



HAL
open science

Evaluation multi-échelle des flux de MES et de contaminants associés dans le bassin du Rhône

Hugo Delile, Alexandra Gruat, Marina Coquery, Matthieu Masson, Aymeric Dabrin, Jérôme Le Coz, Cecile Miege, Mickael Lagouy, Olivier Radakovitch

► To cite this version:

Hugo Delile, Alexandra Gruat, Marina Coquery, Matthieu Masson, Aymeric Dabrin, et al.. Evaluation multi-échelle des flux de MES et de contaminants associés dans le bassin du Rhône. [Rapport de recherche] INRAE; IRSN. 2021. hal-03291035

HAL Id: hal-03291035

<https://hal.science/hal-03291035>

Submitted on 19 Jul 2021

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

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

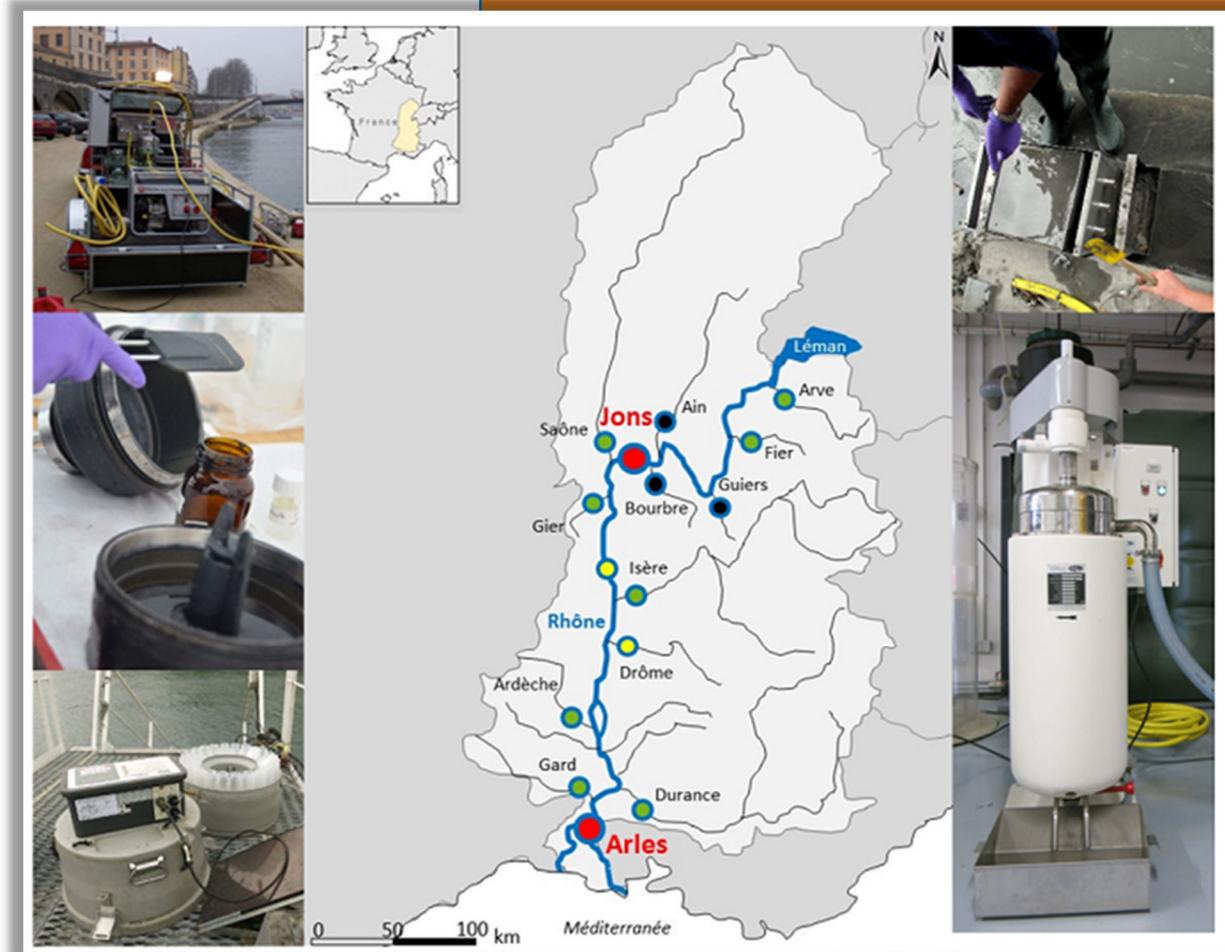


Observatoire
Sédiments
du Rhône

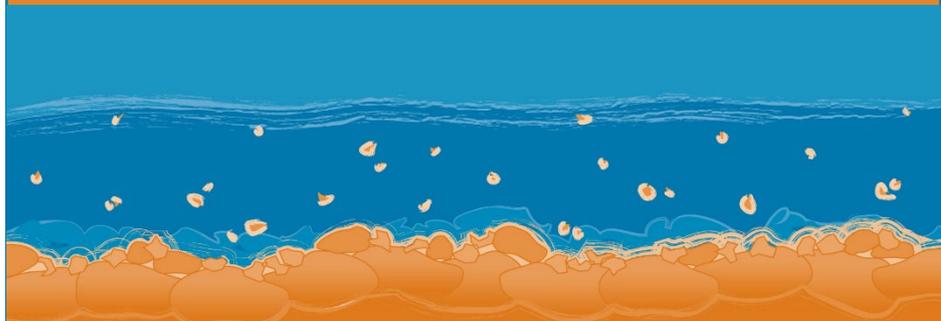
Evaluation multi-échelle des flux de MES et de contaminants associés dans le bassin du Rhône

OSR5 2018-2020

Rapport final



Plan
Rhône



Evaluation multi-échelle des flux de MES et de contaminants associés dans le bassin du Rhône

Rapport final – Version du 15 juin 2021

| | |
|-------------------|---|
| Axe B | Monitoring des flux |
| Action B.2 | Suivis évènementiels des flux de MES et contaminants |

| Personnes impliquées | Equipe de recherche |
|--|---------------------|
| Hugo Delile Alexandra Gruat Marina Coquery Matthieu Masson Aymeric Dabrin Jérôme Le Coz Cécile Miège Mickaël Lagouy | INRAE, RiverLy |
| Olivier Radakovitch | IRSN |

Pour citer ce document :

Delile H., Gruat A., Coquery M., Masson M., Dabrin A., Le Coz J., Miège C., Lagouy M., Radakovitch O. (2021). *Evaluation multi-échelle des flux de MES et de contaminants associés dans le bassin du Rhône*. Rapport Final. Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), 5^{ème} Programme d'Actions, 96 p.

Résumé

Dans le cadre de l'action B2 de l'OSR5, nous avons approfondi la méthodologie de détermination des flux de contaminants particuliers dans le Rhône, en automatisant une partie des calculs nécessaires à l'estimation des flux et en évaluant leur incertitude totale. Cette méthode a été appliquée à un grand nombre de contaminants organiques et inorganiques, sur le Rhône et ses principaux affluents, afin d'identifier les sources principales de contamination pour un large panel de substances. Ces travaux ont permis de mieux comprendre la dynamique de transport et de transfert des flux de contaminants au sein du bassin du Rhône, et d'émettre des hypothèses sur de potentiels apports de contaminants encore non identifiés. Des stratégies ont ensuite été développées et déployées sur le terrain afin d'identifier les différentes sources manquantes de contaminants, avec (i) l'étude de rejets pluvieux urbains autour de l'agglomération lyonnaise pour rechercher des sources manquantes d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et (ii) l'étude des principaux affluents cévenols pour différentes conditions hydrologiques, pour rechercher des sources manquantes d'éléments traces métalliques (ETM).

Mots-clés

OSR ; Rhône ; flux de contaminants particuliers ; matières en suspension ; régimes hydrologiques ; bilan interannuels et inter-mensuels des flux ; sources manquantes ; HAP ; ETM

| | |
|---|-----------|
| 1. CONTEXTE ET OBJECTIFS | 6 |
| 2. BILAN INTER-ANNUELS ET INTER-MENSUELS DES FLUX DE MES ET DE CONTAMINANTS | 7 |
| 2.1. Introduction | 7 |
| 2.2. Sélection des contaminants et des stations d'intérêt | 7 |
| 2.2.1. Choix des contaminants d'intérêt..... | 7 |
| 2.2.2. Choix des stations d'intérêt | 8 |
| 2.3. Méthodologie de calcul des flux..... | 9 |
| 2.4. Résultats et interprétation des flux de contaminants | 11 |
| 2.4.1. Flux inter-annuels et flux spécifiques de contaminants à l'échelle du bassin du Rhône et des sous-bassins étudiés..... | 11 |
| 2.4.2. Dynamiques des flux inter-mensuels de contaminants | 13 |
| 2.4.3. Bilan des flux interannuels et inter-mensuels de contaminants : entre déficit et excès | 16 |
| 2.4.4. A la recherche des sources manquantes de contaminants dans le bassin du Rhône | 18 |
| 3. EVALUATION D'UN EVENEMENT PLUVIEUX INTENSE SUR LA QUALITE DES EAUX URBAINES DU COULOIR RHODANIEN | 22 |
| 3.1. Introduction | 22 |
| 3.2. L'agglomération lyonnaise comme site expérimental..... | 22 |
| 3.2.1. Choix d'une agglomération dans le couloir rhodanien..... | 22 |
| 3.2.2. Estimation des rejets de HAP à partir de données existantes..... | 23 |
| 3.3. Stratégies de prélèvements | 25 |
| 3.3.1. Un suivi longitudinal de l'agglomération lyonnaise..... | 25 |
| 3.3.2. Un suivi temporel statique du Rhône à l'amont immédiat de la confluence avec la Saône..... | 26 |
| 3.4. Déroulement de la première mission de terrain..... | 27 |
| 3.4.1. Préparation de la mission de terrain | 27 |
| 3.4.2. Echantillonnage sur site d'étude | 28 |
| 3.4.3. Premiers résultats..... | 29 |
| 3.4.4. Conclusion et perspectives | 31 |
| 4. EVALUATION D'UN EPISODE CEVENOL SUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX DES AFFLUENTS CEVENOLS | 33 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1. Introduction | 33 |
| 4.2. Sélection des affluents et des sites de prélèvement..... | 33 |
| 4.2.1. Sélection des affluents | 33 |
| 4.2.2. Choix des sites de prélèvement..... | 34 |
| 4.2.3. Méthode d'échantillonnage | 35 |
| 4.3. Conditions météorologiques et hydrologiques | 36 |
| 4.3.1. Définition d'un épisode cévenol | 36 |
| 4.3.2. Seuil de crue..... | 36 |
| 4.4. Echantillonnage en période de haut débit..... | 36 |
| 4.5. Echantillonnage en régime de base | 37 |
| 4.6. Analyse des échantillons | 38 |
| 4.6.1. Détermination de la concentration en MES | 38 |
| 4.6.2. Analyse de la granulométrie | 39 |
| 4.6.3. Analyse des ETM | 39 |
| 4.6.4. Analyse du mercure | 40 |
| 4.7. Résultats et premières interprétations..... | 40 |
| 4.7.1. Concentration en MES et granulométrie..... | 40 |
| 4.7.2. Concentrations en métaux..... | 41 |
| 4.7.3. Vérification des méthodes d'échantillonnage..... | 42 |
| 4.7.4. Premières interprétations sur la contamination en métaux particuliers des affluents cévenols..... | 43 |
| 4.8. Conclusion et perspectives sur l'étude des affluents cévenols..... | 48 |
| 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 49 |
| 6. ANNEXES | 53 |
| Annexe 1 – Substances sélectionnées pour l'estimation des flux inter-annuels et inter-mensuels de micropolluants particuliers dans le bassin du Rhône. Les substances sont classées par famille de contaminants. Les FQ sont représentées par des classes de pourcentage. | 54 |
| Annexe 3 – Flux inter-annuels de micropolluants particuliers (kg ou t an ⁻¹), d'eau (km ³ an ⁻¹) et de MES (Mt an ⁻¹) spécifiques aux six stations d'intérêt pour la période 2008-2018, ainsi que les flux spécifiques de micropolluants (kg, g ou mg km ² an ⁻¹), les concentrations moyennes (mg ou µg kg ⁻¹ poids sec) et les débits moyens (m ³ s ⁻¹). | 62 |
| Annexe 4 – Notice d'utilisation des scripts R et des macros excel pour calculer les flux de contaminants | 70 |
| Annexe 5 – Synopsis graphique de la notice d'utilisation des scripts R pour calculer les flux de contaminants. | 80 |
| Annexe 6 : Schéma du continuum Rhodanien avec les affluents ciblés pour l'étude des évènements cévenols..... | 84 |

| | |
|--|----|
| Annexe 7 : Carte des sites de prélèvement sélectionnés pour les affluents cévenols, et des stations de débit les plus proches | 85 |
| Annexe 8 : Méthode détaillée de prélèvement et de préparation des échantillons pour les évènements cévenols..... | 88 |
| Annexe 9 : Graphique des débits lors de la campagne de prélèvement du 24/10/2019 (évènements cévenols)..... | 90 |
| Annexe 10 : Graphique des débits lors de la campagne de prélèvement du 24/10/2019 (évènements cévenols)..... | 93 |
| Annexe 11 : Comparaison des concentrations moyennes en métaux (mg kg^{-1} de matière sèche) dans les MES de l'Ardèche selon les deux modes de prélèvement (ponctuel et PAP) et en fonction du régime hydrologique (données du réseau de suivi OSR) | 94 |
| Annexe 12 : Evolution de la granulométrie des particules en fonction du débit sur l'Ardèche (données de pièges à particule). | 95 |

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS

Les contaminants organiques persistants (POP), tels que les polychlorobiphényles indicateurs (PCBi) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), et la plupart des éléments trace métalliques (ETM) sont transportés de préférence sur les matières en suspension (MES) dans les cours d'eau (Schwientek et al., 2013 ; Horowitz et al., 2009). Par conséquent, l'évaluation précise des flux de contaminants liés aux MES, qui sont transportés puis rejetés par les fleuves dans la mer, est essentielle pour estimer les risques qu'ils posent pour l'environnement et la santé, ainsi que pour élaborer des programmes de gestion appropriés pour les limiter (Walling et al., 2003). Le terme de contaminants désigne dans la présente étude des micropolluants (ou substances chimiques présentes à l'état de trace) de type hydrophobes ou adsorbables.

Malheureusement, nos connaissances actuelles sur les flux de micropolluants transférés à la mer par les plus grands fleuves du monde sont insuffisantes, tout comme leurs dynamiques saisonnières (Parajulee et al., 2017). Le Rhône n'échappe pas à ce constat. Pour s'en convaincre, un tour d'horizon succinct de la littérature sur les estimations de flux inter-annuels de contaminants rejetés à la Méditerranée par le Rhône témoigne des faiblesses méthodologiques pour mesurer correctement ces flux. Par exemple, Lipiatou et Albaigés (1994) ont évalué le flux inter-annuel de $\Sigma_{14}\text{HAP}$ à $\sim 14\text{-}18 \text{ t an}^{-1}$, et Sicre et al. (2008) aux alentours de $\sim 14 \text{ t an}^{-1}$, alors que Lipiatou et al., (1997) l'ont estimé entre $5\text{-}33 \text{ t an}^{-1}$. De la même manière, les flux inter-annuels de PCB estimés dans la littérature sont très variables d'une étude à l'autre. Ainsi, Tronczyński et Héas-Moisan (1996) ont quantifié le flux inter-annuel de $\Sigma_5\text{PCB}$ rejetés en Méditerranée à environ 240 kg an^{-1} , alors que Dendievel et al. (2019) l'ont récemment estimé à $\sim 97 \text{ kg an}^{-1}$. En raison de cette difficulté à déterminer des flux inter-annuels fiables de contaminants particulaires, les travaux de Poulier et al. (2018a, 2019) au cours de l'OSR 4 ont consisté à élaborer une méthodologie robuste pour quantifier le plus précisément possible les flux de MES et de contaminants particulaires à l'échelle du bassin du Rhône.

Dans le cadre de cette action B2 de l'OSR5, nous avons approfondi cette méthodologie en automatisant une partie des calculs nécessaires à l'estimation des flux, mais également en évaluant leur incertitude totale. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un tel degré de précision est atteint dans le calcul des flux de contaminants particulaires. Puis, cette méthodologie a été élargie à un grand nombre de contaminants organiques et inorganiques, afin d'explorer à une échelle temporelle plus fine les flux de contaminants produits à la fois à l'échelle du Rhône, mais également par ses principaux affluents. Sur la base d'une telle résolution spatiale et temporelle des flux particulaires de contaminants à l'échelle du bassin du Rhône et de ses affluents, il sera possible d'identifier les sources de contamination pour un large panel de substances.

Au regard de ce qui vient d'être énoncé ci-dessus, les objectifs de cette action sur les flux de MES et de contaminants sont triples. Premièrement, il s'agira d'établir les bilans inter-annuels et inter-mensuels des flux de contaminants particulaires au cours de la dernière décennie (2008-2018) pour une trentaine de contaminants organiques et inorganiques. Ces premiers travaux nous permettront d'identifier à la fois (i) la dynamique de transport et de transfert des flux de contaminants au sein du bassin du Rhône jusqu'à la mer et (ii) leurs principaux facteurs de contrôle. Deuxièmement, nous verrons comment il est possible de formuler des hypothèses robustes quant à l'identification des sources manquantes de contamination au sein du bassin du Rhône. Enfin, le troisième objectif consistera à vérifier ou infirmer ces hypothèses à partir de données issues d'investigations de terrain.

Le présent rapport se compose de trois chapitres de résultats : le chapitre 2 répond aux deux premiers objectifs cités plus haut à partir d'une présentation de la méthodologie employée pour calculer les flux de contaminants, leurs estimations aux échelles inter-annuelle et inter-mensuelle, et l'identification

des différentes sources manquantes suspectées ; les chapitres suivants présentent les stratégies de déploiement sur le terrain et les résultats préliminaires acquis sur le traçage des sources manquantes avec la question des HAP pour les eaux urbaines (chapitre 3), puis des contaminants inorganiques des affluents cévenols (chapitre 4).

2. BILAN INTER-ANNUELS ET INTER-MENSUELS DES FLUX DE MES ET DE CONTAMINANTS

2.1. Introduction

Comme nous l'avons évoqué dans l'introduction générale, notre connaissance des flux de contaminants particuliers rejetés à la mer est lacunaire. Cela est dû en grande partie à la difficulté d'acquérir sur une longue période toutes les données nécessaires pour les calculer, à savoir des jeux de données complets sur les débits et les concentrations de MES et de contaminants (Ollivier et al., 2011 ; Poulier et al., 2019). A titre d'exemple, la mesure des flux sédimentaires rejetés à la mer, pour lesquels la charge en suspension prévaut largement par rapport à la charge de fond (Syvitski et Saito, 2007), concerne moins de 10 % des embouchures fluviales dans le monde (Syvitski et al., 2005 ; Bravard, 2018). Une telle surveillance des flux de MES en transit au sein même des bassins versants des rivières est encore plus rare (Bravard, 2018). En outre, les données disponibles sur les concentrations de MES concernent généralement un événement particulier (généralement une crue) ou dans le meilleur des cas elles intègrent une période de temps limitée (généralement un an). Il en résulte des incertitudes importantes sur les estimations des flux inter-annuels moyens de MES et de contaminants (Poulier et al., 2019). La seconde limite principale à l'évaluation de ces flux concerne la représentativité insuffisante des concentrations de contaminants dans les MES. Ce biais est généralement associé à des contraintes à la fois d'échantillonnage (système de prélèvement, mise à disposition de moyens humains) et d'analyses (coût) (Poulier et al., 2019).

L'objectif principal de ce premier chapitre est de fournir des bilans inter-annuels et inter-mensuels robustes des flux de contaminants particuliers pour un grand nombre de substances à l'échelle du bassin du Rhône et de ses principaux affluents, calculés sur une période de 10 ans (2008-2018). Sur la base des données ainsi produites, il s'agira premièrement de documenter la dynamique saisonnière de ces flux pour en élucider les principaux facteurs de transport et de transfert en direction de la mer Méditerranée. Deuxièmement, il sera question d'identifier les contributions spécifiques des principaux affluents du Rhône et, par conséquent, de déterminer les sources terrestres de pollution chimique. Enfin dans un troisième temps, nous présenterons une approche originale pour fournir des hypothèses sur les sources manquantes de contaminants au sein du bassin du Rhône.

2.2. Sélection des contaminants et des stations d'intérêt

2.2.1. Choix des contaminants d'intérêt

Les contaminants organiques hydrophobes ciblés (PCBi et HAP) sont des polluants organiques persistants, c'est à dire des contaminants hérités, en raison de leurs propriétés toxiques, persistantes, bioaccumulables, ubiquitaires et lipophiles. Nous nous sommes également concentrés sur le glyphosate et son produit de dégradation, l'acide aminométhylphosphonique (AMPA), car leur

omniprésence dans l'environnement, et en particulier dans les eaux de surface et les sédiments (Grandcoin et al., 2017), résulte du recours intensif au composé parent comme l'herbicide le plus efficace utilisé dans le monde (e.g. Grandcoin et al., 2017 ; Beckie et al., 2020). Il est d'autant plus important de se concentrer sur ces deux substances qu'il existe très peu d'études portant sur les concentrations du glyphosate et de l'AMPA dans les sédiments fluviaux et encore moins sur leurs flux particuliers. Enfin, nous avons étendu nos investigations aux 9 métaux (ou ETM) principaux suivis dans le cadre de l'OSR.

Sur la base de ces quatre familles de micropolluants (PCBi, HAP, glyphosate/AMPA et ETM), nous avons retenu les substances dont la fréquence de quantification (FQ) est supérieure à 50 %. Pour rappel, la FQ d'une substance est définie par le rapport entre le nombre d'analyses d'une substance dont les valeurs sont supérieures à la limite de quantification (LQ) et le nombre total d'analyses réalisées pour cette même substance. Le lecteur intéressé pourra consulter les FQ des contaminants « historiques » de l'OSR pour la période 2011-2017 au tableau 3 dans Poulhier et al. (2018a) et à l'annexe 1. Par ailleurs, pour rappel le seuil de FQ fixé à 50 % a été défini par Poulhier et al. (2018a) sur la base des travaux de Sabot (2013) qui a montré dans le cas des PCBi que le choix de la valeur de la concentration attribuée (LQ, LQ/2, 0 ou une valeur calculée à l'aide d'un modèle mathématique) aux congénères non quantifiés, ou ceux dont la FQ est inférieure à 50 %, influence considérablement le calcul de la somme des PCBi et la répartition des congénères dans cette somme (Helsel et al., 2006).

Les 29 substances sélectionnées (13 HAP, 5 PCBi, Glyphosate/AMPA et 9 ETM) sont listées dans l'annexe 1.

2.2.2. Choix des stations d'intérêt

Le choix des sites d'étude a fait l'objet d'une réflexion reposant sur les critères suivants :

- (i) De façon à ce que cette évaluation des flux soit la plus représentative possible du bassin versant du Rhône, la somme des superficies des bassins versants des stations sélectionnées doit représenter au minimum 75 % de la surface totale du bassin du Rhône (93 363 km²) ;
- (ii) Afin que les données considérées dans cette étude soient représentatives des conditions ambiantes de chaque station, les stations du réseau de suivi de l'OSR retenues sont celles qui sont suivies depuis plus d'un an pour les substances sélectionnées ;
- (iii) En raison du nombre important de substances sélectionnées dans cette étude et de l'hétérogénéité géographique du bassin du Rhône, les stations sélectionnées doivent être représentatives de ce contraste environnemental, aussi bien en termes de relief, de climat, de régime hydrologique que d'occupation des sols.

Une fois ces filtres appliqués aux stations suivies par l'OSR (Le Bescond et al., 2018), six d'entre elles ont validé les critères mentionnés ci-dessus. Il s'agit des stations de Jons (Rhône), de la Saône, du Gier, de l'Isère et de la Durance, auxquelles nous avons ajouté la station de Arles/Beaucaire sur le Rhône à l'exutoire du bassin (figure 1). Précisons que seule la station de Jons a été considérée pour le Haut-Rhône puisqu'elle synthétise le signal des stations de l'Arve, du Fier, de l'Ain, du Guiers et de la Bourbe ; c'est une station permanente du réseau qui comporte un grand nombre de données bancarisées.

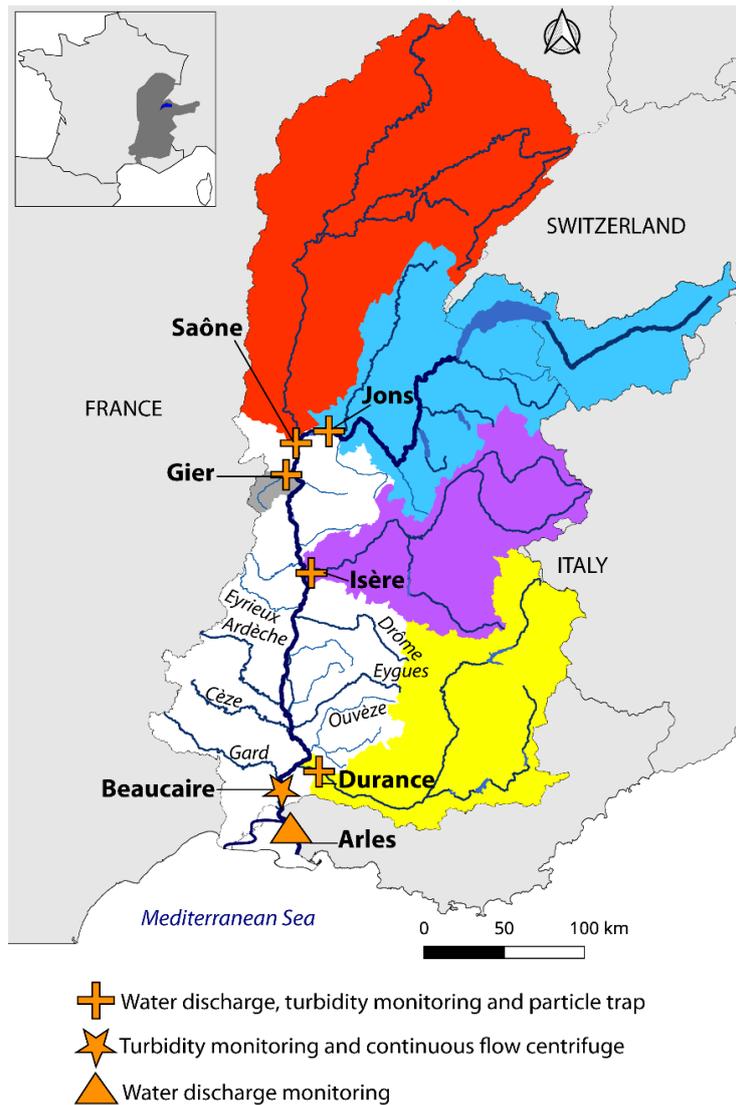


Figure 1. Carte du bassin du Rhône avec les 6 stations de suivi de l'OSR et les bassins versants des stations retenus en couleur (Delile et al., 2020).

2.3. Méthodologie de calcul des flux

La méthode de calcul des flux de MES et de contaminants à laquelle nous avons eu recours dans cette étude repose sur celle développée initialement par Poulier et al. (2018a) et approfondie par Delile et al. (2020), dont les principales étapes sont résumées dans cette section. Pour évaluer les flux de contaminants à une résolution interannuelle et inter-mensuelle sur la période d'exposition 2008-2018, nous avons calculé dans un premier temps les flux de MES comme le produit des mesures horaires des débits et des concentrations de MES à chaque station :

$$F_{i,SPM} = Q_i \times C_{i,SPM}$$

$F_{i,MES}$: flux de MES d'un affluent i

Q_i : débit d'un affluent i

$C_{i,MES}$: concentration de MES d'un affluent i

Lorsque des valeurs manquantes de concentrations de MES sont observées dans les chroniques de mesures (périodes non surveillées ou lacunes), ces valeurs manquantes de MES ont été reconstruites sur la base d'une relation empirique connue impliquant les rejets d'eau (Q) et les concentrations de MES (C_S) appelée relation C_S - Q (Poulier et al., 2018a, 2019 ; Horowitz, 2003 ; Sadaoui et al., 2016).

Dans un deuxième temps, les flux de contaminants particuliers ($F_{i,j}$) ont été calculés en multipliant les flux de MES ($F_{i,MES}$) par les concentrations mensuelles de contaminants ($C_{i,j}$) (MES collectées par pièges à particules ou par centrifugeuse, cf. Fig. 1 ; Masson et al. 2018) :

$$F_{i,j} = F_{i,SPM} \times C_{i,j}$$

$F_{i,j}$: flux de contaminant j de l'affluent i

$C_{i,j}$: concentration de contaminant j de l'affluent i

Lorsque les chroniques de mesures des concentrations de contaminants présentent des valeurs inférieures à la limite de quantification (LQ), ces dernières ont été remplacées par la valeur de la LQ/2 spécifique au contaminant concerné (cf. Annexe 1).

Les périodes non surveillées ou lacunaires dans les séries chronologiques de mesures des concentrations de contaminants, qui résultent d'actes de vandalisme sur le matériel de terrain ou de problèmes techniques et logistiques, ont été comblées par des concentrations médianes spécifiques aux stations étudiées pour des conditions hydrologiques de faible débit et de crue (Poulier et al., 2018a, 2019 ; Delile et al., 2020) (Annexe 2). Par conséquent, nous avons distingué les concentrations de contaminants mesurées de celles estimées (valeurs médianes), en fonction de la disponibilité des mesures provenant des échantillons de MES collectés pour la période considérée.

Le flux total d'un contaminant ($F_{i,j}$) est la somme du flux mesuré ($F_{i,j,mesuré}$) et du flux estimé ($F_{i,j,estimé}$) pour lequel les concentrations du contaminant considéré ($C_{i,j}$) sont estimées par le recours aux valeurs médianes de ce même contaminant selon le régime hydrologique de la période spécifique à combler :

$$F_{i,j} = F_{i,j,measured} + F_{i,j,estimate}$$

$F_{i,j,mesuré}$: flux mesuré d'un contaminant j de l'affluent i

$F_{i,j,estimé}$: flux estimé d'un contaminant j de l'affluent i

Les incertitudes totales des flux moyens interannuels et inter-mensuels de contaminants ont été estimées (en distinguant les flux mesurés et estimés) en utilisant un niveau d'incertitude de 95%, ce qui correspond à 2 écarts types pour une distribution gaussienne ; elles sont indiquées en valeurs absolues et relatives à l'annexe 3. L'estimation de l'incertitude est basée sur la combinaison de plusieurs variances qui reflète la propagation d'erreurs indépendantes (JCGM, 2008). Nous nous sommes concentrés uniquement sur les erreurs systématiques (ou fortement auto-corrélées) propres aux débits et aux concentrations de MES et de contaminants, contrairement aux erreurs aléatoires qui, quant à elles, s'annulent en raison de l'utilisation de longues série temporelles faisant intervenir un grand nombre de mesures. Ainsi, l'estimation de l'incertitude totale sur les flux de contaminants se résume à la somme des variances relatives (en %) des trois paramètres nécessaires au calcul des flux :

$$\frac{U^2(F_{i,j,measured})}{F_{i,j,measured}^2} = \frac{U^2(Q_i)}{Q_i^2} + \frac{U^2(C_{i,SPM})}{C_{i,SPM}^2} + \frac{U^2(C_{i,j})}{C_{i,j}^2}$$

où $U(X)$ désigne l'incertitude étendue d'une variable X (dans un niveau d'incertitude de 95%, ce qui correspond à 2 écarts types pour une distribution gaussienne).

Pour plus d'informations sur les modalités de calcul de ces incertitudes, nous renvoyons les lecteurs intéressés à la section intitulée « Uncertainty computation of the micropollutant fluxes » du texte supplémentaire de l'article de Delile et al. (2020).

Afin d'homogénéiser les pratiques de calculs des flux de contaminants à partir des données produites par l'OSR, il est recommandé de recourir à la méthode de calcul développée ci-dessus. D'un point de vue pratique, il s'agit de privilégier l'utilisation de scripts R qui ont été développés à cet effet. Ces scripts sont accessibles à la demande auprès de Hugo Delile et de Matthieu Masson (INRAE, RiverLy). Leur utilisation est décrite dans une notice spécifique (Annexe 4) qui est accompagnée d'un synopsis graphique (Annexe 5).

2.4. Résultats et interprétation des flux de contaminants

2.4.1. Flux inter-annuels et flux spécifiques de contaminants à l'échelle du bassin du Rhône et des sous-bassins étudiés

a) Flux inter-annuels des contaminants

Pour la période comprise entre 2008 et 2018, les flux inter-annuels moyens de la somme des 13 HAP (notée $\Sigma_{13}\text{HAP}$), des 5 PCB_i (notée $\Sigma_5\text{PCB}$), des 9 métaux (notée $\Sigma_9\text{ETM}$), du glyphosate et de l'AMPA sont respectivement de $3,0 \pm 0,7$ t, 61 ± 8 kg an⁻¹, 1802 ± 152 t an⁻¹, 97 ± 20 kg an⁻¹, 220 ± 45 kg an⁻¹ à l'embouchure du Rhône (station de Beaucaire) (Annexe 3). L'incertitude totale moyenne des flux des familles de contaminants à la même station est de 16 % (comprise entre 8 % et 22 % pour la $\Sigma_9\text{ETM}$ et la $\Sigma_{13}\text{HAP}$, respectivement). L'analyse de l'incertitude que nous introduisons dans cette étude s'avère être un moyen intéressant d'évaluer la fiabilité de nos estimations de flux.

Une comparaison des flux de contaminants évalués à l'exutoire du Rhône avec ceux rejetés à la mer par d'autres grands fleuves montre des différences significatives. En effet, les flux de la $\Sigma_{\text{totale}}\text{HAP}$ et de la $\Sigma_{\text{totale}}\text{PCBi}$ ont été estimés pour le Yangtsé (superficie du bassin versant 1,8 M km²), le Mississippi (3,3 M km²) et le fleuve Saint-Laurent (1,3 M km²) aux alentours respectivement de 365 et 73 t an⁻¹ (~120 et 1200 fois plus élevé que pour le Rhône, respectivement), 160 et 32 t an⁻¹ (~50 et 500 fois plus élevé, respectivement), et 25 et 5 t an⁻¹ (~8 et 80 fois plus élevé, respectivement) respectivement (Liu et al, 2009). La principale limite à ce type de comparaison inter-fleuve est la taille des bassins versants qui n'est pas du même ordre de grandeur que celui du Rhône (supérieure d'un facteur 10 à 30 environ pour les fleuves mentionnés ci-dessus).

Une comparaison des flux inter-annuels de contaminants produits à l'échelle du bassin du Rhône avec ceux des principaux affluents du Rhône montre les contributions respectives de la Durance, du Gier, de l'Isère, du Haut-Rhône et de la Saône en comparaison aux flux rejetés à la mer Méditerranée par le Rhône à Beaucaire (cf. Tableau 1).

Tableau 1. Flux inter-annuels moyens en contaminants particuliers du Rhône (Beaucaire) et contribution des principaux affluents aux flux rejetés en mer Méditerranée

| | MES | $\Sigma_{13}\text{HAP}$ | $\Sigma_5\text{PCB}$ | Glyphosate | AMPA | $\Sigma_9\text{ETM}$ | Total contaminants particuliers |
|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Flux total Rhône/ Beaucaire | 5,5 Mt an ⁻¹ | 3,0 ± 0,7 t an ⁻¹ | 61 ± 8 kg an ⁻¹ | 97 ± 20 kg an ⁻¹ | 20 ± 45 kg an ⁻¹ | 1802 ± 152 t an ⁻¹ | 1805 t an ⁻¹ |
| Durance (%) | 31 | 11 | 6 | 9 | 6 | 19 | 10 |
| Gier (%) | 0,1 | 0,4 | 0,8 | 0,7 | 1 | 0,7 | 1 |
| Isère (%) | 31 | 11 | 14 | 9 | 40 | 29 | 21 |
| Haut Rhône (%) | 11 | 11 | 8 | 3 | 11 | 11 | 9 |
| Saône (%) | 6 | 11 | 6 | 18 | 18 | 9 | 12 |
| Total (%) | 79 | 45 | 35 | 40 | 76 | 69 | 53 |
| Déficit (%) | 21 | 55 | 65 | 60 | 24 | 31 | 47 |

A partir de cette estimation des contributions des affluents du Rhône aux flux de MES et de contaminants rejetés à la Méditerranée quelques enseignements s'esquissent. Par ordre d'importance, les affluents se répartissent en trois groupes principaux :

- L'Isère contribuant en moyenne à hauteur de 21 % des flux de contaminants ;
- La Durance, le Haut-Rhône et la Saône contribuant en moyenne à hauteur de 9 à 12 % des flux de contaminants ;
- Le Gier contribuant en moyenne à hauteur de 1 % des flux de contaminants.

De manière générale, cette classification suit celle des flux de MES puisque l'Isère et la Durance représentent à elles seules près des deux tiers de la charge solide du Rhône à la mer Méditerranée, alors que le Gier ne compte que pour seulement 0,1 % de ces flux.

