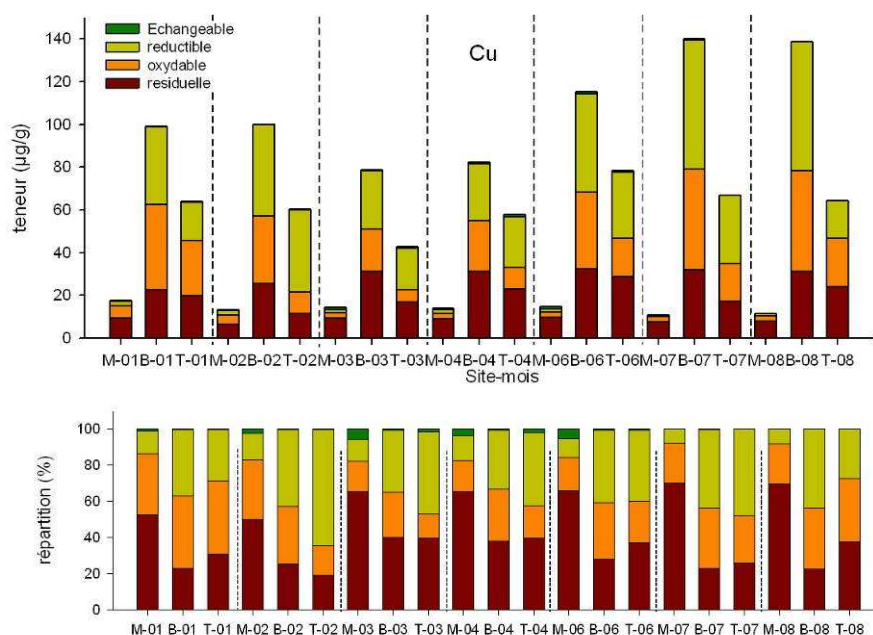


Figure 16. Evolution de répartition du Cu, en axe x, la lettre indique le site d'échantillonnage (M = Marnay, B = Bougival, T = Triel) et le chiffre indique le mois de prélèvement de trappes en 2009 intégrant environ 1 mois de MES. Le graphe du haut présente les teneurs ($\mu\text{g/g}$) dans chaque fraction et celui du bas présente le pourcentage du métal total dans chacune des fractions. (Priadi et al., 2011a)

Nous avons poursuivi cette étude en couplant des observations et analyses au microscope électronique à balayage avec une étude de la spéciation du zinc in situ par EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Pour les raisons évoquées en section III. 5, l'étude détaillée de la spéciation par des techniques synchrotron ne peut être multi-élémentaire. Nous avons choisi le zinc, parce que c'est le métal emblématique de Paris, du fait des toitures de zinc. Ce métal s'est montré l'un des plus mobiles dans les MES de la Seine (Priadi et al., 2011a) et des plus affectés par l'urbanisation.

Les toutes premières mesures EXAFS ont permis de soupçonner la présence de phases sensibles à l'air. En effet, lors des premières campagnes d'échantillonnage de Médisis, les MES issus des prélèvements ponctuels et le contenu des trappes étaient filtrés à l'air, comme on le fait classiquement pour une rivière, où la colonne d'eau est supposée être à saturation d'oxygène. Les échantillons suivants ont été séparés en deux sous-échantillons de même

volume, l'un étant filtré par la méthode classique et l'autre sous azote, pour conserver l'état d'oxydation. Les mesures EXAFS (ligne FAME, ESRF, Grenoble, France et lignes 4-1 et IV-3, SSRL, Stanford, USA) effectuées sur ces couples de sous-échantillons montrent de manière évidente la présence de sulfure de zinc amorphe dans les échantillons préservés. La dernière confirmation est venue des images en microscopie à balayage (IMPMC, Paris) qui montrent dans les échantillons préservés des cristaux de ZnS de 100 nm (Priadi et al. EST en révision). Ce résultat très original pose question sur les études de spéciation dans les sédiments de rivière, y compris les nôtres, quand l'état d'oxydation n'est pas préservé. Il suggère que des zones d'anoxie de taille nanométrique existent. Enfin, la réactivité de ces nanocristaux de ZnS, dissous dès que le sédiment est remué, pourrait expliquer les « pulses » de zinc dissous par temps de pluies, peut-être pas par l'arrivée de Zn dissous dans les eaux de lessivages mais peut-être par l'effet physique de remise en suspension de sédiments de fond par l'augmentation soudaine du débit.

V.2. Les archives sédimentaires : cas du plomb et de l'argent

Afin de reconstituer l'histoire des rejets et de vérifier la concordance des bilans de rejets estimés à partir de recherches documentaires, Philippe Bonté et Jean-Marie Mouchel ont proposé d'analyser le signal enregistré dans les sédiments témoins des contaminations métalliques anciennes dans le Bassin de la Seine.

La stratégie de base d'une telle étude consiste à rechercher, à l'aval d'une source de polluants : agglomération urbaine, zone industrielle, exutoire d'un bassin versant rural ou à agriculture intensive, par exemple, des sites à sédimentation régulière, non perturbée par des opérations de dragage, de reprofilage ou des rejets locaux ou des effondrements. Les résultats obtenus sont ensuite confrontés aux analyses de sédiments non ou peu contaminés, prélevés en amont de la pollution suspectée. Il est ensuite nécessaire de dater ces sédiments ou, indirectement, d'en connaître la vitesse de sédimentation, en utilisant des outils appropriés à l'échelle de temps correspondante, pour sélectionner les carottes et les horizons dans ces carottes dont on analysera les teneurs en métaux ou autres contaminants.

En Seine-amont, les sédiments ont été échantillonnés dans un canal abandonné à l'aval de la ville de Troyes (mars 2002), seulement alimenté par un fin filet d'eau. Cette carotte présente un profil de sédimentation régulière, mais sans aller plus loin que 1970. En Seine-aval, les sédiments ont été prélevés en zones inondables, en dehors de la rivière, sur des bras morts qui

constituent des sites de sédimentation non perturbés depuis plus de 50 ans, dans la dernière grande boucle située avant le barrage de Poses, près des Andelys. Les prélèvements ont été réalisés à l'aide d'un carottier de sol, et nous avons atteint sans problème une profondeur de plus de 90 cm pour chacune des 7 carottes prélevées, à Vézillon, Bouaffles et Muids (avril 2003). Les profils pour Pb, Cd, Cu, Zn, Cr, As, Sb et Hg sont présentés dans Le Cloarec et al. (in press). Le site de Bouaffles, qui présente une sédimentation très constante de 1,8 cm/an, a été ré-échantillonné à plusieurs reprises avec toujours le même succès. Il est à noter que les archives sédimentaires de Bouaffles et de Muids ont été utilisées pour des retro-analyses des antibiotiques (Tamtam et al., 2011) et des polluants organiques persistants (Lorgeoux et al., 2010) sur des carottes prélevées en 2008 et en 2010. A chaque fois, le mode de sous-échantillonnage a été adapté suivant le polluant visé. Les interviews du maire de Bouaffles et de propriétaires de zones proches de la rivière montrent qu'il n'y a pas eu d'inondations depuis 2004, ce qui est cohérent avec la datation des carottes prélevées après 2004.

Lorsque je suis arrivée au LSCE en 2004, la plupart des sites étaient connus. Les carottes issues de ces sites faisaient déjà l'objet d'études. Mon apport a consisté à participer à l'étude des sources de plomb, produire les profils pour deux « nouveaux métaux », l'argent et le thallium, encourager l'étude de polluants autres que les métaux et animer le groupe de travail « Archives sédimentaires » du PIREN-Seine. Finalement, le plus difficile dans ce travail est de trouver les « bons » sites, ceux qui pourront reproduire des archives continues à la datation fiable.

V.2.1. Les sources de plomb dans Paris

⁴A partir de l'analyse des effluents de la STEP d'Achères, nous avons défini une signature urbaine parisienne ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.154 \pm 0.002$), qui est en accord avec la moyenne des signatures des trois incinérateurs de déchets ménagers de l'agglomération parisienne (Issy-les-Moulineaux, Ivry-sur-Seine et Saint-Ouen : ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.1550 \pm 0.0005$) ; Widory, 2004)). Les additifs au plomb pour les essences n'ont représenté qu'un petit pourcentage de la totalité du plomb utilisé en France (5% au début des années 70, au maximum de l'usage de l'essence plombée) (Meybeck et al, 2007). Néanmoins, l'émission de plomb due à l'essence plombée a représenté près de 90 % des émissions atmosphériques totales pour la même période (Ferrand et al., 1999). Avec une telle quantité de plomb émise dans l'atmosphère, on peut s'attendre à une forte contamination des sédiments de la Seine, au moins sur cette période.

⁴ L'élément plomb a quatre isotopes stables, de masse atomique 204, 206, 207 et 208, les trois derniers étant radiogéniques. Les rapports entre les isotopes du plomb sont caractéristiques des gisements de minerais.

Pour déterminer la contribution de l'essence plombée, l'une des difficultés consiste à déterminer la signature de l'essence plombée. Celle-ci a varié, en fonction des sources d'approvisionnement. Dans une approche «à dires d'expert» basée sur les sources d'approvisionnement d'Octel, le seul producteur d'additifs au plomb installé en France, Véron et al. (1999) ont déterminé la signature moyenne de l'essence plombée pour des périodes allant de 1980 à 1995 ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.10 \pm 0.04$).

On peut utiliser les données des carottes de Bouafles et Muids à l'aval de la Seine pour analyser l'évolution temporelle de la contribution de l'essence plombée à la contamination de la Seine. Le profil des signatures en fonction de la profondeur montre que le maximum d'impact (i.e. quand le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ atteint sa valeur la plus basse) est atteint en 1986 (Fig. 17).

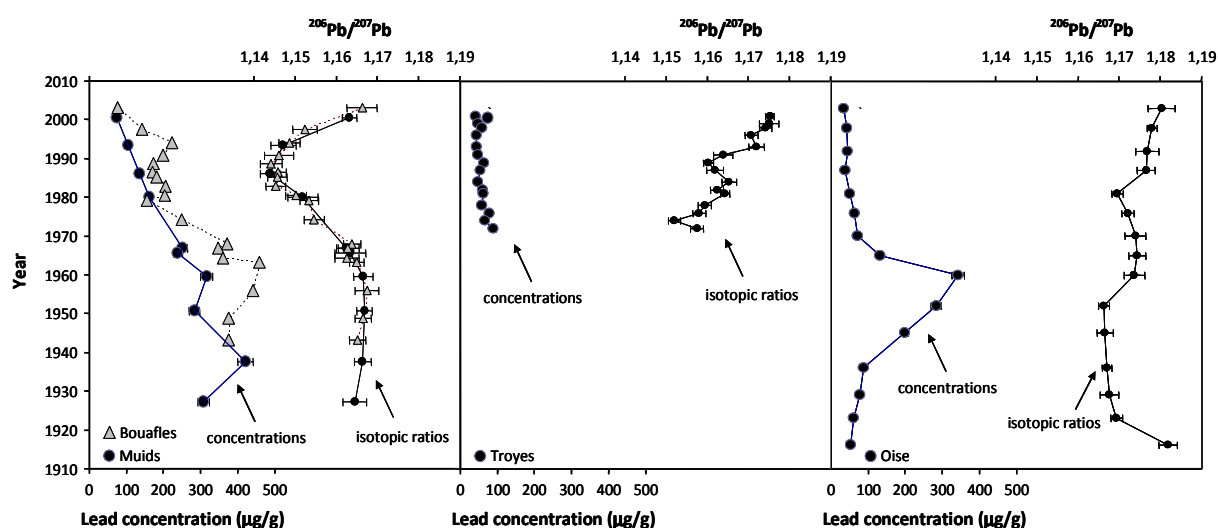


Figure 17. Evolution temporelle des concentrations en plomb et du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les carottes de Bouafles, Muids, Troyes et Chauny (Ayrault et al. soumis à Chemosphere).

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

En 1986, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dans les sédiments de la Seine à Bouafles était de 1.146 ± 0.002 . Considérant que ce plomb est issu d'un mélange de plomb issu de l'essence plombée ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.10 \pm 0.04$) et de plomb « pré-essence » définie par la signature des dépôts les plus anciens ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.165 \pm 0.002$), on calcule que le plomb de l'essence contribuait à

25±6 % du plomb transporté par la Seine vers l'estuaire en 1986. Si nous avons considéré que ce plomb résultait d'un mélange de plomb urbain dont la signature est définie par les effluents d'Achères ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,154 \pm 0,002$) et de plomb de l'essence, la part de plomb issu des additifs de l'essence aurait atteint 13±4 % au maximum de l'impact de l'essence plombée, en 1986. Dans tous les cas, la contribution calculée de l'essence plombée dans les sédiments de Seine est très supérieure à l'usage de plomb pour les essences en 1986, très inférieur à 5 % (Lestel, 2007). On peut donc considérer que le plomb de l'essence a une forte capacité à contaminer la rivière, probablement via les ruissellements sur les surfaces urbaines, bien supérieure à celle du plomb urbain. La grande mobilité du plomb issu des additifs a été évoquée pour les pollutions atmosphériques (section IV.1).

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

Si on considère la signature actuelle des sédiments à Bouafles (à l'aval du bassin) ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,166 \pm 0,004$), on peut calculer qu'il s'agit d'un mélange de 30 % de plomb naturel et 70 % de plomb urbain. Ce résultat est étayé par plusieurs observations. La concentration de fond géochimique en plomb (donc en plomb naturel) est de 26 mg kg⁻¹ (Meybeck et al., 1999). La concentration des sédiments actuels est de 77 mg kg⁻¹. Si on considère que le plomb anthropique est concentré dans une très faible masse de particules, on estime que 66 % du plomb est non-géogénique. D'autre part, Thévenot et al. (2007) ont fait le bilan de 7 métaux dont le plomb dans le bassin de la Seine (1994 – 2003). Le total des entrées en plomb dans la Seine est de 65 t an⁻¹, avec 14 t an⁻¹ issues de l'érosion (22%). La contribution anthropique est estimée à 51 t an⁻¹, contribution concentrée dans les zones urbaines, qui contribuent à 74 % de l'entrée totale.

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

On peut en conclure que la signature urbaine actuelle est le résultat du mélange de résidus d'essence plombée tamponnés par une énorme masse de plomb « historique » stockée dans l'infrastructure urbaine.

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

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

Il y a encore beaucoup à dire sur ces enregistrements de la pollution émise par une mégacité industrielle pendant un siècle (Ayrault et al. soumis à *Chemosphere*).

V.2.2. L'argent : un nouveau polluant ?

Une augmentation globale des teneurs en argent (Ag) et en thallium (Tl) a été observée dans les glaces arctiques (Figure 18) (Krachler et al., 2008), dans les neiges du Mont-Blanc (Van de Velde et al., 2000), dans les lacs boréaux (Grahm et al., 2006) et dans les tourbes suisses (Shotyk et Krachler, 2004). Les auteurs concluent que l'enrichissement actuel peut être attribué à 80 % et 90 % pour Ag et Tl, respectivement, à l'activité anthropique.

C'est ainsi que l'argent et le thallium ont rejoint le groupe des nouveaux polluants élémentaires déjà composé de l'antimoine, du platine, du palladium et du rhodium.

L'enrichissement actuel est équivalent à celui observé aux époques romaines et médiévales pour Ag, mais significativement supérieur aux valeurs passées pour Tl. Cette pollution en Tl est attribuée à la forte augmentation de l'utilisation de charbon, en particulier en Asie.

Compte-tenu de la forte toxicité potentielle de ces deux éléments, l'étude de leur cycle est indispensable. Cependant peu d'études existent, et encore moins en milieu anthropique.

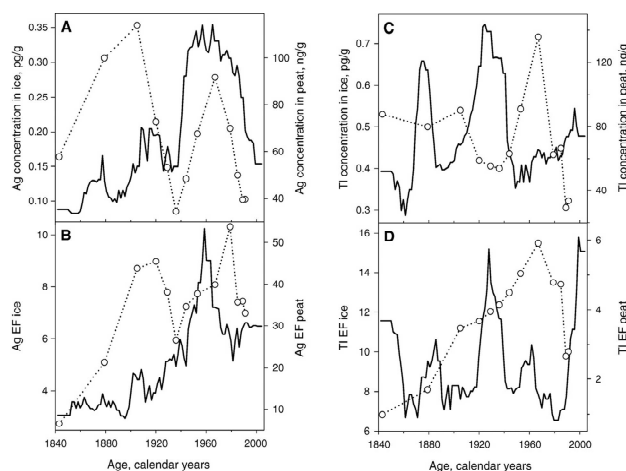


Figure 18. D'après Krachler et al., 2008. Evolution temporelle des teneurs et des facteurs d'enrichissements en Ag et Tl dans les carottes de glaces en Arctique (traits pleins), comparée à l'évolution des mêmes paramètres dans des carottes de tourbe issues d'un site préservé des Alpes suisses (Shotyk et Krachler, 2004).

Nous avons utilisé les archives sédimentaires du bassin de la Seine pour vérifier ces tendances (Ayrault et al, 2010b). Nous en concluons que, dans le cas du bassin de la Seine, les archives environnementales traduisent un très fort enrichissement en Ag, culminant dans les années 1960 et décroissant depuis 1970, à l'image des variations observées pour les autres métaux (Le Cloarec et al., in press). On calcule que l'excrétion d'Ag sous forme particulaire est de l'ordre de 1,7 tonne par an, ce qui est comparable à l'estimation faite par Thouvenin et al. (2005) dans le cadre du projet Seine-Aval (1,5 tonne par an). Ce flux n'est pas négligeable, il est de l'ordre de ceux calculés pour le cadmium et le mercure, 1,75 and 1,25 t an⁻¹, respectivement (Thévenot et al., 2007), ce qui est très préoccupant du fait de la toxicité potentielle de l'argent.

Aucun enrichissement en Tl n'est observé, *a contrario* des observations faites sur des archives atmosphériques (Krachler et al., 2008). Le compartiment atmosphérique étant contaminé en Tl par la combustion du charbon, il y a lieu de supposer que la combustion de charbon, actuellement peu utilisé dans le bassin mais qui fut un combustible important jusqu'au début des années 1980, avec un pic de consommation en 1960 (Lorgeoux et al., 2010), n'a pas impacté l'hydrosystème Seine. Les particules fines porteuses de Tl ont pu être exportées à l'extérieur du bassin, ou bien l'immobilisation de Tl sur les sols, démontrée par Tremel et al. (1997), a pu limiter les transferts jusqu'à la rivière. Dans cette hypothèse, on assisterait à une

pollution retardée dans le temps et généralisée du réseau amont de la Seine du fait de l'érosion des sols, à l'instar de ce qui est observé pour les HAP. Mais les analyses des teneurs en Tl dans les MES de sites amont (Ayrault et al., 2010b) ne montrent pas cette contamination. La dernière hypothèse est celle de l'inefficacité des archives sédimentaires à reproduire une contamination des rivières par le thallium, due à la forte solubilité du thallium (Laforte et al., 2005). Cependant, comme il existe une forte affinité du Tl pour les argiles (Jacoboson et al., 2005), une pollution massive de la Seine ne serait pas passée inaperçue. On en conclut que l'hypothèse d'une pollution déportée à l'extérieur du bassin, couplée au fait que les charbons brûlés en France avaient peut-être des teneurs en Tl plus faibles que celles des charbons chinois, est la plus probable.

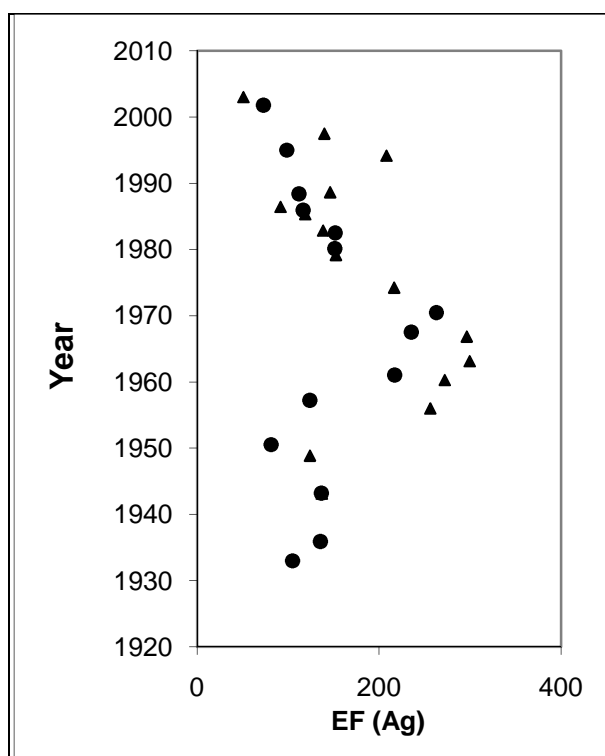


Figure 19. Facteur d'enrichissement (EF) pour l'argent Ag dans les profils datés des deux carottes: (▲) B2 (Bouafles); (●) M1 (Muids) avec Sc comme élément de référence et les teneurs de la croûte superficielle continentale comme valeurs de fond géochimique.