Néanmoins, une analyse un peu plus détaillée montre que certains affluents présentent un enrichissement relatif pour certaines familles de contaminants. C'est notamment le cas de la Saône qui contribue significative aux flux de glyphosate et d'AMPA (18 %) du Rhône à Beaucaire, malgré un apport en MES relativement faible (6 %). A l'inverse, les flux de HAP se répartissent remarquablement bien entre l'Isère, la Durance, le Haut-Rhône et la Saône (11 % chacun) en dépit d'une variabilité extrême de leur flux de MES (d'un facteur 1 à 5 selon les affluents).

Afin de s'affranchir des différences de superficie des bassins versants et de leurs flux de MES qui limitent les comparaisons entre les affluents du Rhône, nous avons eu recours au calcul des flux spécifiques de contaminants.

b) Flux inter-annuels spécifiques des contaminants

Le flux spécifique d'un contaminant ou d'une famille de contaminants est le rapport entre son flux inter-annuel et la superficie du bassin versant qui l'a produit au cours d'une période donnée (généralement au cours d'une année). Les résultats pour le Rhône sont synthétisés dans le tableau 2 et ceux de ses affluents et du Haut-Rhône par contaminant sont détaillés à l'annexe 3.

En comparaison, les flux spécifiques des HAP et des PCBi sont respectivement pour le Yangtsé d'environ 73-329 g km² an⁻¹ et 7-73 g km² an⁻¹ (soit très au-dessus du Rhône), pour le Mississippi de 17-78 g km² an⁻¹ (similaire au Rhône) et de 1,8-17 g km² an⁻¹ (fortement au-dessus du Rhône), et pour

le Saint-Laurent de 7-32 g km² an⁻¹ (légèrement en dessous du Rhône) et 0,7-7 g km² an⁻¹ (fortement au-dessus du Rhône).

Tableau 2. Flux inter-annuels spécifiques en contaminants particulaires du Rhône (Beaucaire) et comparaison avec d'autres fleuves en France et dans le monde.

| | Années du suivi | Surface BV (km ²) | Σ ₁₃ HAP (g km ² an ⁻¹) | Σ ₅ PCB (g km ² an ⁻¹) | Glyphosate/AMPA (g km ² an ⁻¹) | Σ ₉ ETM (g km ² an ⁻¹) | Référence |
|-------------------|-----------------|-------------------------------|---|--|---|--|--|
| Rhône (Beaucaire) | 2008-2018 | 93 363* | 40 | 0,8 | 1,3 / 2,9 | 24 | Présente étude |
| Seine | 2000-2014 | 78 600 | 30 | 1 | 11 / 60 | 4 | Briand et al, 2016 ; Fisson et al., 2015 |
| Loire | 2007-2017 | 117 356 | - | 2 | - | - | Dendievel et al., 2019 |
| Garonne | 2007-2017 | 84 810 | - | 0,5 | - | - | Dendievel et al., 2019 |
| Yangtsé | - | 1,8 M km ² | 73-329 | 7-73 | - | - | Liu et al, 2008 |
| Mississippi | - | 3,3 M km ² | 17-78 | 1,8-17 | - | - | Liu et al, 2008 |
| Saint-Laurent | - | 1,3 M km ² | 7-32 | 0,7-7 | - | - | Liu et al, 2008 |

* dont environ 80 % sont couverts dans cette étude

Pour les fleuves français, la moyenne interannuelle entre 2000 et 2014 des flux spécifiques du bassin de la Seine (78 600 km² et 17,5 M d'habitants) de la Σ₅PCBi et de la Σ₁₃HAP est respectivement d'environ 1 g km² an⁻¹ (soit 90 kg an⁻¹) (Briand et al, 2016) et de 30 g km² an⁻¹ (soit 2,3 t an⁻¹) (Fisson et al., 2015). Ces flux spécifiques sont similaires à ceux du Rhône à Beaucaire avec une estimation évaluée dans la présente étude à 0,8 g km² an⁻¹ pour les Σ₅PCBi et 40 g km² an⁻¹ pour les Σ₁₃HAP (Tableau 2). Ces résultats soulignent la capacité de ces contaminants organiques à retranscrire la proportion des surfaces artificialisées d'un bassin versant et sa population (Schwientek et al., 2013 ; Rügner et al., 2019). En comparaison, les flux spécifiques inter-annuels (2007-2017) de la Σ₇PCBi des bassins de la Loire et de la Garonne se situent dans les mêmes ordres de grandeur avec respectivement 2 g km² an⁻¹ et 0,5 g km² an⁻¹ (Dendievel et al., 2019). En revanche, les flux spécifiques de glyphosate, d'AMPA et de Σ₉TME dans le bassin de la Seine (Fisson et al., 2015) sont respectivement de 11 g km² an⁻¹ (soit 870 kg an⁻¹) contre 1,3 g km² an⁻¹ pour le Rhône, de 60 g km² an⁻¹ (soit 4 700 kg an⁻¹) contre 2,9 g km² an⁻¹ pour le Rhône, et de 4 kg km² an⁻¹ (soit 323 t an⁻¹) contre 24 kg km² an⁻¹ pour le Rhône. En ce qui concerne le glyphosate et l'AMPA, ces différences significatives entre ces deux fleuves français trouve probablement son origine dans l'importance des activités agricoles dans le bassin de la Seine (Schott et al., 2009), qui sont largement dominées par la culture céréalière, dont on sait qu'elle a recours au glyphosate (Grandcoïn et al., 2017). Enfin, les sous-sols géologiques des bassins versants du Rhône et de la Seine présentent des compositions minéralogiques contrastées qui expliqueraient leurs flux distincts d'ETM (Rügner et al., 2019).

2.4.2. Dynamiques des flux inter-mensuels de contaminants

L'utilisation des moyennes inter-annuelles des flux de contaminants est un moyen efficace pour évaluer de manière robuste les flux de contaminants rejetés en mer et comparer les contributions des

fleuves (à conditions qu'ils soient exprimés en flux spécifiques). Toutefois, cette approche présente l'inconvénient de masquer les disparités spatiales et temporelles du bassin du Rhône ; c'est-à-dire les différences de quantité et de composition des flux de contaminants entre les affluents du Rhône, ainsi que leurs variations saisonnières. Pour remédier à cela, les moyennes inter-mensuelles des flux de contaminants sur la période 2008-2018 ont été calculées pour les six stations de mesure considérées dans la présente étude. Les résultats sont présentés à la figure 2.

À l'embouchure du Rhône (station de Beaucaire), la distribution des flux inter-mensuels de contaminants est caractérisée par une évolution tri-modale au cours de l'année avec des maxima centrés en (1) novembre, (2) janvier et (3) mai-juin (Fig. 2). La somme des flux de contaminants exportés vers la mer pendant ces quatre mois représente près des deux tiers du budget interannuel des flux de contaminants du Rhône. Cette dynamique saisonnière des flux de contaminants semble être portée par le régime hydrologique du Rhône, car les trois périodes d'émission des flux de contaminants correspondent aux crues saisonnières du fleuve (Fig. 2) :

- les crues méditerranéennes de novembre qui transportent 24 % du budget inter-annuel des flux de contaminants particuliers ;
- les crues pluvio-océaniques de janvier qui transportent 15 % du budget inter-annuel des flux de contaminants particuliers ;
- les crues nivales de mai et juin qui transportent 24 % du budget interannuel des flux de contaminants particuliers.

Sur la base des profils inter-mensuels des flux de contaminants des affluents du Rhône (Fig. 2), nous avons identifié les sources géographiques de ces trois modes saisonniers. Ainsi, la composante méditerranéenne est largement tributaire des flux de contaminants de la Durance, qui fournit environ 19 % (allant de 9 % à 40 % selon les familles de contaminants) du total des flux de micropolluants rejetés en Méditerranée au cours du mois de novembre. En comparaison, les apports des autres affluents fluctuent entre 1,5 % (Gier) et 7 % (Saône) pendant cette période. La seconde composante pluvio-océanique du mois de janvier se compose à hauteur de 18 % des flux de la Saône, de 14 % des flux de l'Isère et de 10 % des flux du Haut-Rhône. Enfin, la composante nivale, qui se produit en mai et juin, intègre une nouvelle contribution importante de l'Isère comptant respectivement pour 84 % et 34 % des flux totaux de micropolluants rejetés à la mer. En outre, la Durance et le Haut-Rhône fournissent chacun en moyenne 10 % des flux de contaminants rejetés en Méditerranée au printemps.

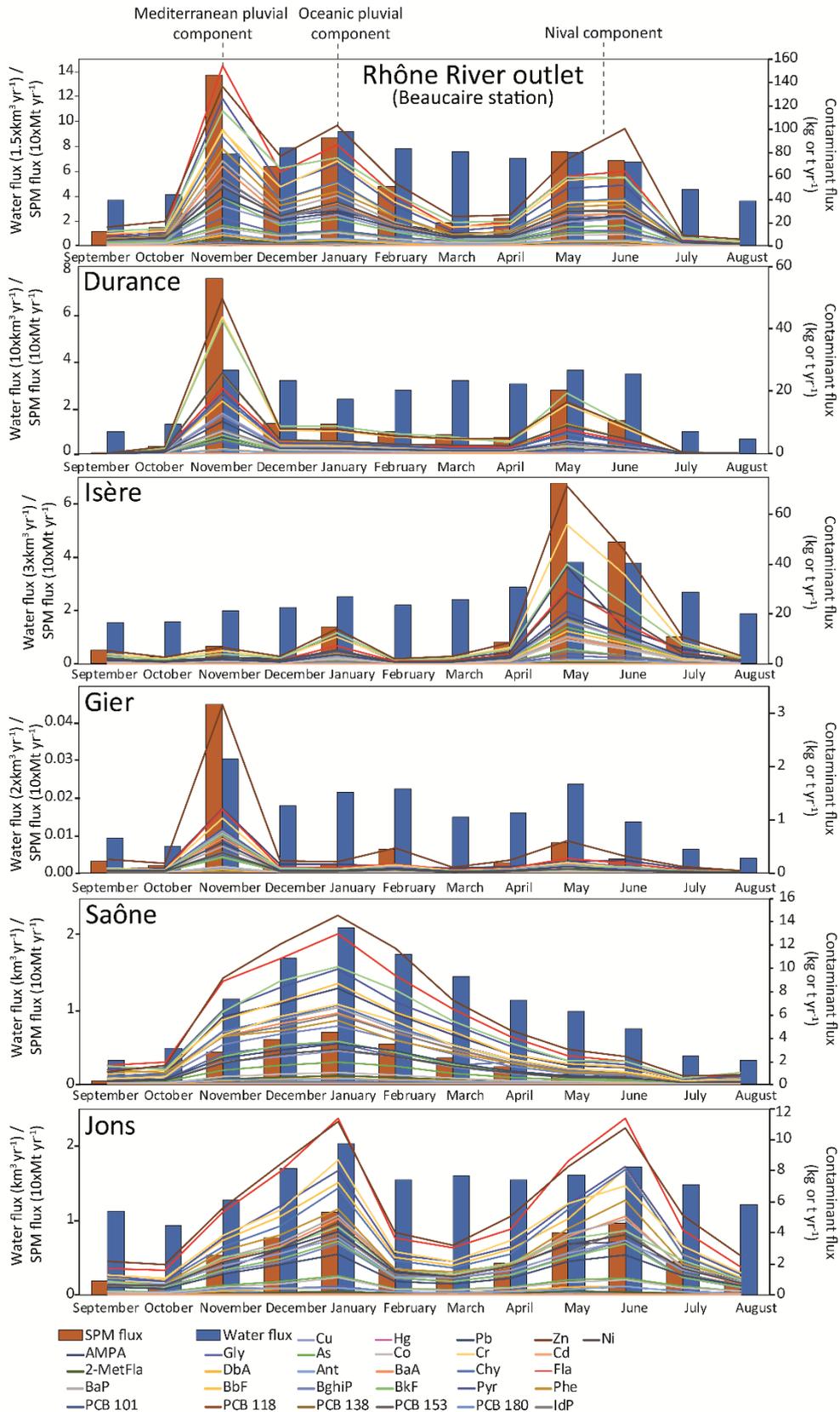


Figure 2. Moyennes inter-mensuelles (période 2008-2018) des flux d'eau (histogrammes bleus), de MES (histogrammes marrons) et de contaminants (droites colorées) du Rhône à Beaucaire et à Jons, de la Durance, du Gier, de l'Isère et de la Saône. Les flux de contaminants organiques et inorganiques sont exprimés respectivement en kilogrammes et en tonnes (Delile et al., 2020). La liste des abréviations des contaminants est détaillée en annexe 1.

2.4.3. Bilan des flux interannuels et inter-mensuels de contaminants : entre déficit et excès

Les flux inter-annuels et inter-mensuels de contaminants à l'exutoire du Rhône ont été comparés à la somme des flux inter-annuels et inter-mensuels des contaminants des affluents du Rhône (Isère, Durance, Gier, Saône et Haut-Rhône) (Fig. 3). Lorsque la contribution des affluents du Rhône est inférieure aux flux rejetés par le Rhône en Méditerranée les bilans de flux de contaminants sont considérés comme non bouclés, c'est-à-dire qu'ils sont déficitaires. La présence de tels déficits peut être associée à des sources manquantes de contamination qui sont soit des affluents du Rhône non surveillés, soit des rejets d'eaux usées ou des eaux de ruissellement sur des zones artificialisées. Enfin, une autre source manquante envisageable est la remobilisation de stocks de sédiments fortement contaminés et réintroduits dans le système lors des crues (Ciszewski et Grygar, 2016).

Ainsi, à l'échelle inter-annuelle, les sources manquantes de contaminants toutes familles confondues représentent en moyenne 47 % des flux de contaminants rejetés à la mer (cf. Tableau 1). En d'autres termes, le bilan des flux de contaminants n'est bouclé qu'à moitié. Cette valeur moyenne inter-annuelle masque les variations intra-annuelles des déficits des 29 substances considérées dans cette étude. Premièrement, les déficits inter-annuels des flux de contaminants ne sont pas identiques d'une famille de contaminants à une autre. En effet, ils sont plus importants pour les micropolluants organiques (65 % pour la Σ_5 PCB, 54,5 % pour la Σ_{13} HAP, 60 % pour le glyphosate et 24 % pour l'AMPA) que les inorganiques (31 % pour la Σ_9 ETM) (Fig. 3, Tableau 1). Cette variabilité des déficits des flux de contaminants exprime vraisemblablement des sources manquantes différentes d'un contaminant à un autre. Deuxièmement, à l'échelle inter-mensuelle, la dynamique des déficits budgétaires de contaminants se superpose remarquablement bien à celle des MES. En effet, les six premiers mois de l'année hydrologique (de septembre à février) présentent un déficit moyen des bilans de MES et de contaminants (toutes familles confondues) de respectivement 45 % et 60 %. A l'inverse, la seconde partie de l'année hydrologique (de mars à août) affiche un budget moyen de MES en excès de près de 38 % et celui des contaminants est équilibré à 95 %.

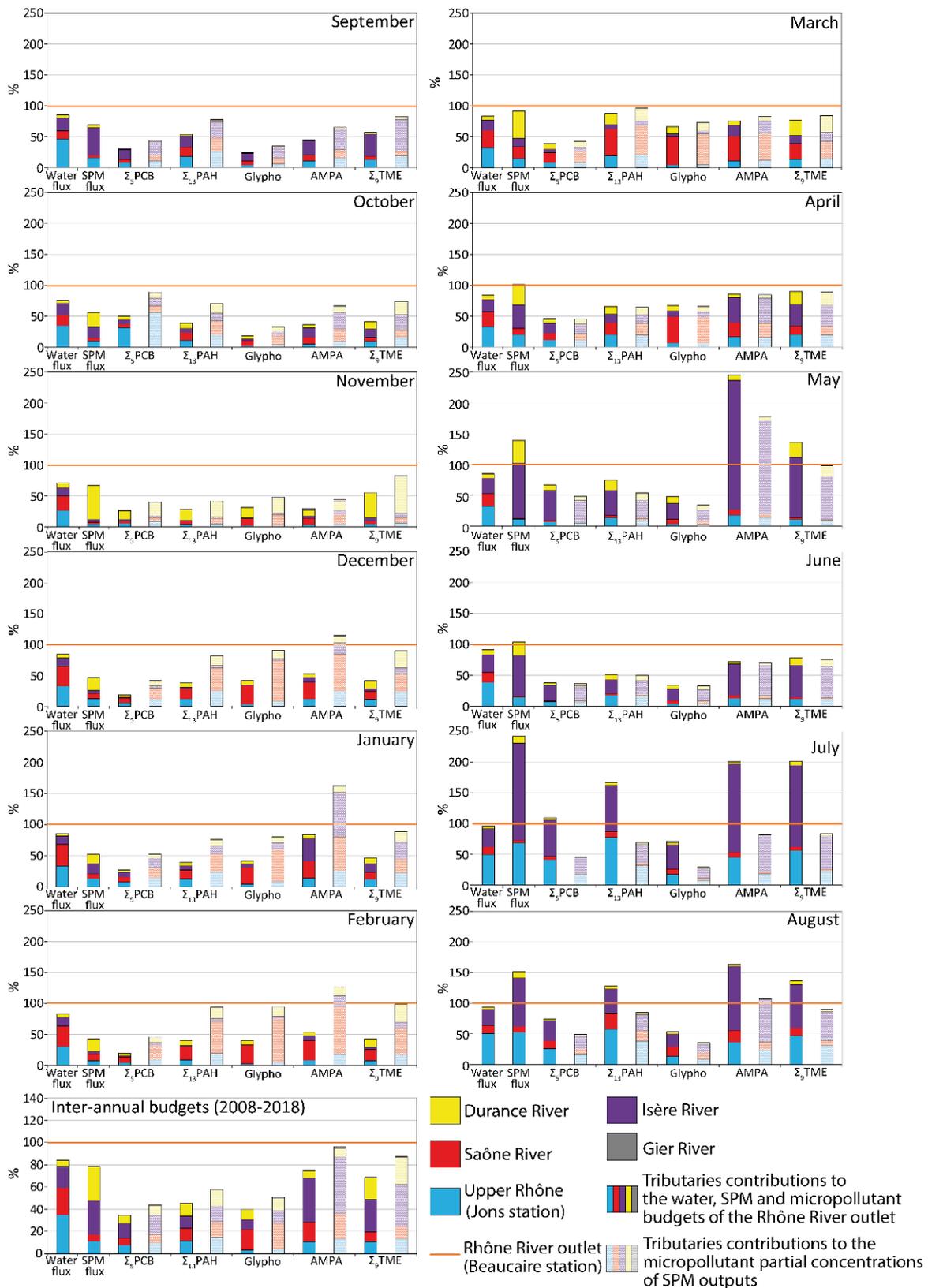


Figure 3. Bilans inter-annuels et inter-mensuels des flux d'eau, de MES et de contaminants (histogrammes en couleurs pleines) et des concentrations totales et partielles (histogrammes en couleurs pales) exprimés en % des flux et concentrations rejetés à l'exutoire du Rhône (ligne orange, station de Beaucaire). Les contributions des affluents surveillés sont détaillées pour chaque famille de micropolluants (Delile et al., 2020).

2.4.4. A la recherche des sources manquantes de contaminants dans le bassin du Rhône

a) Principe d'évaluation des sources manquantes

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, le déficit inter-annuel moyen des flux de contaminants (47 %) est largement supérieur à celui des MES (21 %). Cela implique que des sources manquantes de contamination ont des concentrations très élevées pour certains micropolluants particuliers. D'autre part, l'évolution des flux de contaminants au cours de l'année se calque sur celle des flux de MES avec des bilans déficitaires de septembre à février, plus ou moins à l'équilibre en mars et avril, et globalement excédentaires de mai à août (Fig. 3). Par conséquent, afin d'éliminer l'influence des variations inter-mensuelles des flux de MES sur l'estimation des déficits budgétaires des contaminants et ainsi améliorer l'estimation de l'ampleur des sources manquantes et leur identification, nous avons tout d'abord calculé des concentrations moyennes de contaminants normalisées par les flux de MES que nous appellerons par la suite « *concentrations totales* ».

La « *concentration totale* » $C_{total,j}$ d'un micropolluant j issue de n contributions (apports des affluents) correspond à la somme des « *concentrations partielles* » $C_{partial,j}$ issues des apports spécifiques des affluents au système. Puis, à l'instar des déficits budgétaires des flux de contaminants présentés dans la section précédente (Fig. 3), nous avons comparé les concentrations inter-mensuelles totales $C_{total,j}$ des contaminants entrants dans le système (somme des contributions des affluents du Rhône) à celles qui sont exportées $C_{output,j}$ (concentrations de micropolluants à la station de Beaucaire normalisées par les flux de MES mesurés à la même station) Ainsi, la différence entre les concentrations de contaminants exportées $C_{output,j}$ et les concentrations totales entrantes de contaminants $C_{total,j}$ correspond au déficit budgétaire des concentrations de contaminants. Nous associons ces déficits au degré de contamination des sources manquantes. L'évolution du degré de contamination des sources manquantes de contaminants au cours de l'année (c'est-à-dire l'évolution inter-mensuelle des déficits) (Figs. 3 et 4) est un moyen efficace pour formuler des hypothèses sur leurs origines géographiques. Le détail des équations et l'estimation des incertitudes des concentrations de contaminants des sources manquantes sont présentés dans Delile et al. (2020).

Les résultats montrent que l'on peut distinguer deux groupes de contaminants à l'échelle interannuelle (Fig. 3). Le premier concerne les PCBi, les HAP et le glyphosate qui sont caractérisés par un déficit net inter-annuel important (respectivement de 28 %, 51 % et 46 % en moyenne par famille de substances). Le second groupe concerne l'AMPA et les ETM dont le déficit net inter-annuel est compris entre 1 % et 13 %.

b) Les sources manquantes des HAP

D'après la figure 4, la distribution inter-mensuelle des concentrations totales de la Σ_{13} HAP par rapport à celles exportées en Méditerranée montre une tendance irrégulière au cours de l'année avec des déficits nets maximaux en avril (36 %), mai (46 %), juin (50 %) et novembre (58 %). C'est donc au cours de ces quatre mois que les contributions des sources manquantes seraient les plus élevées. Cette évolution temporelle n'est pas sans rappeler celle des précipitations dans le couloir rhodanien dont les cumuls sont les plus élevés au printemps et à l'automne (Météo France). Cette concomitance saisonnière des précipitations dans le couloir rhodanien et des concentrations totales manquantes de HAP au sein du bassin du Rhône suggère un lien de causalité entre les deux. En effet, nous supposons que l'intensité des précipitations printanières et automnales dans le couloir rhodanien déclenche un

ruissellement de surface sur les zones artificialisées des agglomérations de la vallée du Rhône (Lyon, Vienne, Montélimar, Valence et Avignon) dont le lessivage charge en HAP les eaux urbaines qui finissent par gagner le Rhône.

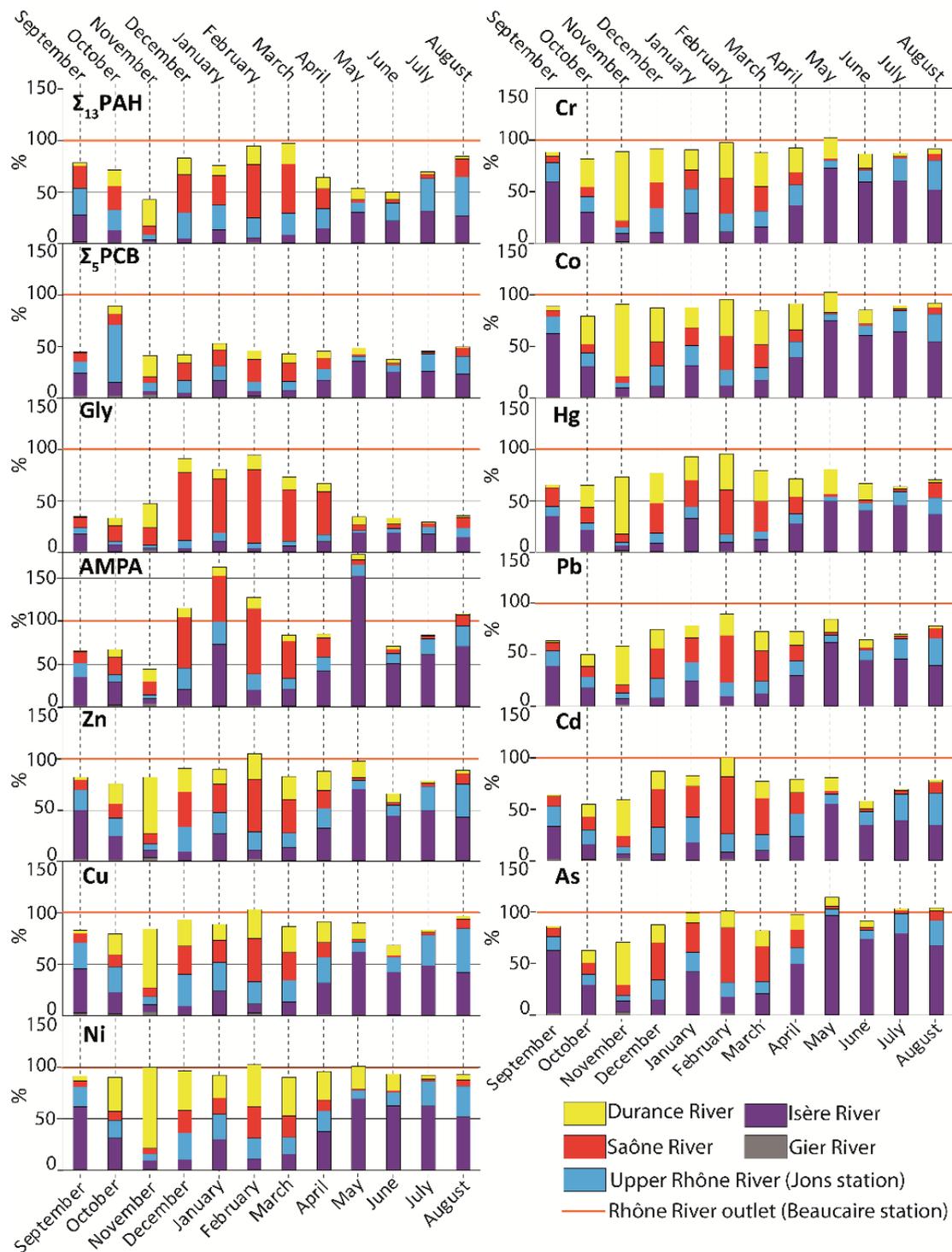


Figure 4. Décomposition inter-mensuelle des concentrations totales de contaminants exprimées en % des concentrations de contaminants rejetées à l'exutoire du Rhône (ligne orange, station de Beaucaire). Les contributions des concentrations partielles de contaminants des affluents du Rhône sont représentées pour chaque famille de contaminants (Delile et al., 2020).

Cette hypothèse est d'autant plus robuste que les travaux de Delile et al. (2020) ont montré que les concentrations de HAP mesurées sur les MES du Rhône sont associées à des particules de ruissellement urbain et dont la composition reflète un mélange de combustion de biomasse et de combustible fossile (Poulier et al. 2018b). Ce faisceau d'indices sur l'origine urbaine par temps de pluie des bilans déficitaires des concentrations et des flux de HAP est suffisamment important pour vérifier l'existence de cette source manquante par l'acquisition de données de terrain (cf. chapitre 3).

c) Les sources manquantes des PCBi

Le profil inter-mensuel des concentrations totales de la $\Sigma_5\text{PCB}$ par rapport à celles rejetées dans la Méditerranée est relativement stable au cours de l'année (Figs. 3 et 4), avec un déficit budgétaire net moyen de 51 %. Cette régularité du profil des déficits budgétaires de la concentration de la $\Sigma_5\text{PCB}$ pourrait exprimer la présence d'une source unique, permanente et fortement contaminée de PCBi. D'après l'étude récente de Liber et al. (2019) réalisée sur des sédiments de sub-surface (jusqu'à 25 cm de profondeur) le long des marges alluviales du Rhône à l'aval de Lyon, ces dépôts superficiels seraient affectés par des concentrations élevées de PCBi ($\Sigma_5\text{PCBi} = 42 \pm 12 \mu\text{g kg}^{-1}$). Nous faisons l'hypothèse que ces stocks hérités de sédiments fortement contaminés sont potentiellement remobilisables par les crues. En effet, celles-ci sont capables de remobiliser physiquement les sédiments hérités de trois façons distinctes (Ciszewski et Grygar, 2016) : érosion de berges, lessivage et décapage diffus des plaines alluviales et/ou réactivation d'anciens paléo-chenaux colmatés (lônes du Rhône).

Afin de tester la fiabilité de cette source potentielle manquante de PCBi, nous avons estimé le flux de MES transmis par les marges alluviales qui serait nécessaire pour combler à elles seules le déficit inter-annuel du flux de PCBi (40 kg an^{-1}) (voir le détail des équations dans Delile et al., 2020). Ainsi, d'après ces estimations, cette source manquante potentielle de PCBi devrait fournir un flux de MES de $0,95 \text{ Mt an}^{-1}$. Cette estimation des apports de flux de MES nécessaires pour combler à eux seuls le déficit de flux inter-annuel de PCBi montre que les marges alluviales constituent une source manquante de PCBi plausible dans le bassin du Rhône. Sur la base de cette hypothèse de travail solide, il apparaît nécessaire de vérifier son existence à partir de données de terrain.

d) Les sources manquantes des métaux

Le déficit net inter-annuel moyen entre les concentrations totales de métaux et celles exportées en mer est bien plus faible que pour les autres familles de micropolluants puisqu'il est d'environ 13 % (Figures 3 et 4). Ce chiffre doit être considéré avec prudence car on observe de grandes différences selon les ETM qui se distribuent en deux groupes :

- Zn, Ni, Cu, Cr, Co et As présentent un déficit inter-mensuel moyen d'environ 10% (compris entre 5 et 15%) ;
- Pb, Hg et Cd présentent un déficit inter-mensuel moyen d'environ 26 % (compris entre 21 et 31 %).

Ainsi, les principales sources manquantes d'ETM devraient être fortement enrichies en Pb, Hg et Cd. Par ailleurs, la co-évolution au cours de l'année des concentrations totales de Pb, Hg et Cd suggère que l'activation de leur principale source manquante se produit de septembre à novembre car c'est à cette période que leurs déficits budgétaires sont les plus importants (Fig. 4). Ces informations constituent

un faisceau d'arguments suffisamment solides pour suspecter les affluents cévenols non surveillés dans le réseau de l'OSR (Eyrieux, Ardèche, Cèze et Gardon, Fig. 1) d'être la principale source manquante recherchée de ces ETM. En effet, ces affluents de rive droite du Rhône sont connus pour charrier des sédiments fortement enrichis en métaux provenant de la remobilisation de résidus miniers (districts miniers de Pb/Zn et districts de production de charbon) (Resongles et al., 2014, 2015 ; Radakovitch et al., 2017).

Afin de tester la fiabilité de cette source potentielle manquante de métaux, nous avons comparé les flux de MES des affluents cévenols, qui seraient nécessaires pour combler à eux seuls les déficits inter-annuels des flux de métaux, avec le déficit budgétaire inter-annuel des flux de MES à l'exutoire du Rhône ($\sim 1,1 \text{ Mt an}^{-1}$) (Annexe 2). Ainsi, les flux de MES des affluents cévenols ont été estimés en moyenne à environ $1,1 \text{ Mt an}^{-1}$ (compris entre $0,5-1,5 \text{ Mt an}^{-1}$ selon les métaux considérés et plus précisément $0,9 \text{ Mt an}^{-1}$ pour le Pb et le Cd), à l'exception du Hg pour lequel un flux de MES de 4 Mt an^{-1} serait attendu pour combler son déficit inter-annuel. Au regard de ces chiffres, nous pouvons raisonnablement conclure que les affluents cévenols constituent la principale source manquante des flux de métaux (sauf pour le Hg), car les flux de MES nécessaires pour combler à eux seuls les déficits budgétaires inter-annuels des flux d'ETM sont égaux au déficit budgétaire inter-annuel des flux de MES. Seul exception le Hg dont le flux de MES nécessaire issu des cévenols pour combler son déficit budgétaire inter-annuel correspond à 75 % du flux inter-annuel de MES à l'exutoire du Rhône. Ce flux de MES disproportionné signifie que d'autres sources manquantes importantes de Hg doivent exister dans le bassin du Rhône.

L'ensemble des arguments développés sur l'origine cévenole des bilans déficitaires des concentrations et des flux de métaux est suffisamment solide pour vérifier l'existence de cette source manquante à partir de données de terrain.

3. EVALUATION D'UN EVENEMENT PLUVIEUX INTENSE SUR LA QUALITE DES EAUX URBAINES DU COULOIR RHODANIEN

3.1. Introduction

Au regard des conclusions qui ont été présentées dans le chapitre précédent sur le poids relatif des sources manquantes dans les bilans inter-annuels des flux particuliers de contaminants (Figures 3 et 4), nous avons initié au cours de la deuxième moitié de l'année 2019 des travaux dédiés à leur identification. Plus précisément, il s'agit ici de confirmer ou d'infirmer l'existence des sources manquantes des contaminants organiques que nous suspectons, notamment celles spécifiques aux HAP. Pour rappel, en raison de la co-évolution au cours de l'année des déficits budgétaires des flux et concentrations de la Σ_{13} HAP (Fig. 4) avec la distribution des cumuls de précipitations dans le couloir rhodanien, ainsi que de l'origine urbaine des HAP (Delile et al., 2020), nous incriminons les agglomérations urbaines situées le long du corridor Rhodanien de la moyenne vallée du Rhône (Lyon, Vienne, Valence, Montélimar, Orange, Avignon et Arles) d'être la principale source manquante des flux inter-annuels de HAP. En effet, les stations de suivi qui ont été incorporées dans l'évaluation des bilans de flux de micropolluants (cf. § 1.4.1.) ne tiennent pas compte des émissions de contaminants rejetées dans le Rhône par l'ensemble des villes implantées le long du Rhône entre les stations de Jons et d'Arles (Fig. 1).

Pour vérifier cette hypothèse sur l'activation ou non de ces sources urbaines de HAP par temps de pluie, nous avons programmé en 2019 et 2020 des campagnes de terrain destinées à collecter des échantillons de MES en transit lors d'événements pluvieux intenses. Ce chapitre présentera successivement les sites d'étude sélectionnés, la stratégie d'échantillonnage retenue, le déploiement de la première mission de terrain de septembre 2019, les résultats préliminaires obtenus et les opérations prévues en 2020.

3.2. L'agglomération lyonnaise comme site expérimental

3.2.1. Choix d'une agglomération dans le couloir rhodanien

La présence de nombreuses villes importantes dans le couloir rhodanien (de 30000 habitants à Orange jusqu'à 1,4 M pour la Métropole de Lyon) introduit légitimement la question du choix du site d'étude pour cette expérimentation. Idéalement, nous aurions souhaité intervenir simultanément sur deux à trois villes lors d'un même événement pluvieux de manière à évaluer les quantités de HAP rejetés par des communes de taille différentes (par exemple Lyon, Valence et Avignon). Cependant, cette option a été écartée pour des raisons logistiques : nombre limité d'agents à disposition, équipements disponibles restreints, incertitude de l'étendue spatiale d'un événement pluvieux intense, etc. Par conséquent, nous avons fait le choix d'opérer sur une seule ville.

Parmi les nombreux centres urbains localisés dans le couloir rhodanien, nous avons sélectionné l'agglomération lyonnaise car elle présente de nombreux atouts. En premier lieu, de par sa taille et son nombre d'habitants, elle devrait selon toute vraisemblance contribuer majoritairement aux flux manquants inter-annuels de HAP d'origine urbaine. Cette hypothèse est renforcée par l'élévation sensibles des concentrations des HAP dans les MES du Rhône à Jons en période de crues (sous

condition que les crues s'accompagnent de précipitations) (Delile et al., 2020). Par ailleurs, la présence de la station de Jons à l'amont de l'agglomération lyonnaise contribuera à évaluer plus finement l'excès de flux de HAP produit uniquement par la métropole au cours d'un événement pluvieux. En effet, l'élévation des flux de HAP par temps de pluie à l'amont de l'agglomération sera soustraite des flux de HAP rejeté à l'aval afin de prendre seulement en considération les rejets spécifiques à l'agglomération. D'un point de vue logistique, la proximité de ce site d'étude avec le centre INRAE à Villeurbanne optimise la réactivité des équipes engagées à se déployer sur les sites de prélèvements sélectionnés lorsqu'un épisode pluvieux intense se produira.

3.2.2. Estimation des rejets de HAP à partir de données existantes

A partir des données de la littérature scientifique et du Grand Lyon nous avons réalisé des estimations complémentaires des flux inter-annuels de HAP de l'agglomération de Lyon rejetés vers le Rhône. La comparaison de cette évaluation aux déficits inter-annuels des HAP à l'exutoire du fleuve vise à déterminer si les centres urbains du couloir rhodanien sont susceptibles de correspondre à la source manquante en HAP définie précédemment (cf. § 1.4.4.).