Perspectives : Vers une vision globale du cycle environnemental des métaux.

Mon ambition pour les années à venir est de faire le lien entre les travaux sur les retombées atmosphériques et ceux sur les rivières et les sols⁵. L'objectif d'un tel projet serait de pouvoir décrire le cycle de quelques métaux et les principales interactions avec l'environnement dans un continuum atmosphère – bassins versants / zones urbaines – rivière.

Les métaux nécessitant un effort spécifique sont ceux jusqu'alors ignorés faute de méthodes assez sensibles et/ou ceux dont l'émission dépend du développement de nouveaux usages tels que l'argent (Ag) et l'antimoine (Sb). Cependant, compte-tenu des inter-relations fortes entre éléments, il est indispensable d'établir des suivis complets incluant les autres éléments pour comprendre l'origine des déplacements des équilibres. Le recours à des archives environnementales, et donc les efforts pour comprendre les mécanismes d'acquisition du signal environnemental, seront indispensables à cette entreprise.

⁵ Les travaux sur les transferts sol-plante d'éléments en traces, réalisés dans le cadre d'une collaboration avec Dr Irina Stangeeva, Université de St Pétersbourg (Russie), ne sont pas présentés dans ce mémoire.

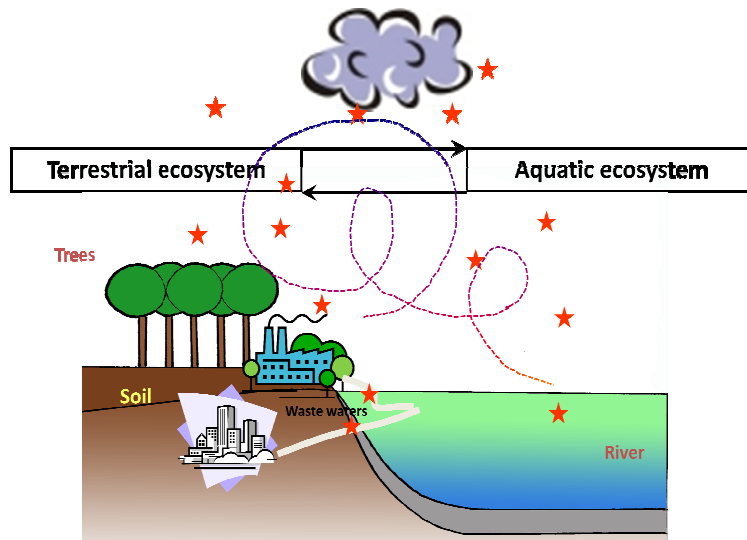


Figure 20. Les transferts de polluants dans un continuum Atmosphère – écosystèmes terrestres – systèmes aquatiques.

I. Transferts dans un continuum Atmosphère – Rivière

Atmosphère et rivières sont maintenant soumises aux mêmes sources de pollution anthropique : des sources atmosphériques (trafic routier, incinérateurs, principalement). En effet les législations se sont durcies et les rejets directs industriels dans la rivière ont fortement diminué. Les voies de pollution métallique et organique dans les rivières sont désormais principalement le ruissellement lors d'épisodes de pluies sur les surfaces imperméables des zones urbanisées. Les écosystèmes terrestres sont soumis aux mêmes sources.

Il y a communauté de sources de pollution, certes, mais aussi similarité de certains éléments dans les processus de transfert. Ainsi, le ruissellement et les particules sont présents dans les processus de contamination des rivières et de l'atmosphère. Il apparaît nécessaire de mieux cerner les échanges pouvant avoir lieu entre la fraction particulaire et la fraction dissoute pendant le ruissellement. La biodisponibilité des polluants transportés sous forme particulaire doit recevoir une attention soutenue. C'est un champ nouveau de l'écotoxicologie environnementale qui s'ouvre, puisque la vision de la toxicité des métaux s'est longtemps réduite à la fraction dissoute des polluants. Ce champ nouveau est aussi nouveau que complexe, car pour appréhender la toxicité des métaux portés par les particules, il faut s'attacher aux teneurs en polluants, mais aussi à la spéciation des métaux particulaires, à la morphologie des particules etc... Ce que nous avons développé jusqu'ici sur les particules

porteuses de métaux sera un point de départ pour un travail fouillé, dans un contexte fortement collaboratif.

Les sources de pollution sont diffuses et complexes. Dans les deux compartiments, atmosphère et rivière, il faudra distinguer les sources à l'aide de traceurs spécifiques. Pour cela, nous proposons d'étudier des sources spécifiques pour y voir clair dans le mélange de polluants. Les pollutions seront différenciées entre pollutions dissoutes et pollutions solides (sources et puits pour la phase dissoute).

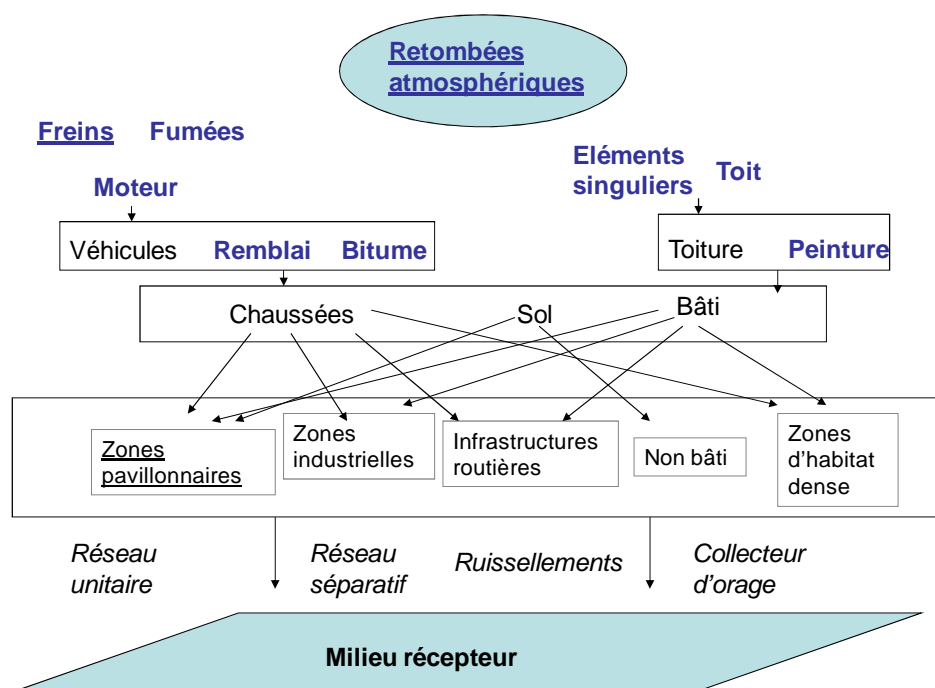


Figure 21. Transferts des métaux, des retombées atmosphériques jusqu'au milieu récepteur. Les sources primaires sont identifiées en bleu. Les éléments soulignés sont ceux sur lesquels nous avons commencé à travailler.

1.1. Impact du ruissellement urbain par temps de pluies sur la contamination de l'hydrosystème.

Des travaux antérieurs menés dans le cadre du PIREN-Seine ont montré que les surverses des réseaux unitaires par temps de pluies peuvent impacter fortement le milieu. Ainsi, des suivis en continu (grâce à des trappes à suspensions) des teneurs en métaux dans les MES transitant en Seine dans le secteur de Chatou (Estèbe et al., 1998), avaient permis de mettre en évidence des pics de teneurs en métaux particuliers (zinc et plomb notamment) après les rejets urbains

de temps de pluie. Cependant, le bilan des apports de métaux particuliers par les surverses unitaires, comparé aux flux estimés à Chatou, démontre un très fort déficit de métaux. La sédimentation rapide des particules apportées par les rejets a été identifiée comme un facteur plausible pour expliquer les déficits du bilan des métaux particuliers, mais d'autres processus tels que la désorption des métaux à partir des particules pourraient contribuer aussi, tout en rendant les métaux plus biodisponibles.

Une étude fine des processus à l'œuvre lors du mélange du rejet et des eaux du milieu s'impose donc.

En août 2008, une expérience mobilisant une dizaine d'équipes du PIREN-Seine a étudié l'impact d'un déversement d'orage issu d'un réseau unitaire (déversoir de Clichy, 600000 m³ d'eaux usées rejetées en 6 heures). Le suivi d'une masse d'eau issue d'un important rejet urbain de temps de pluie au déversoir de Clichy a été organisé par Jean-Marie Mouchel. Pour nous, il s'agissait d'étudier en particulier les fractionnements des polluants métalliques entre particules et fraction dissoute, et leur évolution dans le panache d'un rejet unitaire. Une première analyse des très nombreux résultats de cette campagne a montré que la composition du panache ne pouvait s'expliquer par un mélange simple de l'eau de la Seine et du rejet (Mouchel et al., 2009). De plus, l'analyse du prélèvement en amont du rejet, qui devait servir de référence pour l'« eau de Seine avant rejet », met en évidence que la Seine avait reçu des rejets, sans doute moins importants que celui de Clichy mais significatifs. Les travaux de doctorat de C. Priadi ont permis d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats. Un premier modèle a été testé, consistant à représenter le panache par un mélange « eau de Seine avant rejet » + « rejet », en améliorant la définition du terme source « Seine en temps sec ». Pour cela, C. Priadi s'est appuyée sur les données du projet Médisis à Bougival en période d'étiage. Avec ce modèle, un fort déficit en métaux est constaté, pour la fraction dissoute mais surtout pour la fraction particulaire, notamment pour Cu, Pb et Zn. Il faut donc envisager l'apport de métaux par la remise en suspension de sédiments de fond. Pour représenter ces sédiments de fond, la base d'échantillons du Réseau National de Bassin a été mise à profit. A partir de ce modèle, on calcule qu'au point de rejet, le rejet lui-même, de l'eau de Seine avant le rejet et la resuspension de sédiments de fond ont des contributions équivalentes. Par une sédimentation rapide, la contribution du rejet s'affaiblit rapidement tandis que le panache progresse. Aussi, le rejet d'eaux usées a non seulement un impact immédiat, par l'apport de contaminations chimique et biologique et par la resuspension de sédiments de fond, potentiellement déposés par un déversement antérieur, mais aussi un impact à effet retardé en

installant une contamination de fond dans les kilomètres qui suivent le points de rejet (Priadi et al., in prep pour Wat Res).

Ce travail constitue un pas important dans la compréhension de l'impact des rejets urbains de temps de pluies. Le modèle « eau de Seine » + « rejet » + « sédiment de fond » est satisfaisant pour Ag, Ba, Cu, Pb, Zn, mais ne reproduit pas les données pour Co, Ni et Sb. Cela montre que ces éléments ne sont pas conservatifs. Pour Co et Ni, des phénomènes de désorption sont sans doute à l'œuvre, tandis que pour Sb, il s'agirait d'une adsorption rapide de la fraction dissoute sur la fraction particulaire.

Il reste encore beaucoup de travail pour comprendre les échanges particulaires/dissous lors du mélange, mais aussi dans le réseau. Les travaux de Pauline Robert-Sainte (Robert-Sainte et al., 2009) ont montré que les flux de métaux émis par les toitures métalliques (et les éléments métalliques des toitures non métalliques) sont sous forme dissoute. Cependant, seul un piégeage rapide sous forme particulaire pourrait expliquer les déficits en métaux en sortie de réseau (Gromaire et al., 2001).

Les échanges particulaire – dissous dans le continuum de ruissellement seront pour moi un objet d'étude pour les années à venir, avec parmi les objectifs l'identification de la typologie de sources primaires de particules porteuses de métaux en zone urbaine et l'étude des transformations des particules au cours de leur transport vers le milieu récepteur, ici la rivière. Je me suis rapprochée de Ghassan Chebbo et Marie-Christine Gromaire (ENPC, projet OPUR) pour développer un projet qui pourrait démarrer en 2011 visant à caractériser les particules primaires issues du ruissellement urbain.

Par ailleurs, Pierre Le Pape a démarré son doctorat en octobre 2009 (co-direction avec Cécile Quantin, IDES UPS11), avec pour objectif l'étude de la spéciation et de la mobilité des métaux particulaires issus du ruissellement urbain. Le site d'étude choisi est le bassin de l'Orge, pour son contraste amont-aval très marqué. L'amont de l'Orge est caractérisé par un habitat peu dense et une occupation des sols de type forêt/agriculture, tandis que l'aval de l'Orge est fortement urbanisé, avec des réseaux routiers et l'aéroport d'Orly, tout cela constituant de vastes surfaces de ruissellement. De plus, dans sa partie aval, le bassin de l'Orge est traité en réseau séparatif. Dans ses travaux de doctorat, Laure Tessier avait montré que les concentrations métalliques dans les MES de l'Orge aval pouvaient atteindre des valeurs impressionnantes (proches de 1 mg de Zn par gramme de MES à Viry-Chatillon en août 2001, Tessier (2003)). Nous nous attacherons à comprendre les processus pouvant conduire à de telles concentrations.

I.2. Lien avec la biodisponibilité.

I.2.1. Biodisponibilité des métaux particuliers en rivière.

Dans ses travaux, l'équipe Ecotoxicologie du CEAMAGREF (Antony) a montré que les gammares (crevette détritivore *Gammarus pulex*) (Pellet et al., 2008 ; Pellet, 2009) et les dreissènes (ou moules zébrées, mollusque filtreur d'eau douce *Dreissena polymorpha*) (Bourgeault et al, 2009 ; 2010a et 2010b) sont des bio-indicateurs complémentaires de la contamination de la rivière. Leurs efforts pour faire de ces organismes des outils de suivi de la contamination de la rivière ont porté sur la biodisponibilité des métaux tant par voie dissoute que par voie trophique. La contamination par voie dissoute (accumulation des métaux par contact direct et respiration) est la voie la plus explorée. Aussi, les critères de normes de qualité environnementale sont basés sur les concentrations en métaux dissous et ne tiennent pas compte spécifiquement des métaux particuliers, pourtant principaux vecteurs de la contamination. Ainsi, A. Bourgeault a montré que dans le cas des dreissènes, la contamination est dominée par la voie trophique (Bourgeault et al. Environ. Pollut. En révision).

Le passage sur le terrain exige donc de se poser explicitement la question de la biodisponibilité des contaminants fixés sur les particules, en tenant compte des propriétés physico-chimiques des sédiments qui contrôlent les interactions, et donc la réactivité chimique et biologique (biodisponibilité) des métaux associés. C'est dans l'étude de la contamination des organismes par la voie trophique (i.e. l'ingestion de particules contaminées) que notre apport se situe. L'exploration de la biodisponibilité par voie trophique se heurte à de nombreux écueils expérimentaux. Entre autres difficultés, les expositions contrôlées doivent être faites dans des conditions qui garantissent la non contamination, le recueil de masse de fèces très petites, des conditions de vie « naturelles » etc ... Des difficultés analytiques s'ajoutent, avec l'objectif de distinguer les métaux intrinsèques, souvent essentiels donc régulés, de ceux apportés par la nourriture contaminée, avec des échantillons très petits. Nous avons deux atouts majeurs pour cette exploration : (1) une bonne connaissance des particules à disposition dans le milieu, de la spéciation des métaux particuliers et de la mobilité de ces métaux, (2) les capacités analytiques pour conduire des études basées sur la manipulation de l'isotopie des métaux.

Un doctorat mené par Violaine Ermougeon dont le sujet est « Biodisponibilité des métaux associés aux matières en suspension. Réponse d'organismes modèles à la contamination métallique des matières en suspension » vient de démarrer, en co-direction de thèse avec

Catherine Gourlay-Francé (Cemagref) et moi-même. Un des enjeux forts du projet consistera à trouver les descripteurs des particules qui permettent de prédire la biodisponibilité des métaux associés, en identifiant à la fois

- leur capacité à porter les métaux (physico-chimie des interactions)
- leur capacité à être ingérés (ou évités), et à permettre le transfert des contaminants (physiologie des organismes et bioaccumulation).

Nous chercherons à la fois à obtenir des descripteurs macroscopiques des particules (composition élémentaire, teneurs en COP, taille, traceurs minéraux de type Fe, Al, Ca etc...), facilement accessibles à la mesure dans un objectif de modélisation prédictive, et des descripteurs explicatifs des interactions entre métaux et particules. Le modèle biologique sera la dreissène. Les acquis de tous les travaux précédents, notamment les doctorats d'Adeline Bourgeault et Cindy Priadi, et celui de Pierre Le Pape (en cours), seront utilisés et enrichis.

I.2.2. Biodisponibilité des métaux particulaires atmosphériques.

L'étude des métaux mobilisés par l'application successive d'eau, puis d'une solution acide, sur des cendres d'écorces d'arbre constitue une approche intéressante de la mobilité des métaux particulaires atmosphériques (Catinon et al., 2011a). Après avoir validé l'effet de l'incinération sur la spéciation des métaux particulaires, cette approche pourrait être (1) approfondie par des schémas d'extraction plus complexes, (2) appliquée à des sites soumis à des pollutions d'origine caractéristiques (incinérateurs, activités industrielles, trafic routier, etc...).

A plus long terme, on peut envisager de coupler la biosurveillance à une échelle régionale à des études épidémiologiques. Les travaux de Cislighi et Nimis (1997) (Figure 22) sont pionniers dans ce domaine. L'étude des effets sur la santé d'expositions chroniques aux polluants semble une voie d'avenir pour la biosurveillance (Wolterbeek et al., 2010). Et dans ce contexte, l'expérience que nous avons acquise avec les écorces d'arbre, les plus tous-terrains des bioaccumulateurs, pourra se révéler très utile.

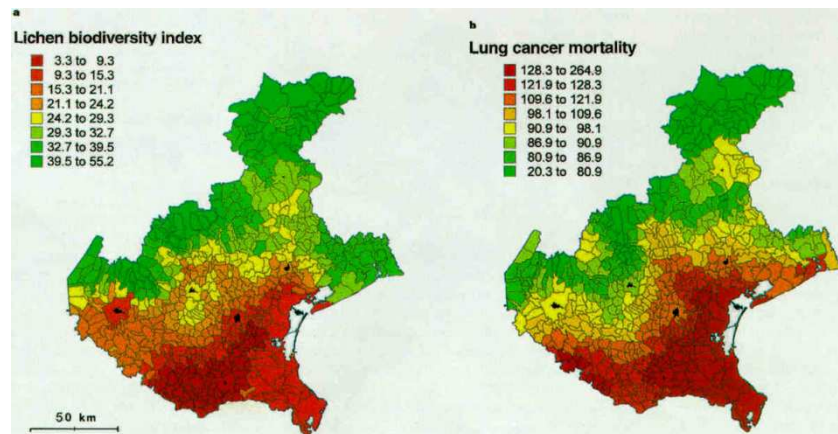


Figure 22. Relation statistique entre biodiversité lichénique et mortalité par le cancer du poumon en Italie du Nord (Vénétie, 18364 km²), (légende originale : « a, lichen biodiversity, calculated as the sum of frequencies of all epiphytic species in a sampling grid of 10 units; and b, lung cancer mortality in young male residents (expressed as observed/expected cases x 100), in the region of Veneto. Scale intervals are based on percentiles of values distribution. ») (Cislaghi et Nimis, 1997).

II. Les écorces, les sédiments de plaine d'inondation et les pollens : des archives intégratives.

Non sans effort d'échantillonnage et d'analyse, l'évaluation de l'état actuel de l'Environnement est possible. Percevoir les tendances historiques de l'évolution des pollutions est plus complexe. Alors que le nombre de polluants surveillés augmente, les données sur les concentrations dans des matrices environnementales nécessaires pour comprendre les tendances temporelles, l'impact d'une introduction ou du retrait de telle technologie etc ..., manquent. Les banques d'échantillons sont rares. Il existe bien des spécimens de bryophytes et de lichens au Muséum d'Histoire Naturelle qui pourraient permettre de « remonter » aux pressions polluantes passées, si tant est que les mécanismes d'acquisition des signatures soient bien compris. D'autre part, quand des échantillons anciens sont accessibles, les techniques d'échantillonnage et de conservation des échantillons ne sont pas toujours compatibles avec les molécules à investiguer.

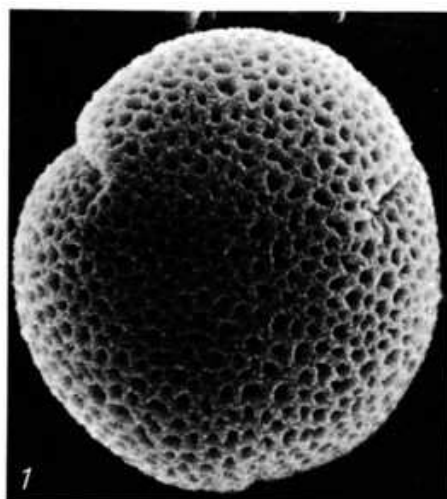
En ce sens, nous avons montré que les sédiments et les écorces constituent de précieuses archives de l'état des écosystèmes aquatiques et de l'atmosphère, respectivement.