Une première approche a consisté à évaluer le flux d'HAP rejeté dans le Rhône et la Saône par les déversoirs d'orage situés sur l'agglomération de Lyon (Fig. 5). Pour l'année 2012, environ 14.1 m³ d'eau ont été déversés par les déversoirs d'orage (Grand Lyon, communications personnelles). Par ailleurs, Becouze et al. (2019) ont mesuré les concentrations de 6 HAP dans les eaux du réseau unitaire par temps de pluie au niveau d'Ecully. Les concentrations moyennes mesurées sont de 128 ng L⁻¹, 88 ng L⁻¹, 35 ng L⁻¹, 44 ng L⁻¹, 25 ng L⁻¹ et 38 ng L⁻¹, respectivement pour l'antracène, le fluoranthène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(g,h,i)perylène et l'indeno(1,2,3-cd)pyrène. Les produits de ces concentrations moyennes par le volume déversé par les déversoirs d'orage en 2012 donnent un ordre de grandeur des flux annuels des HAP déversés par les déversoirs d'orage vers le Rhône et la Saône compris entre 0.4 kg an⁻¹ (BghiP) et 1.8 kg an⁻¹ (Anth). Ces flux ne prennent pas en compte le ruissellement des eaux de pluie qui ne sont pas captées par les réseaux d'assainissement unitaires et qui sont de l'ordre de 50 % au niveau du Grand Lyon (d'après le schéma général d'assainissement du Grand Lyon, 2015-2017). Sur la carte du réseau d'assainissement et de gestion des eaux pluviales de la métropole de Lyon (Fig. 5), ces eaux de ruissellement pluvial non traitées concernent en grande majorité l'ouest lyonnais où elles se concentrent dans les talwegs (linéaires roses sur la carte Fig. 5) pour rejoindre les réseaux hydrographiques les plus proches.

Une deuxième approche consiste à faire l'hypothèse qu'une partie des dépôts secs déposés sur l'agglomération seront amenés vers le Rhône et la Saône via les ruissellements par temps de pluie, le reste pouvant être stocké dans les bassins de décantation ou dans d'autres ouvrages d'infiltration des eaux. Dans sa thèse, Becouze (2010) a évalué les flux de dépôts secs atmosphériques de HAP sur deux bassins versants urbains lyonnais très contrastés : le site de Chassieu à dominante industrielle (est lyonnais) et le site d'Ecully (ouest lyonnais) qui est une zone d'habitat résidentiel moyennement dense. Ces flux médians estimés sur plusieurs campagnes de mesures sont de 283 (Anth), 458 (Fla), 242 (BbF) et 134 µg ha⁻¹ j⁻¹ (BkF) pour le bassin d'Ecully et de 83 (Anth), 410 (Fla), 129 (BbF) et 101 µg ha⁻¹ j⁻¹ (BkF) pour le bassin de Chassieu. En prenant en compte des flux déposés moyens entre Ecully et Chassieu, la superficie de la Métropole de Lyon (533 km²) et en considérant 50 % de transport effectif vers les rivières, on obtient une estimation des flux annuels de HAP vers le Rhône et la Saône de 1,8 kg an⁻¹ pour Anth, 4,2 kg an⁻¹ pour Fla, 1,8 kg an⁻¹ pour BbF et 1,1 kg an⁻¹ pour BkF.

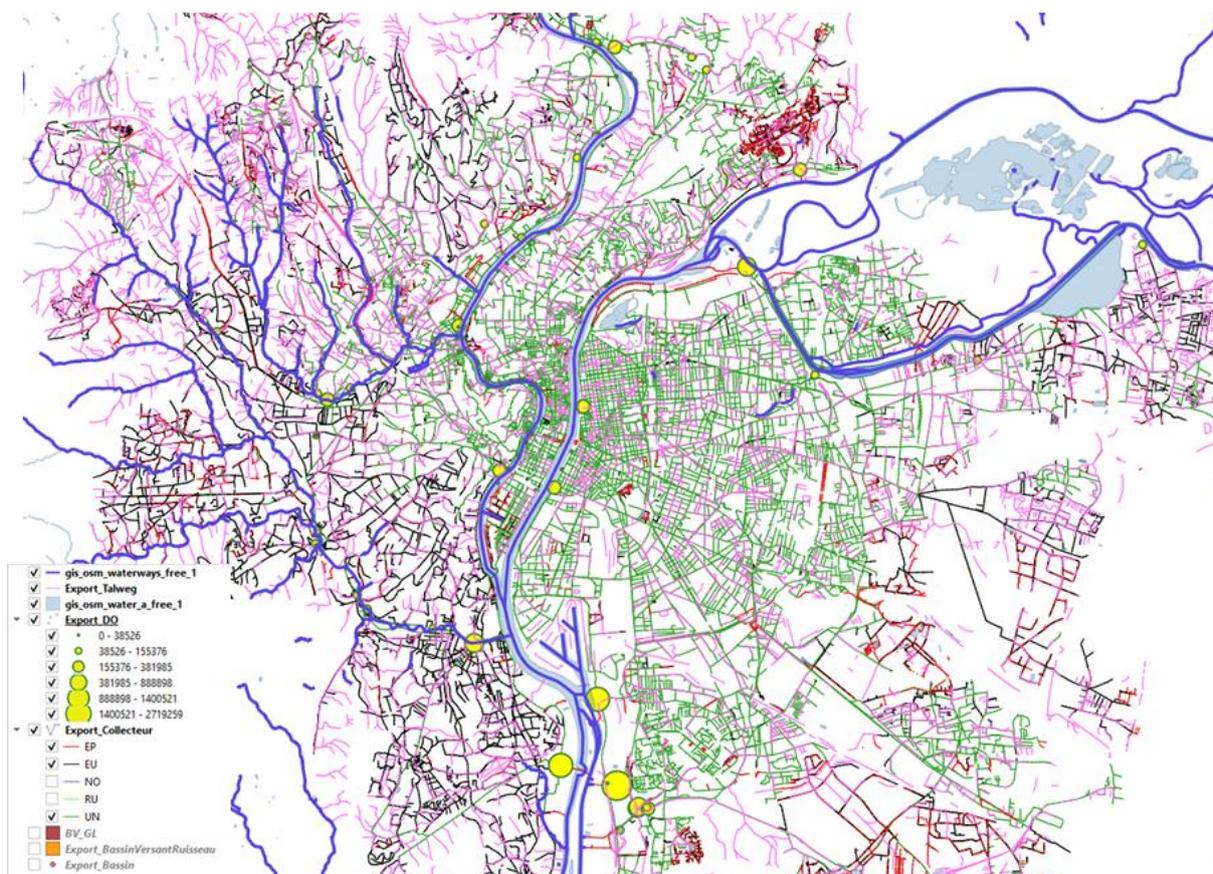


Figure 5. Carte du réseau d’assainissement et de gestion des eaux pluviales de la métropole de Lyon (source : Matthieu Hervé et Delphine Petit, Service Direction de l’eau – Géomatique du Grand Lyon). DO : déversoirs d’orages, EP : eaux pluviales, EU : eaux usées, UN : réseau unitaire

Ces deux approches montrent qu’une agglomération comme Lyon peut être responsable de l’apport annuel de quelques kg pour les HAP les plus communs. Ces flux peuvent paraître assez éloignés des flux inter-annuels manquants de HAP à l’échelle du Rhône (1658 kg manquant pour la Σ_{13} HAP, cf. Annexe 3), mais il faudrait ajouter à ces flux les rejets des STEU (475 000 m³ d’eau traitées par jour sur l’agglomération lyonnaise ; données issues du Grand Lyon). En prenant en compte une concentration de 10 ng/L pour une substance comme l’antracène, cela reviendrait à rejeter par an près de 2 kg supplémentaires dans le Rhône.

Finalement, en prenant en compte les principales agglomérations le long du couloir rhodanien entre Lyon et Arles, les sources supplémentaires urbaines de HAP pourrait facilement dépasser la dizaine de kg par an pour chaque HAP. Ces calculs grossiers permettent d’affirmer que les aires urbaines peuvent contribuer de façon significative aux flux de HAP vers le Rhône et pourraient être considérées comme la principale source manquante. Cela justifie la mise en place d’un suivi de la qualité des eaux et particules du Rhône lors d’un événement pluvieux au niveau de l’agglomération lyonnaise afin de mieux évaluer le potentiel des aires urbaines comme sources de contaminants.

3.3. Stratégies de prélèvements

Une fois la question du choix du site d'étude levée, nous avons confrontés deux stratégies d'échantillonnage des MES du Rhône à Lyon par temps de pluie. Elles sont décrites ci-dessous.

3.3.1. Un suivi longitudinal de l'agglomération lyonnaise

Dans un premier temps, nous avons privilégié des prélèvements de MES par temps de pluie le long d'un transect longitudinal du Rhône traversant l'agglomération de Lyon entre les communes de Jons et de Ternay (Fig. 6). Cette stratégie « longitudinale » d'échantillonnage des MES le long du Rhône a été motivée initialement par sa capacité théorique à couvrir une vaste étendue spatiale. Ainsi, nous avons supposé pouvoir observer un enrichissement progressif de l'amont vers l'aval des niveaux de contamination en HAP des MES du Rhône au cours de sa traversée de l'agglomération lyonnaise lors d'un événement pluvieux.

Une mission de reconnaissance des sites de prélèvements a été réalisée le 10 juillet 2019. A la suite de cette mission de terrain 8 sites ont été identifiés. Une distance d'environ 3 à 4 km sépare chacun des sites compris entre Feyssine et Pierre-Bénite (Fig. 6). Pour chacun des 8 sites, des prélèvements d'eau de surface ont été réalisés pour déterminer l'état de « référence » en régime de base. A l'issue de cette mission de terrain de prospection, il a été décidé de se focaliser uniquement sur le site dit du « Musée des Confluences » pour les raisons suivantes :

- D'un point de vue logistique, il est apparu difficile de prélever suffisamment de MES sur chacun des 8 sites lors d'un événement pluvieux unique. En effet, nous avons estimé qu'il serait nécessaire d'utiliser une dizaine de bidons de 18 L par site afin d'assurer le prélèvement d'une quantité suffisante de MES destinées uniquement à l'analyse des HAP (minimum de 2 g de matière sèche) ;
- Les accès aux sites de prélèvement que nous avons prospecté ne sont pas facilement joignable par véhicule ;
- La durée d'intervention estimée sur chacun des sites de prélèvement (environ 1h par site, durée de transport incluse) limite sensiblement notre capacité à prélever des MES pour l'ensemble des 8 sites lors d'un événement pluvieux unique ;
- L'homogénéité spatiale et temporelle d'un événement pluvieux à l'échelle de l'agglomération de Lyon n'étant pas garantie, il apparaît peu probable d'observer un gradient amont-aval du niveau de concentrations en HAP des MES ;
- La présence de nombreux déversoirs d'orages le long du transect longitudinal du Rhône (Fig. 5) risque d'interférer grandement dans notre appréciation d'un enrichissement des MES en HAP en direction de l'aval.

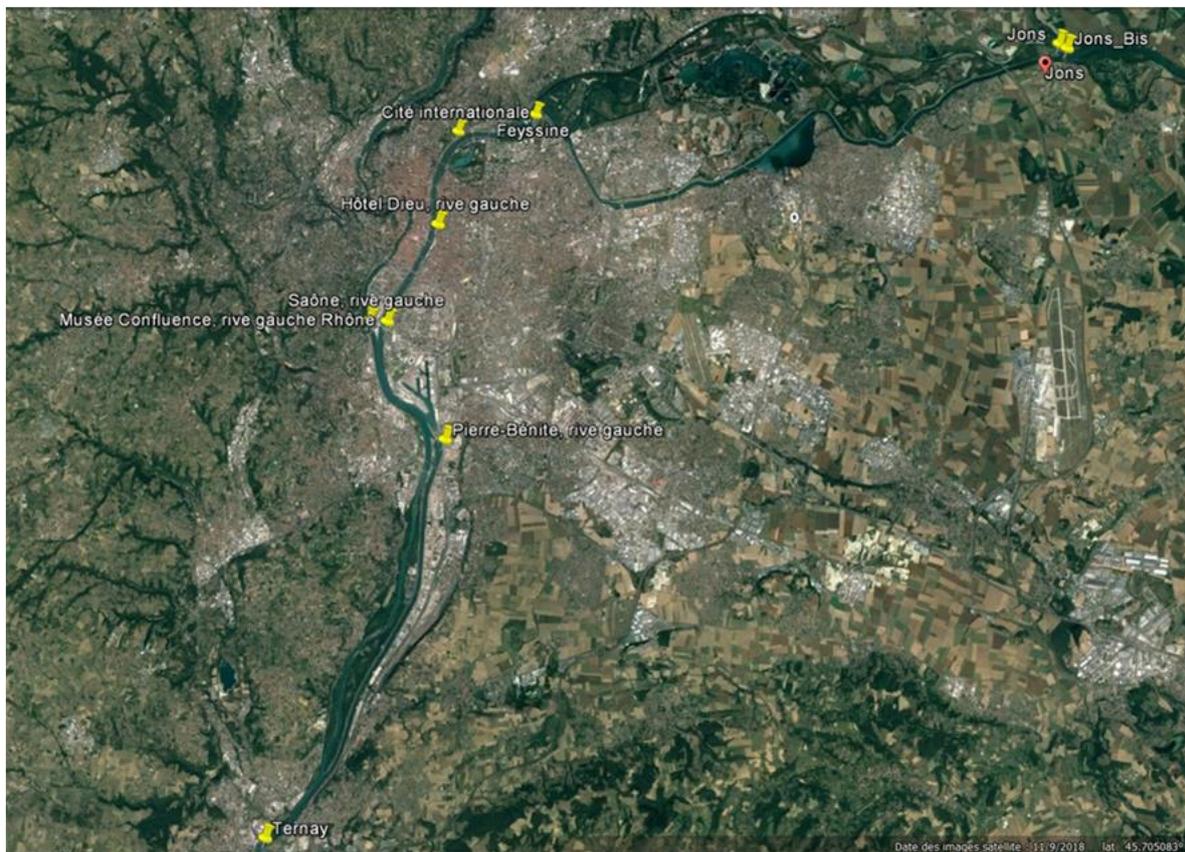


Figure 6. Sites de prélèvements prospectés lors de la mission de terrain du 10/07/2019.

3.3.2. Un suivi temporel statique du Rhône à l’amont immédiat de la confluence avec la Saône

Pour toutes ces raisons nous avons sélectionné un site de prélèvement fixe au niveau du « Musée des Confluences » en rive gauche du Rhône. Nous avons privilégié ce site plutôt que celui de Ternay ou Pierre-Bénite (Fig. 6) plus à l’aval, car un contrôle amont du niveau de contamination « pré-agglomération » dans le Rhône est possible à partir de la station de Jons disposant d’une centrifugeuse fixe. En effet, l’échantillonnage des MES à l’aval de la confluence avec la Saône ne permet pas un tel contrôle. D’autre part, la situation intramuros de cette station devrait théoriquement limiter un effet de dilution de l’élévation des concentrations de HAP des MES du Rhône lors d’un événement pluvieux, contrairement aux sites localisés plus à l’aval.

Cette stratégie d’échantillonnage « statique » présente un double intérêt vis-à-vis de la stratégie « longitudinale » présentée plus haut. Premièrement, se concentrer sur une seule station permettra de suivre l’évolution temporelle des concentrations des HAP dans les MES du Rhône sur toute la durée d’un événement pluvieux. Il en résultera une meilleure appréciation des flux de HAP produits par l’agglomération lyonnaise par temps de pluie. Plusieurs échantillons seront ainsi prélevés à un intervalle régulier. Deuxièmement, d’un point de vue logistique, le choix d’opérer sur une station de prélèvement fixe permettra d’avoir recours à la centrifugeuse mobile d’INRAE qui constitue le meilleur

moyen de prélever suffisamment de MES pour réaliser les différentes analyses. D'après nos estimations le prélèvement d'un échantillon par heure à l'aide de la centrifugeuse mobile devrait être suffisant pour collecter assez de MES pour réaliser les analyses souhaitées. En effet, sur la base d'une concentration de MES en régime de base à Jons d'environ 5 mg L^{-1} et un rythme de pompage de 700 L h^{-1} , il est possible d'acquérir environ 3 g de MES. En outre, cette stratégie d'échantillonnage, schématisée sur la Figure 7, présente l'avantage de fournir des échantillons de MES intégratif de l'évènement pluvieux et ainsi estimer avec une plus grande précision les flux de HAP.

A ces prélèvements de MES s'ajouteront des échantillons d'eau ponctuels destinés aux analyses de la phase dissoute. N'ayant pas assez de recul sur la réactivité des HAP à s'adsorber sur les MES du Rhône, il nous a paru indispensable d'évaluer également les flux dissous de HAP lors d'un évènement pluvieux. La résolution d'échantillonnage prévue est calquée sur celle des MES avec un prélèvement par heure, auquel s'ajoute un prélèvement ponctuel supplémentaire durant la phase de nettoyage de la centrifugeuse (Fig. 7). La résolution temporelle d'échantillonnage de la phase dissoute est ainsi doublée par rapport à celle de la phase particulaire.

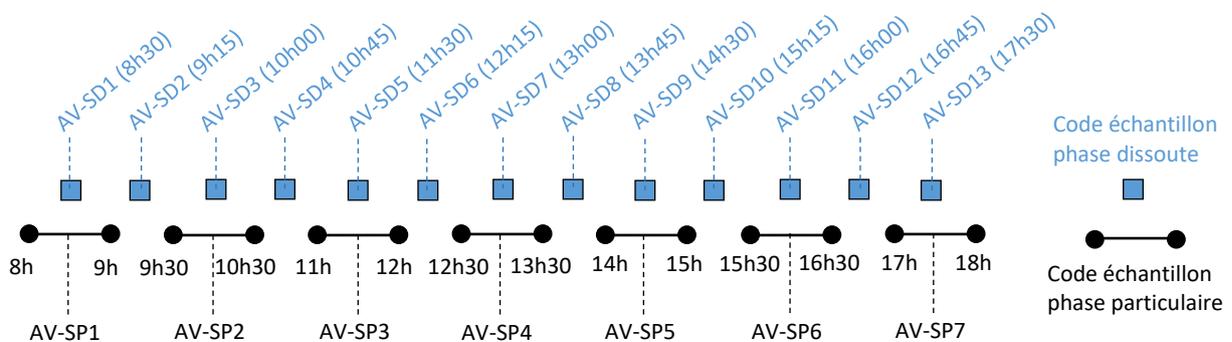


Figure 7. Stratégie d'échantillonnage des phases dissoute et particulaire des eaux du Rhône à l'aval de l'agglomération lyonnaise lors d'un évènement pluvieux.

3.4. Déroulement de la première mission de terrain

3.4.1. Préparation de la mission de terrain

Le site d'échantillonnage sélectionné se situe en rive gauche du Rhône en contre bas de l'Agence de l'Eau RMC à une centaine de mètres à l'aval du pont Raymond Barre (Fig. 8). Il se compose d'une plateforme bétonnée faisant face à une zone de carénage et d'une bande de terre enherbée. La présence d'un ponton facilitera le prélèvement d'échantillons d'eau pour l'analyse de la phase dissoute. Afin d'accéder aux quais du Rhône en véhicule en empruntant les pistes cyclables et piétonnes depuis les voies routières et y stationner pendant la durée des prélèvements, nous nous sommes procurés une autorisation auprès de la ville de Lyon.

Pour garantir le succès de cette mission de terrain, nous avons convenu d'effectuer cette mission de prélèvements par temps de pluie lors d'évènements de précipitations intenses (cumuls de l'ordre de 50 mm en 24 heures) qui se produisent sur la région lyonnaise entre les mois de juillet (orages estivaux) et d'octobre (orages cévenoles). D'autre part, nous avons convenu de nous déployer sur site lorsqu'une durée de 2 à 3 semaines au minimum sépare deux épisodes pluvieux afin que

l'accumulation des dépôts secs de HAP soit suffisamment importante pour qu'elle se fasse ressentir dans les eaux du Rhône.

Enfin, l'une des conditions pour garantir notre réactivité de déploiement sur le terrain résida dans la préparation du matériel de prélèvement. Ainsi, l'ensemble du flaconnage et du matériel nécessaire au prélèvement des échantillons furent préparés plusieurs semaines à l'avance. Cela a nécessité une quantité non négligeable de flacons puisqu'à l'analyse des HAP dans les phases dissous et particulaire, nous avons ajouté celle du glyphosate, de l'AMPA, des PCB, des métaux, des multi-urbains (hormones et pharmaceutiques) et des paramètres majeurs (carbone organique dissous, spectre UV, HPSEC, anions et cations).



Figure 8. Site de prélèvement en rive gauche du Rhône à l'amont immédiat de la confluence avec la Saône.

3.4.2. Echantillonnage sur site d'étude

Après une longue période de sécheresse à Lyon entre la fin du mois d'août et la fin du mois de septembre 2019, le premier événement cévenol de la saison fut détecté par Météo France dans la nuit du 22 au 23 septembre avec des cumuls de pluie estimés entre 50 et 100 mm en 9h. Une telle prévision est conforme à un épisode méditerranéen qui est défini par Météo France par un cumul d'au moins 200 mm en 24h. Toutes les conditions étaient donc réunies pour garantir le succès de cette mission.

Nous sommes intervenus sur le terrain (Fig. 8) pendant une durée de 12h à partir du dimanche 22 septembre à 14h, avec un pic d'intensité des précipitations estimé aux alentours de 21h. Les prélèvements de MES à l'aide de la centrifugeuse mobile et d'échantillons dissous ont démarré dès 14h45 afin d'acquérir les niveaux de référence des micropolluants (pré-événement pluvieux). Il se sont poursuivis jusqu'à 1h du matin. Ainsi, 4 échantillons particulaires et 8 échantillons dissous ont été prélevés lors de cette mission. Au regard de la faible turbidité (1,5-4 NTU) des eaux du Rhône, nous avons doublé la durée de pompage des MES pour chaque échantillon (deux heures au lieu d'une heure théorique) afin de collecter suffisamment de matière.

Malgré ces premiers prélèvements, il a été convenu de réitérer cette mission en 2020 car les cumuls attendus de précipitations n'ont finalement pas eu lieu. En effet, seulement 8,5 mm de pluie ont été enregistrés sur l'agglomération lyonnaise lors de cet épisode (Fig. 9). Par conséquent, ces précipitations n'ont probablement pas été suffisantes pour produire un ruissellement urbain capable de mobiliser les dépôts secs de contaminants. Comme nous pouvons le voir sur la carte ci-dessous, l'épicentre de cet épisode cévenol s'est concentré sur les départements de l'Ardèche et de la Drôme.

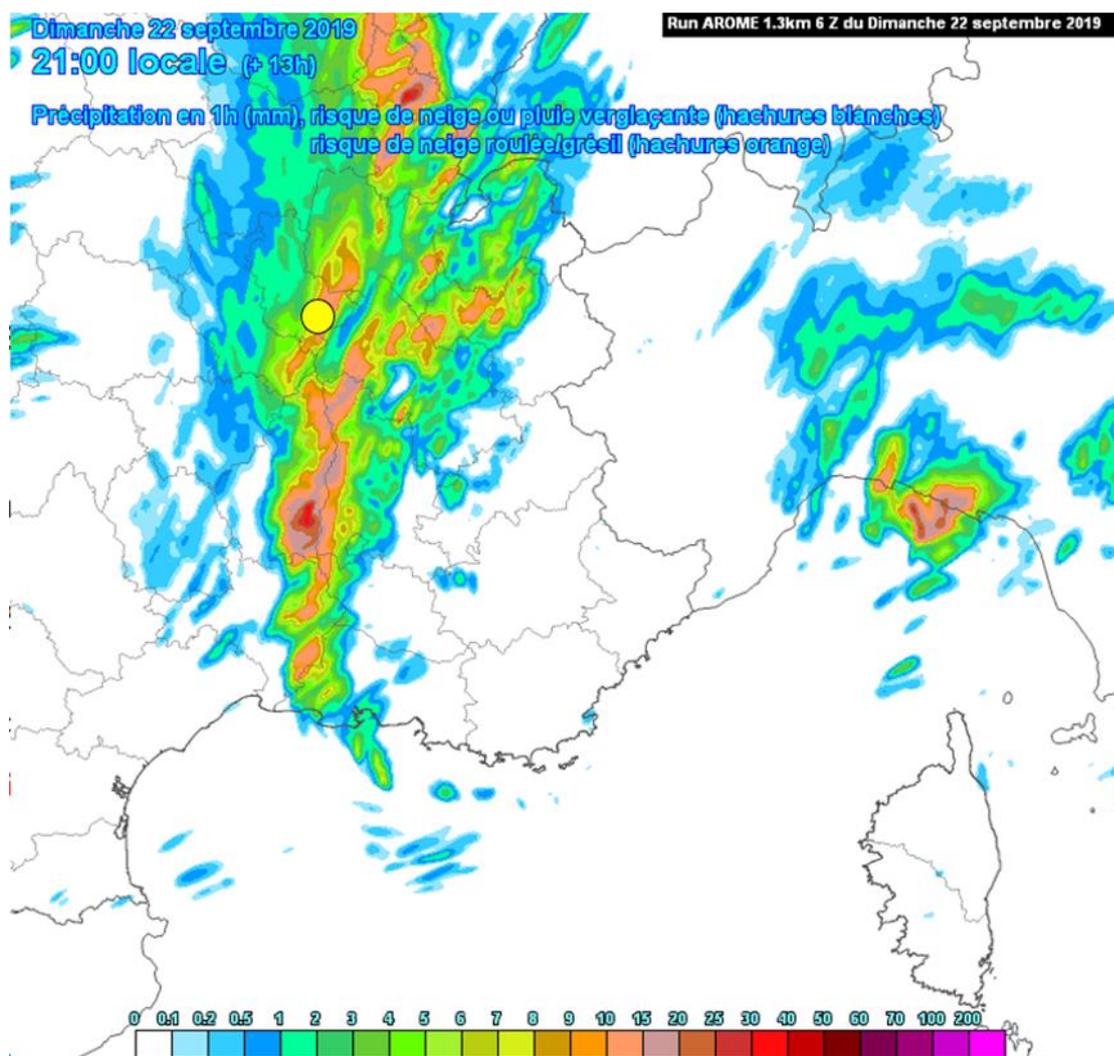
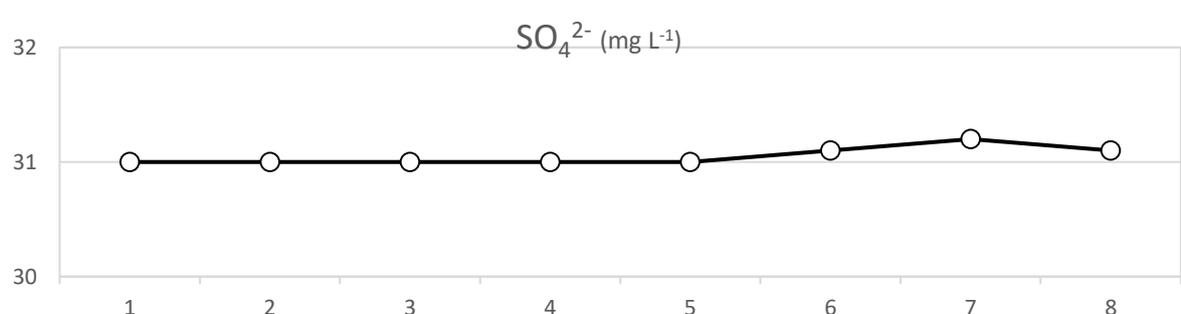
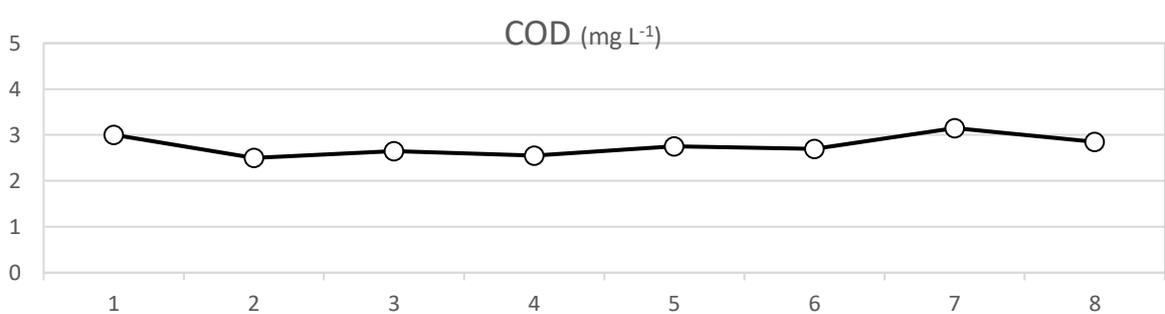
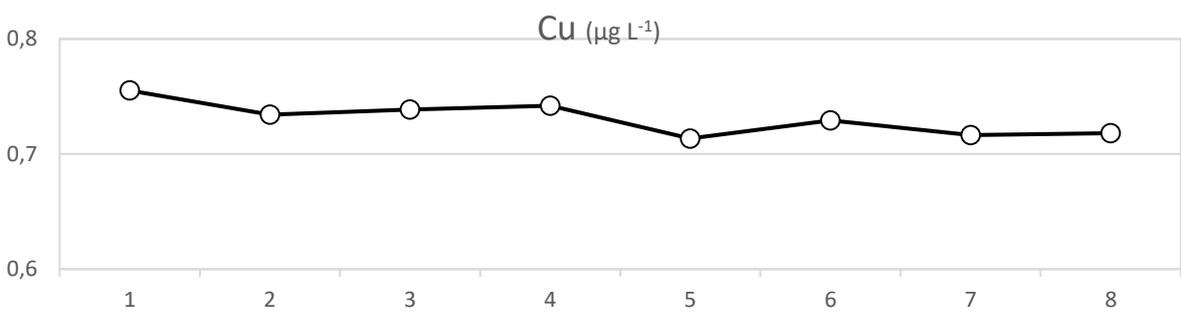
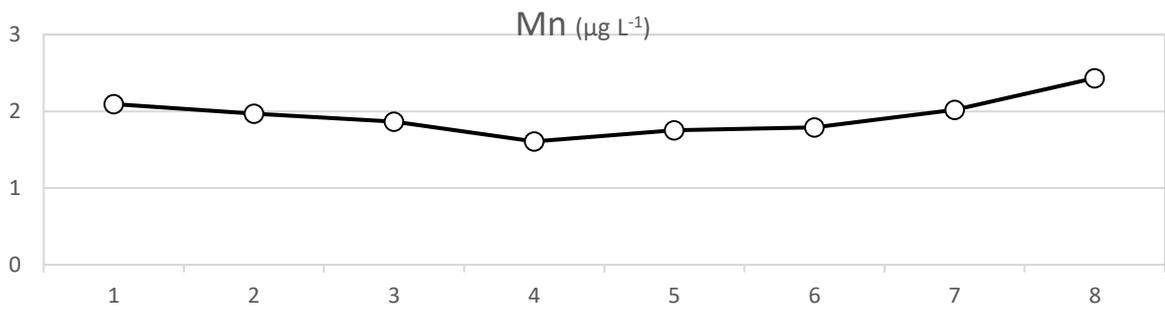
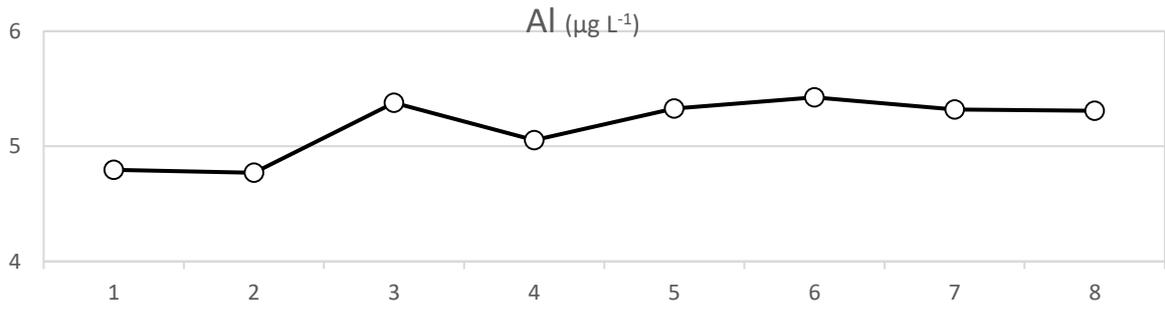


Figure 9. Distribution des précipitations dans le Sud-Est de la France au cours du premier épisode cévenol en 2019. La capture d'écran a été faite au moment des maxima attendus à Lyon aux alentours de 21h.

3.4.3. Premiers résultats

En raison des doutes émis quant à l'enrichissement des eaux du Rhône en micropolluants à la suite de l'événement pluvieux de faible intensité du 22 septembre 2019, nous avons réalisé seulement quelques analyses chimiques sur la phase dissoute. L'objectif de cette démarche était d'évaluer la potentialité des échantillons collectés. Ainsi, nous avons mesuré sur les 8 échantillons dissous couvrant l'intégralité de l'épisode pluvieux des paramètres majeurs (COD, Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻, NT, PO₄³⁻) et des ETM (Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Tl, Pb, Bi, U) et Hg (Fig. 10).



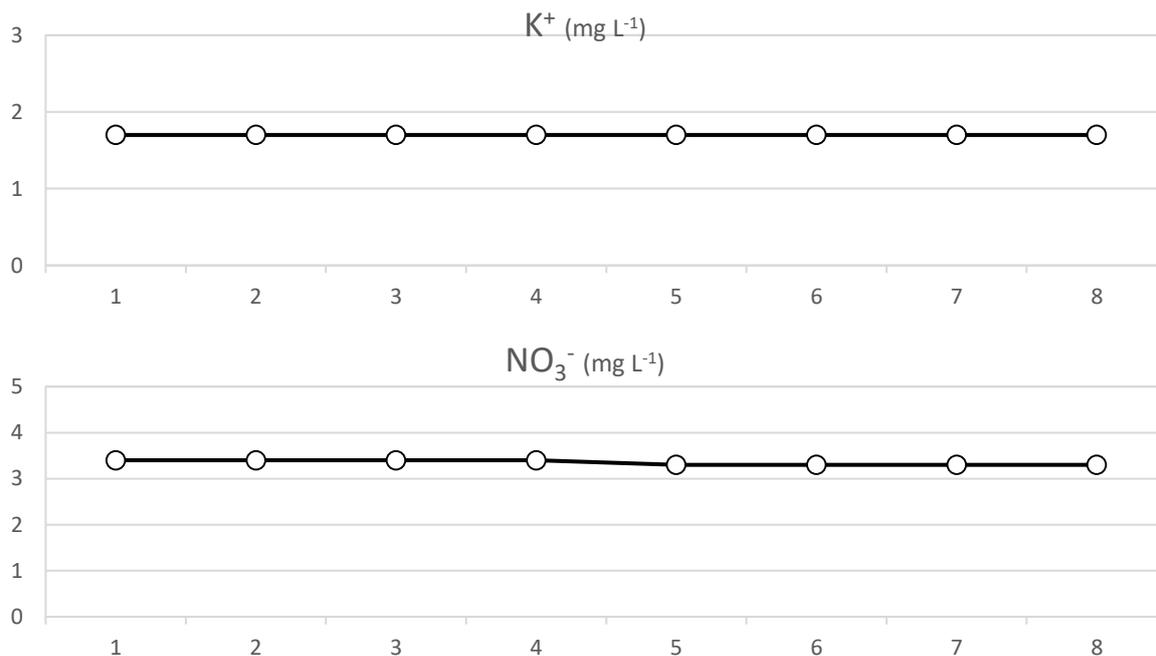


Figure 10. Concentrations de quelques paramètres majeurs (mg L⁻¹) et métaux (µg L⁻¹) mesurés sur les 8 échantillons d'eau (classés par ordre de prélèvement).

Les résultats de ces analyses convergent tous vers une absence totale de l'influence des eaux de pluie sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux du Rhône à Lyon pendant toute la durée de l'épisode de pluie (Fig. 10). Les concentrations en ETM dissous restent très faibles durant toute la durée de l'évènement. Ces résultats confirment notre sentiment à l'issue de la mission de terrain sur l'incapacité de cet épisode cévenol à générer des eaux de ruissellement nécessaires à la mobilisation des dépôts de micropolluants accumulés sur les surfaces artificialisées de l'agglomération lyonnaise. Par conséquent, nous avons décidé de ne pas réaliser d'analyses supplémentaires sur les échantillons prélevés lors de cette mission de terrain du 22 septembre 2019.

3.4.4. Conclusion et perspectives

Les travaux réalisés à date ont permis de proposer une stratégie expérimentale adaptée à la recherche des rejets urbains sur l'agglomération de Lyon et de réaliser une première mission de prélèvement sur le terrain. Cependant, l'évènement pluvieux n'était pas suffisamment intense pour détecter une augmentation des concentrations en micropolluants dans le Rhône. En 2020, en raison d'une part, de la situation sanitaire due au Covid-19 et, d'autre part, des contraintes techniques imposées par la mission (contraintes météorologiques importantes), il n'a pas été possible de réitérer ces prélèvements. Nous avons néanmoins poursuivi nos réflexions sur le choix des sites et des stratégies expérimentales à mettre en œuvre pour faciliter la détection des sources de contaminants en zone urbaine et évaluer leur contribution aux flux de contaminants particuliers dans le Rhône.