Sédiments. Nos travaux ont montré que les sédiments déposés dans les plaines d'inondation et dans les lacs de barrage peuvent constituer des archives précieuses des écosystèmes

aquatiques. Encore faut-il savoir trouver des carottes bien stratifiées, savoir les dater, les échantillonner proprement ...En perspectives, nous proposons d'élargir notre approche : (1) sur des sites déjà identifiés comme ceux qui globalisent la pollution de la Seine pour contribuer à l'exploration de nouveaux polluants, (2) sur de nouveaux sites comme la rivière urbaine de l'Orge (histoire d'une urbanisation).

Ecorces. Cette approche innovante permettrait de reconstruire les pressions polluantes atmosphériques. La littérature est contradictoire et souvent négative sur l'usage des écorces comme enregistreurs car la procédure d'échantillonnage utilisée (par ignorance du fonctionnement de l'écorce) produit un mélange du dépôt de surface (qui représente un dépôt de courte durée) et la partie intégrée (longue durée). Perspectives : (1) évaluer précisément les durées d'accumulation des deux compartiments, (2) valider la valeur intégrative du suber sur cas concret. Pour cela, l'évolution de l'isotopie du plomb serait un bon exemple.

Les pollens. On pourrait imaginer que les pollens, en se déposant à la surface d'un lac, fixent les particules les plus fines. L'analyse des pollens stratifiés dans les carottes de sédiments de lac, par une démarche similaire à l'approche couplant MEB et ICP-MS utilisée pour les particules atmosphériques et les matières en suspension de rivière, pourrait apporter une information complémentaire à celle apportée par les écorces d'arbre sur l'évolution des mélanges de pollutions atmosphériques.



1 *Fraxinus excelsior* – vue polaire : X 3.000

Figure 23. Grain de pollen de *Fraxinus excelsior*, microscope électronique à balayage (diamètre 25 μm).

III. Bilan des transferts à l'échelle d'un bassin versant : le cas de l'antimoine.

Parce que l'antimoine est présent dans la croûte terrestre à des concentrations inférieures à 1 mg kg^{-1} , il y a peu d'études sur les cycles biogéochimiques de cet élément potentiellement polluant. Pourtant, reconnaissant que Sb_2O_3 est suspecté d'être carcinogène, l'Union Européenne et le EPA (U.S. Environmental Protection Agency) ont classé Sb et ses composés comme polluants prioritaires (EC, 1976 ; USEPA, 1998).

L'antimoine n'est pas un nouveau polluant, c'est un polluant pour lequel l'intérêt est nouveau, pour deux raisons : (1) l'augmentation des usages (dans les freins en remplacement de l'amiante et dans des composés retardateurs de flamme pour les tissus), (2) l'amélioration des techniques analytiques de routine : désormais, on le voit. Ainsi, Krachler et al. (2005) ont détecté une augmentation brutale de la teneur en antimoine dans les glaces arctiques au début des années 1990. Cette augmentation est corrélée à une diminution des teneurs en plomb, expliquée par l'arrêt de l'utilisation des additifs au plomb dans les essences comme le montre l'évolution des signatures isotopiques du plomb dans ces archives.

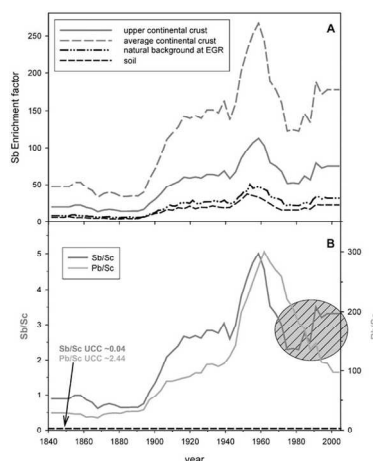


Figure 24. Augmentation des concentrations en antimoine, corrélée à la diminution des teneurs en plomb dans les glaces de l'Arctique. D'après Krachler et al. (2005).

Peu avant, Shotyk et al. (2004) avait montré un phénomène similaire dans des carottes de tourbes prélevées dans un site protégé en Suisse. Cette augmentation soudaine des teneurs atmosphériques en antimoine dans des lieux éloignés de sources directes de contamination a été attribuée au transport sur de longues distances de poussières fines d'origine anthropique. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que les poussières urbaines contenaient d'autant plus

de Sb qu'on se trouvait en secteur routier, voire dans une zone où les véhicules doivent freiner (Sternbeck et al, 2002). Ainsi, nous avons montré que l'antimoine est le métal le plus enrichi par rapport aux teneurs naturelles dans l'atmosphère de Saclay (91), en région parisienne, pour les particules totales (Ayrault et al., 2010a) et les particules fines (Gaudry et al., 2008). Nos résultats rejoignent ceux de Shotyk et al. (2004) sur les teneurs en Sb dans les poussières urbaines. Ces enrichissements urbains ont été attribués au remplacement de l'amiante dans les freins de véhicules par des mélanges composites contenant de la barytine (env. 50%) et de la stibine⁶ (env. 5%). Des études sur les freins eux-mêmes (Osterle et al, 2001) montrent que lors de la friction, des particules à la composition complexe et contenant Ba et Sb sont produites. Le lien direct (i.e. l'observation dans le milieu de ces particules caractéristiques du freinage⁷) n'est cependant pas encore établi, peut-être en raison de transformations subies par ces particules lors du transfert dans les réseaux d'assainissement. Le transport sur de longues distances implique que les particules porteuses de Sb sont probablement de petites tailles, comme l'indiquent les enrichissements des particules atmosphériques fines (< 10 µm). L'observation de ces petites particules dans des milieux aux environnements complexes est sans doute un frein à l'établissement du lien entre ... freinage et contamination environnementale. L'incinération des déchets domestiques contenant des tissus ayant été traités par des retardateurs de flamme contenant des composés d'antimoine (traitement obligatoire pour les mobiliers utilisés dans les lieux publics) peut également être une source de Sb atmosphérique. L'étude des particules de sources primaires permettra peut-être de valider ces hypothèses.

L'un des problèmes à résoudre pour boucler le bilan de l'antimoine est la rareté des données. Focalisées sur Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, (As dans certains contextes), les études d'éléments en traces dans l'environnement sont souvent passées à côté de cet élément à la toxicité multiple. Pourtant, il existe une véritable attente de la communauté pour des données qui traduiraient un état actuel des concentrations dans des compartiments environnementaux variés et des données démontrant les grandes tendances historiques, validant les tendances à la hausse observées dans les tourbes de l'Europe du Nord. En particulier, on dispose de peu de données en milieu anthropisé, du fait de la difficulté d'obtenir des archives dans ces sites. Au cours des travaux passés, nous avons cherché à obtenir le maximum d'informations sur nos échantillons, donc le maximum de données analytiques, pour comprendre les processus.

⁶ La stibine, sulfure d'antimoine Sb_2S_3 , aussi appelée antimonite, est le minéral le plus courant de l'antimoine.

⁷ Travail en cours, C. R. Priadi.

L'antimoine a toujours fait partie des éléments enregistrés. En activation neutronique et en ICP-MS, Sb est très bien dosé. Nous avons donc à notre disposition une banque de données assez vaste dans des échantillons et des milieux diversifiés : bio-indicateurs atmosphériques (mousses, écorces, lichens), sédiments de rivières et eaux, en zone urbaine comme en zone protégée.

Les perspectives de recherche sur les cycles présents et passés de l'antimoine en zone urbaine se déclinent en deux axes de recherches, sur lesquels je donnerai quelques pistes de départ :

(1) Faire le budget du Sb à l'échelle du bassin de la Seine : flux atmosphériques *versus* sortie par le fleuve : peut-on prévoir une accumulation dans les sols du bassin ?

(2) Comprendre les tendances historiques détaillées avec mise en perspectives des données « utilisation », en se basant sur une démarche couplant archives sédimentaires et archives historiques. Parmi les questions abordées, on citera : Les différentes utilisations de l'antimoine conduisent-elles à des processus de transfert différents ? Que disent les écorces d'arbre sur l'historique de la voie atmosphérique ?

III.1. Bilan de l'antimoine à l'échelle du bassin de la Seine.

Il s'agirait là de reprendre, dans une version plus modeste, la démarche développée par Thévenot et al. (2007) pour 7 métaux.

L'évaluation des flux atmosphériques d'antimoine à l'échelle d'un bassin de plus de 60000 km² pose deux problèmes : 1- il existe peu de mesures, 2- on ne connaît pas l'homogénéité du dépôt. Ainsi, il peut être délicat d'extrapoler des mesures ponctuelles à l'ensemble du bassin. Il existe, à ma connaissance, deux études des dépôts atmosphériques en Sb dans la région parisienne : celle de Sam Azimi (Azimi, 2004) à Versailles (78), qui a mesuré le dépôt de la fraction atmosphérique acido-soluble, et notre étude (Ayrault et al., 2010c) à Saclay (91), où nous avons mesuré la fraction soluble dans les pluies. Les deux stations donnent des flux du même ordre mais différents : 300 et 200 $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, respectivement. L'extrapolation à l'ensemble du bassin reste délicate. L'hétérogénéité du dépôt peut être abordée par l'étude des cartes issues des études de mousses terrestres. L'évaluation de l'excrétion par le fleuve pose la question du mode de transport privilégié de l'antimoine : particulaire ou dissous ? Les transports particuliers sont relativement faciles à évaluer, grâce notamment aux travaux de Laure Tessier (Tessier, 2003). Les transports sous forme dissoute sont beaucoup plus

difficiles à évaluer, du fait de la forte variabilité temporelle des concentrations qui implique un échantillonnage à haute résolution temporelle sur une durée d'au moins une année hydrologique, ce qui est en pratique difficilement réalisable. La technique utilisée pour évaluer la quantité d'un métal excrétée par une rivière sous forme dissoute est indirecte et basée sur le rapport dissous/particulaire appliqué à l'excrétion sous forme particulaire (Thévenot et al., 2007). Pour la plupart des métaux étudiés, l'excrétion sous forme particulaire est largement majoritaire, rendant ainsi l'erreur sur l'évaluation de l'excrétion sous forme dissoute moins pénalisante. Les informations sur la répartition dissous/particulaire de Sb sont rares. Dans une étude détaillée de la chimie de l'antimoine dans les rivières, Fillela et al. (2002) ont rassemblé les quelques papiers traitant de la partition dissous/particulaire. Il en ressort que 90% de l'antimoine se trouverait dans la fraction dissoute, pour une rivière non impactée (Japon). Le transport sous forme dissoute serait donc largement prépondérant. Cependant, nos travaux sur la variabilité des concentrations de métaux dissous et particulaires en Seine (Priadi et al., 2011b) tendent à montrer que la répartition particulaire/dissoute de l'antimoine est d'autant plus différente des résultats obtenus au Japon que la zone est impactée par l'activité anthropique. Nous allons donc nous attacher à évaluer précisément la partition dissous/particulaire, afin d'évaluer l'excrétion sous forme dissoute et enfin de comparer les flux entrants avec les flux sortants.