Dans le cadre de l'OSR6, les investigations sur la contribution des zones urbaines aux flux de contaminants dans le Rhône doivent se poursuivre, notamment dans le cadre d'un stage de Master 2 qui débute en avril 2021. Ce travail s'orientera selon trois axes principaux :

i) Réaliser une étude bibliographique sur les méthodologies d'évaluation des flux de contaminants produits par les agglomérations, aussi bien en termes de substances (organiques et inorganiques) ou d'indicateurs caractéristiques des zones urbaines, que de stratégies expérimentales destinées à la quantification de ces flux de contamination d'origine urbaine (ruissellement sur les surfaces imperméabilisées, déversoirs d'orage...);

ii) Estimer les apports de l'agglomération lyonnaise à partir des données bancarisées de contaminants dans les MES (ou à partir d'analyses complémentaires à faire sur les MES conservées dans la base d'échantillons Banque à INRAE) entre l'amont de la zone urbaine (Jons + Saône) et l'aval de Lyon (Saint Vallier/Andancette);

et iii) Réaliser des prélèvements lors d'évènements pluvieux intenses avérés. Nous ciblerons de préférence un échantillonnage sur la Saône, en aval de déversoirs d'orage qui ont été identifiés avec l'appui du Grand Lyon, et nous pourrons les compléter par des prélèvements situés à l'amont immédiat de la confluence du Rhône avec l'Yzeron (Oullins). En effet, au regard de la carte du réseau d'assainissement et de gestion des eaux pluviales de la métropole de Lyon (Fig. 5), il apparaît distinctement que les eaux de ruissellement pluvial de l'Ouest Lyonnais sont traitées de manière moins efficaces que dans l'Est Lyonnais (déversoirs d'orages moins nombreux). Par temps de pluie celles-ci doivent se concentrer dans les nombreux talwegs de l'Ouest Lyonnais qui finissent par rejoindre le réseau hydrographique à proximité, c'est-à-dire l'Yzeron.

4. EVALUATION D'UN EPISODE CEVENOL SUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX DES AFFLUENTS CEVENOLS

4.1. Introduction

De précédents travaux de l'OSR ont montré des concentrations parfois élevées en éléments traces métalliques (ETM) dans les matières en suspension (MES) lors de crues sur les rivières cévenoles en comparaison aux concentrations mesurées sur d'autres affluents (Radakovitch et al., 2017). Ces contaminants, transportés par les MES - transitant elles-mêmes en plus grande quantité lors des crues - contribuent probablement à l'enrichissement en ETM des MES entre Lyon et l'embouchure du Rhône.

L'OSR recense actuellement peu de données sur les affluents cévenols en crue, compte tenu de la difficulté d'échantillonnage que représentent de telles crues (événement saisonnier relativement rare, rapidité de la crue, contraintes techniques d'échantillonnage). Cette action de l'OSR 5 a été mise en place d'une part, afin d'évaluer l'apport en contaminants métalliques des affluents cévenols au Rhône, via le transport sédimentaire en période crue. D'autre part, il s'agissait d'étudier les concentrations en ETM liés aux particules en période de base, afin de déterminer l'influence du régime hydrologique sur leur évolution. Le présent chapitre retranscrit l'étude qui a été menée sur ces questions lors de nouvelles campagnes de terrain, et interprète les nouvelles données obtenues au regard de celles déjà bancarisées dans BDOH ou extraites de la littérature.

4.2. Sélection des affluents et des sites de prélèvement

4.2.1. Sélection des affluents

Pour cette étude, une liste des affluents cévenols¹ a été établie. Parmi eux, 8 rivières cévenoles d'intérêt ont été sélectionnées, en fonction de leur débit mensuel le plus haut observé et de la superficie de leur bassin versant. L'hypothèse proposée est de sélectionner les affluents cévenols avec les plus grandes contributions d'apport au Rhône en ETM liés aux particules. Les affluents choisis sont tous équipés de stations de mesure de débit appartenant à la DREAL/SPC Grand Delta ou à la CNR (proches des lieux de prélèvements). Au total, 8 affluents ont été sélectionnés dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 3. Un schéma du continuum rhodanien et des 8 affluents sélectionnés est présenté en Annexe 6.

En novembre 2014, tous les cours d'eau semblent avoir connu une crue particulièrement violente, ce qui confirme qu'ils sont impactés par le même type d'évènement. Cette période d'observation du débit mensuel le plus haut confirme également que, sur ces cours d'eau, les forts débits surviennent souvent durant la période automnale (saison des pluies cévenoles), comme cela a été décrit précédemment (cf. Chapitre 2).

¹ Affluents cévenols : affluents méridionaux de rive droite du Rhône, qui prennent leur source dans les Cévennes et sont soumis à des évènements hydro-météorologiques de type « cévenols ».

Tableau 3. Liste des affluents cévenols sélectionnés (dans l'ordre amont-aval), superficie de leur bassin versant et débit mensuel le plus haut observé (avec date d'observation) – données issues d'Hydroreel

| Rivière | Superficie bassin versant (en km ²) | Débit mensuel le plus haut (en m ³ s ⁻¹) | Date du débit mensuel le plus haut | Date de début d'observation |
|---------------------|---|---|------------------------------------|-----------------------------|
| La Cance | 380 | 30.4 | nov-14 | Décembre 1964 |
| L'Ay | 108 | 10.6 | nov-14 | Février 2014 |
| Le Doux | 636 | 75.8 | nov-14 | Juillet 2004 |
| L'Eyrieux | 815 | 117 | nov-14 | Mars 2013 |
| L'Ouvèze ardéchoise | 122 | 15.4 | nov-14 | Juin 2012 |
| L'Ardèche | 2258 | 397 | nov-14 | Janvier 1955 |
| La Cèze | 1120 | nc* | nc | - |
| Le Gardon | 1855 | nc | nc | - |

*nc : non communiqué ; en gras : les affluents ciblés prioritairement

4.2.2. Choix des sites de prélèvement

Pour chaque affluent, les sites de prélèvement ont été choisis à quelques kilomètres à l'amont de la confluence avec le Rhône, afin d'échantillonner des MES représentatives des apports au Rhône, tout en évitant un reflux par contrôle aval. Garantir la sécurité de l'opérateur a été un critère important pour établir les lieux exact d'échantillonnage, le prélèvement (cf. § 4.2.3) pouvant s'avérer dangereux en période de forts débits, et la conduite dangereuse en raison d'une mauvaise visibilité. Des ponts munis de trottoirs suffisamment large ont donc été identifiés au préalable, à l'aide d'un travail de reconnaissance sur des cartes géographiques. Le Tableau 4 recense les sites de prélèvement établis pour les différents affluents. Les sites de prélèvement pour chaque cours d'eau sont détaillés en Annexe 7 (cartographies).

L'Ardèche et le Gardon font l'objet d'un suivi turbidimétrique en continu et de prélèvements mensuels de MES par piège à particules dans le cadre de l'action B1 de l'OSR « Pérennisation et coordination du réseau de suivi des flux de MES et de contaminants associés » (Gruat et al., 2020). Pour ces deux affluents, les sites de prélèvement ont été choisis distinctement des sites où se trouvent les stations de mesure (cf. Annexe 7) pour d'une part, être au plus près de la confluence et, d'autre part, garantir la sécurité de l'opérateur en période de crue.

Tableau 4. Localisation des sites de prélèvement pour chaque affluent cévenol (commune et coordonnées géographiques).

| Rivière | Commune de prélèvement | Lieu exact de prélèvement | Coordonnées géographiques du lieu de prélèvement (WGS 84) | Distance à la confluence avec la Rhône (km)* |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------|---|--|
| La Cance | Andance | Berge proche pont D86 | 45.206560, 4.801961 | 0,58 |
| L'Ay | Sarras | Passerelle piéton proche D86 | 45.191950, 4.798831 | 0.56 |
| Le Doux | Saint-Jean-de-Muzols | Pont D86 | 45.074910, 4.816732 | 0.80 |
| L'Eyrieux | Beauchastel | Pont D86E | 44.824302, 4.798886 | 1.9 |
| L'Ouvèze ardéchoise | Le Pouzin | Pont romain | 44.75629, 4.746022 | 0.65 |
| L'Ardèche | Saint-Martin-d'Ardèche | Pont D141 | 44.300472, 4.567194 | 7.6 |
| La Cèze | Codolet | Pont D765 | 44.122316, 4.687109 | 2.0 |
| Le Gardon | Montfrin | Pont D500 | 43.871587, 4.588880 | 3.6 |

En gras : affluents sur lesquels des prélèvements ont été effectués lors des campagnes de prélèvements

* : Distance à vol d'oiseau

4.2.3. Méthode d'échantillonnage

Le choix de la méthode de prélèvement des MES en régime de crue s'est porté sur l'échantillonnage manuel de gros volumes d'eaux de surface (15 L) à l'aide d'un seau, dont le contenu est homogénéisé puis transvasé dans un bidon de 15 L. Les MES sont obtenues par décantation puis centrifugation en laboratoire. Cette méthode de prélèvement ponctuel, peu coûteuse en termes d'organisation et de mise en place, permet une intervention et un prélèvement rapides. Elle est particulièrement adaptée aux besoins de cette étude, compte tenu de la rapidité de propagation des crues cévenoles, et de la faible quantité de matière nécessaire pour les analyses visées (ETM, Hg). Le protocole de prélèvement et de préparation des échantillons est détaillé en Annexe 8.

Une campagne de prélèvement a également été réalisée en régime base, afin de compléter les données disponibles pour la comparaison des concentrations en ETM dans les affluents cévenols selon les conditions hydrologiques (cf. § 4.7.4). Pour ces prélèvements, la centrifugeuse mobile a été choisie car c'est l'outil le plus adapté pour la réalisation de prélèvements ponctuels en régime de base. En effet, la faible concentration en MES dans le cours d'eau lors des périodes de bas débit rend l'échantillonnage de gros volumes d'eau de surface impossible.

Les campagnes de prélèvement incluent également l'échantillonnage d'eau de surface « brute » pour la détermination de la concentration en MES au moment du prélèvement et pour l'analyse de la granulométrie des particules. Pour ces deux analyses, les échantillons d'eau de surface sont prélevés directement dans un flaconnage spécifique. Des doublons d'échantillons ont parfois été réalisés à 5 minutes d'intervalle, afin d'évaluer la reproductibilité de la méthode d'échantillonnage (cf. § 4.6.3).

4.3. Conditions météorologiques et hydrologiques

4.3.1. Définition d'un épisode cévenol

Un épisode cévenol se caractérise par des précipitations intenses de plus de 200 mm (soit 200 L d'eau par m²) en 24 heures. Ce phénomène, qui affecte les régions méditerranéennes, est à l'origine des crues cévenoles (Météo France).

4.3.2. Seuil de crue

Le seuil de crue d'un affluent tel qu'arbitrairement défini par l'OSR (Launay, 2014) est fixé à la moitié de la valeur de son débit de crue biennale (période de retour 2 ans, Q₂). Le Tableau 5 présente les seuils de crue OSR des rivières cévenoles étudiées.

Tableau 5. Seuils de crue OSR des affluents et stations débitmétriques les plus proches des sites de prélèvement

| Rivière | Seuil de crue (m ³ s ⁻¹) | Station débitmétrique la plus proche du lieu de prélèvement |
|---------------------|---|---|
| La Cance | 12 | Sarras (V3524010) |
| L'Ay | nc* | Ardoix (V3530001) |
| Le Doux | 65 | Tournon-sur-Rhône |
| L'Eyrieux | 200 | Pontpierre (V4174015) |
| L'Ouvèze ardéchoise | nc* | Le Pouzin (V4305010) |
| L'Ardèche | 850 | Sauze (V5064010) |
| La Cèze | 260 | Bagnols-sur-Cèze (V5474015) |
| Le Gardon | 402 | Remoulins (V7194010) |

*nc : non communiqué

4.4. Echantillonnage en période de haut débit

Une première campagne de terrain a été engagée le 24 octobre 2019, de fortes pluies et des débits importants ayant été annoncés sur les rivières cévenoles. Au cours de cet événement, 8 échantillons ont pu être prélevés sur 5 affluents différents qui présentaient de forts débits. L'évènement n'a cependant pas été aussi intense qu'espéré, puisque le débit des affluents échantillonnés se trouvait en dessous du seuil de crue tel que défini dans par l'OSR (= Q₂/2). Le Tableau 6 énumère les échantillons prélevés lors de cette campagne. L'Annexe 9 présente les graphiques de débit de chaque cours d'eau au moment des prélèvements.

Sur la **Cèze**, 3 échantillons ont été prélevés respectivement à 6:30, 10:10 et 14:10 (UTC+1).

Sur le **Gardon**, 2 échantillons ont été prélevés à 8:00 et 13:15 (UTC+1).

Sur l'**Ardèche**, un échantillon a été prélevé à 11:10 (UTC+1).

Sur l'**Eyrieux**, un échantillon a été prélevé à 15:50 (UTC+1).

NB : Un échantillon a également été prélevé par opportunisme sur l'**Ouvèze RG** le 24/10/2019 à 09:15 (UTC+1) - affluent de rive gauche, différent de l'Ouvèze ardéchoise ciblée initialement -, la rivière se trouvant à proximité des autres lieux de prélèvement.

Pour des raisons de faisabilité technique, il n'était pas possible d'échantillonner les 8 affluents cévenols présélectionnés pour cette étude. De plus, les précipitations, plus faibles que prévues, ont surtout été localisées dans le sud, et les cours d'eau du nord ont présenté une très faible réponse. L'effort a donc été mis sur les 4 affluents les plus importants et les plus touchés par l'évènement : Cèze, Gardon, Ardèche et Eyrieux.

Tableau 6. Synthèse des échantillons prélevés et des conditions hydrologiques associées

| Rivière | Echantillons prélevés | Débit lors du prélèvement* ($m^3 s^{-1}$) | Débit maximale sur la période* ($m^3 s^{-1}$) |
|---------------------------------------|-------------------------|---|---|
| La Cèze | - Le 24/10/2019 à 06:30 | 130 | 133 (le 24/10/2019 à 07:00) |
| | - Le 24/10/2019 à 10:10 | 122 | |
| | - Le 24/10/2019 à 14:10 | 97 | |
| Le Gardon | - Le 24/10/2019 à 08:00 | 155 | 210 (le 24/10/2019 à 05:00) |
| | - Le 24/10/2019 à 13:15 | 109 | |
| L'Ouvèze (affluent de rive gauche) | Le 24/10/2019 à 09:15 | 78 | 78 (le 24/10/2019 à 02:00) |
| L'Ardèche | Le 24/10/2019 à 11:10 | 429 | 630 (le 24/10/2019 à 04:00) |
| L'Eyrieux | Le 24/10/2019 à 15:50 | 128 | 248 (le 24/10/2019 à 02:00) |

*Les débits indiqués sont les débits à la station débitmétrique la plus proche du lieu de prélèvement (Tableau 3) et ne tiennent donc pas compte du temps de propagation entre la station de mesure de débit et le lieu de prélèvement.

4.5. Echantillonnage en régime de base

Une deuxième campagne de terrain a été engagée le 01 et 02 octobre 2020, en période de faible débit sur les affluents cévenols. Son objectif était d'enrichir les données disponibles en régime de base, afin de consolider la comparaison des concentrations en ETM des MES entre régime de base et régime de crue.

Trois échantillons ont pu être prélevés au total lors de cette campagne de mesure ; en effet, le temps de fonctionnement de la centrifugeuse mobile est important lorsque la turbidité du cours d'eau est faible (moins de 800 mg de matière centrifugée par heure de fonctionnement), et les sites de prélèvement sont éloignés du centre INRAE de Lyon.

Sur l'**Eyrieux**, un échantillon a été prélevé le 01/10/2020 entre 9h50 et 11h50 (UTC+1).

Sur l'**Ardèche**, un échantillon a été prélevé le 01/10/2020 entre 14h05 et 16h44 (UTC+1).

Sur la **Cèze**, un échantillon a été prélevé le 02/10/2020 entre 8h20 et 10h27 (UTC+1).

L'Annexe 10 présente les graphiques de débit de chaque cours d'eau au moment des prélèvements. Pour cette deuxième campagne de prélèvements, les sites ont été choisis le plus proche possible des sites de prélèvements établis lors de la première campagne, tout en permettant l'accès avec le véhicule et la remorque hébergeant la centrifugeuse mobile. Les lieux exacts de prélèvements pour cette deuxième campagne sont précisés dans le tableau 7.

Tableau 7. Synthèse des échantillons prélevés et des conditions hydrologiques associées

| Rivière | Echantillons prélevés | Débit lors du prélèvement* ($m^3 s^{-1}$) | Coordonnées géographiques du lieu exact de prélèvement |
|-----------|--------------------------|---|--|
| L'Eyrieux | 01/10/2020 9:50 -11:50 | 1.64 | 44.825482, 4.793303 |
| L'Ardèche | 01/10/2020 14:05 - 16:44 | ≈ 32.5 | 44.312344, 4.552109 |
| La Cèze | 02/10/2020 8:20 - 10:27 | 10.3 | 44.120246, 4.693004 |

*Les débits indiqués sont les débits à la station débitmétrique la plus proche du lieu de prélèvement (Tableau 3) et ne tiennent donc pas compte du temps de propagation entre la station de mesure de débit et le lieu de prélèvement.

4.6. Analyse des échantillons

Des analyses de concentration en mercure (Hg) et de concentration totale en ETM (8 métaux : arsenic, cadmium, cobalt, chrome, cuivre, nickel, plomb et zinc – correspondant aux métaux suivis dans le réseau de l'OSR action B1) ont été réalisées sur les échantillons prélevés lors des deux campagnes. Des analyses de concentration en MES et de distribution granulométrique ont également été réalisées sur les échantillons bruts d'eau de rivière. Pour la campagne de mesure en régime de base, la distribution granulométrique a été mesurée sur l'échantillon issu de la centrifugeuse mobile.

4.6.1. Détermination de la concentration en MES

La concentration en MES dans les échantillons a été déterminée par filtration, séchage, puis pesée ; conformément à la norme NF EN 872 (AFNOR, 2005).

Limite de quantification de la méthode : 2 mg/L

Incertitude élargie sur la mesure : 9%, k=2

4.6.2. Analyse de la granulométrie

L'analyse de la distribution granulométrique a été effectuée par diffraction laser, conformément à la norme ISO 13320 (AFNOR, 2009) et en s'appuyant sur les travaux d'intercomparaison granulométrique (Lepage et al., 2019). Gamme de mesure de l'appareil : 0,04 μm à 2500 μm

Le diamètre des particules est calculé selon la théorie de Fraunhofer. Un échantillon de contrôle (échantillon fabriqué par INRAE) est utilisé en début de chaque séquence d'analyse afin de valider le bon fonctionnement de l'appareil (suivi à l'aide d'une carte d'autocontrôle).

Pour chaque échantillon, deux mesures sont effectuées : une première mesure sans ultrasons, puis une deuxième avec ajout d'ultrasons pendant la dispersion de l'échantillon et pendant la mesure pour éviter l'agrégation des particules.

Dans ce rapport sont présentés les résultats de D10, D50 et D90 correspondants respectivement au diamètre pour lequel 10%, 50% ou 90% en volume des particules de l'échantillon ont un diamètre plus petit. Les résultats présentés sont ceux des mesures avec ajout d'ultrasons.

4.6.3. Analyse des ETM

Les concentrations totales en ETM dans les échantillons de MES ont été déterminées grâce une extraction totale (mise en solution par l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique à l'aide de la technique de micro-ondes pressurisées) conformément à la norme NF ISO 14869-3 (AFNOR, 2017), puis par analyse par ICP-MS, conformément à la norme NF EN ISO 17294-2 (AFNOR, 2016).

Les limites de quantification pour chaque substance et l'incertitude élargie sur la mesure sont indiquées dans le Tableau 8.

Tableau 8. Limites de quantification des différents métaux et incertitude sur la mesure

| Substance | Limite de quantification | Incertitude élargie (%) |
|-----------|--------------------------|-------------------------|
| Cadmium | 0,1 mg kg ⁻¹ | 2-58 |
| Cobalt | 0,02 mg kg ⁻¹ | 1-4 |
| Chrome | 0,05 mg kg ⁻¹ | 1-3 |
| Cuivre | 0,1 mg kg ⁻¹ | 1-6 |
| Nickel | 0,07 mg kg ⁻¹ | 1-5 |
| Plomb | 0,01 mg kg ⁻¹ | 1-3 |
| Zinc | 0,5 mg kg ⁻¹ | 1-5 |
| Arsenic | 0,3 mg kg ⁻¹ | 1-11 |

L'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC) assure la qualité de la mesure : utilisation des MRC STSD-3 (sédiment fluvial) et MESS-4 (sédiment marin) du *Canadian Certified Reference Materials Project*.

4.6.4. Analyse du mercure

Le mercure a été analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique, avec pré-concentration par amalgamation sur un piège de sable doré, conformément aux méthodes de référence EPA 7473 (EPA, 2007) et Aquaref MA02 (Cossa et al., 2013).

Limite de quantification de la méthode : 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$

Incertitude élargie : 16%, k=2

L'utilisation de matériaux de référence certifiés au cours de la séquence analytique assure la qualité de la mesure : utilisation des MRC IAEA-458 (sédiment marin) et IAEA 457 (sédiment côtier).

Des répliqués d'analyses ont été réalisés (dans la mesure du possible, dépendamment de la masse d'échantillon disponible). Ils permettent de vérifier l'homogénéité de l'échantillon, compte tenu des prises d'essai très faibles pour l'analyse (environ 30 mg).

Les résultats montrent une bonne répétabilité entre les différents répliqués (cf. Tableau 9), avec des écart-types faibles ($\leq 10\%$).

Tableau 9. Résultats de concentration en Hg pour les différents répliqués d'analyse sur les échantillons prélevés lors de la première campagne

| Echantillons | [Hg] (en mg kg^{-1} de matière sèche) | | | Moyenne (mg kg^{-1} de matière sèche) | Ecart-type (mg kg^{-1} de matière sèche) | RSD (%) |
|--------------------------|--|-------------|-------------|--|---|------------|
| | Répliquat 1 | Répliquat 2 | Répliquat 3 | | | |
| Cèze 24/10/2019 06:30 | 0,057 | 0,057 | 0,056 | 0,057 | 0,010 | 4,8 |
| Gardon 24/10/2019 08:00 | 0,020 | 0,025 | 0,021 | 0,022 | 0,0006 | 1,1 |
| Ouvèze 24/10/2019 09:15 | 0,032 | 0,033 | 0,036 | 0,034 | 0,0023 | 10,4 |
| Ardèche 24/10/2019 11:10 | 0,028 | 0,029 | 0,029 | 0,029 | 0,0007 | 2,6 |
| Eyrieux 24/10/2019 15:50 | 0,051 | 0,052 | 0,051 | 0,051 | 0,0005 | 1,1 |

4.7. Résultats et premières interprétations

Les résultats d'analyse de concentrations en MES, de granulométrie et de concentration en métaux sur les échantillons prélevés sont présentés ci-après. Ces données permettent de premières interprétations quant aux concentrations en métaux sur les affluents cévenols majeurs (cf. § 4.6.4).

4.7.1. Concentration en MES et granulométrie

Le Tableau 10 présente les résultats de concentration en MES et de granulométrie pour les 8 échantillons prélevés le 24/10/2019, en période de fort débit.

Tableau 10 : Résultats d'analyse de la concentration en MES et de la granulométrie

| Echantillon | C MES (mg L ⁻¹) | Granulométrie | | |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|----------|----------|
| | | d10 (µm) | d50 (µm) | d90 (µm) |
| Cèze 24/10/2019 06:30 | 115 | 5,81 | 22,9 | 65,3 |
| Cèze 24/10/2019 10:10 | 232 | 4,75 | 20,3 | 58,7 |
| Cèze 24/10/2019 14:10 | 115 | 4,39 | 18,9 | 54,9 |
| Gardon 24/10/2019 08:00 | 289 | 2,74 | 14,3 | 45,7 |
| Gardon 24/10/2019 13:15 | 98 | 2,77 | 13,6 | 41,3 |
| Ouvèze 24/10/2019 09:15 | 6790 | 1,66 | 5,9 | 17,1 |
| Ardèche 24/10/2019 11:10 | 35 | 4,22 | 21,9 | 70,7 |
| Eyrieux 24/10/2019 15:50 | 42 | 2,90 | 15,6 | 66,0 |

Le Tableau 11 présente les résultats de concentration en MES et de granulométrie pour les 3 échantillons prélevés le 01 et 02 octobre 2020, en régime de base.

Tableau 11 : Résultats d'analyse de la concentration en MES et de la granulométrie

| Echantillon | C MES (mg L ⁻¹) | Granulométrie | | |
|----------------------------------|-----------------------------|---------------|----------|----------|
| | | d10 (µm) | d50 (µm) | d90 (µm) |
| Eyrieux 01/10/2020 9:50 -11:50 | <2 | 8,51 | 28,6 | 91,5 |
| Ardèche 01/10/2020 14:05 - 16:44 | <2 | 7,31 | 22,0 | 60,4 |
| Cèze 02/10/2020 8:20 - 10:27 | 3,6 | 3,03 | 12,4 | 31,8 |

4.7.2. Concentrations en métaux

Le Tableau 12 présente les résultats de concentration en métaux pour les 8 échantillons prélevés le 24/10/2019.

Sur les échantillons de l'Ardèche et de l'Eyrieux, les analyses de Hg n'ont pas pu être réalisées, car la masse d'échantillon prélevé était trop faible. Les analyses des 8 ETM ont été privilégiées pour ces deux échantillons.

Tableau 12. Résultats d'analyse des concentrations en métaux (Hg + 8 ETM) (en mg kg⁻¹ de matière sèche)

| Echantillons | [Hg] | [As] | [Cd] | [Co] | [Cr] | [Cu] | [Ni] | [Pb] | [Zn] |
|---------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Cèze 24/10/2019 06:30 | 0,16 | 37,6 | 0,80 | 12,1 | 58,0 | 39,8 | 27,7 | 99,1 | 192 |
| Cèze 24/10/2019 10:10 | 0,17 | 40,6 | 0,79 | 12,6 | 57,5 | 38,5 | 28,7 | 101 | 212 |
| Cèze 24/10/2019 14:10 | 0,22 | 46,6 | 1,01 | 14,9 | 63,4 | 40,6 | 32,5 | 124 | 248 |
| Moyenne (Cèze) | 0,19 | 41,6 | 0,87 | 13,2 | 59,6 | 39,6 | 29,6 | 108 | 218 |
| Ecart-type (Cèze) | 0,03 | 4,6 | 0,12 | 1,5 | 3,3 | 1,1 | 2,5 | 13,9 | 29 |
| Gardon 24/10/2019 08:00 | 0,057 | 58,1 | 0,98 | 10,8 | 59,9 | 28,1 | 29,2 | 84,1 | 226 |
| Gardon 24/10/2019 13:15 | 0,078 | 71,6 | 1,12 | 14,4 | 72,8 | 36,4 | 36,6 | 98,8 | 308 |
| Moyenne (Gardon) | 0,067 | 64,8 | 1,05 | 12,6 | 66,3 | 32,3 | 32,9 | 91,5 | 267 |
| Ecart-relatif (Gardon) % | 36,8 | 23,3 | 14,7 | 33,1 | 21,5 | 29,5 | 25,5 | 17,5 | 36,6 |
| Ouvèze 24/10/2019 09:15 | 0,022 | 4,86 | 0,19 | 8,05 | 70,0 | 16,5 | 32,1 | 13,4 | 71,3 |
| Ardèche 24/10/2019 11:10 | - | 21,9 | 0,86 | 12,9 | 71,8 | 34,0 | 34,5 | 75,6 | 365 |
| Eyrieux 24/10/2019 15:50 | - | 9,60 | 0,59 | 15,4 | 63,3 | 31,1 | 33,6 | 39,5 | 198 |

Le Tableau 13 présente les résultats de concentration en métaux pour les 3 échantillons prélevés le 01 et 02 octobre 2020, en régime de base.

Tableau 13. Résultats d'analyse des concentrations en métaux (Hg + 8 ETM) (en mg kg⁻¹ de matière sèche)

| Echantillons | [Hg] | [As] | [Cd] | [Co] | [Cr] | [Cu] | [Ni] | [Pb] | [Zn] |
|----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Eyrieux 01/10/2020 9:50 - 11:50 | 0,073 | 11,6 | 0,89 | 6,51 | 49,7 | 113 | 37,7 | 35,8 | 205 |
| Ardèche 01/10/2020 14:05 - 16:44 | 0,045 | 29,6 | 0,96 | 7,46 | 46,5 | 60,9 | 26,5 | 59,1 | 209 |
| Cèze 02/10/2020 8:20 - 10:27 | 0,109 | 27,7 | 0,59 | 11,2 | 82,1 | 93,6 | 38,6 | 71,9 | 175 |

4.7.3. Vérification des méthodes d'échantillonnage

Au cours de la première campagne de prélèvement, des doublons de prélèvements ont été réalisés sur les échantillons réservés à l'analyse de la granulométrie et de la concentration en MES.

Le Tableau 14 présente les résultats obtenus pour chaque doublon. Pour la concentration en MES comme pour la granulométrie, les duplicatas réalisés présentent une bonne répétabilité, et permettent de valider la méthode de prélèvement.

Tableau 14. Résultats de concentration en MES et de granulométrie sur les doublons d'échantillon

| Nom échantillon | C MES (mg L ⁻¹) | | Ecart-relatif (%) | Granulométrie : d50 (µm) | | Ecart-relatif (%) |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|-------------------|--------------------------|---------------|-------------------|
| | Echantillon 1 | Echantillon 2 | | Echantillon 1 | Echantillon 2 | |
| Cèze 24/10/2019 06:30 | 115 | 136 | 17 | 22,9 | 22,6 | 1,6 |
| Cèze 24/10/2019 10:10 | - | - | - | 20,3 | 20,4 | 0,3 |
| Cèze 24/10/2019 14:10 | - | - | - | 18,9 | 18,9 | 0,1 |
| Gardon 24/10/2019 08:00 | 289 | 277 | 4 | 14,3 | 14,2 | 0,4 |
| Gardon 24/10/2019 13:15 | - | - | - | 13,6 | 13,6 | 0,0 |
| Ouvèze 24/10/2019 09:15 | 6790 | 6840 | 1 | - | - | - |
| Ardèche 24/10/2019 11:10 | - | - | - | 21,9 | 19,7 | 10,8 |
| Eyrieux 24/10/2019 15:50 | - | - | - | 15,6 | 15,8 | 1,2 |

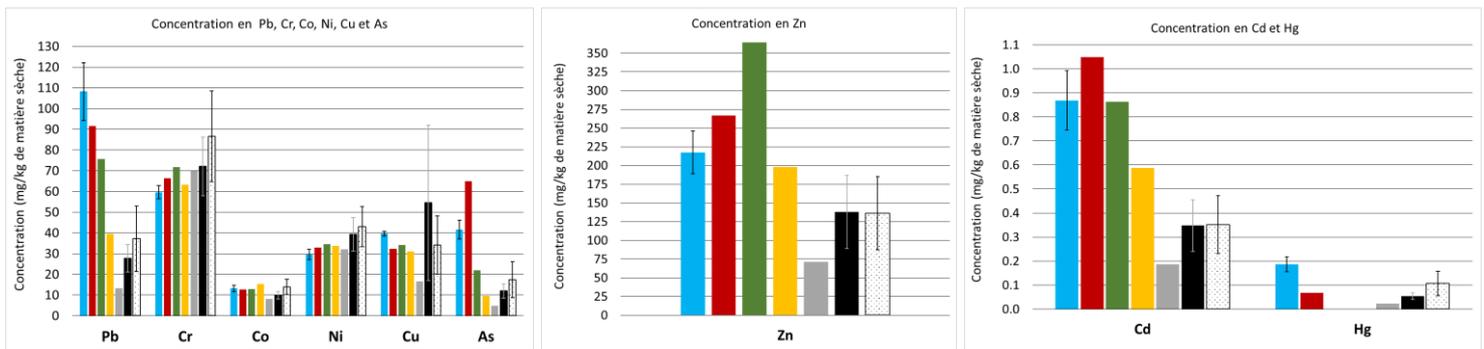
4.7.4. Premières interprétations sur la contamination en métaux particuliers des affluents cévenols

a) Concentrations en métaux particuliers lors de l'épisode cévenol étudié

Au cours de cet épisode de fort débit (24/10/2019), l'Ouvèze présente des concentrations particulièrement élevées en MES (6800 mg L⁻¹). La Cèze et le Gardon présentent des concentrations élevées en MES (entre 100 et 300 mg L⁻¹ environ) en comparaison des autres affluents (de l'ordre de 40 mg L⁻¹ pour l'Ardèche et l'Eyrieux).

L'analyse des échantillons de MES prélevés révèle des concentrations élevées en métaux sur les affluents cévenols, par rapport aux concentrations moyennes observées sur le Rhône à Jons et à Arles² en régime annuel (cf. Figure 11). Globalement, parmi les 5 affluents échantillonnés, les plus fortes concentrations sont observées sur la Cèze, le Gardon et l'Ardèche, en particulier pour Pb, As, Zn, Cd, et Hg.

² Pour comparer les concentrations en métaux dans les affluents cévenols avec celles du Rhône, nous avons utilisé la moyenne des concentrations issues des prélèvements par centrifugeuse fixe aux stations de Jons et Arles, tous régimes hydrologiques confondus (= moyenne interannuelle sur les données produites entre 2011 et 2018 par le réseau de mesure de l'OSR – cf. Thollet et al. 2018). Ceci explique des écarts-types parfois importants.



Légende : ■ Cèze ■ Gardon ■ Ardèche ■ Eyrieux ■ Ouvèze ■ Jons interannuel ■ Arles interannuel

Figure 11. Concentrations en métaux sur les MES prélevées le 24/10/2019 en période de fort débit sur les affluents cévenols. (La moyenne ± écart type sont indiqués lorsque plusieurs données sont disponibles).

Pour ces trois affluents, quelques valeurs extrêmes ressortent sur l’Ardèche (**Zn : 365 mg kg⁻¹** – concentration 2,5 fois plus élevée que sur le Rhône à Jons ou Arles), la Cèze (**Pb : 108 mg kg⁻¹** – concentration presque 4 fois plus élevée que sur le Rhône à Jons ; **Hg : 0,19 mg kg⁻¹** – concentration 3,5 fois plus élevée que sur le Rhône à Jons), et le Gardon (**As : 65 mg kg⁻¹** – concentration 5 fois plus élevée que sur le Rhône à Jons ; **Cd : 1,05 mg kg⁻¹** – concentration 2,5 fois plus élevée que sur le Rhône à Jons ou Arles).

L’Eyrieux, comme les trois autres affluents cévenols étudiés, présente des concentrations élevées en certains ETM (Cd et Zn), par rapport aux concentrations observées sur le Rhône. Le Cd et le Zn ont des concentrations 1,5 fois plus élevée sur l’Eyrieux que les concentrations observées sur le Rhône à Jons et Arles – ce qui reste plus faible que sur les autres affluents cévenols.

L’Ouvèze, affluent de rive gauche du Rhône, présente des niveaux de contamination en ETM bien plus faibles que la Cèze, le Gardon, l’Ardèche et l’Eyrieux qui sont tous les 4 des affluents cévenols (jusqu’à 8 fois plus faible que sur la Cèze pour le Pb, 10 fois plus faible que sur le Gardon pour l’As).

En revanche, les concentrations en Cr, Co et Ni sont dans le même ordre de grandeur sur les 5 affluents échantillonnés (pour le Co par exemple, les valeurs s’étendent entre 8 et 15 mg kg⁻¹ de matière sèche), et sont similaires aux concentrations observées sur le Rhône à Jons et à Arles (respectivement 10 et 13.8 mg kg⁻¹ de matière sèche pour le Co). Pour ces 3 éléments (Cr, Co, Ni), les variations entre les concentrations observées sur les affluents cévenols et celles observées sur le Rhône à Jons et Arles sont inférieures à 15 %.

A partir de ces premières observations, nous nous questionnons sur la source de ces variations : Les concentrations en métaux observées lors de cet évènement sont-elles spécifiques au régime hydrologique de l’évènement ?

b) Concentration en métaux particuliers lors de la campagne de prélèvements en régime de base

Au cours de cette campagne de prélèvements, les 3 affluents échantillonnés (Eyrieux, Ardèche et Cèze) présentent de faibles concentrations en MES. Pour l’Eyrieux et l’Ardèche, la concentration en MES est inférieure à la LQ. Pour la Cèze, elle est quantifiée à 3,6 mg/L.

Les analyses chimiques réalisées montrent des concentrations en Pb, Cd, Zn et As toujours élevées sur l’Ardèche et la Cèze même en période de bas débit (**Pb : 71.9 mg.kg⁻¹** sur la Cèze – concentration 2,5 fois plus élevée que sur le Rhône à Jons) ; **Cd : 0.96 mg.kg⁻¹** sur l’Ardèche – concentration 2,5 fois plus élevée que sur le Rhône à Jons et Arles). Globalement, pour ces 4 éléments (Pb, Cd, Zn et As), les concentrations observées sont du même ordre de grandeur ou plus faibles que lors de l’évènement de fort débit étudié (cf. Figure 12).