De plus, nous avons en projet une collaboration avec l'équipe HBAN du CEMAGREF d'Antony. Cette collaboration pourrait prendre la forme d'une thèse de doctorat visant à évaluer la biodisponibilité de l'antimoine circulant dans le bassin de la Seine, en s'appuyant sur l'expérience développée par le CEMAGREF sur les capteurs passifs (Tusseau-Vuillemin et al., 2007). Les travaux menés dans le projet Medisis ont montré l'intérêt de coupler les trappes à sédiments et les DGT, deux systèmes intégratifs, pour représenter la variabilité spatiale et temporelle des concentrations en métaux particulaires et labiles (Priadi et al., 2011b). D'autre part, ces travaux ont montré que la fraction biodisponible des métaux particulaires peut être représentée par les fractions échangeables + réductibles selon le protocole d'extraction BCR (Bourgeault et al., en révisions Environ. Pollut.). Restent à valider les DGT et le modèle de bioaccumulation pour l'antimoine ...

III.2. Tendances historiques des contaminations.

Les archives sédimentaires sur l'aval du bassin de la Seine montrent une diminution des teneurs en Sb dans les sédiments de la Seine (Le Cloarec et al., in press), diminution comparable à celle observée pour les autres métaux. L'éventuelle augmentation récente des teneurs en Sb a pu être gommée par le manque de résolution temporelle et par la diminution drastique des rejets industriels. Ou bien l'augmentation récente ne se percevrait que dans les transferts atmosphériques et pas dans les transferts particuliers en rivière, les seuls enregistrés par les archives sédimentaires. Cela soulève la question des modes de transfert suivant la source de pollution. Pourquoi le « vieil » antimoine, associé probablement à l'activité industrielle (Le Cloarec et al., in press) serait-il mémorisé par les sédiments, tandis que le « nouvel » antimoine, probablement émis par les véhicules lors du freinage, contaminerait-il air et sols urbains mais pas la rivière ? Les flux de « vieil » antimoine, tels qu'on peut les reconstituer à partir des données des carottes, étaient-ils beaucoup plus importants que les flux actuels d'antimoine, que l'on pourrait déduire des analyses temporelles de retombées atmosphériques ? Ou bien est-ce une question de temps de transfert du sol vers la rivière, dont on sait qu'il est lent si le contaminant est attaché à une particule (Le Cloarec et al., 2007). Ces temps ont été évalués à l'aide d'un modèle basé sur les radionucléides pour le bassin de la Seine et montrent qu'une particule tombant sur Paris sera excrétée en moins d'un an, tandis qu'une particule tombant sur un champ à l'amont du bassin mettra plus de 30000 ans à rejoindre l'estuaire. L'étude d'échantillons de sédiments prélevés annuellement depuis 20 ans dans la Seine pourrait aider à résoudre ces questions. De même, l'utilisation de l'outil « écorce d'arbre » serait pertinente pour observer les transferts par voie atmosphérique. Enfin, il faudra, comme pour les autres métaux, mettre en perspectives les usages de l'antimoine et les contaminations observées (Meybeck et al., 2007).

A terme, cette démarche pourrait être transposée à d'autres « nouveaux polluants », en particulier l'argent.

III.3. L'antimoine : un traceur géochimique.

L'antimoine possède deux isotopes stables, ¹²¹ et ¹³², d'abondance respectives 57,4 % et 42,6 %. La réduction de Sb(V) en Sb(III) conduit à un fractionnement en masse qui pourrait être exploité comme un (paléo)proxy des conditions géochimiques (Rouxel et al., 2003).

Ce fractionnement isotopique pourrait être couplé à d'autres approches (capteurs passifs de la fraction biodisponible, tests de toxicité, mesure de bioaccumulation, etc...) pour appréhender l'écotoxicité de l'antimoine en milieu naturel sous pression anthropique, Sb(V) étant plus mobile et toxique que Sb(III).

IV. La nécessité d'une stratégie coordonnée trans-disciplinaire.

Pour tendre vers une vision globale des transferts d'éléments en traces dans le continuum atmosphère – sol- biomasse – eau, nous avons identifié plusieurs objectifs et les difficultés associées :

- Mesures directes dans l'atmosphère, la voie d'entrée principale des éléments traces dans les écosystèmes. Ces mesures sont restreintes dans le temps et dans l'espace.
- Etude de la déposition sur des matrices biologiques, ce qui nécessite la compréhension fine des mécanismes de dépôts ainsi que des calculs correctifs pour mettre en évidence la fraction anthropique. Cette approche permet une étude sur le long terme et donne accès à la variabilité spatiale des retombées atmosphériques.
- Etude des impacts dans l'écosystème aquatique récepteur. L'étude des équilibres entre la fraction solide et la fraction dissoute permet d'accéder à la mobilité des éléments traces dans l'hydrosystème.

Obtenir une vision globale et à long terme des équilibres dans les écosystèmes nécessite d'acquérir des archives intégratives qui permettent de reconstruire l'histoire des pollutions sur les 50 à 100 dernières années. Nous proposons de nous intéresser aux sédiments de lac et de plaine d'inondation, écorces, cernes d'arbre et pollens. Pour cela, il nous faudra développer notre compréhension de l'acquisition du signal environnemental dans l'archive en imaginant de nouvelles méthodologies, basées sur une compréhension fine des archives utilisées.

Ce travail doit contribuer à la construction d'une réponse à des questions sociétales, et en particulier éclairer le comportement des éléments anthropogéniques émergents tels que l'antimoine. Ces questions ne peuvent être résolues qu'avec la participation des spécialistes de l'histoire des techniques et de l'évolution de nos sociétés. Car les sociétés, par leurs choix économiques, vont favoriser les activités potentiellement polluantes et leur répartition sur le territoire, et (dans le même temps ou de façon déportée dans le temps) donner des inflexions par des mesures visant à réduire les pollutions et /ou à remédier aux pollutions en place.

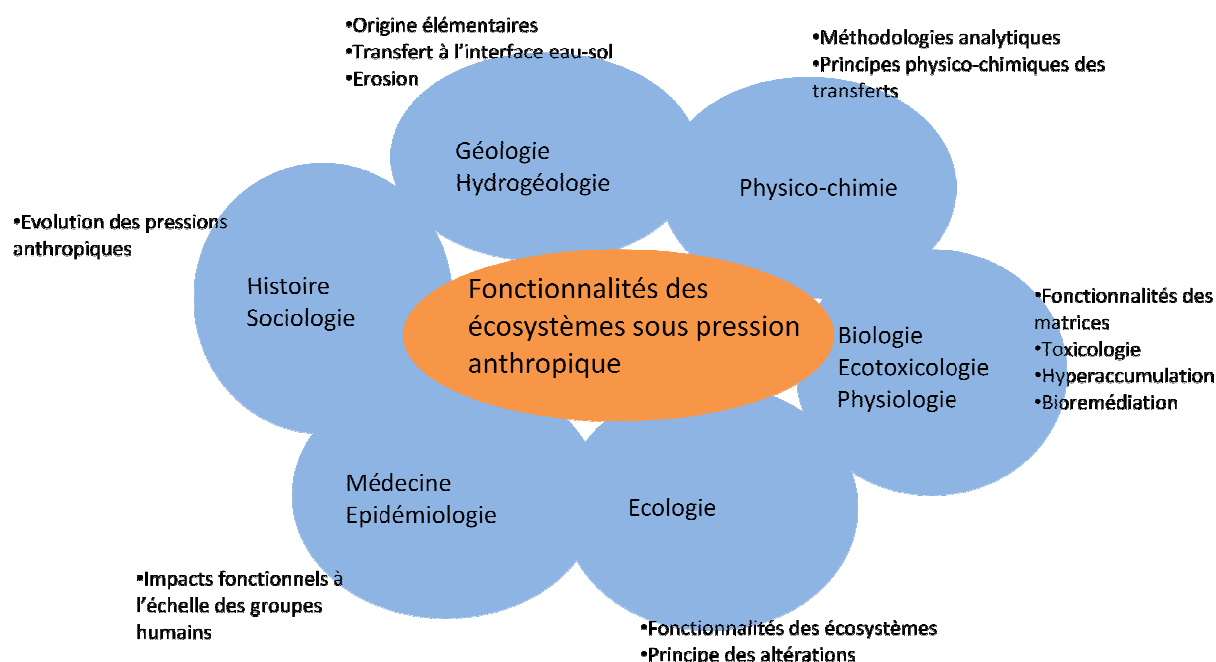


Figure 25. Une approche trans-disciplinaire pour comprendre les fonctionnalités des écosystèmes sous pression anthropique et proposer des solutions de remédiation.

Notre tâche, à nous chimistes s'intéressant à l'environnement, est de développer des méthodologies utiles à la compréhension des processus de transfert des polluants, pour comprendre les impacts actuels et reconstruire les pressions polluantes passées. Nous devons démontrer le champ d'emploi et les limites des méthodologies développées. Pour être efficaces et utiles, ces méthodologies doivent répondre à des besoins définis dans un cadre collaboratif fortement trans-disciplinaire.

De la définition des enjeux à la compréhension des impacts environnementaux des activités humaines, tous nos efforts doivent être concertés. Il apparaît évident que le travail trans-disciplinaire déjà amorcé dans les travaux actuels devra être renforcé.

Références

- Aboal J. R., Fernández J.A., Boquete T., Carballeira A. 2010. Is it possible to estimate atmospheric deposition of heavy metals by analysis of terrestrial mosses? *Sci. Total Environ.* 408(1), 153-162.
- Alfassi, Z. 1990. Activation analysis, 2 v., CRC Press Boca Raton, Florida.
- Amblard-Gross G. 2000. Bryophytes et biomonitoring des retombées atmosphériques en métaux lourds et éléments traces. Doctorat de l'Université de Metz, 26 octobre 2000, Gif-sur-Yvette.
- Amblard-Gross G., J-F. Ferard, F. Carrot, M. Bonnin-Mosbah, A. Maul, J-M. Ducruet, P. Codeville, P. Beguinél, S. Ayrault. 2002. Biological fluxes conversion and SXRF experiment with a new biomonitoring tool for atmospheric metals and trace element deposition. *Environmental Pollution*, 120, 47-58.
- Amblard-Gross G., A. Maul, J. F. Férard, F. Carrot, S. Ayrault. 2004. Spatial variability of sampling: grid size impact on atmospheric metals and trace element deposition mapping using mosses. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 49, 39-52
- Ayrault S., P. Bonhomme, F. Carrot, G. Amblard, M. D. Sciarretta, L. Galsomies. 2001. Multianalysis of trace elements in mosses with inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Biological trace Element Research*, 79(2), 177-184
- Ayrault S., L. Galsomies, G. Amblard, M. D. Sciarretta, P. Bonhomme, A. Gaudry. 2002. Instrumental neutron activation analysis (INAA) and inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) for trace element biomonitoring survey using mosses. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 82, 463-473
- Ayrault S. 2005. Multi-element analysis of plant and soil samples, in I. Shtangeeva (ed) *Trace and Ultratrace Elements in Plants and Soils*, WIT Press, Southampton, UK, 2, 1-32 pp.
- Ayrault S., C. Li, A. Gaudry. 2006. Biomonitoring of Pt and Pd with mosses. In Zereini F. and Alt F. (eds) *Palladium emissions in the environment: analytic, environmental assessment and health effects*, Springer, Berlin, 525-536.
- Ayrault S., F. E. El Alaoui-Faris, J. Asta, M. Tissut, L. Daudin, C. Mariet, P. Ravanel, A. Gaudry, R. Cherkaoui. 2007. A PIXE and ICP-MS analysis of metallic atmospheric contaminants in tree bark tissues, a basis for biomonitoring uses. *Journal of Toxicology and Environmental Health*, 70 (9), 742-749.
- Ayrault S., R. Clochiatti, F. Carrot, L. Daudin, J. P. Bennett. 2007. Factors to consider for trace element deposition biomonitoring surveys with lichen transplants. *Science of the Total Environment*, 372, 717-727.
- Ayrault S., M. Catonon, R. Clochiatti, M. Tissut, J. Asta. 2009a. Complementarity of INAA, ICP-MS, PIXE and SEM-EDX in biomonitoring studies. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 281, 131-136.
- Ayrault S., P. Bonté, M. Roy-Barman, M.-F. Le Cloarec, I. Lefèvre, C. Priadi, L. Carbonaro-Lestel, J. Eurin, F. Tamtam, T. Dinh, C. Lorgeoux, S. Jung, B. Tassin, R. Moilleron, B. Le Bot, C. Göpel. 2009b. Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin. Rapport Piren-Seine 2008, 19 p. <http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/book/858>.
- Ayrault S., Senhou A., Moskura M., Gaudry A. 2010a. Atmospheric trace element concentrations in total suspended particles near Paris, France. *Atmospheric Environment* 44, 3700-3707.

- Ayrault S., Rianti C., Evrard O., Lefèvre I., Bonté P. 2010b. Silver and thallium historical trends in the Seine River basin. *Journal of Environmental Monitoring*. 12, 2177-2185. doi:10.1039/C0EM00153H.
- Ayrault S., Senhou A., Catinon M., Tissut M. 2010c. Trace element concentrations and depositions in urban environment (Saclay, Ile-de-France, France). 10th Urban Environment Symposium, 9-11 June 2010, Goteburg, Sweden (poster).
- Ayrault S., Roy-Barman M., Le Cloarec M.-F., Priadi C., Bonté P., Göpel C. Lead contamination of the Seine River, France: historical perspective and geochemical implications. *Soumis à Chemosphere*.
- Azimi, S., 2004. Sources, flux et bilan des retombées atmosphériques de métaux en Ile-de-France. PhD thesis, University Paris XII-Val de Marne. 166 p.
- Billen G., Silvestre M., Barles S., Mouchel J.-M., Garnier J., Curie F., Boët P. 2009. Découvrir les fonctions et les services rendus par le système « Seine ».
- Bourgeault A. 2010. Bioaccumulation par *Dreissena polymorpha*: quel reflet de la contamination chimique du milieu ? Expérimentation - Observation - Modélisation. Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie. Soutenance prévue le 3 décembre 2010, Paris.
- Bourgeault A., Pellet B., Gourlay-Francé C., Ayrault S., Tusseau-Vuillemin M.-H. 2009. Facteurs de contrôle de la bioaccumulation de métaux traces (Cadmium et Cuivre) dans deux organismes modèles. Rapport Piren-Seine 2008, 16 p. <http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/book/858>
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Vincent-Hubert F., Palais F., Geffard A., Biagianti-Risbourg S., Pain-Devin S. and Tusseau-Vuillemin M.-H. 2010°. Lessons from a transplantation of zebra mussels into a small urban river: an integrated ecotoxicological assessment. *Environmental Toxicology*. 25(5):468-478.
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Tusseau-Vuillemin M.-H. 2010b. Modelling the effect of water chemistry on the bioaccumulation of waterborne Cd in zebra mussels. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 29(10):2182-2189.
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Priadi C., Ayrault S., Tusseau-Vuillemin M.-H. Bioavailability of particulate metal to zebra mussels: biodynamic modeling shows that assimilation efficiencies are site-specific. *Environ. Pollut. En révisions*
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Ayrault S., Tusseau-Vuillemin M.-H. Bioaccumulation of waterborne Ni in *Dreissena polymorpha*: a stable isotope experiment to assess the effect of water chemistry. *Environ. Toxicol. Chem. En révision*.
- Catinon M. 2010. Détermination de la pollution atmosphérique métallique : étude critique de l'utilisation des écorces d'arbre. Doctorat de l'Université Joseph Fourier. Soutenue le 22 janvier 2010, Grenoble.
- Catinon M., S. Ayrault, L. Daudin, L. Sevin, J. Asta, M. Tissut, P. Ravanel. 2008. Atmospheric inorganic contaminants and their distribution inside stem tissues of *Fraxinus excelsior* L. *Atmospheric Environment*, 42(6), 1223-1238.
- Catinon M., Ayrault S., Clocchiatti R., Boudouma O., Asta J., Tissut M., P. Ravanel. 2009a. The anthropogenic atmospheric elements fraction: a new interpretation of elemental deposits on tree barks. *Atmospheric Environment*, 43, 1124-1130.
- Catinon M., Ayrault S., Clocchiatti R., Boudouma O., Asta J., Tissut M., Ravanel P. 2009b. The inclusion of atmospheric particles into the bark suber of ash-trees. *Chemosphere* 77, 1313-1320.
- Catinon M., Ayrault S., Spadini L., Boudouma O., Asta J., Tissut M., Ravanel P. 2011a. Tree bark suber-included particles: a long-term accumulation site for atmospheric elements. *Atmospheric Environment*. 45, 1102-1109.

- Catinon M., Ayrault S., Boudouma O., Asta J., Tissut M., Ravanel P. 2011b. Atmospheric elements deposit on tree bark: The opposite effects of rain and transpiration. *Ecological Indicators*. *in press*.
- Cislaghi C., Nimis P.L. 1997. Lichens, air pollution and lung cancer. *Nature*, 387, 463-464.
- Cornu S., Clozel B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. *Analyse critique. Etude et Gestion des Sols*, 7, 179-189.
- Cuny D., Denayer F.-O., de Foucault B., Schumacker R., Colein P., Van Haluwyn C. 2004. Patterns of metal soil contamination and changes in terrestrial cryptogamic communities. *Environmental Pollution* 129, 289–297.
- De Soete D., Gijbels, R. & Hoste, J. Neutron Activation Analysis, eds. P.J. Elving & M. Kolthoff, Wiley-Interscience: London, 1972.
- Desboeufs K.V., Sofikitis A., Losno R., Colin J.L., Ausset P. 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere* 58 (2005) 195–203.
- Elbaz-Poulichet F, Holliger P, Martin JM, Petit D. Stable lead isotopes ratios in major French rivers and estuaries. *The Science of the Total Environment* 54 (1986) 61-76.
- El Samrani A.G., Lartiges B.S., Ghanbaja J., Yvon J., Kohler A. 2004. Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation. *Water Research* 38, 2063-2076.
- Espinosa, A.J.F., Rodriguez, M.T., De la Rosa, F.J.B., Sanchez, J.C.J., 2002. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment* 36, 773–780.
- Estèbe A., Mouchel J.-M., Thévenot D. Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in river seine. *Water, Air, and Soil Pollution* 108: 83–105, 1998
- 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
- Filella M., Belzile N., Chen Y.-C. Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Science Reviews* 59 (2002) 265–285.
- Fletcher S. Lead Mining in Pain in the 19th century: Spanish industry or British adventure? *Bull Peak District Mines Hist Soc* 1991;11(4),195-202.
- Galsomies L., S. Ayrault, F. Carrot, C. Deschamps, M.A. Letrouit-Galinou. Interspecies calibration in mosses at regional scale – heavy metal and trace elements results from Ile-de-France. *Atmospheric Environment*, 37, 2003, 241-251.
- Garrec J.-P., Van Haluwyn C. 2002. Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. Paris : Tec et Doc, Lavoisier. 117 p.
- Grahn E., Karlsson S., Karlsson U., Düker A. (2006) Historical pollution of seldom monitored trace elements in Sweden – Part B: Sediment analysis of silver, antimony, thallium and indium. *J. Environ. Monit.* 8, 732-744.
- Gaudry A., Moskura M., Mariet C., Ayrault S., Denayer F., Bernard N. Inorganic pollution in PM10 particles collected over three French sites under various influences: rural conditions, traffic and industry. *Water, Air, & Soil Pollution*, 193, 2008, 91-106.
- Gromaire M.-C., Garnaud S., Saad M. et Chebbo G. Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers. *Wat. Res.* Vol. 35, No. 2, pp. 521-533, 2001
- Jacobson A R., McBride M. B., Baveye P., Steenhuis T. S. (2005) Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Sci. Total Environ.* 345, 191-205.