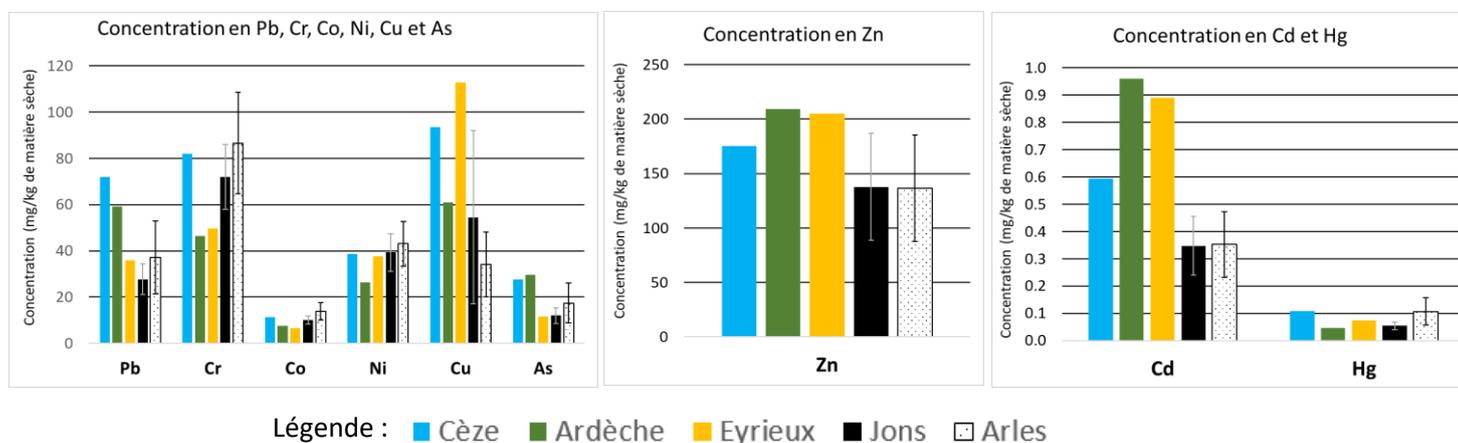


Figure 12. Concentrations en métaux sur les MES prélevées le 01 et 02 octobre 2020 en période de bas débit dans les affluents cévenols

Pour Cr, Co et Ni, les concentrations observées sur les deux évènements (faible et fort débit) sont globalement du même ordre de grandeur, et correspondent aux concentrations moyennes annuelles observées sur le Rhône à Jons et Arles.

Pour Cu, les concentrations observées sont plus importantes en période de bas débit qu’en période de haut débit, et ce sur les trois affluents échantillonnés (Ardèche, Cèze et Eyrieux – le Gardon n’ayant pas pu être échantillonné lors de la campagne en période de bas débit).

Sur l’Eyrieux, les concentrations en Zn et Cd sont toujours élevées même en période de bas débit : la concentration en Zn est similaire à celle observée sur l’évènement précédent (moins de 5% de variation) et celle en Cd plus élevée qu’en haut débit (facteur 1,5). Toutefois, le prélèvement réalisé lors de la campagne en régime de base est identifié comme douteux sur cet affluent, car la crépine de la centrifugeuse a été positionnée très près du fond en raison du niveau d’eau très bas. La suite de l’étude se concentre sur l’Ardèche qui, d’une part, est le contributeur cévenol majoritaire en termes de débit et de flux sédimentaires apportés au Rhône, et d’autre part, est le seul affluent cévenol pour lequel nous disposons d’un jeu de données suffisamment important.

c) Conclusion partielle sur les deux campagnes de mesure réalisées

Ces deux campagnes de prélèvements de MES (l’une par prélèvement de gros volumes d’eau brute en période de fort débit, et l’autre par utilisation de la centrifugeuse mobile à flux continu en période de base), permet de confirmer nos hypothèses sur la contamination des affluents cévenols :

- Les affluents cévenols ont des concentrations élevées en 5 métaux (Pb, As, Cd, Zn, Hg), vis-à-vis d’autres affluents, mais aussi vis-à-vis des concentrations moyennes interannuelles

observées sur le Rhône à Arles et à Jons. Les plus fortes concentrations ne semblent pas systématiquement liées au régime hydrologique. Ces 5 ETM ont des apports anthropiques documentés (i.e. anciennes exploitations minières des Cévennes qui contribuent toujours à l'enrichissement en métaux dans les sédiments ; cf. Radakovitch et al. 2017 ; Resongles et al. 2014).

- Trois autres ETM (Cr, Co, Ni) ont des concentrations globalement similaires entre régime de base et régime de crue. De plus, ces concentrations sont également similaires aux concentrations moyennes interannuelles observées sur le Rhône à Jons et Arles.
- Sur les trois affluents principaux, une particularité est détectée pour le cuivre dont la concentration est plus élevée en régime de base qu'en période de fort débit (sur la Cèze par exemple, la concentration en Cu est 2 fois plus importante en période de bas débit qu'en période de fort débit). Le Cu ayant une forte affinité pour la matière organique, il est possible que sa concentration en régime de base soit influencée par les périodes d'étiage sévères que connaissent les affluents cévenols pendant la période estivale.

Avec ces premiers résultats, les questions suivantes peuvent être soulevées : les concentrations en métaux observées lors des deux campagnes en fort et en faible débit correspondent-elles aux niveaux de contamination habituellement observés lors d'événements de crue/d'étiage sur les affluents cévenols ? Ces données, acquises par le biais de prélèvements ponctuels sont-elles comparables aux données acquises grâce aux prélèvements par piège à particules par le réseau de mesure de l'OSR (Ardèche et Gardon) ? Quelle influence ces fortes concentrations sur les cévenols peuvent-elles avoir sur les concentrations mesurées à Arles ?

d) Comparaison de données en crue et hors crue à partir d'une base de données (OSR et littérature)

Les données utilisées pour cette étude sont des données produites dans le cadre de l'OSR, sur des MES échantillonnées sur l'Ardèche et le Gardon – échantillonnage manuel de gros volumes d'eau décantés en laboratoire ou échantillonnage par piège à particules (PAP) ; ainsi que des données issues de la bibliographie – Resongles et al., 2014 (échantillonnage manuel d'eau filtrée en laboratoire pour récupérer les MES ; Gardon uniquement). Aucune donnée n'a été trouvée sur l'Ouvèze RG ou l'Eyrieux. Pour la Cèze, le jeu de données disponible est trop faible pour avoir une bonne représentativité (2 données en base, 2 données en crue).

A noter, le nombre de données disponibles varie beaucoup selon les affluents et le régime hydrologique considéré, comme le montre l'Annexe 11.

- Etude des données de l'Ardèche :

Sur l'Ardèche, une comparaison a été effectuée entre les données en régime de base issues, d'une part, des prélèvements par PAP (30 valeurs) et, d'autre part, de prélèvements ponctuels (4 à 7 valeurs) – voir Figure 13 ou tableaux de données en Annexe 11. Globalement, les concentrations en métaux obtenues par ces deux méthodes de prélèvements sont similaires (entre 1 et 15% de variation entre les deux méthodes de prélèvements selon les ETM pour As, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, et Zn). Pour le Cu en revanche, les concentrations mesurées sur les échantillons ponctuels sont supérieures à celles

mesurées sur les PAP (47% de variation³). Pour le Hg, nous ne disposons pas de données ponctuelles pour pouvoir les comparer avec celles du PAP.

Sur les échantillons en crue, peu de données sont disponibles (seulement 3 données ponctuelles et 5 données de PAP) – avec des écarts-types parfois importants – ce qui rend l’interprétation difficile et peu robuste. Il sera nécessaire d’enrichir le nombre de prélèvements pour les deux méthodes afin de poursuivre la comparaison.

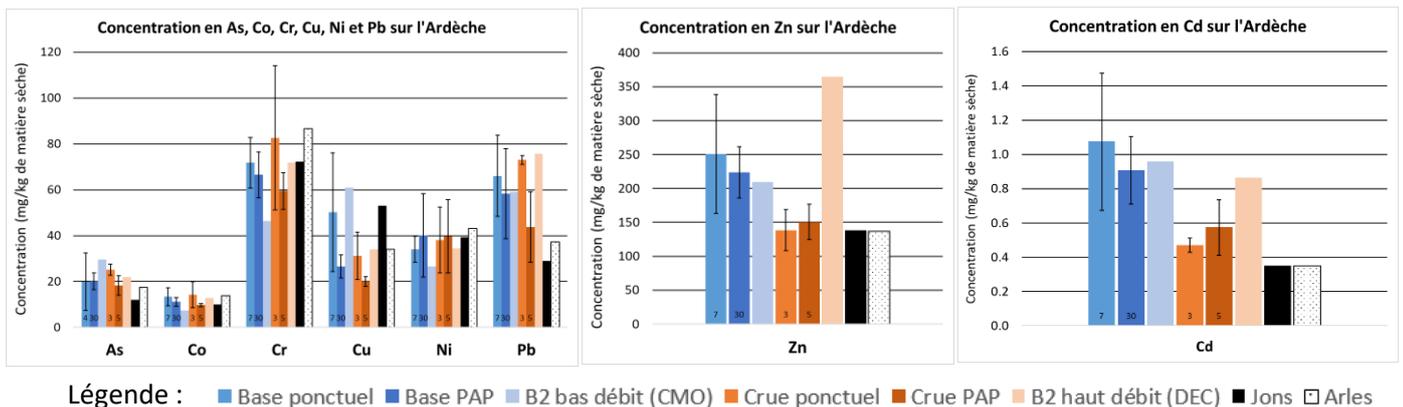


Figure 13. Comparaison des concentrations moyennes en métaux (mg kg⁻¹ de matière sèche) dans les MES de l’Ardèche selon les deux modes de prélèvement (ponctuel et PAP) et en fonction du régime hydrologique (données du réseau de suivi OSR).

Grâce à cette étude, nous estimons que les deux méthodes de prélèvement sont comparables pour les mesures en régime de base (seul un écart-type important est observé pour le Cu). L’ensemble des données acquises par prélèvements ponctuels et des prélèvements par PAP est regroupé afin de constituer un jeu de données plus important. Les données acquises en crue par les deux méthodes de prélèvement sont également regroupées afin d’obtenir un ensemble de données plus représentatif. Lorsque nous disposerons de plus données, il sera nécessaire de s’assurer que les concentrations en métaux soient similaires avec les deux méthodes de prélèvement en conditions de crues.

En regroupant l’ensemble des données acquises par le réseau de mesure de l’OSR (par PAP et ponctuellement), et ce respectivement pour les deux régimes hydrologiques (base et crue), nous pouvons comparer les concentrations en métaux dans les affluents cévenols en fonction du régime hydrologique (voir Figure 13 ou Annexe 11). Deux groupes de métaux au comportement différent sont identifiés :

- As, Cr, Co, Ni, Pb, pour lesquels les variations de concentration entre régime de base et de crue sont minimales (moins de 10% de variation).
- Cu, Cd, Zn, pour lesquels des variations plus importantes sont observées entre les deux régimes. Ces éléments ont tous des concentrations plus élevées en période de base (facteur 1,3 à 1,8).

³ Les écarts-relatifs ont été calculés en utilisant les données de piège à particules comme valeurs de référence. Pour cette étude, les valeurs aberrantes ont été écartées manuellement.

L'étude des données de granulométrie semble montrer que l'ensemble des données acquises par PAP (en crue et hors crue) ont des classes granulométriques similaires. De plus, l'augmentation du débit n'a pas d'influence significative sur la distribution de la taille des particules (cf. Annexe 12). Une fois encore, il faudrait enrichir le jeu de données pour s'en assurer (seulement 12 données en base et 3 données en crue ont pu être exploitées pour cette étude). De même, il est difficile d'observer une tendance concernant l'évolution de la concentration en carbone organique particulaire avec le faible nombre de données en crue dont nous disposons.

- Etude des données du Gardon

Sur le Gardon, et pour la majorité des ETM étudiés, le nombre de données actuellement disponible est encore trop faible pour être correctement exploité, notamment pour les données ponctuelles et les données de PAP en régime de crue. L'étude pourra être poursuivie lorsque nous disposerons d'un jeu de données plus important.

e) Conclusion partielle sur l'étude des données existantes (Ardèche)

Actuellement, le nombre de données de concentrations en métaux disponibles sur les affluents cévenols est encore faible, ce qui rend les diverses interprétations difficiles. Sur l'Ardèche, qui est l'affluent sur lequel nous disposons du plus de données, les interprétations suivantes se dégagent

- Globalement, les variations de concentration en **As**, **Co**, **Cr**, **Ni** et **Pb** sont minimales (variations inférieures à 10%) entre régime de crue et hors crue ;
- Les éléments **Cu**, **Zn**, et **Cd** ont des concentrations plus faibles en période de crue qu'en période hors crue. Les plus grosses différences entre régime de crue et hors crue sont observées avec le Cd (dilution d'un facteur presque 2 en crue par rapport aux données hors crue).
- Les concentrations en **As**, **Pb** et **Cd** observées sur l'Ardèche en crue sont plus élevées que celles observées sur le Rhône à Jons ou à Arles (facteur 1,5 à 1,9 entre les données de l'Ardèche en crue et celles de Jons pour As, Pb et Cd). De fortes concentrations en ces éléments avaient déjà été observées sur les affluents cévenols lors de précédents travaux dans le cadre de l'OSR4 (Radakovitch et al., 2017).

4.8. Conclusion et perspectives sur l'étude des affluents cévenols

La mise en place d'une première campagne de prélèvement (en période de fort débit) sur les rivières cévenoles a permis d'instaurer, puis de valider la méthode de prélèvement d'eau de surface pour l'analyse de contaminants inorganiques dans les MES, l'analyse de la granulométrie des particules et l'analyse de la concentration en MES.

Grâce aux prélèvements effectués lors de cette première campagne de prélèvements et à l'utilisation de données existantes, de premières observations ont pu être émises sur le comportement des métaux en période de fort débit sur les cours d'eau cévenols – même si l'évènement étudié n'a pas été aussi intense qu'espéré et que les prélèvements ne peuvent être classifiés comme « en crue » selon le seuil de crue tel que défini par l'OSR. Des prélèvements complémentaires ont également été réalisés afin de consolider les données existantes en régime de base, et permettre de comparer les concentrations

en métaux dans les affluents cévenols (en particulier l’Ardèche pour lequel la base de données est la plus importante) en fonction du régime hydrologique (base ou crue).

Le travail sur ces données reste à approfondir sur l’Ardèche et pourra être étendu au Gardon et à la Cèze lorsque nous disposerons de jeux de données plus importants. Le peu de données disponibles pour certains modes de prélèvements et certains régimes hydrologiques nous confirme l’importance de maintenir l’instrumentation des stations de l’Ardèche et du Gardon dans le cadre de l’OSR6, afin d’approfondir notre connaissance de ces affluents.

En résumé, l’étude menée a permis de montrer que les rivières cévenoles ont des concentrations en certains ETM (As, Pb, Cd, Zn) plus élevées que d’autres affluents ou que le Rhône aux stations de Jons et d’Arles. Ces éléments ont tous été affectés par des apports anthropiques passés via l’industrie minière. Lorsque le jeu de données sera suffisamment important, il sera possible de calculer des flux d’ETM, afin d’évaluer l’influence de ces fortes concentrations des cévenols sur les concentrations observées sur le Rhône à Arles.

Enfin, la comparaison des méthodes de prélèvement (ponctuel et par PAP) a déjà fait l’objet d’une étude dans le cadre de l’OSR5 – notamment à la station de Jons (stage de Pascaline Dieudé en 2020). La compilation de données supplémentaires qui a été réalisée ici servira à alimenter de nouvelles discussions au cours de l’OSR6.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR (2005). — NF EN 872 : Qualité de l’eau – Dosage des matières en suspension – Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre, 16 p.

AFNOR (2016). — NF EN ISO 17294-2 Qualité de l’eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d’uranium, 32 p.

AFNOR (2017). — NF ISO 14869-3 : Qualité du sol — Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 3 : mise en solution par l’acide fluorhydrique, l’acide chlorhydrique et l’acide nitrique à l’aide de la technique de micro-ondes pressurisées, 20 p.

Beckie, H.J., Flower, K.C., Ashworth, M.B. (2020). Farming without Glyphosate? *Plants* 9, 96.

Becouze-Lareure, C. (2010). Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. INSA, Lyon.

Becouze-Lareure, C., Dembélé, A., Coquery, M., Cren-Olivé, C., Bertrand-Krajewski, J.-L. (2019). Assessment of 34 dissolved and particulate organic and metallic micropollutants discharged at the outlet of two contrasted urban catchments. *Sci. Total Environ.* 651, 1810–1818.

Bravard, J.-P. (2018). Crises sédimentaires du globe. 1, Grands cours d’eau, de l’abondance à la rareté, Collection Géosciences. ISTE éditions, London.

Briand, C., Gateuille, D., Gasperi, J., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Blanchard, M., Teil, M.-J., Brignon, J.-M., Labadie, P., Budzinski, H., Rocher, V., Azimi, S., Thevenot, D., Moilleron, R., Meybeck,

- M., Mouchel, J.-M. (2016). Bilans et flux de polluants organiques dans le bassin de la Seine (PIREN-Seine No. phase VII).
- Cossa D., Coquery M., Nakhlé K., Claisse D et Grisot G. (2013). Méthode AQUAREF MA02 – Mercure : Méthode d'analyse dans les sédiments, les boues et les biotes, 5 p.
- Ciszewski, D., Grygar, T.M. (2016). A Review of Flood-Related Storage and Remobilization of Heavy Metal Pollutants in River Systems. *Water Air Soil Pollut* 227, 239.
- Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M. (2020). Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic particulate-bound micropollutant fluxes: the regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. *Water Research*, 185, 116067.
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Coynel, A., Evrard, O., Labadie, P., Ayrault, S., Debret, M., Koltalo, F., Copard, Y., Faivre, Q., Gardes, T., Vauclin, S., Budzinski, H., Grosbois, C., Winiarski, T., Desmet, M. (2019). Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in the four main French River Basins (1945–2018). *Earth System Science Data Discussions* 1–23.
- EPA (2007). Method 7473: Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry, 17 p.
- Fisson, C. (2015). Flux en contaminants à l'estuaire de la Seine (Etude réalisée par le GIP Seine-Aval).
- Grandcoin, A., Piel, S., Baurès, E. (2017). AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate. *Water Research* 117, 187–197.
- Helsel, D.R. (2006). Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere, Environmental Chemistry* 65, 2434–2439.
- Horowitz, A. (2003). An evaluation of sediment rating curves for estimating suspended sediment concentrations for subsequent flux calculations - Horowitz - 2003 - Hydrological Processes - Wiley Online Library. *Hydrological Processes* 17, 3387–3409.
- JCGM (2008). Evaluation of measurement data—Guide to the expression of uncertainty in measurement, BIPM. Sèvres, France.
- Launay M. (2014) – Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulières dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, France, 478 p.
- Le Bescond, C., J. Le Coz, M. Coquery, F. Thollet, M. Lagouy, A. Buffet, G. Dramais, G. Poulier, A. Dabrin, M. Masson, C. Miège, G. Grisot, J. Gattacceca, J-P Ambrosi, D. Delanghe, B. Angeletti, P. Raimbault, M. Fournier, H. Lepage, O. Radakovitch, I. Pairaud, R. Fuchs (2018). Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers (OSR 5 – année 2018). 35 p.
- Lepage H., Masson M., Delanghe D., Le Bescond C. (2019) – Grain size analyzers: results of an intercomparison study, *SN Applied Sciences*, 1:1100
- Liber, Y., Mourier, B., Marchand, P., Bichon, E., Perrodin, Y., Bedell, J.-P. (2019). Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. *Sci. Total Environ.* 646, 1037–1046.
- Lipiatou, E., Albaigés, J. (1994). Atmospheric deposition of hydrophobic organic chemicals in the northwestern Mediterranean Sea: comparison with the Rhone river input. *Marine Chemistry*, 12th International Symposium 'Chemistry of the Mediterranean' 46, 153–164.
- Lipiatou, E., Tolosa, I., Simó, R., Bouloubassi, I., Dachs, J., Marti, S., Sicre, M.-A., Bayona, J.M., Grimalt, J.O., Saliott, A., Albaiges, J. (1997). Mass budget and dynamics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean Sea. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* 44, 881–905.

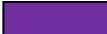
- Liu, K.-K., Seitzinger, S., Mayorga, E., Harrison, J., Ittekkot, V. (2009). Fluxes of Nutrients and Selected Organic Pollutants Carried by Rivers, in: *Watersheds, Bays and Bounded Seas: The Science and Management of Semi-Enclosed Marine Systems*, SCOPE. Urban, E. R., Sundby, B., Malanotte-Rizzoli, P., and Melillo, J., Island Press, Washington, DC, pp. 141–167.
- Masson M., Angot H., Le Bescond C., Launay M., Dabrin A., Miege C., Le Coz J., Coquery, M. – 2018. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Science of the Total Environment*, 637-638, 538-549.
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B. (2011). Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology* 285, 15–31.
- Parajulee, A., Lei, Y.D., Kananathalingam, A., McLagan, D.S., Mitchell, C.P.J., Wania, F. (2017). The transport of polycyclic aromatic hydrocarbons during rainfall and snowmelt in contrasting landscapes. *Water Research* 124, 407–414.
- Poulier, G., Le Coz, J., Le Bescond, C., Thollet, F., Panay, J., Lagouy, M., Dramais, G., Grisot, G., Launay, M., Coquery, M., Gattacceca, J., Gairoard, S., Radakovitch, O., Lepage, H., (2018). Bilan actualisé des flux de matières en suspension et micropolluants associés sur le bassin du Rhône (OSR4 – année 2018, rapport final). 93 p.
- Poulier, G., C. Miège, M. Coquery (2018b). Evaluation des sources de contaminants organiques dans les matières en suspension du bassin du Rhône - Version finale, OSR4 – Irstea, 37 p.
- Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M., Le Coz, J. (2019). Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Sci. Total Environ.* 658, 457–473.
- Radakovitch O., Gattacceca J., Ambrosi J-P., Resongles E., Veron A., Guilhou A. (2017) – Évaluation des sources de contaminants métalliques dans les matières en suspension du bassin du Rhône (OSR4). Rapport OSR 4, 30 p.
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J., Elbaz-Poulichet, F. (2014). Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Sci. Total Environ.* 481, 509–521
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Le Gall, M., Elbaz-Poulichet, F. (2015). Variation of dissolved and particulate metal(loid) (As, Cd, Pb, Sb, Tl, Zn) concentrations under varying discharge during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River (France). *Journal of Geochemical Exploration* 158, 132–142.
- Rügner, H., Schwientek, M., Milačić, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Paunović, M., Laschou, S., Kalogianni, E., Skoulikidis, N.T., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Chiogna, G., Martinez, E., López de Alda, M., Díaz-Cruz, M.S., Grathwohl, P., (2019). Particle bound pollutants in rivers: Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. *Sci. Total Environ.* 647, 645–652.
- Sabot, P. (2013). Etude de la variation spatiotemporelle de la concentration en contaminants associés à des matières en suspension transportées dans le Rhône. Rapport de stage M2 - Université de Lyon/Irstea: 64 p.
- Sadaoui, M., Ludwig, W., Bourrin, F., Raimbault, P. (2016). Controls, budgets and variability of riverine sediment fluxes to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Journal of Hydrology* 540, 1002–1015.
- Schott, C., Mignolet, C., Benoît, M. (2009). Découvrir l’agriculture du bassin de la Seine pour comprendre les enjeux de la gestion de l’eau. Agence de l’Eau Seine-Normandie (No. 5), Piren-Seine.

- Schwientek, M., Rügner, H., Beckingham, B., Kuch, B., Grathwohl, P. (2013). Integrated monitoring of particle associated transport of PAHs in contrasting catchments. *Environ. Pollut.* 172, 155–162.
- Sicre, M.-A., Fernandes, M.B., Pont, D. (2008). Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle: Impact of floods. *Marine Pollution Bulletin* 56, 1935–1942.
- Syvitski, J.P.M., Saito, Y. (2007). Morphodynamics of deltas under the influence of humans. *Global and Planetary Change* 57, 261–282.
- Syvitski, J.P.M., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., Green, P. (2005). Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science* 308, 376–380.
- Thollet F., Le Coz J., Branger F., Vila B., Gruat A., Le Bescond C., Pérreal G., Raidelet N. (2018) – Développement de l’application informatique BDOH pour l’Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR 5 – année 2018). 14p.
- Tronczyński, J., Héas-Moisán, K. (1996). Evaluation des charges polluantes du Rhône à la Méditerranée. Contaminants organiques organoazotés et organochlorés dissous et particulaires dans le Rhône (Etude Agence de l’Eau Rhône Méditerranée Corse), Ifremer.
- Walling, D.E., Owens, P.N., Carter, J., Leeks, G.J.L., Lewis, S., Meharg, A.A., Wright, J. (2003). Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. *Applied Geochemistry* 18, 195–220.

6. ANNEXES

Annexe 1 – Substances sélectionnées pour l'estimation des flux inter-annuels et inter-mensuels de micropolluants particuliers dans le bassin du Rhône. Les substances sont classées par famille de contaminants. Les FQ sont représentées par des classes de pourcentage.

| Famille | Substance | LQ (µg/kg MS) | Sites suivis pendant 4 à 6 ans | | | | Suivis 1 an | |
|-------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|------|-------|------|-------------|---------|
| | | | Arles | Jons | Saône | Gier | Isère | Durance |
| PCB | PCB101 | 0.5-1 | | | | | | |
| | PCB118 | 0.5-1 | | | | | | |
| | PCB153 | 0.5-1 | | | | | | |
| | PCB138 | 0.5-1 | | | | | | |
| | PCB180 | 0.5-1 | | | | | | |
| HAP | 2-Méthylfluoranthène (2MetFla) | 1 | | | | | | |
| | Phénanthrène (Phe) | 1-5 | | | | | | |
| | Anthracène (Ant) | 1 | | | | | | |
| | Fluoranthène (Fla) | 1-2 | | | | | | |
| | Pyrène (Pyr) | 1-2 | | | | | | |
| | Benzo(a)Anthracène (BaA) | 1 | | | | | | |
| | Chrysène (Chy) | 1 | | | | | | |
| | Benzo(b)Fluoranthène (BbF) | 1 | | | | | | |
| | Benzo(k)Fluoranthène (BkF) | 1 | | | | | | |
| | Benzo(a)Pyrène (BaP) | 1 | | | | | | |
| | Indéno(123-cd)Pryène (IdP) | 1-5 | | | | | | |
| | Dibenzo(ah)Anthracène (DbA) | 1-5 | | | | | | |
| | Benzo(ghi)Pénilène (BghiP) | 1-5 | | | | | | |
| Pesticides | Glyphosate | 10-100 | | | | | | |
| | AMPA | 10-20 | | | | | | |
| Métaux | Mercure (Hg) | 10 | | | | | | |
| | Cadium (Cd) | 15 | | | | | | |
| | Plomb (Pb) | 1 | | | | | | |
| | Zince (Zn) | 8000 | | | | | | |
| | Cuivre (Cu) | 100 | | | | | | |
| | Nickel (Ni) | 1200 | | | | | | |
| | Cobalt (Co) | 30 | | | | | | |
| | Chrome (Cr) | 30 | | | | | | |
| | Arsenic (As) | 2000 | | | | | | |

| | | | | | |
|---|---------|---|----------|---|-----------|
| Fréquences de quantification | | | | | |
|  | 0 |  | 10 - 25% |  | 50 - 75% |
|  | 0 - 10% |  | 25 - 50% |  | 75 - 100% |

Annexe 2 – Concentrations médianes, min/max (mg ou $\mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec), et nombre de données (n), des 29 micropolluants sélectionnés en régimes de base et de crue pour chacune des six stations d'intérêt dans le bassin du Rhône.

| | | BEAUCAIRE base | BEAUCAIRE crue | DURANCE base | DURANCE crue | GIER base | GIER crue | ISERE base | ISERE crue | JONS base | JONS crue | SAÔNE base | SAÔNE crue |
|--|--------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Σ_5PCB ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | Median | 13 | 12 | 2.4 | 2.3 | 92 | 49 | 5.6 | 4.3 | 6.8 | 6.9 | 15 | 9.8 |
| | Min | 1.4 | 1.8 | 1.0 | 1.4 | 20 | 31 | 1.4 | 2.4 | 0.9 | 1.1 | 1.5 | 1.6 |
| | Max | 50 | 39 | 4.2 | 4.2 | 205 | 63 | 23 | 9.4 | 20 | 82 | 114 | 20 |
| PCB 101 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 76 | 26 | 17 | 12 | 25 | 3 | 23 | 3 | 59 | 36 | 31 | 21 |
| | Median | 2.3 | 2.3 | 0.50 | 0.4 | 15 | 7.0 | 0.50 | 0.50 | 1.1 | 1.3 | 2.6 | 1.7 |
| | Min | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.3 | 2.5 | 5.9 | 0.4 | 0.4 | 0.1 | 0.3 | 0.4 | 0.4 |
| | Max | 5.6 | 5.8 | 0.6 | 1.4 | 40 | 9.5 | 2.4 | 0.50 | 2.8 | 3.1 | 24 | 4.6 |
| PCB 118 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 76 | 26 | 17 | 12 | 25 | 3 | 23 | 3 | 59 | 36 | 31 | 21 |
| | Median | 1.1 | 1.0 | 0.4 | 0.4 | 5.5 | 2.3 | 0.50 | 0.50 | 0.4 | 0.4 | 1.5 | 1.0 |
| | Min | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 1.8 | 0.3 | 0.50 | 0.1 | 0.1 | 0.4 | 0.4 |
| | Max | 7.0 | 3.4 | 0.50 | 0.50 | 8.9 | 3.2 | 1.6 | 0.6 | 1.3 | 1.8 | 22 | 1.9 |
| PCB 138 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 76 | 26 | 17 | 12 | 25 | 3 | 23 | 3 | 59 | 36 | 31 | 21 |
| | Median | 3.5 | 3.3 | 0.50 | 0.50 | 24 | 13 | 1.3 | 0.50 | 2.1 | 2.2 | 4.5 | 3.1 |
| | Min | 0.3 | 0.7 | 0.1 | 0.3 | 5.0 | 9.4 | 0.3 | 0.50 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | Max | 11 | 11 | 0.6 | 0.7 | 45 | 16 | 3.4 | 1.6 | 6.0 | 24 | 23 | 5.5 |
| PCB 153 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 76 | 26 | 17 | 12 | 25 | 3 | 23 | 3 | 59 | 36 | 31 | 21 |
| | Median | 4 | 3 | 0.50 | 0.50 | 23 | 15 | 1.8 | 1.6 | 1.9 | 1.9 | 4.4 | 2.4 |
| | Min | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 6.6 | 5.3 | 0.3 | 0.50 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | Max | 20 | 10 | 0.8 | 1.0 | 49 | 19 | 8.7 | 2.0 | 5.2 | 17 | 24 | 4.4 |
| PCB 180 ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 76 | 26 | 17 | 12 | 25 | 3 | 23 | 3 | 59 | 36 | 31 | 21 |
| | Median | 2.4 | 2.4 | 0.50 | 0.50 | 25 | 12 | 1.5 | 1.2 | 1.3 | 1.3 | 2.3 | 1.6 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| | Min | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 0.3 | 5.2 | 8.5 | 0.3 | 0.50 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.4 |
| | Max | 6.3 | 8.8 | 1.7 | 0.6 | 62 | 15 | 6.6 | 4.7 | 4.2 | 36 | 20 | 3.5 |

| | | BEUCAIRE base | BEUCAIRE crue | DURANCE base | DURANCE crue | GIER base | GIER crue | ISERE base | ISERE crue | JONS base | JONS crue | SAÔNE base | SAÔNE crue |
|---|---------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Σ₁₃PAH (µg kg⁻¹) | Mediane | 444 | 651 | 199 | 199 | 2078 | 1076 | 233 | 168 | 499 | 569 | 1121 | 1008 |
| | Min | 93 | 218 | 88 | 126 | 1026 | 859 | 72 | 140 | 221 | 233 | 646 | 387 |
| | Max | 2349 | 2349 | 400 | 303 | 4538 | 1925 | 561 | 223 | 1370 | 1194 | 7890 | 2052 |
| 2MetFla (µg kg⁻¹) | n | 25 | 14 | 16 | 5 | 19 | 1 | 23 | 3 | 21 | 17 | 13 | 12 |
| | Mediane | 2.6 | 5.3 | 1.2 | 1.6 | 10.0 | 2.9 | 1.1 | 0.50 | 1.7 | 2.0 | 8.3 | 9.8 |
| | Min | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 1.2 | 1.6 | 2.9 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 4.4 | 4.9 |
| | Max | 13 | 12 | 2.6 | 1.6 | 35 | 2.9 | 2.5 | 1.8 | 7.9 | 15 | 24 | 20 |
| Anth (µg kg⁻¹) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 16 |
| | Mediane | 6.3 | 7.9 | 1.6 | 1.6 | 25 | 17 | 2.5 | 2.6 | 5.7 | 3.6 | 6.5 | 6.1 |
| | Min | 0.50 | 1.7 | 0.50 | 0.50 | 7.6 | 10 | 1.1 | 1.6 | 1.5 | 1.2 | 0.50 | 1.9 |
| | Max | 979 | 38 | 5.4 | 3.2 | 62 | 42 | 9.9 | 3.4 | 13 | 13 | 290 | 31 |
| BaA (µg kg⁻¹) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 15 |
| | Mediane | 31 | 51 | 9.9 | 9.8 | 197 | 103 | 16 | 13 | 35 | 46 | 81 | 87 |
| | Min | 2.2 | 21 | 4.2 | 7.4 | 107 | 85 | 4.6 | 12 | 15 | 23 | 55 | 31 |
| | Max | 132 | 224 | 28 | 18 | 376 | 186 | 36 | 17 | 82 | 111 | 538 | 177 |
| BaP (µg kg⁻¹) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 16 |
| | Mediane | 33 | 59 | 18 | 13 | 156 | 87 | 18 | 15 | 44 | 49 | 92 | 93 |
| | Min | 9.2 | 20 | 6.6 | 8.8 | 71 | 67 | 3.4 | 11 | 20 | 23 | 62 | 32 |
| | Max | 132 | 193 | 36 | 21 | 305 | 141 | 35 | 15 | 92 | 106 | 279 | 181 |
| BbF (µg kg⁻¹) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 15 |
| | Mediane | 44 | 73 | 20 | 24 | 208 | 129 | 20 | 18 | 63 | 68 | 154 | 115 |
| | Min | 4.3 | 23 | 8.6 | 16 | 76 | 83 | 5.7 | 15 | 22 | 21 | 64 | 40 |
| | Max | 101 | 336 | 34 | 38 | 427 | 203 | 51 | 20 | 115 | 130 | 551 | 273 |

| | | BEUCAIRE base | BEUCAIRE crué | DURANCE base | DURANCE crué | GIER base | GIER crué | ISERE base | ISERE crué | JONS base | JONS crué | SAÔNE base | SAÔNE crué |
|---|--------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| BghiP ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 16 |
| | Median | 28 | 42 | 16 | 16 | 115 | 61 | 9.8 | 6.9 | 26 | 34 | 76 | 69 |
| | Min | 0.50 | 21 | 10 | 14 | 39 | 40 | 1.6 | 4.7 | 8.1 | 5.8 | 42 | 32 |
| | Max | 65 | 117 | 38 | 19 | 236 | 62 | 23 | 8.5 | 66 | 77 | 140 | 110 |
| BkF ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 15 |
| | Median | 21 | 30 | 8.0 | 8.2 | 100 | 46 | 10 | 6.9 | 28 | 33 | 56 | 60 |
| | Min | 1.6 | 3.6 | 2.2 | 3.4 | 37 | 31 | 1.7 | 5.8 | 11 | 12 | 36 | 21 |
| | Max | 44 | 108 | 14 | 9.8 | 212 | 59 | 19 | 9.1 | 59 | 63 | 204 | 98 |
| Chy ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 16 |
| | Median | 47 | 71 | 25 | 24 | 234 | 114 | 30 | 20 | 53 | 65 | 103 | 92 |
| | Min | 7.2 | 29 | 11 | 21 | 126 | 100 | 5.9 | 16 | 28 | 29 | 68 | 36 |
| | Max | 153 | 243 | 35 | 30 | 452 | 182 | 53 | 27 | 103 | 119 | 484 | 194 |
| DbA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 15 |
| | Median | 3.1 | 7.7 | 1.8 | 2.3 | 12 | 11 | 2.1 | 1.8 | 3.1 | 4.4 | 7.3 | 6.7 |
| | Min | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 3.9 | 4.1 | 0.50 | 1.2 | 0.50 | 1.7 | 3.5 | 1.9 |
| | Max | 13 | 43 | 5.1 | 2.5 | 43 | 15 | 8.1 | 2.6 | 13 | 20 | 26 | 31 |
| Fla ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 16 |
| | Median | 78 | 115 | 29 | 28 | 369 | 189 | 50 | 33 | 87 | 107 | 192 | 178 |
| | Min | 26 | 37 | 13 | 19 | 229 | 161 | 18 | 30 | 42 | 48 | 114 | 75 |
| | Max | 247 | 385 | 60 | 41 | 763 | 415 | 88 | 52 | 233 | 215 | 1920 | 354 |
| IdP ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 16 |
| | Median | 33 | 43 | 11 | 10 | 128 | 63 | 7.9 | 6.7 | 33 | 36 | 95 | 80 |
| | Min | 0.50 | 14 | 4.9 | 5.6 | 37 | 47 | 1.7 | 5.7 | 13 | 16 | 53 | 28 |
| | Max | 228 | 146 | 34 | 15 | 280 | 75 | 25 | 8.2 | 72 | 89 | 164 | 145 |