- Krachler, M., Zheng, J., Koerner, R., Zdanowicz, C., Fisher, D., Shotyk, W. 2005. Increasing atmospheric antimony contamination in the northern hemisphere: snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 1169-1176.
- Krachler M., Zheng J., Fisher D., Shotyk W. (2008) Atmospheric inputs of Ag and Tl to the Arctic: Comparison of a high resolution snow pit (AD 1994–2004) with a firn (AD 1860–1996) and an ice core (previous 16,000 yr) *Sci. Total Environ.* **399**, 78 – 89.
- Kruger, P. (ed.), Principle of activation analysis, Wiley-Interscience: New York, 1971.
- Kyotani, T., Iwatsuki, M., 2002. Characterization of soluble and insoluble components in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. *Atmospheric Environment* 36, 639–649.
- Heal M.R., Hibbs L.R., Agius R.M., Beverland I.J. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM₁₀, PM_{2.5} and black smoke in Edinburgh, UK. *Atmospheric Environment* 39 (2005) 1417–1430.
- Herman, F., 1992. Schwermetallgehalte von Fichtenborken als Indikator für antropogene Luftverunreinigungen. VDI Berichte 902. In: VDI Verlag (Eds.), Bioindikation. Einwirksames Instrument der Umweltkontrolle, Düsseldorf, pp. 375–389.
- Houhou J., Lartiges B.S., Montarges-Pelletier E., Sieliechi J., Ghanbaja J., Kohler A.. Sources, nature, and fate of heavy metal-bearing particles in the sewer system. *Sci. Total Environ.* 407 (23) : 6052-6062.
- Laforte L., Tessier A., Gobeil C., Carignan R. (2005) Thallium diagenesis in lacustrine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69** (22), 5295-5306.
- Laurenson, F. 2001. Importance de la qualité de l'eau sur l'imprégnation saturnine. Identification des sources prépondérantes d'exposition au plomb. Utilisation de l'isotopie. Rapport d'étude. LHRSP, Agence de l'eau Seine-Normandie. 52 p.
- Larner B.L., Palmer A. S., Seen A.J., Townsend A.T.. 2008. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*, 608, 147-157.
- Le Cloarec M.-F., Bonté P., Mouchel J.-M., Lefevre I. and Colbert S.-L., 2007. Distribution of ²¹⁰Pb, ⁷Be and ¹³⁷Cs in watersheds of different scales in the Seine basin: inventories and residence times, *Science of the Total Environment*, 375, 125-139.
- Le Cloarec M.-F., Bonte Ph., Lestel L., Lefèvre I., Ayrault S. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth*, *in press*.
- Lestel L. Le cycle du plomb. 2007; hal-00199344, version 1, <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00199344/en/>.
- Luoma S.N. 1989. Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements?, *Hydrobiologia* 176-177, p. 379–396
- Maury R. et de Candé-Montholon F., *L'Enigme Napoléon résolue*, Albin Michel, 2000, 232 p.
- Meybeck M, Idlaflkih Z, Fauchon N, Andreassian V. Spatial and temporal variability of total suspended solids in the Seine basin. *Hydrobiologia* 1999; 410: 295-306.
- Meybeck M, Lestel L, Bonte P, Moilleron R, Colin JL, Rousselot O, et al. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *Science of The Total Environment* 2007; 375: 204-231.
- Mouchel J.-M., Karim Bentayeb, Julien Passerat, Koffi Ouattara, Pierre Servais, Sophie Ayrault, Cindy Rianti Priadi, Laurent Moulin, Catherine Gourlay, Emmanuelle Uher, Elodie Moreau-Guigon, Pierre Labadie, Marie-Jeanne Teil, Tuc Dinh, Fatima Tamtam, Khawla Tlili, Martine Blanchard, Joelle Eurin, Fabrice Alliot, Annie

- Desportes, Catherine Bourges, Marc Chevreuil. Influence d'un déversement de temps de pluie sur les teneurs dissoutes et particulières de micro-polluants et les bactéries indicatrices fécales en Seine. Rapport Piren-Seine 2008, 2009, 42 p. <http://www.sisyphe.upmc.fr/piren/book/858>.
- Morselli L., Olivieri P., Brusori B., Passarini F. 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environmental Pollution* 124, 457–469.
- Nriagu JO, Pacyna JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace elements. *Nature* 1988; 333:134-139.
- Nriagu JO. A silent epidemic of environmental metal poisoning? *Environ. Pollut.* 1988;50(1-2):139-161.
- Nylander W (1886) Les lichens du Jardin du Luxembourg. *Bulletin de la Société Botanique de France* 13:364.
- Österle W., M. Griepentrog, Th. Gross, I. Urban. Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. *Wear* 251 (2001) 1469–1476.
- Pellet B, Geffard O, Lacour C, Kermoal T, Gourlay-France C, Tusseau-Vuillemin MH. A model predicting waterborne cadmium bioaccumulation in *gammarus pulex*: the effects of dissolved organic ligands, calcium, and temperature. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 28(11) 2009, 2434-2442.
- Piccot D., S. Ayrault, A. Gaudry. Determination of ^{237}Np by k_0 RNAA. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 254(1), 2002, 213-215.
- Priadi C. R. 2007. Caractérisation des phases porteuses de métaux. Master II Ecole des Ponts et Chaussée – Univ. Paris XII Val-de-Marne. Juin 2007, Créteil. 29 p.
- Priadi C. R. 2010. Caractérisation des phases porteuses : métaux particuliers en Seine. Doctorat de l'Université Paris Sud Orsay (soutenance prévue le 8 décembre 2010).
- Priadi C., Ayrault S., Robin E., Bonté P., Morin G. 2009 Caractérisation de métaux particuliers par voie chimique et physique, pp. 17. Rapport 2008 PIREN Seine, Paris.
- Priadi C., Ayrault S., Pacini S., Bonté P. 2011a. Urbanization impact on metal mobility in riverine suspended sediment: Role of metal oxides. *International Journal of Science and Technology*. 8 (1), 1-18.
- Priadi C., Morin G., Ayrault S., Maillot F., Juillot F., Alliot I., Testemale D., Proux O., Bonté P., Brown Jr G. EXAFS and SEM evidences for zinc sulphide solid phases in riverine suspended matter from the Seine River, France. *Environmental Science and Technology*, en révision.
- Priadi C., Bourgeault A., Ayrault S., Gourlay-Francé C., Tusseau-Vuillemin M.-H., Bonté P., Mouchel J.-M. 2011b. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs discrete sampling evaluation in river metal partitioning. *Journal of Environmental monitoring*, 13, 1470-1479. **DOI:** 10.1039/C0EM00713G.
- Priadi C., Mouchel J.-M., Ayrault S., Bentayeb K., Bonté P. Contamination input to water column during a rain event: sediment resuspension vs combined sewer overflow. In prep pour Water Research.
- Pueyo M, Rauret G, Lück D, Yli-Halla M, Muntau H, Quevauviller P, et al. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *J. Environ. Monit.* 2001; 3: 243-250.
- Quevauvillier P., Rauret G., Muntau P., Ure A., Rubio R., Lopez-Sanchez J., Fedler H., Griepink B. 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J Anal Chem* 349, 808-814.

- 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
- Revel G., Ayrault S. 2000. Comparative use of INAA and ICP-MS methods for environmental studies. *J. Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 244 (1), 73-80.
- Robert-Sainte P, Gromaire MC, De Gouvello B, Saad M, Chebbo G. 2009. Annual metallic flows in roof runoff from different materials: test-bed scale in Paris conurbation. *Environmental Science and Technology*. 43: 5612-5618.
- Rouxel O, Ludden J., Fouquet Y. 2003. Antimony isotope variations in natural systems and implications for their use as geochemical tracers. *Chem. Geol.*, 200(1-2): 25-40.
- Shotyk W., Weiss D., Appleby P.G., Cheburkin A.K., Frei R., Gloor M., Kramers J.D., Reese S., Van Der Knaap W.O. 1998. History of atmospheric lead deposition since 12,370 14C yr BP from a peat bog, Jura Mountains, Switzerland, *Science* 281, 1635-1640.
- Shotyk W. and Krachler M. 2004. Atmospheric deposition of silver and thallium since 12370 14C years BP recorded by a Swiss peat bog profile, and comparison with lead and cadmium. *J. Environ. Monit.* **6**, 427-433.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, 36, 4735-4744.
- Tamtam F., LeBot 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 sediment. *Journal of Soils and Sediments*, 11, 852-859.
- Taylor KG, Owens PN. 2009. Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *Journal of Soils and Sediments*, 9: 281-303.
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844.
- Tessier L, Bonté P. 2002. Suspended sediment transfer in Seine River watershed, France: a strategy using fingerprinting from trace elements. *Science for Water Policy: the implications of the Water Framework Directive*, Norwich, pp. 79-99.
- Tessier L. 2003. Transport et caractérisation des matières en suspension dans le versant de la Seine : identification de signatures naturelles et anthropiques. Doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussée. Soutenue le 23 juin 2003, Paris.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C. & Meybeck, M. 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994-2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment*, 375, 180-203.
- Thouvenin B., Boutier B., Chiffolleau J-F., Gonzalez J-L., Cossa D., Auger D., Averty B., Rozuel-Chartier E., Ménard D., Santini A., Olivier M. 2005. Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants. Rapport d'activité 2004. Programme Seine Aval 3 (see also <http://seine-aval.crihan.fr/web>).
- Tremel A., Masson P., Sterckeman T., Baize D., Mench M. 1997. Thallium in French agrosystems- I. Thallium contents in arable soils. *Environ. Poll.* **95** (3), 293-302.
- Tusseau-Vuillemin M.-H., Gourlay C., Lorgeoux C., Mouchel J.-M., Buzier R., Gilbin R., Seidel JL, Elbaz-Poulichet F. 2007. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Sci. Total Environ.* 375 (3), 244-256.
- Tongtavee N, Shiowatana J, McLaren RG. 2005. Fractionation of lead in soils affected by smelter activities using a continuous-flow sequential extraction system. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85: 567-583.

- Van de Velde K., Barbante C., Cozzi G., Moret I., Bellomi T., Ferrari C. and Boutron C. 2000. Changes in the occurrence of silver, gold, platinum, palladium, and rhodium, in Mont Blanc ice and snow since the 18th century. *Atmos. Environ.* **34**, 3117-3127.
- Véron A., Flament P., Bertho M. L., Alleman L., Flegal R., Hamelin B. 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atm. Env.*, 33, 3377-3388
- Widory D. 2004. Development of a method for characterising contributions of point sources to atmospheric emissions of particles using a multi-isotopic approach. Application to the urban area of Paris. BRGM/RP-53335-FR, juillet 2004.
- Wolterbeek B., Sarmento S., Verburg T. 2010. Is there a future for biomonitoring of elemental air pollution? A review focused on a larger-scaled health-related (epidemiological) context. *J Radioanal Nucl Chem*, 286:195–210.