| | | BEUCAIRE base | BEUCAIRE crue | DURANCE base | DURANCE crue | GIER base | GIER crue | ISERE base | ISERE crue | JONS base | JONS crue | SAÔNE base | SAÔNE crue |
|---|--------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Phe ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 16 |
| | Median | 51 | 55 | 31 | 35 | 265 | 112 | 29 | 21 | 50 | 49 | 86 | 76 |
| | Min | 16 | 17 | 12 | 11 | 141 | 98 | 13 | 15 | 26 | 23 | 41 | 32 |
| | Max | 115 | 200 | 64 | 57 | 804 | 223 | 118 | 24 | 326 | 84 | 1910 | 144 |
| Pyr ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 44 | 22 | 17 | 8 | 22 | 3 | 23 | 3 | 36 | 25 | 21 | 15 |
| | Median | 65 | 91 | 27 | 26 | 262 | 141 | 36 | 23 | 70 | 73 | 164 | 137 |
| | Min | 24 | 31 | 14 | 18 | 150 | 129 | 14 | 22 | 34 | 30 | 103 | 51 |
| | Max | 127 | 304 | 45 | 47 | 542 | 319 | 93 | 35 | 188 | 153 | 1360 | 295 |

| | | BEUCAIRE base | BEUCAIRE crue | DURANCE base | DURANCE crue | GIER base | GIER crue | ISERE base | ISERE crue | JONS base | JONS crue | SAÔNE base | SAÔNE crue |
|--|--------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Glyphosate ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 33 | 20 | 17 | 7 | 29 | 3 | 23 | 3 | 26 | 18 | 27 | 20 |
| | Median | 20 | 15 | 5 | 5 | 152 | 37 | 5 | 5 | 5 | 5 | 37 | 54 |
| | Min | 5 | 5 | 5 | 5 | 10 | 15 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 27 |
| | Max | 49 | 94 | 15 | 5 | 561 | 54 | 12 | 10 | 25 | 48 | 97 | 166 |
| AMPA ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | n | 33 | 20 | 17 | 7 | 29 | 3 | 23 | 3 | 26 | 18 | 27 | 20 |
| | Median | 62 | 26 | 13 | 5 | 659 | 88 | 80 | 23 | 46 | 36 | 135 | 113 |
| | Min | 21 | 5 | 5 | 5 | 61 | 75 | 5 | 18 | 18 | 5 | 5 | 50 |
| | Max | 171 | 130 | 51 | 11 | 1600 | 234 | 184 | 47 | 163 | 109 | 394 | 188 |

| | | BEUCAIRE base | BEUCAIRE crue | DURANCE base | DURANCE crue | GIER base | GIER crue | ISERE base | ISERE crue | JONS base | JONS crue | SAÔNE base | SAÔNE crue |
|--|--------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Σ₉TME (mg kg⁻¹) | Median | 375 | 296 | 212 | 197 | 1524 | NA | 336 | 292 | 339 | 296 | 536 | 468 |
| | Min | 174 | 134 | 182 | 146 | 930 | NA | 264 | 292 | 169 | 157 | 339 | 235 |
| | Max | 837 | 669 | 467 | 315 | 1767 | NA | 455 | 292 | 2419 | 493 | 816 | 790 |
| As (mg kg⁻¹) | n | 131 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 120 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 18 | 13 | 6.9 | 4.8 | 72 | NA | 23 | 19 | 12 | 11 | 29 | 26 |
| | Min | 4.7 | 4.1 | 5.9 | 2.6 | 46 | NA | 17 | 19 | 2.0 | 3.5 | 9.7 | 9.2 |
| | Max | 59 | 46 | 9.7 | 9.9 | 86 | NA | 40 | 19 | 21 | 21 | 40 | 40 |
| Cd (mg kg⁻¹) | n | 129 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 118 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 0.35 | 0.30 | 0.12 | 0.12 | 1.40 | NA | 0.23 | 0.17 | 0.34 | 0.31 | 0.62 | 0.61 |
| | Min | 0.15 | 0.11 | 0.10 | 0.08 | 0.80 | NA | 0.16 | 0.17 | 0.19 | 0.19 | 0.42 | 0.30 |
| | Max | 0.86 | 0.81 | 0.33 | 0.19 | 1.55 | NA | 0.28 | 0.17 | 0.97 | 0.48 | 0.97 | 1.03 |
| Co (mg kg⁻¹) | n | 131 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 120 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 14 | 12 | 9.8 | 9.0 | 26 | NA | 14 | 13 | 10 | 9.7 | 14 | 14 |
| | Min | 6.9 | 6.4 | 7.8 | 7.1 | 14 | NA | 12 | 13 | 5.9 | 5.4 | 8.4 | 7.4 |
| | Max | 27 | 20 | 12 | 16 | 34 | NA | 20 | 13 | 16 | 16 | 21 | 23 |
| Cr (mg kg⁻¹) | n | 131 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 120 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 89 | 76 | 59 | 58 | 216 | NA | 87 | 76 | 68 | 74 | 96 | 98 |
| | Min | 44 | 39 | 51 | 46 | 182 | NA | 71 | 76 | 42 | 43 | 66 | 49 |
| | Max | 182 | 141 | 114 | 98 | 271 | NA | 111 | 76 | 115 | 132 | 146 | 157 |
| Cu (mg kg⁻¹) | n | 131 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 120 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 34 | 26 | 18 | 17 | 197 | NA | 27 | 21 | 45 | 31 | 51 | 39 |
| | Min | 16 | 12 | 16 | 14 | 125 | NA | 21 | 21 | 20 | 12 | 33 | 19 |
| | Max | 72 | 84 | 117 | 28 | 258 | NA | 50 | 21 | 826 | 49 | 83 | 65 |

| | | BEUCAIRE base | BEUCAIRE crue | DURANCE base | DURANCE crue | GIER base | GIER crue | ISERE base | ISERE crue | JONS base | JONS crue | SAÔNE base | SAÔNE crue |
|------------------------------------|--------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|--------------|-----------|---------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| Hg (mg kg⁻¹) | n | 131 | 33 | 13 | 7 | 56 | 3 | 21 | 2 | 228 | 94 | 66 | 39 |
| | Median | 0.11 | 0.08 | 0.05 | 0.07 | 0.32 | 0.08 | 0.09 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.18 | 0.14 |
| | Min | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.05 | 0.05 | 0.06 | 0.05 | 0.04 | 0.02 | 0.02 | 0.14 | 0.10 |
| | Max | 0.34 | 0.15 | 0.08 | 0.08 | 1.13 | 0.13 | 0.14 | 0.06 | 0.19 | 0.11 | 5.14 | 0.74 |
| Ni (mg kg⁻¹) | n | 131 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 120 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 45 | 38 | 35 | 34 | 80 | NA | 44 | 40 | 37 | 41 | 45 | 43 |
| | Min | 23 | 22 | 31 | 26 | 66 | NA | 38 | 40 | 18 | 25 | 35 | 23 |
| | Max | 73 | 69 | 48 | 57 | 103 | NA | 62 | 40 | 65 | 75 | 65 | 69 |
| Pb (mg kg⁻¹) | n | 131 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 120 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 38 | 30 | 14 | 14 | 129 | NA | 30 | 25 | 28 | 25 | 61 | 49 |
| | Min | 13 | 12 | 10 | 9.2 | 78 | NA | 21 | 25 | 17 | 13 | 32 | 22 |
| | Max | 128 | 106 | 27 | 18 | 156 | NA | 38 | 25 | 230 | 38 | 92 | 89 |
| Zn (mg kg⁻¹) | n | 131 | 44 | 14 | 13 | 9 | 0 | 19 | 1 | 120 | 40 | 36 | 24 |
| | Median | 137 | 102 | 69 | 61 | 802 | NA | 111 | 98 | 138 | 105 | 238 | 199 |
| | Min | 66 | 39 | 60 | 41 | 418 | NA | 85 | 98 | 64 | 54 | 155 | 105 |
| | Max | 295 | 202 | 139 | 88 | 856 | NA | 134 | 98 | 1144 | 161 | 363 | 344 |

Annexe 3 – Flux inter-annuels de micropolluants particulaires (kg ou t an⁻¹), d'eau (km³ an⁻¹) et de MES (Mt an⁻¹) spécifiques aux six stations d'intérêt pour la période 2008-2018, ainsi que les flux spécifiques de micropolluants (kg, g ou mg km² an⁻¹), les concentrations moyennes (mg ou µg kg⁻¹ poids sec) et les débits moyens (m³ s⁻¹).

Les incertitudes totales des flux de micropolluants ont été estimées en utilisant un niveau d'incertitude de 95%, ce qui correspond à 2 écarts types pour une distribution gaussienne ; elles sont indiquées en valeurs absolues et relatives (pour plus de détails voir le matériel supplémentaire dans Delile et al., 2020). Calcul des incertitudes des flux de micropolluants). Le poids (en variance) de l'incertitude de la concentration estimée (cf. concentrations médianes à l'annexe 2) dans l'incertitude du flux total est noté comme $W_{estimate}$.

| 2008-2018 PERIODE | | | BEUCAIRE | | | DURANCE | | | GIER | | | ISERE | | | JONS | | | SAÔNE | | |
|----------------------------|--|--|---|--|---------------------------------|---|--|---------------------------------|---|--|---------------------------------|---|--|---------------------------------|---|--|---------------------------------|---|--|---------------------------------|
| | | | Débit moyen (m ³ s ⁻¹) | Flux d'eau (Km ³ yr ⁻¹) | Flux MES (Mt yr ⁻¹) | Débit moyen (m ³ s ⁻¹) | Flux d'eau (Km ³ yr ⁻¹) | Flux MES (Mt yr ⁻¹) | Débit moyen (m ³ s ⁻¹) | Flux d'eau (Km ³ yr ⁻¹) | Flux MES (Mt yr ⁻¹) | Débit moyen (m ³ s ⁻¹) | Flux d'eau (Km ³ yr ⁻¹) | Flux MES (Mt yr ⁻¹) | Débit moyen (m ³ s ⁻¹) | Flux d'eau (Km ³ yr ⁻¹) | Flux MES (Mt yr ⁻¹) | Débit moyen (m ³ s ⁻¹) | Flux d'eau (Km ³ yr ⁻¹) | Flux MES (Mt yr ⁻¹) |
| | | | 1620 | 51.1 | 5.5 | 91 | 2.9 | 1.7 | 3.0 | 0.094 | 0.0082 | 310 | 9.8 | 1.7 | 564 | 17.8 | 0.6 | 395.8 | 12.5 | 0.33 |
| ELEMENTS TRACE METALLIQUES | As | Flux (t yr ⁻¹) | 81.9 ± 7.9 (10%) | | | 9.9 ± 1.6 (16%) | | | 0.52 ± 0.1 (17%) | | | 35 ± 5 (16%) | | | 7.1 ± 0.6 (9%) | | | 8.9 ± 0.9 (11%) | | |
| | | W _{estimate} (%) | 19% | | | 45% | | | 49% | | | 45% | | | 7% | | | 20% | | |
| | | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 1.08 | | | 0.70 | | | 1.25 | | | 2.97 | | | 0.350 | | | 0.3 | | |
| | | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 17.1 | | | 6.7 | | | 71.5 | | | 22.8 | | | 11.9 | | | 28.5 | | |
| | Cd | Flux (t yr ⁻¹) | 1.7 ± 0.2 (13%) | | | 0.2 ± 0.05 (22%) | | | 0.010 ± 0.002 (21%) | | | 0.33 ± 0.1 (18%) | | | 0.2 ± 0.02 (13%) | | | 0.20 ± 0.03 (14%) | | |
| | | W _{estimate} (%) | 6% | | | 42% | | | 34% | | | 16% | | | 4% | | | 8% | | |
| | | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 22.6 | | | 14.8 | | | 25.7 | | | 28.1 | | | 9.8 | | | 6.9 | | |
| | | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 0.350 | | | 0.12 | | | 1.39 | | | 0.22 | | | 0.33 | | | 0.63 | | |
| | Co | Flux (t yr ⁻¹) | 69 ± 5.5 (8%) | | | 16 ± 2.1 (13%) | | | 0.2 ± 0.04 (20%) | | | 23 ± 3 (13%) | | | 6 ± 0.5 (8%) | | | 4.7 ± 0.4 (9%) | | |
| | | W _{estimate} (%) | 8% | | | 36% | | | 71% | | | 33% | | | 3% | | | 13% | | |
| | | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 0.9 | | | 1.14 | | | 0.49 | | | 1.93 | | | 0.31 | | | 0.16 | | |
| | | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 13.50 | | | 9.7 | | | 26.1 | | | 14.3 | | | 10 | | | 14.50 | | |
| Cr | Flux (t yr ⁻¹) | 439 ± 33 (8%) | | | 100 ± 15 (15%) | | | 1.9 ± 0.2 (13%) | | | 137 ± 15 (11%) | | | 46 ± 3 (7%) | | | 32 ± 3 (9%) | | | |
| | W _{estimate} (%) | 8% | | | 56% | | | 42% | | | 23% | | | 5% | | | 14% | | | |
| | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 5.8 | | | 7.1 | | | 4.5 | | | 11.6 | | | 2.3 | | | 1.1 | | | |

| | | | | | | | |
|-----------|--|---------------|----------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|
| | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 85.6 | 58.8 | 229 | 85.8 | 71.1 | 97.50 |
| Cu | Flux (t yr ⁻¹) | 160 ± 14 (9%) | 29 ± 11 (37%) | 1.5 ± 0.3 (17%) | 40 ± 6 (15%) | 22 ± 3 (14%) | 14 ± 1.4 (10%) |
| | W _{estimate} (%) | 11% | 91% | 59% | 50% | 68% | 20% |
| | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 2.1 | 2.1 | 3.50 | 3.4 | 1.1 | 0.50 |
| | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 32.9 | 17.5 | 203 | 26.6 | 49.8 | 47.8 |
| Ni | Flux (t yr ⁻¹) | 222 ± 17 (8%) | 59 ± 7.7 (13%) | 0.7 ± 0.1 (14%) | 71 ± 9 (12%) | 25 ± 2 (8%) | 14 ± 1.2 (9%) |
| | W _{estimate} (%) | 6% | 39% | 46% | 34% | 5% | 11% |
| | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 2.9 | 4.2 | 1.7 | 6 | 1.3 | 0.50 |
| | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 43.1 | 35 | 86 | 43.7 | 38.50 | 44.50 |
| Pb | Flux (t yr ⁻¹) | 184 ± 16 (9%) | 24 ± 3.4 (14%) | 1 ± 0.2 (18%) | 46 ± 6 (12%) | 16 ± 1.4 (9%) | 17 ± 1.6 (9%) |
| | W _{estimate} (%) | 20% | 43% | 65% | 31% | 26% | 20% |
| | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 2.4 | 1.7 | 2.50 | 3.9 | 0.8 | 0.6 |
| | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 37.50 | 13.9 | 136 | 29.2 | 28.3 | 57.8 |
| Zn | Flux (t yr ⁻¹) | 645 ± 51 (8%) | 110 ± 17 (16%) | 6 ± 1 (18%) | 175 ± 20 (12%) | 68 ± 6 (9%) | 69 ± 6 (9%) |
| | W _{estimate} (%) | 10% | 54% | 64% | 22% | 34% | 18% |
| | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 8.50 | 7.8 | 14.1 | 14.8 | 3.4 | 2.3 |
| | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 134 | 68.1 | 799 | 109 | 136 | 229 |
| Hg | Flux (kg yr ⁻¹) | 498 ± 43 (9%) | 108 ± 16 (15%) | 1.5 ± 0.2 (14%) | 106 ± 13 (13%) | 27 ± 2.4 (9%) | 51 ± 14 (28%) |
| | W _{estimate} (%) | 9% | 41% | 57% | 49% | 2% | 91% |

| | | | | | | | | |
|---|---|--|-----------------|-----------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) | | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 6.6 | 7.7 | 3.50 | 9 | 1.4 | 1.7 |
| | | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 0.11 | 0.05 | 0.32 | 0.08 | 0.05 | 0.20 |
| | Σ₉TME | Flux (t yr ⁻¹) | 1802 ± 152 (8%) | 349 ± 57 (16%) | 12 ± 2 (16%) | 528 ± 64 (12%) | 191 ± 16 (9%) | 160 ± 15 (9%) |
| | | W _{estimate} (%) | 10% | 54% | 52% | 19% | 13% | 14% |
| | | Flux spécifique (kg km ² yr ⁻¹) | 24 | 25 | 28 | 45 | 10 | 5 |
| | | Concentration moyenne (mg kg ⁻¹) | 364 | 210 | 1553 | 332 | 346 | 520 |
| | 2MetFla | Flux (kg) | 22 ± 8 (35%) | 2.6 ± 0.8 (29%) | 0.04 ± 0.01 (33%) | 1.4 ± 0.4 (32%) | 1.3 ± 0.6 (49%) | 3.2 ± 0.8 (25%) |
| | | W _{estimate} (%) | 69% | 50% | 70% | 57% | 86% | 52% |
| | | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 22 | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.06 | 0.1 |
| | | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 3 | 1 | 10 | 1 | 2 | 9 |
| | Ant | Flux (kg) | 39 ± 127 (329%) | 2.6 ± 1 (37%) | 0.2 ± 0.04 (25%) | 4.4 ± 1.4 (32%) | 3 ± 0.2 (13%) | 2.3 ± 3 (134%) |
| | | W _{estimate} (%) | 100% | 68% | 50% | 58% | 30% | 98% |
| Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | | 0.5 | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.2 | 0.1 | |
| Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | | 7 | 1.6 | 25 | 2.6 | 5.3 | 7.50 | |
| BaA | Flux (kg) | 227 ± 56 (25%) | 18 ± 5 (27%) | 1.2 ± 0.3 (21%) | 25 ± 7 (27%) | 28 ± 5 (19%) | 29 ± 8 (28%) | |
| | W _{estimate} (%) | 46% | 47% | 29% | 41% | 21% | 60% | |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 3 | 1.3 | 2.9 | 2.1 | 1.4 | 1 | |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 34 | 11 | 193 | 16 | 39 | 85 | |

| | | | | | | | |
|--------------|---|----------------|--------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| BaP | Flux (kg) | 255 ± 58 (23%) | 26 ± 6 (25%) | 1 ± 0.2 (22%) | 27 ± 7 (27%) | 29 ± 5 (18%) | 31 ± 6.3 (21%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 35% | 36% | 31% | 38% | 16% | 29% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 3.3 | 1.8 | 2.3 | 2.3 | 1.4 | 1.1 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 37 | 18 | 153 | 17 | 42 | 94 |
| BbF | Flux (kg) | 331 ± 77 (23%) | 39 ± 9 (24%) | 1.3 ± 0.3 (22%) | 32 ± 8.5 (27%) | 42 ± 8 (18%) | 41 ± 10 (23%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 40% | 27% | 31% | 37% | 15% | 42% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 4.4 | 2.7 | 3.3 | 2.7 | 2.1 | 1.4 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 49 | 20 | 205 | 20 | 64 | 141 |
| BghiP | Flux (kg) | 196 ± 42 (21%) | 27 ± 6 (23%) | 0.7 ± 0.2 (24%) | 14 ± 4.1 (29%) | 19 ± 3.6 (19%) | 24 ± 5 (20%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 26% | 21% | 41% | 48% | 24% | 22% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 2.6 | 1.9 | 1.7 | 1.2 | 0.9 | 0.8 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 30 | 16 | 113 | 9.7 | 27 | 75 |
| BkF | Flux (kg) | 143 ± 32 (23%) | 14 ± 3 (25%) | 0.7 ± 0.2 (23%) | 14 ± 3.8 (26%) | 19 ± 3.5 (18%) | 16 ± 3.3 (21%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 34% | 32% | 33% | 37% | 14% | 33% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 1.9 | 1 | 1.7 | 1.2 | 1 | 0.6 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 22 | 8 | 113 | 9.7 | 28 | 27 |
| Chy | Flux (kg) | 330 ± 75 (23%) | 41 ± 9 (22%) | 1.4 ± 0.3 (21%) | 43 ± 11 (25%) | 40 ± 7 (18%) | 32 ± 7 (23%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 33% | 14% | 26% | 29% | 12% | 45% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 4.4 | 2.9 | 3.3 | 3.6 | 2.0 | 1.1 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 51 | 24 | 229 | 29 | 58 | 102 |

| | | | | | | | |
|------------|---|----------------|-----------------|------------------|-----------------|---------------|-----------------|
| DbA | Flux (kg) | 29 ± 9 (30%) | 3.6 ± 1.1 (30%) | 0.1 ± 0.03 (28%) | 3.3 ± 1.2 (36%) | 3 ± 0.7 (23%) | 2.3 ± 0.7 (31%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 62% | 54% | 56% | 67% | 52% | 67% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 0.4 | 0.3 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.1 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 4 | 2 | 12 | 2 | 4 | 7 |
| Fla | Flux (kg) | 535 ± 118 (2%) | 49 ± 1.2 (24%) | 2.3 ± 0.5 (22%) | 71 ± 18 (25%) | 65 ± 12 (19%) | 62 ± 22 (35%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 31% | 29% | 34% | 30% | 18% | 76% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 7 | 3 | 6 | 6 | 3 | 2 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 84 | 30 | 367 | 49 | 102 | 195 |
| IdP | Flux (kg) | 205 ± 54 (26%) | 19 ± 5 (27%) | 0.75 ± 0.2 (23%) | 12 ± 4 (33%) | 22 ± 4 (19%) | 28 ± 5 (19%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 50% | 47% | 35% | 60% | 19% | 20% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 3 | 1.3 | 1.8 | 1.1 | 1.1 | 1 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 34 | 12 | 126 | 8 | 34 | 91 |
| Phe | Flux (kg) | 296 ± 63 (21%) | 55 ± 15 (27%) | 1.5 ± 0.4 (24%) | 42 ± 17 (41%) | 32 ± 8 (24%) | 27 ± 19 (70%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 23% | 36% | 44% | 73% | 51% | 94% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 4 | 4 | 3.6 | 3.6 | 1.6 | 0.9 |
| | Concentration moyenne (µg kg ⁻¹) | 52 | 31 | 262 | 30 | 55 | 90 |
| Pyr | Flux (kg) | 437 ± 93 (21%) | 44 ± 11 (24%) | 1.6 ± 0.4 (21%) | 50 ± 14 (28%) | 46 ± 9 (19%) | 48 ± 16 (34%) |
| | $W_{estimate}$ (%) | 26% | 25% | 30% | 44% | 21% | 73% |
| | Flux spécifique (g km ² yr ⁻¹) | 5.8 | 3.1 | 3.9 | 4.2 | 2.3 | 1.6 |

| | | | | | | | | |
|---|---|---|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| POLYCHLORINATED BIPHENYL (PCBi) | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 69 | 27 | 259 | 35 | 73 | 159 |
| | Σ_{13} PAH (kg) | Flux (kg) | 3044 \pm 661 (22%) | 340 \pm 77 (23%) | 13 \pm 3 (21%) | 341 \pm 85 (25%) | 348 \pm 64 (18%) | 344 \pm 102 (30%) |
| | | W_{estimate} (%) | 28% | 18% | 25% | 29% | 17% | 66% |
| | | Flux spécifique ($\text{g km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 40 | 24 | 31 | 29 | 17 | 12 |
| | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 475 | 201 | 2067 | 229 | 533 | 1082 |
| | PCB 101 | Flux (kg) | 10 \pm 1.9 (18%) | 0.7 \pm 0.2 (25%) | 0.07 \pm 0.02 (26%) | 0.9 \pm 0.3 (40%) | 0.7 \pm 0.1 (18%) | 0.65 \pm 0.2 (36%) |
| | | W_{estimate} (%) | 14% | 36% | 49% | 73% | 15% | 78% |
| | | Flux spécifique ($\text{mg km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 135 | 52 | 170 | 72 | 36 | 22 |
| | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 2 | 0.50 | 15 | 0.6 | 1.2 | 2.50 |
| | PCB 118 | Flux (kg) | 5 \pm 1.1 (23%) | 0.7 \pm 0.1 (22%) | 0.03 \pm 0.01 (22%) | 0.9 \pm 0.3 (31%) | 0.3 \pm 0.05 (18%) | 0.4 \pm 0.2 (52%) |
| | | W_{estimate} (%) | 44% | 16% | 31% | 54% | 25% | 89% |
| | | Flux spécifique ($\text{mg km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 63 | 47 | 60 | 72 | 13 | 13 |
| | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 1.1 | 0.4 | 5 | 0.50 | 0.4 | 1.6 |
| | PCB 138 | Flux (kg) | 17 \pm 3.3 (19%) | 0.9 \pm 0.2 (23%) | 0.1 \pm 0.03 (21%) | 1.6 \pm 0.5 (34%) | 1 \pm 0.2 (19%) | 1.1 \pm 0.3 (24%) |
| | | W_{estimate} (%) | 24% | 20% | 25% | 64% | 13% | 50% |
| | | Flux spécifique ($\text{mg km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 223 | 60 | 293 | 131 | 51 | 39 |
| Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | | 3.6 | 0.50 | 23 | 1.2 | 1.9 | 4 | |
| PCB 153 | Flux (kg) | 17 \pm 2.5 (15%) | 0.9 \pm 0.2 (25%) | 0.1 \pm 0.03 (22%) | 2.9 \pm 1 (39%) | 1.3 \pm 0.2 (19%) | 1 \pm 0.3 (26%) | |
| | W_{estimate} (%) | 72% | 31% | 31% | 70% | 32% | 54% | |
| | Flux spécifique ($\text{mg km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 230 | 61 | 312 | 242 | 62 | 34 | |

| | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------------------------------|---|--|---------------------|----------------------|-------------------|---------------------|----------------------|-----|
| | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 4 | 0.50 | 23 | 2 | 2 | 4 | |
| | PCB 180 | Flux (kg) | 12 \pm 1.4 (11%) | 0.9 \pm 0.2 (27%) | 0.1 \pm 0.03 (24%) | 2.3 \pm 1 (47%) | 1.4 \pm 0.4 (32%) | 0.65 \pm 0.2 (32%) | |
| | | W_{estimate} (%) | 54% | 43% | 40% | 80% | 75% | 70% | |
| | | Flux spécifique ($\text{mg km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 159 | 61 | 289 | 196 | 70 | 22 | |
| | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 2.4 | 0.50 | 24.6 | 1.6 | 2 | 2.3 | |
| | Σ_5PCB | Flux (kg) | 61 \pm 7.6 (12%) | 4 \pm 0.9 (22%) | 0.5 \pm 0.1 (22%) | 8.4 \pm 3 (38%) | 4.7 \pm 1 (22%) | 3.8 \pm 0.9 (25%) | |
| | | W_{estimate} (%) | 62% | 13% | 32% | 70% | 46% | 50% | |
| | | Flux spécifique ($\text{mg km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 809 | 280 | 1124 | 714 | 233 | 129 | |
| | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 13.4 | 2.3 | 90.3 | 5.7 | 7.50 | 14.6 | |
| GLYPHOSATE / AMPA | Glyphosate | Flux (kg) | 97 \pm 20 (20%) | 9 \pm 0.2 (13%) | 0.7 \pm 0.2 (36%) | 9 \pm 3 (35%) | 3.4 \pm 1.4 (42%) | 18 \pm 5 (27%) | |
| | | | W_{estimate} (%) | 83% | 25% | 47% | 32% | 64% | 27% |
| | | | Flux spécifique ($\text{g km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 1 | 0.6 | 2 | 0.7 | 0.2 | 0.6 |
| | | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 19 | 5 | 150 | 5 | 6 | 45 |
| | AMPA | Flux (kg) | 220 \pm 45 (20%) | 14 \pm 7 (51%) | 2.5 \pm 0.8 (33%) | 87 \pm 34 (39%) | 24 \pm 8 (35%) | 39 \pm 10 (26%) | |
| | | | W_{estimate} (%) | 81% | 67% | 30% | 40% | 39% | 14% |
| | | | Flux spécifique ($\text{g km}^2 \text{yr}^{-1}$) | 3 | 1 | 6 | 7 | 1 | 1 |
| | | | Concentration moyenne ($\mu\text{g kg}^{-1}$) | 56 | 13 | 629 | 76 | 44 | 132 |

Annexe 4 – Notice d’utilisation des scripts R et des macros excel pour calculer les flux de contaminants

Hugo Delile et Matthieu Masson

INRAE, UR RiverLy, 5 rue de la Doua, CS 20244, F-69625 Villeurbanne Cedex, France

matthieu.masson@inrae.fr

Afin d’homogénéiser les pratiques de calculs des flux de contaminants à partir des données produites par l’Observatoire des Sédiments du Rhône, il est recommandé de recourir à la méthode de calcul développée ci-dessous. Cette notice détaille le synopsis graphique de la méthode de calcul mise en œuvre (voir fichier « synopsis_notice_scripts_flux_OS.R.ppt ») qui est accessible par le chemin d’accès suivant : `\\Ly-data\LY-Unites\Riverly\Lama\LAMA\Commun\Programmes_de_recherche\OSR\Espace_de_travail\Scripts_R_flux_contaminants\Notice de calcul des flux de contaminants`

Toutes les étapes et opérations décrites ci-dessous doivent être réalisées en suivant l’arborescence des dossiers et fichiers contenus dans le *dossier racine* « Scripts_R_flux_contaminants » qui est disponible sur le réseau d’Irstea Lyon-Villeurbanne en suivant ce chemin d’accès : `\\Ly-data\LY-Unites\Riverly\Lama\LAMA\Commun\Programmes_de_recherche\OSR\Espace_de_travail\Scripts_R_flux_contaminants`

⚠ Pour tout usage des scripts R, il est impératif que l’usager vérifie et adapte les chemins d’accès encodés dans les scripts R à l’arborescence de son ordinateur.

⚠ Veiller à bien remplacer les « \ » par des « / » lorsque vous copiez des chemins d’accès dans les scripts R.

Par la suite, des *dossiers de travail* seront déterminés pour chaque script. Leur chemin d’accès sera défini à partir du *dossier racine* comme cela : `..\dossier_travail` où « `..\` » représente le chemin du dossier *dossier racine*.

Des données peuvent être téléchargés sur la banque de données en ligne de l’OSR, BDOH, disponible à cette adresse :

<https://bdoh.irstea.fr/OBSERVATOIRE-DES-SEDIMENTS-DU-RHONE/>

➤ **Étape 1 : comblement des lacunes des C_{MES} et calcul des flux MES**

La première étape pour calculer les flux de contaminants est de constituer des chroniques continues des concentrations de MES (C_{MES}). Si les séries contiennent des lacunes de C_{MES} , il est alors indispensable de les combler. Le comblement des lacunes de C_{MES} repose sur la relation qu'il existe entre les débits (Q) et les C_{MES} . Trois scripts R sont nécessaires pour procéder au comblement des lacunes. Les scripts R relatifs à cette première étape sont disponibles dans le *dossier travail* « Comblement_lacune_CMES » accessible par ce chemin d'accès : `\\...\Comblement_lacune_CMES`

- **Script R « [script_SIRCA_method2](#) »** : ce script constitue une étape préliminaire au comblement des lacunes des C_{MES} . Il consiste à agréger les données de Q et C_{MES} de chaque station au sein de deux fichiers R distincts : l'un pour les Q et l'autre les C_{MES} . En entrée, le script fait appel à des fichiers .txt dans lesquels se trouvent les données de débits et de C_{MES} . Ces fichiers sont téléchargeables sur BDOH.

Pour chaque station, les débits (1 fichier par station) et les C_{MES} (1 fichier par station) doivent être téléchargés au format horaire en UTC +1. Les noms des fichiers demeureront ceux attribués lors du téléchargement : [NOM-STATION]_CMES.txt (pour les C_{MES}) et [NOM-STATION]_DEB.txt (pour les Q). Une fois téléchargés ces fichiers sont stockés dans deux sous-dossiers distincts nommés « Q » et « CMES » du dossier « Comblement_lacune_CMES ».

⚠ Pour la station d'Arles trois types de données de C_{MES} sont proposées dans la banque de données BDOH. Sélectionnez le format « CMES-2 ».

⚠ Avant d'activer le script R « [script_SIRCA_method2](#) », vérifiez bien que les chemins d'accès au répertoire de travail (ligne 7), aux données de Q (ligne 22) et de CMES (ligne 32) sont adaptés à votre ordinateur.

Une fois le script R « [script_SIRCA_method2](#) » lancé, il produit deux fichiers .Rdata agrégeant respectivement les données de Q et C_{MES} de toutes les stations. Ces fichiers sont nommés [Q.Rdata](#) et [Ct.Rdata](#) et sont stockés dans le *dossier travail* en cours.

- **Script R « [Propagation_MM](#) »** : ce script situé dans le même *dossier travail* en cours réalise l'étape de propagation des débits Q afin d'estimer les C_{MES} à partir de la relation CSQ à 1 ou 2 segments spécifique à chaque station. Pour fonctionner ce script nécessite les fichiers [Q.RData](#) et [Coef_CsQ2.csv](#). Ce dernier fichier .csv compile les coefficients des relations Q et C_{MES} par station. Ce script produit le fichier [Bar.Rdata](#) qui agrège les C_{MES} lacunaires.

⚠ Avant de lancer le script il est impératif de renseigner uniquement dans le fichier **Coef_CsQ2.csv** les coefficients des stations en cours de traitement. Autrement dit, le nombre de lignes renseignées dans ce fichier doit être égal au nombre de stations en cours de traitement.

- **Script R « Lacunes_2 »** : ce script situé dans le même *dossier travail* en cours réalise l'étape de reconstruction et/ou de comblement des lacunes de C_{MES} à partir des scripts R « **Q.RData** » et « **Bar.Rdata** », ainsi que des fichiers **.txt** nommés [NOM-STATION]_CMES.txt.

⚠ ce script doit être lancé jusqu'à la ligne 147. Les lignes de code qui suivent ne sont pas utiles pour le comblement des lacunes.

En sortie le script « **Lacunes_2** » produit notamment des fichiers « **Cf_[CODE-STATION]bib.csv** » qui correspondent aux chroniques horaires des C_{MES} reconstituées et comblées. Ces chroniques sont également agrégées dans un unique fichier R nommé « **Cf.Rdata** ». Toutes les chroniques horaires des C_{MES} reconstituées et comblées (fichiers **.csv**) sont ensuite stockées dans un sous-dossier du *dossier racine* à partir du chemin d'accès suivant :
[\\Ly-data\LY-Unites\Riverly\Lama\LAMA\Commun\Programmes_de_recherche\OSR\Espace_de_travail\Scripts_R_flux_contaminants\Data_BDOH\CMES_comb](#)
[le](#)

- **Calcul des flux de MES** : à partir d'une feuille excel, procéder manuellement au calcul des flux de MES (F_{MES} en t/h) en multipliant les Q horaires (m^3/s) des stations par leurs C_{MES} (mg/L) comme suit : $F_{MES} = [Q*60*60*C_{MES}*1000] / 10^9$. Les chroniques de débits horaires et des C_{MES} par station sont stockées dans le dossier « **Data_BDOH** » du *dossier racine*. Une fois calculées, les chroniques de F_{MES} de chaque station doivent être sauvegardées en format **.txt** dans un sous-dossier nommé « **FMES_comble** » du dossier « **Data_BDOH** ». Le nom des fichiers de F_{MES} devront suivre ce modèle : [NOM-STATION]_FMES.txt.

➤ **Étape 2 : classement hydrologique des échantillons**

En raison de l'influence des conditions hydrologiques sur les niveaux de concentrations des contaminants, le classement hydrologique des échantillons en régime de base ou de crue a été réalisé lorsque des lacunes de concentrations de micropolluants sont observées. Pour mener à bien cette étape trois scripts ont été conçus et nécessitent d'être employés.

- **Script R « Agglomeration_DEB_01-02-2019 »** : il agglomère les Q horaires de chaque station dans un même fichier **.csv**. Il nécessite donc en entrée les fichiers [NOM-STATION]_DEB.txt qui sont situés dans le sous-dossier « Data_BDOH\DEBIT». En sortie ce script produit un fichier **Q_riviere_compile.csv** stocké dans le même sous-dossier « Data_BDOH \DEBIT».
- **Script R « Agglomeration_FMES_01-02-2019 »** : il agglomère les flux horaires de MES de chaque station dans un même fichier **.csv**. Il nécessite donc en entrée les fichiers [NOM-STATION]_FMES.txt qui sont situés dans le sous-dossier « Data_BDOH\FMES_comble». En sortie ce script produit un fichier **FMES_riviere_compile.csv** stocké dans le même sous-dossier « Data_BDOH\FMES_comble ».
- **Script R « Script_classement_hydro_01-02-2019 »** : ce script est situé dans le *dossier travail* suivant : `...\Classement_regime_hydro`

Il effectue le classement hydrologique (crue/base) des échantillons (PAP, CMO, etc.) à l'aide de 4 fichiers **.csv**. Les deux premiers correspondent aux **FMES_riviere_compile.csv** et **Q_riviere_compile.csv** qui sont situés respectivement dans les sous-dossiers « Data_BDOH\FMES_comble » et « Data_BDOH \DEBIT » et du *dossier racine*. Ce script nécessite également en entrée le fichier **Info_riviere.csv** du *dossier racine* dans lequel se trouvent de nombreuses informations sur les stations (code station, seuil de crue, superficie). Enfin, la liste des échantillons à classer intitulée **Liste_echantillons.csv** se trouve dans le *dossier travail* « Classement_regime_hydro ». Ce fichier renseigne les noms des échantillons et les périodes (dates début et fin) pour lesquelles les régimes hydro doivent être estimés.

| code.echantillon | debut | fin |
|-----------------------|------------------|------------------|
| FIE-PAP-180802-180905 | 02/08/2018 12:00 | 05/09/2018 11:59 |
| FIE-PAP-180905-181002 | 05/09/2018 12:00 | 02/10/2018 11:59 |
| ARD-PAP-180419-180711 | 19/04/2018 12:00 | 11/07/2018 11:59 |

Figure 1 : extrait des premières lignes du fichier **Liste_echantillons.csv**

⚠ Avant d'activer le script R « **Script_classement_hydro_01-02-2019** », vérifiez bien que le chemin d'accès au *dossier racine* (ligne 26) est adapté à votre ordinateur. Bien finir le nom du chemin par « / ».

En sortie, ce script fournit les régimes hydrologiques de chaque échantillon dans un fichier [Resultat_classement_hydro.csv](#) situé dans le *dossier travail* « Classement_regime_hydro ».

➤ **Étape 3 : transformation des chroniques discontinues de contaminants en chroniques continues**

Afin de calculer des flux de contaminants, il est nécessaire au préalable de produire des chroniques de concentrations des substances considérées qui soient continues. En effet, les chroniques disponibles sur le réseau du LAMA présentent des ruptures temporelles (séries discontinues) entre les dates de début et de fin des chroniques. Cette étape consiste à transformer les séries temporelles discontinues en séries continues. Pour ce faire, nous avons recours à deux techniques distinctes qui sont propres aux modes de prélèvement des MES dans les différentes stations : par pièges à particules (PAP) ou par centrifugeuses fixes (CFI). Cette étape se réalise dans le *dossier travail* « Transformation_conti-disconti » du *dossier racine*.

Les séries discontinues des contaminants sont disponibles dans le dossier des résultats d'analyse du programme de recherche de l'OSR en suivant le chemin d'accès suivant : [\\LY-data\LY-Unites\Riverly\Hhly\hhmet\Sites&Manips\OSR\Laboratoire\Resultats_analyses](#)

❖ **Transformation des chroniques de contaminants mesurés dans les MES collectées par des PAP**

Cette étape nécessite d'ouvrir les fichiers excel [transormation_continu_PAP&CFI.xls](#) et [Macro_transfo-discont_cont.xls](#) qui sont tous les deux situés dans le *dossier travail* en cours. Les deux premières feuilles du fichier [transormation_continu_PAP&CFI.xls](#) sont un exemple de transformation des chroniques discontinues en séries continues.

A partir des résultats d'analyse de la ou les substances d'intérêt récupérés sur le réseau du LAMA (cf. suivre le lien d'accès mentionné plus haut), copier-coller les colonnes relatives aux dates de début et de fin de prélèvement, les résultats des substances et les LQ associées dans la feuille excel intitulée « Discont » du fichier [transormation_continu_PAP&CFI.xls](#). La colonne G consiste à identifier rapidement les lacunes entre deux échantillons de PAP en comparant la date de fin de prélèvement de l'échantillon supérieur à la date de début du suivant. Si les deux échantillons présentent une rupture temporelle de plus de 1', alors l'échantillon supérieur est marqué dans la colonne G comme « lacune ». Dans ce cas, il faut insérer une nouvelle ligne

entre les deux échantillons auxquels la lacune renvoie et inscrire « -9999 » dans la ou les colonnes résultats et « l » dans les colonnes relatives aux LQ des substances.

Puis, copier-coller la grille de résultats (sans la colonne G) complétée des échantillons lacunaires (nouvelles lignes insérées) dans la feuille 1 du fichier [Macro_transfo-discont_cont.xls](#). Suivre les instructions fournies en feuille 2 du même fichier. Cette étape consiste à réduire à une seule colonne les dates de début et de fin de prélèvement en dédoublant toutes les lignes. Une fois la macro lancée la colonne relative à la date de « Fin » du prélèvement peut être supprimée par la suite car celle-ci correspond à celle qui suit à la ligne suivante.

Ensuite, copier-coller les lignes produites par la macro (sans la colonne B) dans une nouvelle feuille du fichier [transormation_continu_PAP&CFI.xls](#). Intituler cette nouvelle feuille « NOM famille substances_STATION_Cont ». Chaque nouvelle feuille ainsi produite recense les résultats de toutes les substances d'une même famille de contaminants par station avec trois colonnes par substance (colonnes date, résultats substance et Code LQ).

❖ **Transformation des chroniques de contaminants mesurés dans les MES collectées par des CFI**

A partir des résultats d'analyse de la ou les substances d'intérêt récupérés sur le réseau du LAMA (cf. suivre le lien d'accès mentionné plus haut), copier-coller les colonnes relatives aux dates de début et de fin de prélèvement, les résultats des substances et les LQ associées dans la feuille 2 du fichier [Modèle_Transformation_discontinu-continu_CFI.xls](#) (cf. *dossier travail* en cours). Puis, suivre les étapes mentionnées dans la feuille « Mode_opératoire » du même fichier excel jusqu'à l'étape 8.

Enfin, reproduire les étapes décrites pour les PAP à partir de l'utilisation de la macro [Macro_transfo-discont_cont.xls](#).

Une fois la transformation des séries discontinues en chroniques continues achevée, il est nécessaire d'enregistrer chaque chronique de contaminant par station dans un fichier .txt intitulé [NOM-STATION]_C[NOM-SUBSTANCE]-3.txt. Ce fichier présente trois colonnes : date en jj/mm/aaaa hh:mm:ss ; valeur ; code qualité (« v » pour validé et « l » pour lacune).

Ces fichiers devront être enregistrés dans le dossier « Chroniques lacunaires traitées » du *dossier travail* en cours « Comblement_lacune_contaminants » disponible à partir de ce chemin d'accès :

➤ **Étape 4 : Comblement des lacunes des chroniques continues de contaminants**

Avant de procéder au calcul des flux à proprement parlé, le comblement des lacunes des chroniques continues de contaminants précédemment produites doit être effectué. Le *dossier travail* relatif à cette étape est accessible sur le chemin d'accès suivant : \\...\Comblement_lacune_contaminants.

Cette étape requière le script R « **Comblement_lacune_contaminant** », qui se situe dans le *dossier travail* et qui fait appel :

- Aux flux horaires de MES de chaque station : fichier [NOM-STATION]_FMES.txt qui sont situés dans le sous-dossier « Data_BDOH\FMES_comble » ;
- Aux débits horaires de chaque station : fichier [NOM-STATION]_Q.txt qui sont situés dans le sous-dossier « Data_BDOH \DEBIT » ;
- Aux séries continues lacunaires des contaminants de chaque station : fichier [NOM-STATION]_C[NOM-SUBSTANCE]-3.txt qui sont situées dans le dossier « Chroniques lacunaires traitées » du *dossier travail* en cours ;
- Au fichier « **Code_contaminant.csv** » : il fait la correspondance entre les noms des substances étudiées et ceux utilisés dans les noms des fichiers des séries continues lacunaires de chaque station. Dans ce fichier se trouve également toutes les unités de concentrations et de flux de chaque contaminant. Ce fichier .csv est situé dans le *dossier travail* en cours ;
- Au fichier « **forfaits_contaminants.csv** » : il recense toutes les concentrations forfaitaires en crue et en base de chaque station (valeur médiane utilisée). Ce fichier .csv est situé dans le *dossier travail* en cours ;
- Au fichier « **Info_riviere.csv** » : il recense notamment les seuils de crue des stations d'intérêt destinés à classer les échantillons lacunaires selon leur régime hydrologique. Ce fichier .csv est situé dans le *dossier racine*.

⚠ Avant d'activer le script R « [Comblement_lacune_contaminant](#) », vérifiez bien que le chemin d'accès au *dossier racine* (ligne 16) est adapté à votre ordinateur. Bien finir le nom du chemin par « / ».

Une fois le script exécuté, il génère des fichiers [NOM-STATION]_C[NOM-SUBSTANCE]-3_estime.txt qui correspondent aux séries continues comblées des contaminants. Ces fichiers sont enregistrés dans le sous-dossier « chroniques_continue_contaminants_BDOH » en suivant ce chemin d'accès :
[\..\Comblement_lacune_contaminants\chroniques_continue_contaminants_BDOH\Estimés](#)

➤ **Étape 5 : Calcul des flux sur différentes périodes (horaires, journalières, mensuelles, saisonnières et annuelles)**

Le calcul des flux selon différents pas de temps (horaire, journalier, mensuel, saisonnier et annuel) fait intervenir le script R « [Flux_contaminants_OS_25-03-2019](#) » qui est situé dans le *dossier travail* « Flux_contaminants » en suivant ce chemin d'accès :
[\..\Flux_contaminants](#)

En entrée ce script fait appel aux fichiers suivant :

- Aux flux horaires de MES de chaque station à partir du fichier compilant ces flux ([FMES_riviere_compile.csv](#)) qui est situé dans le sous-dossier « Data_BDOH\FMES_comble » ;
- Aux débits horaires de chaque station à partir du fichier compilant ces débits ([Q_riviere_compile.csv](#)) qui est situé dans le sous-dossier « Data_BDOH \DEBIT » ;
- Au fichier « [Code_contaminant.csv](#) » : il fait la correspondance entre les noms des substances étudiées et ceux utilisés dans les noms des fichiers des séries continues lacunaires de chaque station. Dans ce fichier se trouve également toutes les unités de concentrations et de flux de chaque contaminant ;
- Au fichier « [Info_riviere.csv](#) » : il recense notamment les seuils de crue des stations d'intérêt destinés à classer les échantillons lacunaires selon leur régime hydrologique. Ce fichier .csv est situé dans le *dossier racine* « Scripts_R_flux_contaminants » ;
- Aux chroniques continues et comblées des contaminants disponibles dans les fichiers [NOM-STATION]_C[NOM-SUBSTANCE]-3_estime.txt. Ces fichiers sont enregistrés

dans le sous-dossier « chroniques_continue_contaminants_BDOH » en suivant ce chemin d'accès :

[\...\Comblement_lacune_contaminants\chroniques_continue_contaminants_BDOH\Estimées](#)

ou dans le sous-dossier « Contaminant_comble » du *dossier travail* en cours en suivant ce chemin d'accès : [\...\Flux_contaminants\Contaminant_comble](#)

⚠ Avant d'activer le script R « [Flux_contaminants_OSR_25-03-2019](#) », vérifiez bien que le chemin d'accès au *dossier racine* (ligne 17) est adapté à votre ordinateur. Bien finir le nom du chemin par « / ».

Une fois le script exécuté, il génère des tables de flux horaires et journaliers de contaminants, ainsi qu'une base de données par périodes de temps :

- Les flux horaires de contaminants sont stockés dans le sous-dossier « Resultats_flux_horaires » du *dossier travail*. Ces fichiers se nomment [\[NOM-STATION\]_C\[NOM-CONTAMINANT\]_Flux_horaire.csv](#). Ce sont des tables de flux horaires par substance et station sur la période d'étude d'intérêt.
- Les flux journaliers de contaminants sont stockés dans le sous-dossier « Resultats_flux_journaliers » du *dossier travail*. Ces fichiers se nomment [\[NOM-STATION\]_C\[NOM-CONTAMINANT\]_Flux_journalier.csv](#). Ce sont des tables de flux journalier par substance et station sur la période d'étude d'intérêt.
- Une base de donnée des flux mensuels, saisonniers et annuels pour toutes les substances et toutes les stations qui se trouve dans le fichier « [synthese_flux_periodes.csv](#) ».

Ces trois catégories de fichiers sont enregistrés dans le *dossier travail*.

➤ **Étape 6 : Extraction et calcul des flux inter-périodes**

Afin de faciliter le traitement des données associées aux fichiers produits lors de l'étape précédente, il est nécessaire de recourir script R « [Flux_inter_periode_OSR_07-02-2019_HD](#) ». Ce script est destiné à calculer des flux inter-périodes et il fournit des statistiques. Ce script se trouve dans le *dossier travail* « Flux_contaminants » et il est accessible par le chemin d'accès suivant : [\...\Flux_contaminants](#)

En entrée ce script fait appel au fichier « [synthese_flux_periodes.csv](#) ».

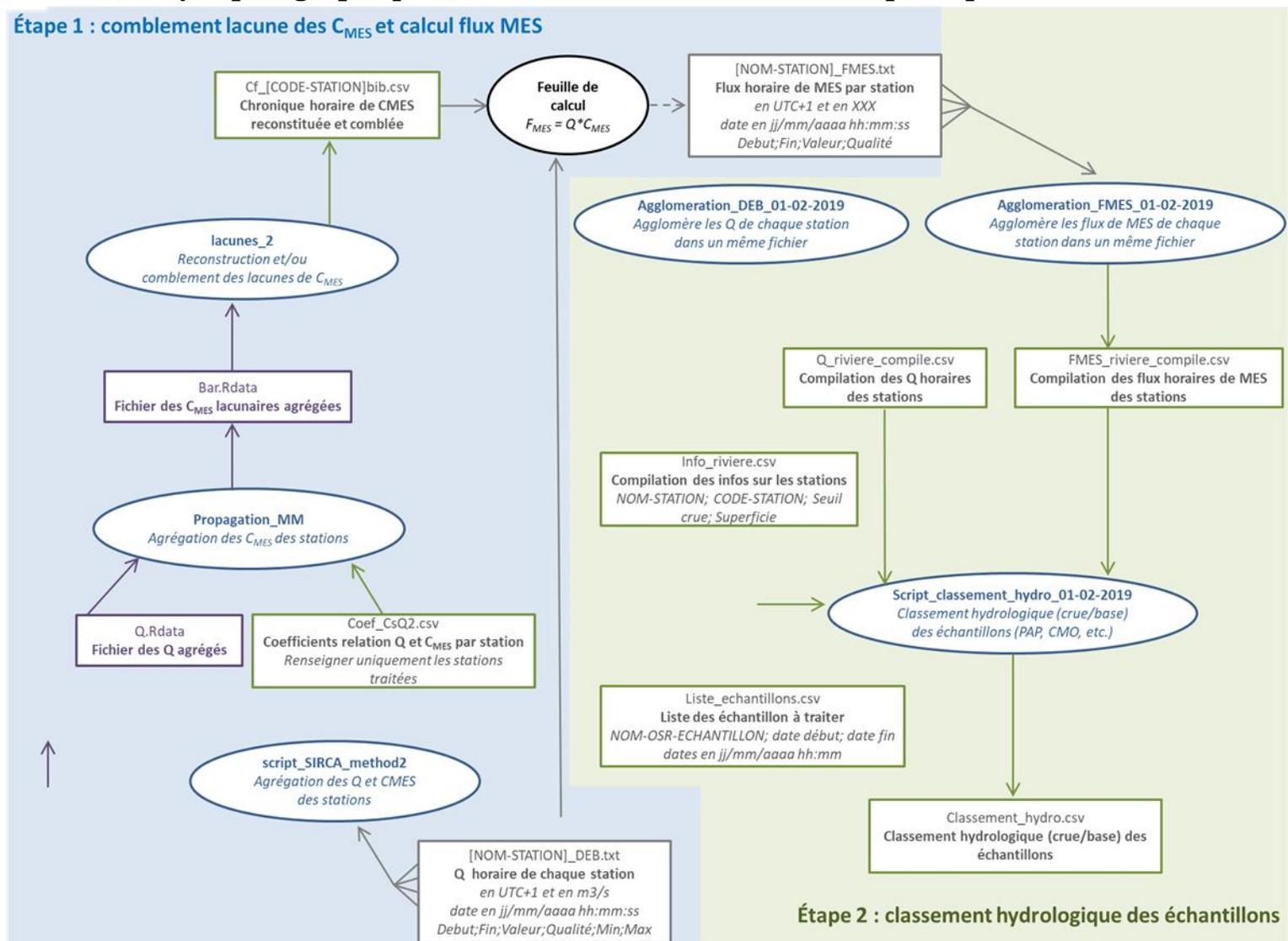
⚠ Avant d'activer le script R « [Flux_contaminants_OSR_25-03-2019](#) », vérifiez bien que le chemin d'accès au *dossier racine* (ligne 17) est adapté à votre ordinateur. Bien finir le nom du chemin par « / ».

En sortie, le script produit 3 fichiers .csv :

- Des statistiques interannuelles (pour les années civiles et hydrologiques) des flux de contaminants sur la période d'intérêt > voir les fichiers [Synthèse_flux_inter-annuel_civil.csv](#) et [Synthèse_flux_inter-annuel_hydro.csv](#) ;
- Des statistiques inter-saisonniers des flux de contaminants sur la période d'intérêt > voir le fichier [Synthèse_flux_inter-saison.csv](#) ;
- Des statistiques inter-mensuelles des flux de contaminants sur la période d'intérêt voir > le fichier [Synthèse_flux_inter-mensuel.csv](#).

----- Fin du document -----

Annexe 5 – Synopsis graphique de la notice d'utilisation des scripts R pour calculer les flux de contaminants.



Étape 3 : transformation discontinue - continue

Cette étape produit des fichiers .txt des séries continues lacunaires des contaminants : couples de deux dates bornant un PAP (même valeur de concentration) ou bornant un CFI (période entre 2 CFI divisée en 2)

À partir des chroniques de métaux BDOH et des chroniques de micropolluants organiques disponibles sur le réseau du LAMA

2 macros disponibles selon que les chroniques discontinues proviennent de PAP ou des CFI

1 fichier par substance et par station : [NOM-STATION]_C[NOM-SUBSTANCE]-3

Valeur = -9999 -> lacune

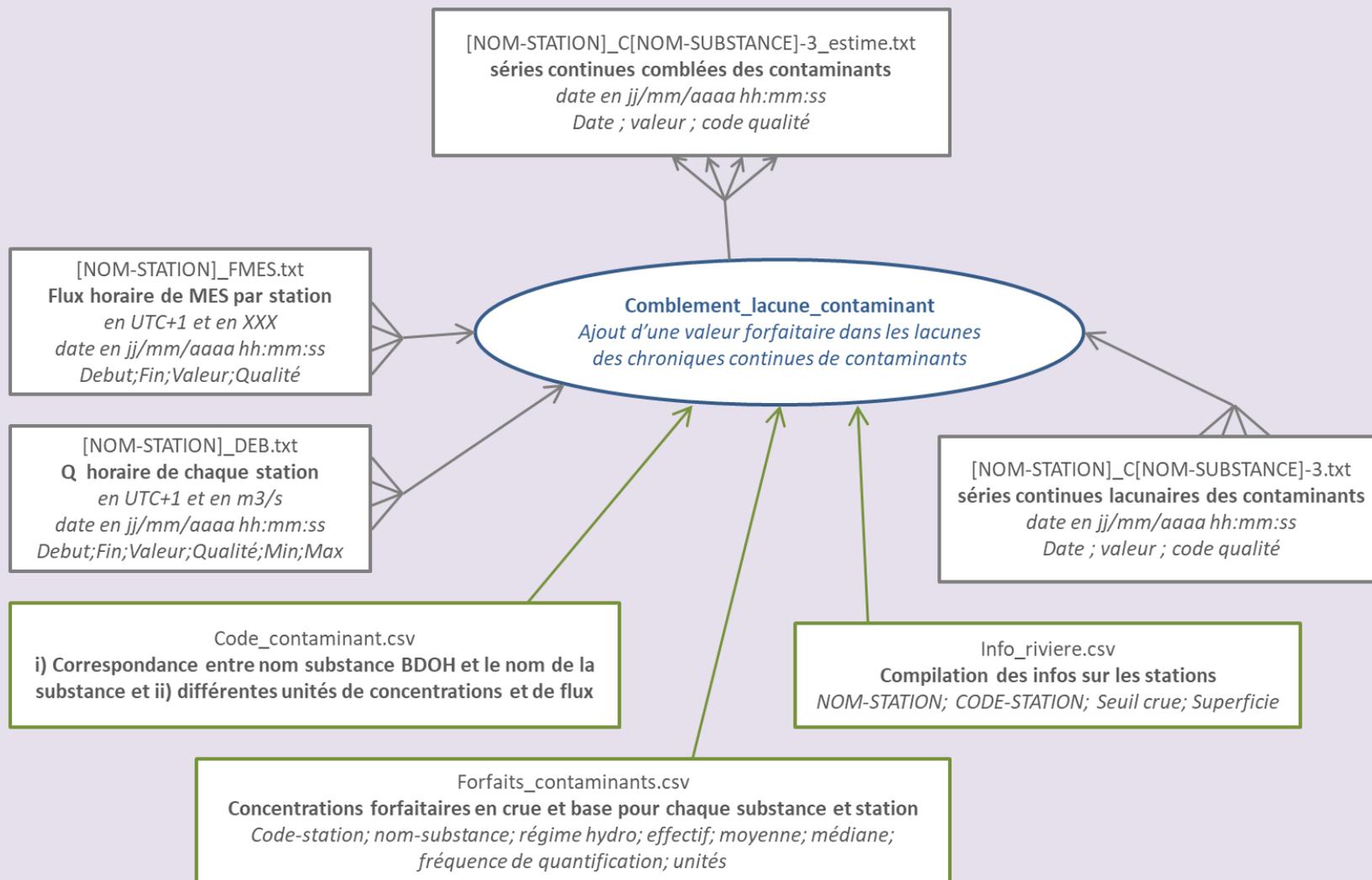
Date ; valeur ; code qualité

Date en jj/mm/aaaa hh/mm/ss

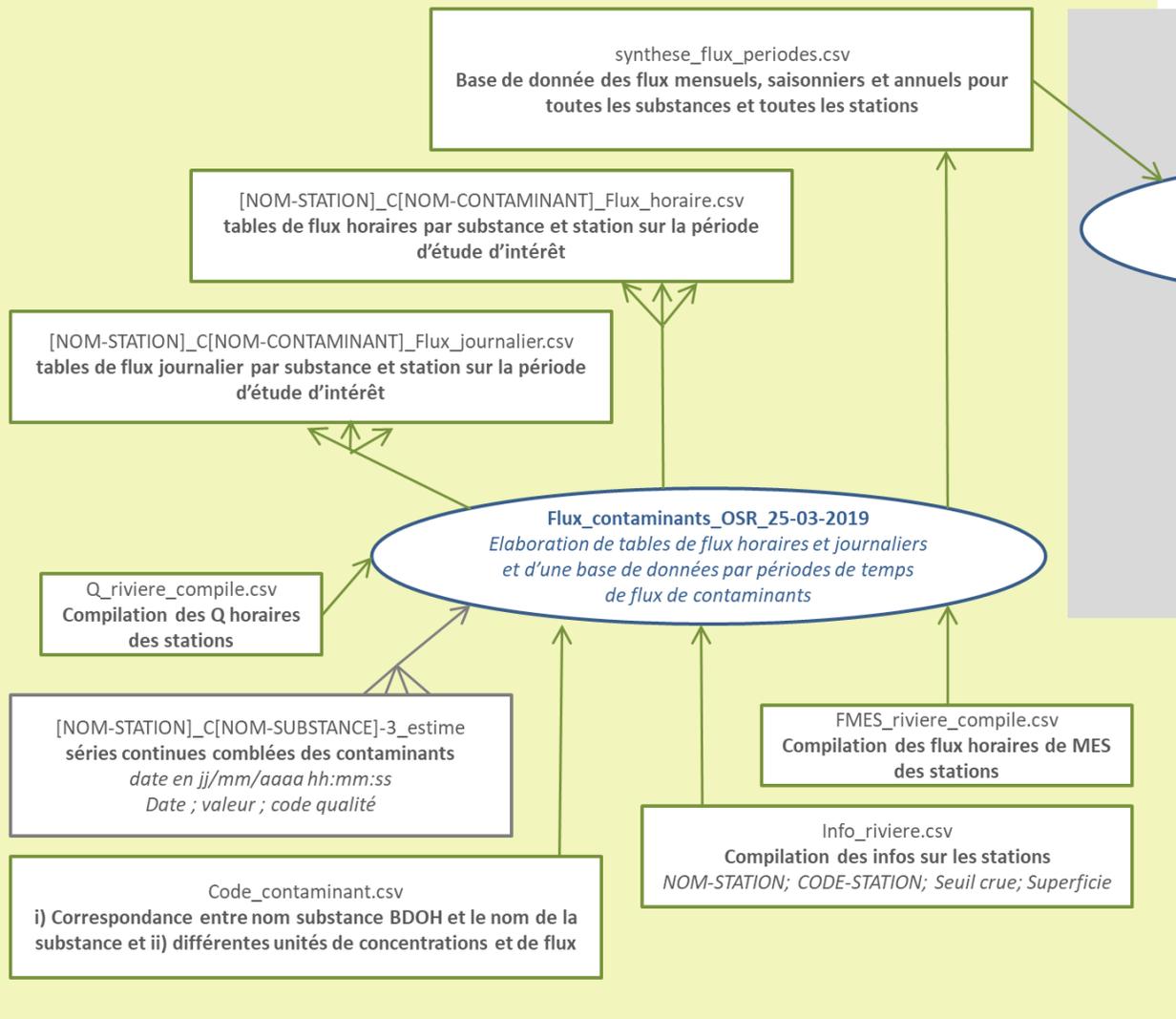
Code qualité : l = lacune ; v = validé

[NOM-STATION]_C[NOM-SUBSTANCE]-3
séries continues lacunaires des contaminants *date*
en jj/mm/aaaa hh:mm:ss
Date ; valeur ; code qualité

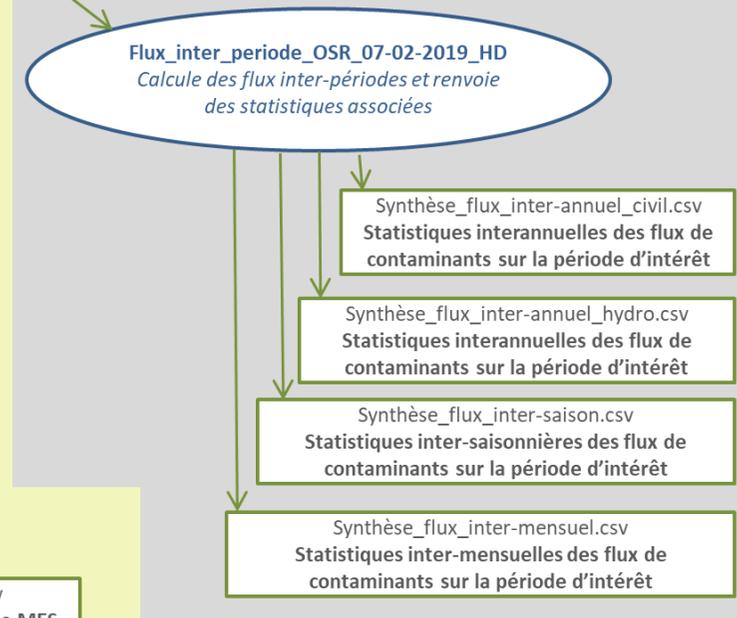
Étape 4 : comblement lacune des chroniques continues de contaminants



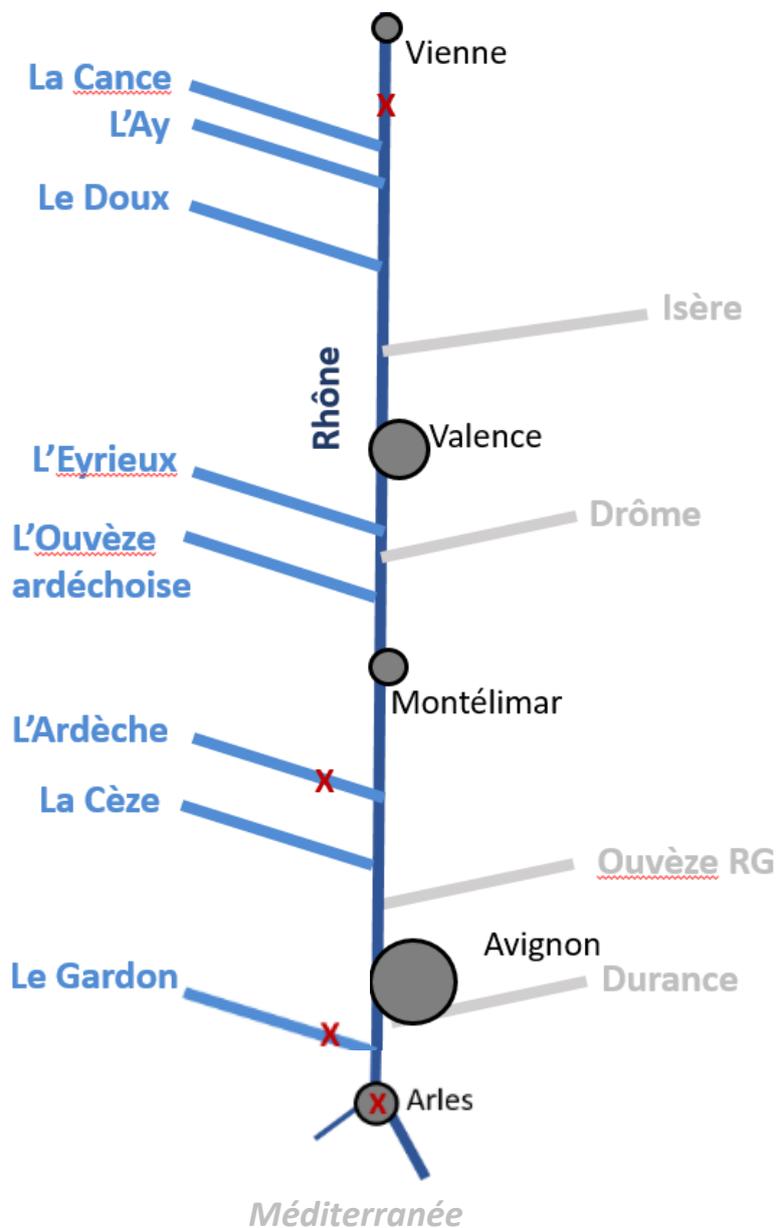
Étape 5 : Calcul des flux sur différentes périodes (horaires, journalières, mensuelles, saisonnières et annuelles)



Étape 6 : Extraction et calcul des flux inter-périodes



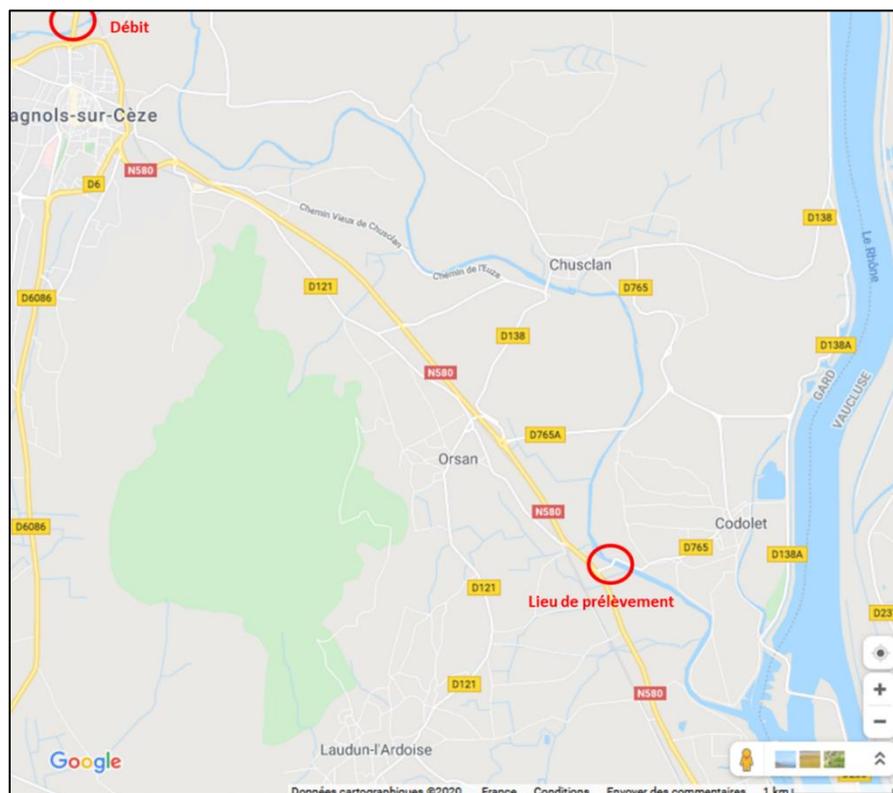
Annexe 6 : Schéma du continuum Rhodanien avec les affluents ciblés pour l'étude des évènements cévenols



Légende :

- X** Stations de l'OSR
- Affluents retenus pour l'étude
- Affluents importants du Rhône (étudiés dans l'OSR)
- Rhône
- Villes importantes

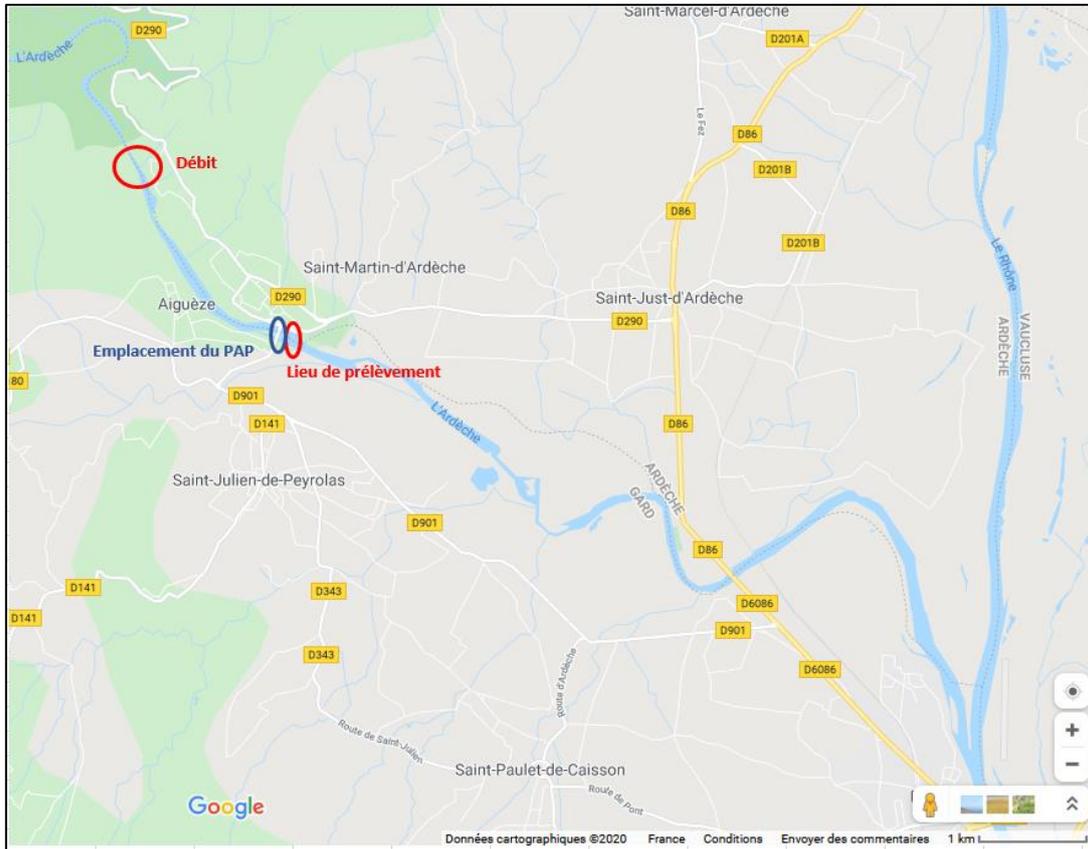
Annexe 7 : Carte des sites de prélèvement sélectionnés pour les affluents cévenols, et des stations de débit les plus proches



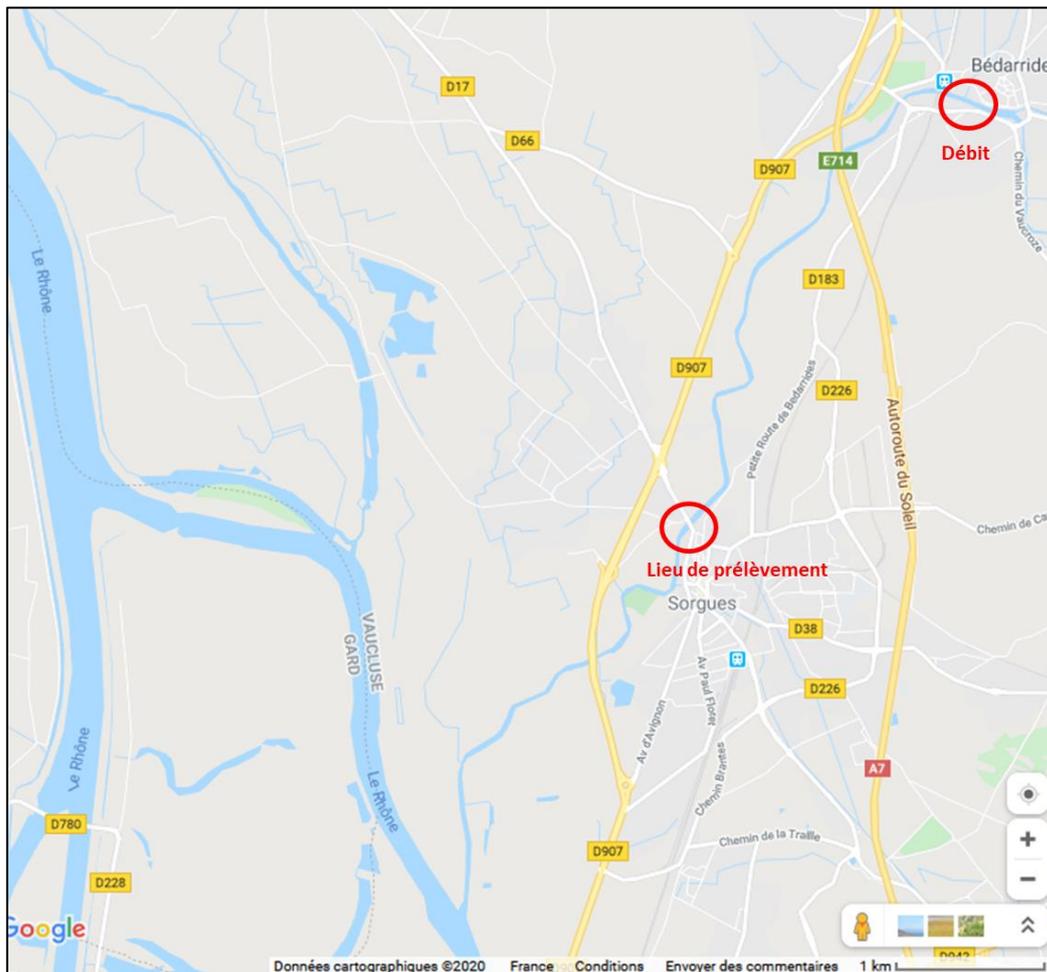
Site de prélèvement de la Cèze



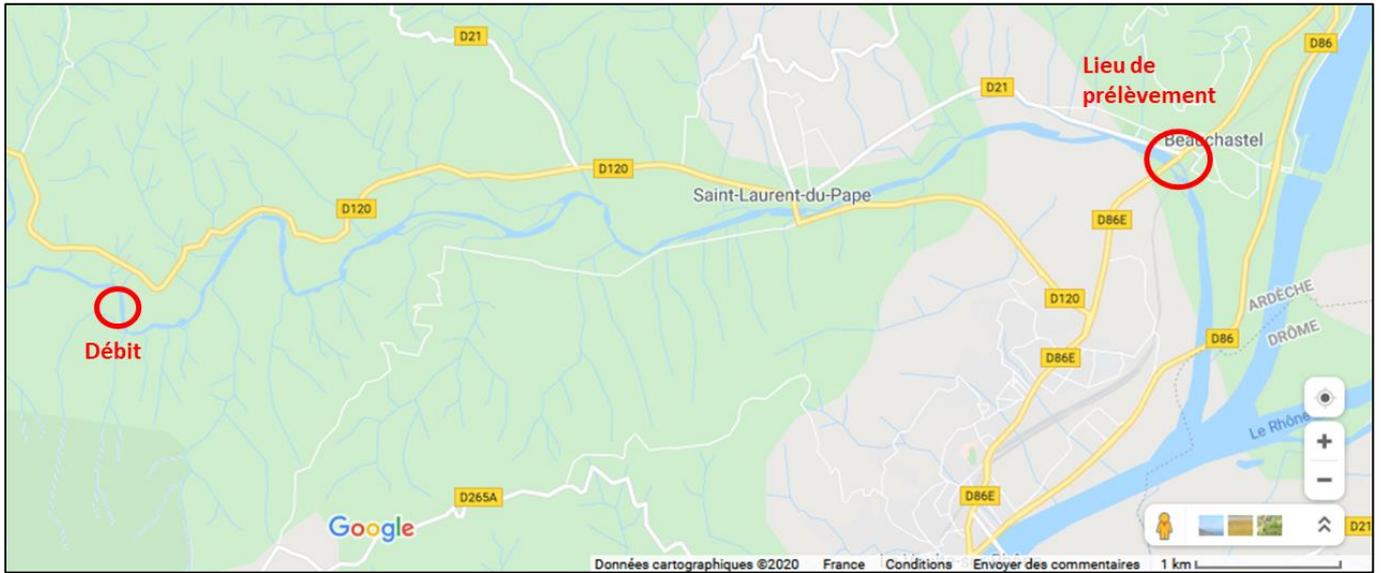
Site de prélèvement du Gardon



Site de prélèvement de l'Ardèche



Site de prélèvement de l'Ouvèze



Site de prélèvement de l'Éyrieux

Annexe 8 : Méthode détaillée de prélèvement et de préparation des échantillons pour les événements cévenols

1- Flaconnage (par site)

| Prélèvements en régime de crue | Prélèvements en régime de base |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none">- 1 flacon en plastique de 1 L pour l'analyse de la concentration en MES- 2 flacons en plastique de 250mL pour l'analyse de la granulométrie- 1 bidon en PEHD de 15 L + 1 seau en PEHD de 10 L (prélèvement pour l'analyse des ETM) | <ul style="list-style-type: none">- 1 flacon en plastique de 1 L pour l'analyse de la concentration en MES- 1 pilulier en polypropylène de 40 mL pour l'analyse de la granulométrie- 1 flacon en verre ambré de 250 mL (prélèvement pour l'analyse des ETM)- 1 spatule en silicone |

Afin d'éviter toute contamination, tous les flacons sont préalablement lavés en machine, puis sont rincés 3 fois avec l'eau du cours d'eau avant le prélèvement.

2- Méthode de prélèvement

Les prélèvements pour l'analyse de la **granulométrie** et de la **teneur en MES** s'effectuent directement dans leurs flacons respectifs. Ils sont plongés dans le cours d'eau à l'aide d'un support en inox (cf. image 1 et 2)

❖ Prélèvements en régime de crue :

L'échantillonnage des MES pour l'analyse des **contaminants métalliques** en régime de crue s'effectue par prélèvement de bidons d'eau (15 L), dont le contenu décante au laboratoire avant d'être centrifugé pour ne garder que les MES (cf. 1.3). L'eau de rivière est prélevée à l'aide d'un seau attaché à une corde (cf. image 4), puis transvasée dans le bidon de 15 L (cf. image 3). L'eau doit être vidée rapidement du seau vers le bidon afin d'éviter que les MES les plus grossières ne décantent. Si besoin, le contenu du seau peut être homogénéisé en formant des 8 aléatoires avant de verser dans le bidon. Les éventuelles MES restées au fond du seau pourront être récupérées à l'aide d'une pissette remplie avec l'eau du site.

Image 1 :
Echantillonnage pour l'analyse de granulométrie



Image 2 :
Echantillonnage à l'aide du support en inox

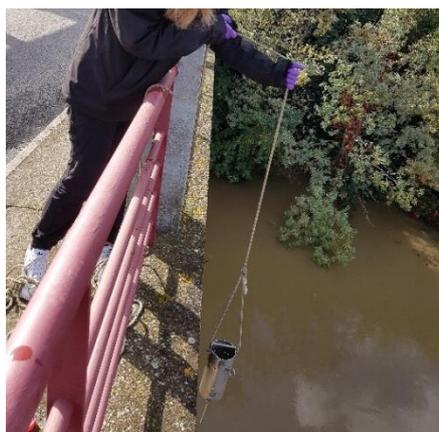
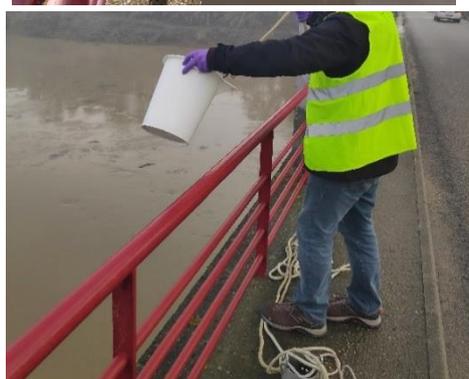


Image 3 :
Bidon de 15L utilisé pour le prélèvement des MES



Image 4 :
Prélèvement d'eau à l'aide d'un seau



❖ Prélèvements en régime de base :

L'échantillonnage des MES pour l'analyse des **contaminants métalliques** en régime de base s'effectue à l'aide de la centrifugeuse mobile (cf. Image 6), qui est montée sur remorque et alimentée par un groupe électrogène. L'eau du cours d'eau est directement acheminée vers le corps de la centrifugeuse à l'aide d'une pompe, où les particules sont centrifugées dans un bol de centrifugation. Les MES sont ensuite récupérées autour du bol à l'aide d'une spatule en silicone, et transférées vers un flacon en verre ambré de 250mL (cf. Image 6). Après homogénéisation, un sous-échantillonnage est effectué et transféré dans un pilulier de 40mL pour l'analyse de la granulométrie.

Image 5 :
Prélèvement par
centrifugeuse mobile



Image 6 : Récupération des
MES sur le bol de
centrifugation

3- Conservation des échantillons

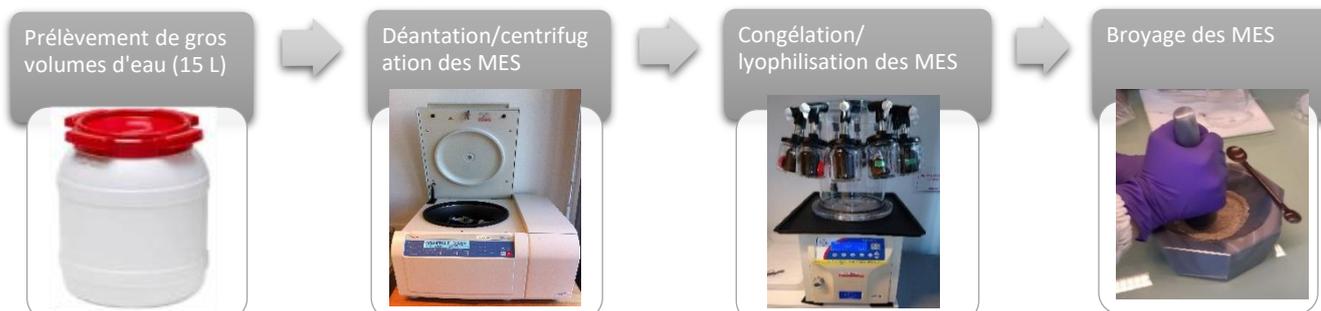
De retour en laboratoire, les échantillons pour la granulométrie et la teneur en MES sont conservés au réfrigérateur et analysés rapidement.

Les bidons de 15 L issus des prélèvements par gros volumes d'eau sont placés en chambre froide entre 12 et 24 heures le temps de leur décantation.

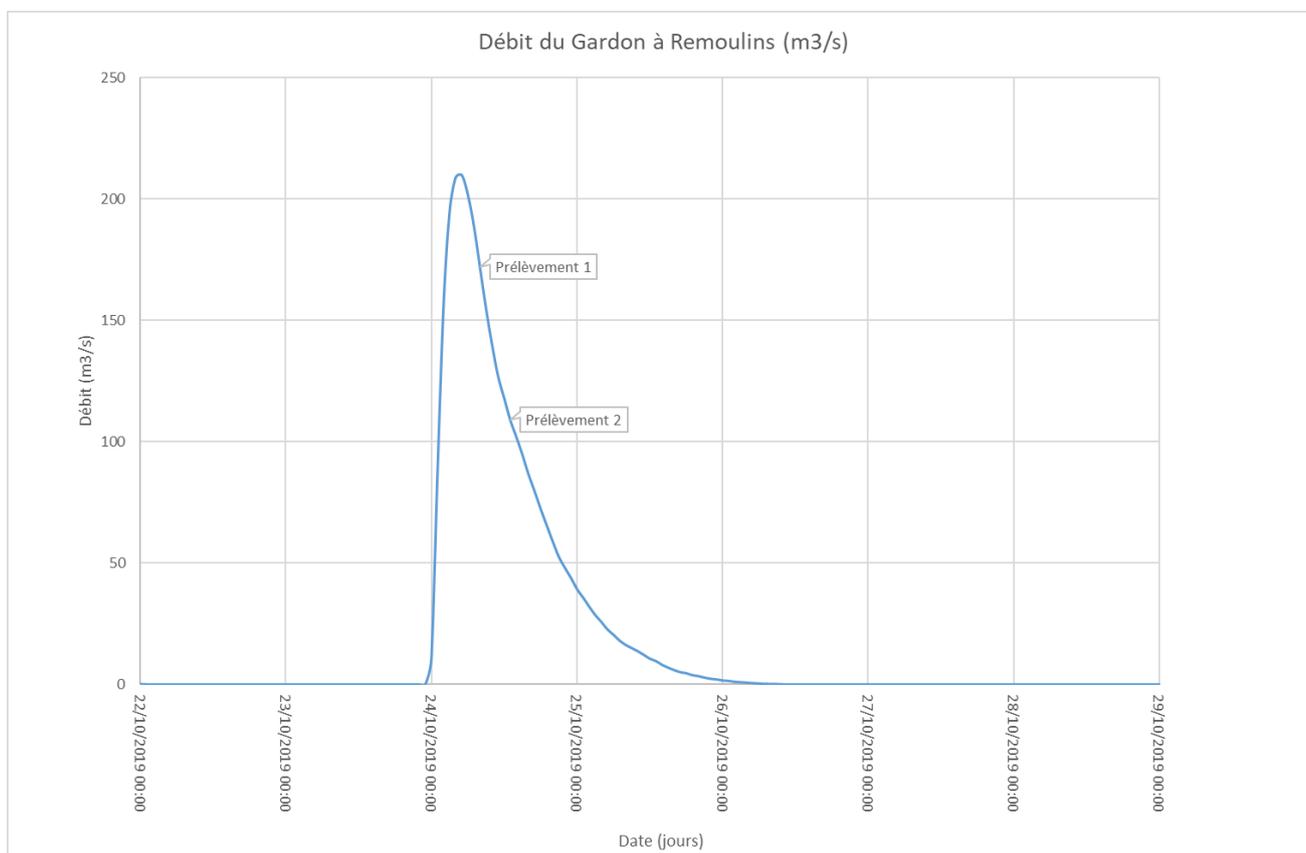
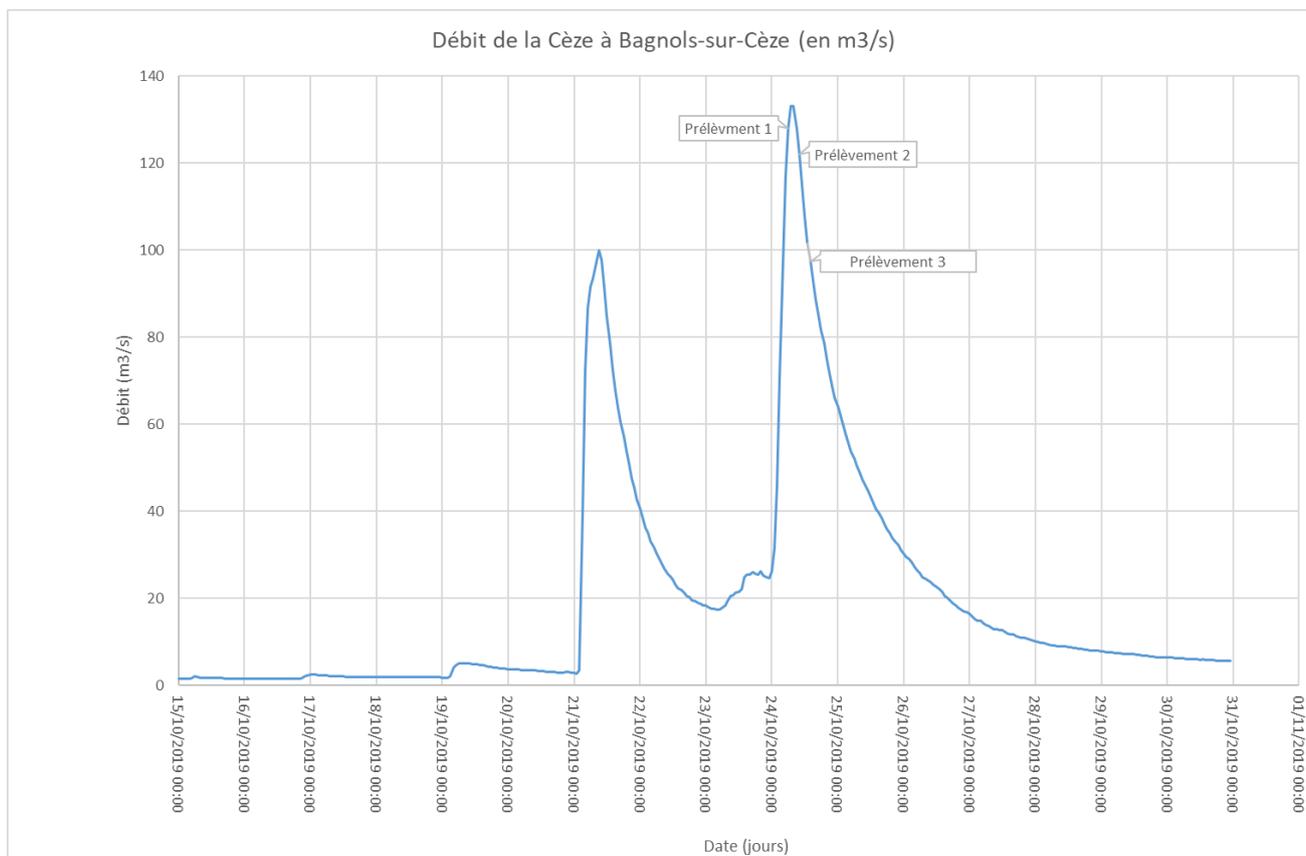
Les flacons de 250mL issus des prélèvements par centrifugeuse mobile sont directement congelés à -18°C pendant minimum 24 heures avant de les lyophiliser puis de les broyer dans un mortier en agate.

4- Préparation des échantillons de MES prélevés par gros volume d'eau

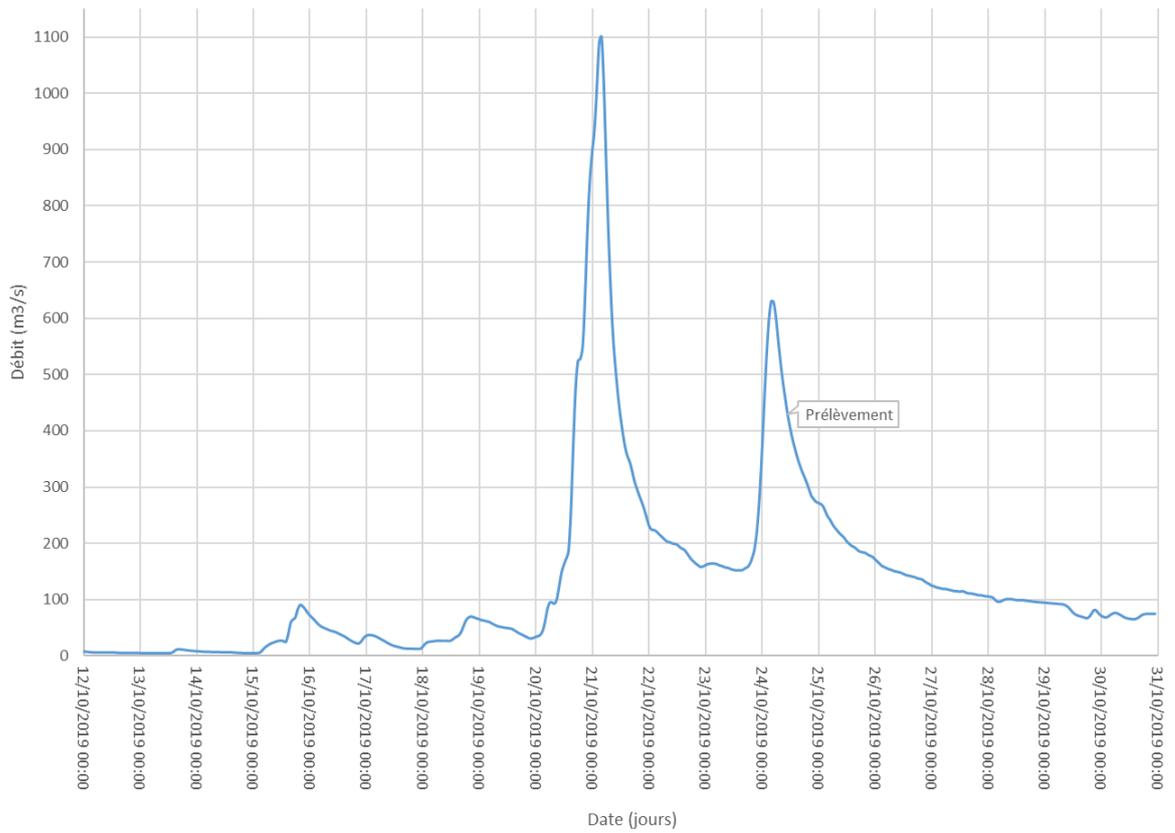
- Une fois que les échantillons ont décanté, siphonner l'eau surnageante au maximum avec un tuyau en plastique souple : remplir le tuyau d'eau déminéralisée puis plonger l'une de ses extrémités dans le flacon en verre, en prenant soin d'aspirer le moins possible de particules. Lorsqu'un maximum d'eau a été siphonnée, transvaser le restant d'échantillon dans des flacons en plastique de 250 mL adaptés à la centrifugeuse, et centrifuger. Evacuer le surnageant après centrifugation.
- Homogénéiser l'échantillon de MES avec une cuillère en téflon propre et transférer dans un ou deux flacon(s) en verre brun de 250 mL.
- Congeler le ou les flacon(s) en verre brun de 250 mL au congélateur à -18°C minimum 24 heures avant de les lyophiliser puis de les broyer dans un mortier en agate.



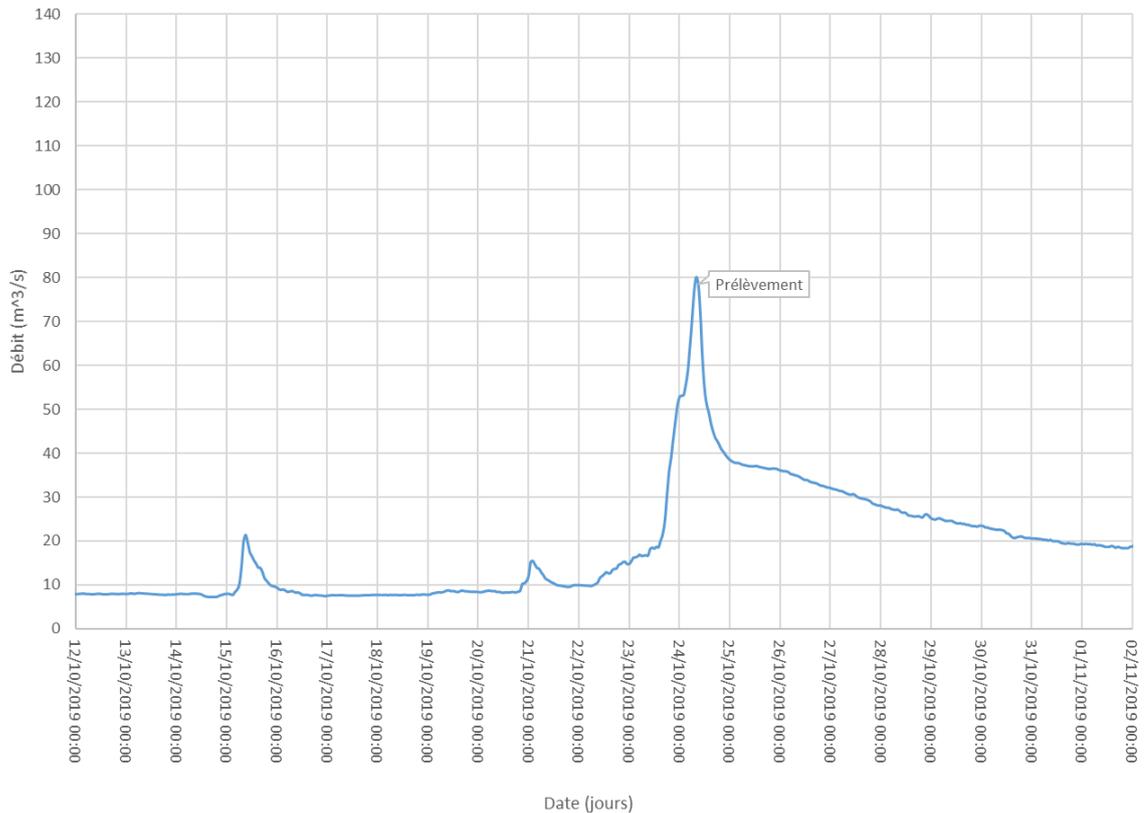
Annexe 9 : Graphique des débits lors de la campagne de prélèvement du 24/10/2019 (événements cévenols)



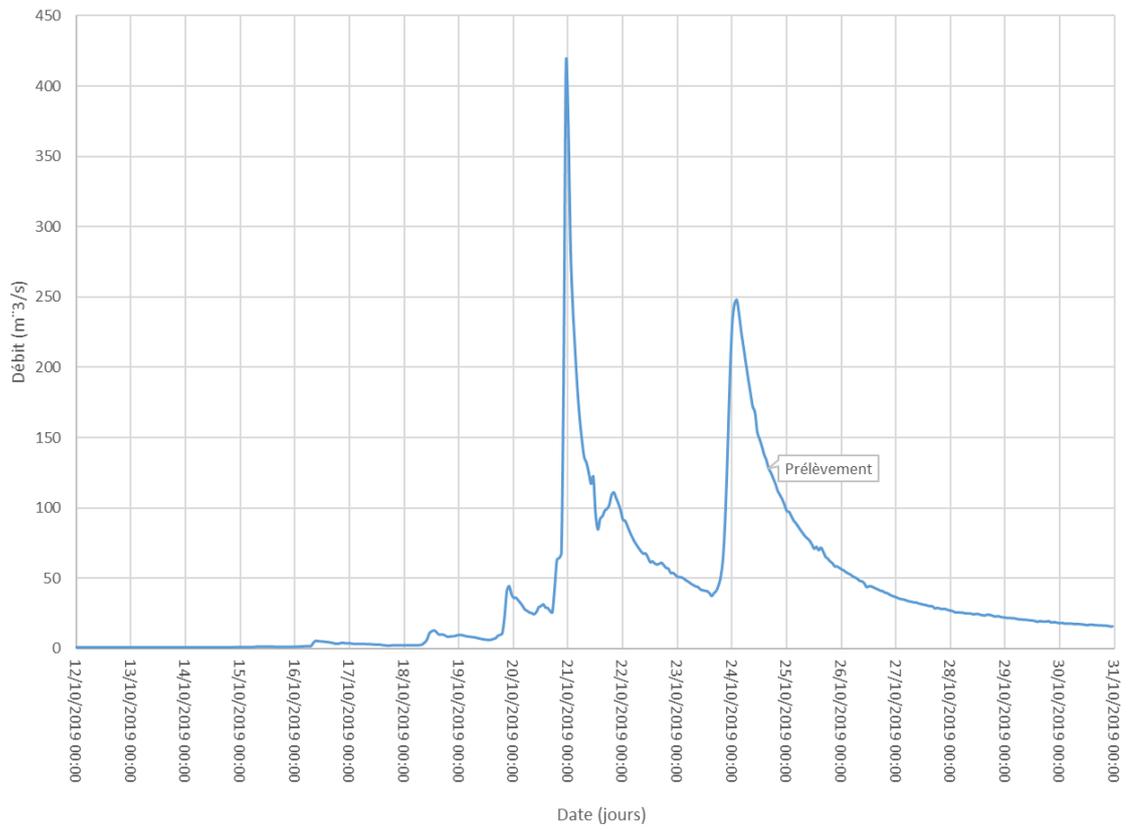
Débit de l'Ardèche à Saint-Martin-d-Ardèche (en m³/s)



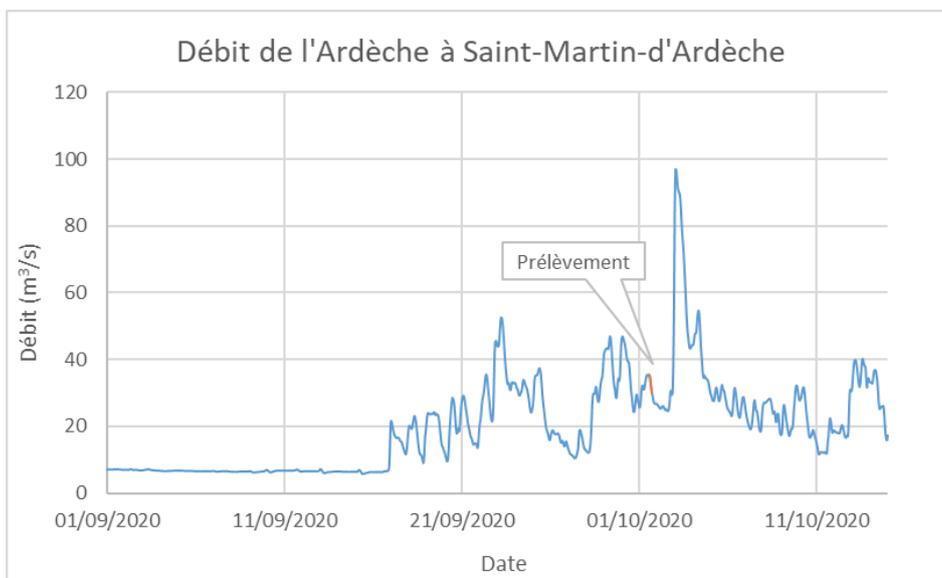
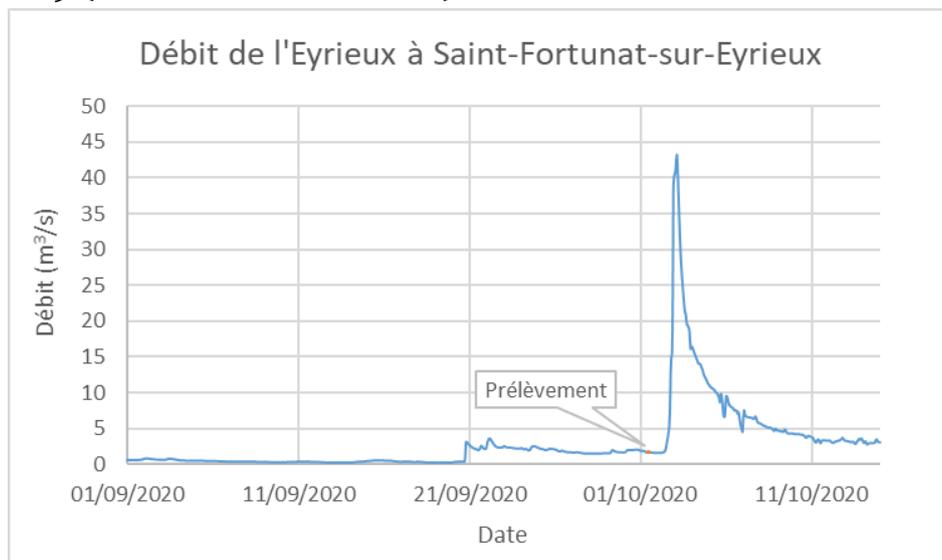
Débit de l'Ouvèze à Bérardides (m³/s)



Débit de l'Eyrieux à Saint-Fortunat-sur-Eyrieux (m3/s)



Annexe 10 : Graphique des débits lors de la campagne de prélèvement du 24/10/2019 (événements cévenols)

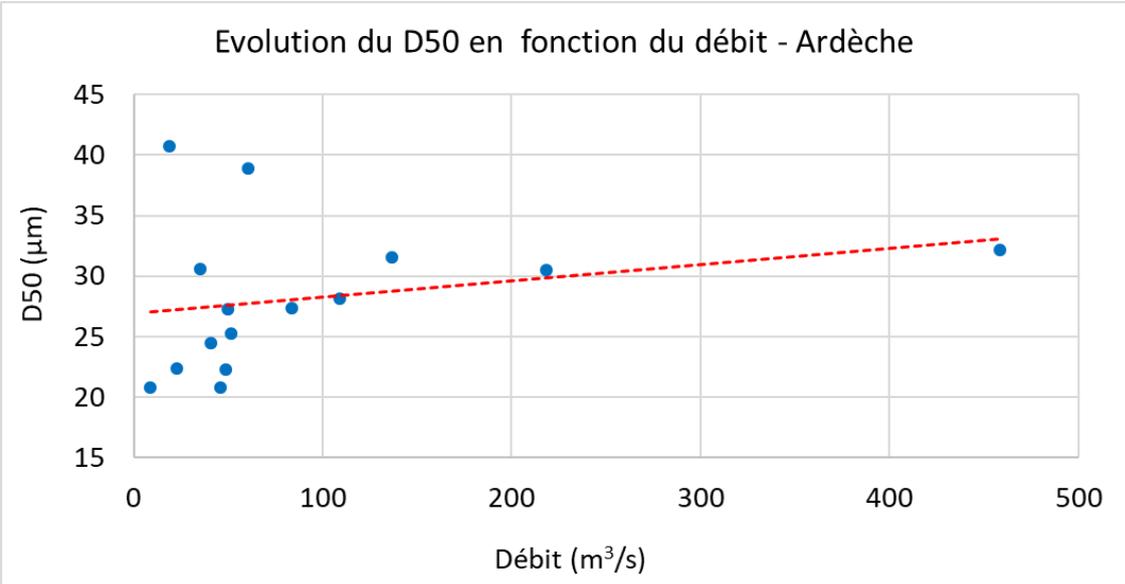


Annexe 11 : Comparaison des concentrations moyennes en métaux (mg kg⁻¹ de matière sèche) dans les MES de l'Ardèche selon les deux modes de prélèvement (ponctuel et PAP) et en fonction du régime hydrologique (données du réseau de suivi OSR)

| | | | Régime | Hg | As | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|----------------|-----------|---------------|---------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ARDECHE | PAP | Hors crue | Moyenne | 0,052 | 20,1 | 0,91 | 11,2 | 66,5 | 26,6 | 40,2 | 58,2 | 224 |
| | | | Ecart-type | 0,012 | 3,7 | 0,20 | 1,9 | 10,0 | 5,1 | 18,2 | 19,6 | 38 |
| | | | Nb de valeurs | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| | | En crue | Moyenne | 0,038 | 18,3 | 0,57 | 9,7 | 59,4 | 20,0 | 39,8 | 43,7 | 151 |
| | | | Ecart-type | 0,006 | 4,28 | 0,16 | 0,64 | 7,91 | 2,09 | 16,0 | 15,4 | 26 |
| | | | Nb de valeurs | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | Ponctuel | Hors crue | Moyenne | - | 19,9 | 1,08 | 13,4 | 71,7 | 50,2 | 34,0 | 66,1 | 251 |
| | | | Ecart-type | - | 12,6 | 0,40 | 4,0 | 10,9 | 25,9 | 5,6 | 17,7 | 87,5 |
| | | | Nb de valeurs | 0 | 4 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| | | En crue | Moyenne | - | 25,2 | 0,5 | 14,2 | 82,6 | 31,2 | 38,1 | 73,0 | 139 |
| | | | Ecart-type | - | 2,5 | 0,04 | 5,7 | 31,5 | 10,3 | 14,4 | 2,0 | 30,2 |
| | | | Nb de valeurs | 0 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| PAP + ponctuel | Hors crue | Moyenne | 0,052 | 20,1 | 0,94 | 11,6 | 67,5 | 38,4 | 39,0 | 61,8 | 229 | |
| | | Ecart-type | 0,012 | 5,15 | 0,25 | 2,53 | 10,2 | 49,7 | 16,7 | 23,5 | 50,4 | |
| | | Nb de valeurs | 30 | 34 | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 | 37 |
| | En crue | Moyenne | 0,038 | 20,9 | 0,54 | 11,4 | 68,1 | 24,2 | 39,1 | 54,7 | 146 | |
| | | Ecart-type | 0,006 | 4,98 | 0,13 | 3,9 | 21,5 | 8,1 | 14,3 | 19,1 | 26 | |
| | | Nb de valeurs | 5 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

| | | Régime | Hg | As | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | Zn |
|-------|-------|---------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Rhône | JONS | Moyenne | 0,054 | 12,0 | 0,35 | 10,0 | 72,0 | 54,5 | 39,3 | 27,7 | 138 |
| | | Ecart-type | 0,014 | 3,4 | 0,11 | 1,8 | 14,1 | 5,1 | 18,2 | 19,6 | 38 |
| | | Nb de valeurs | 206 | 202 | 199 | 202 | 202 | 200 | 202 | 201 | 200 |
| | ARLES | Moyenne | 0,11 | 17,4 | 0,35 | 34,1 | 13,8 | 86,6 | 43,1 | 37,2 | 137 |
| | | Ecart-type | 0,0 | 8,7 | 0,12 | 14,1 | 3,7 | 21,9 | 9,7 | 15,8 | 48,8 |
| | | Nb de valeurs | 195 | 218 | 216 | 218 | 218 | 218 | 218 | 218 | 218 |

Annexe 12 : Evolution de la granulométrie des particules en fonction du débit sur l'Ardèche (données de pièges à particule).





Observatoire
des **S**édiments
du **R**hône

**Plan
Rhône
Saône**


**RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE**
*Liberté
Égalité
Fraternité*

**agence
de l'eau**
RHÔNE MÉDITERRANÉE
CORSE
établissement public de l'État

AVEC LE SOUTIEN DE L'UNION EUROPÉENNE


**L'EUROPE S'ENGAGE
pour le Rhône
et la Saône**
avec le FEDER


UNION EUROPÉENNE

CNR

 **EDF**

 **La Région
Occitanie**
Pyrénées - Méditerranée

**RÉGION
SUD**
PROVENCE
ALPES
CÔTE D'AZUR

La Région 
Auvergne-Rhône-Alpes

cnrs

EVS
Environnement
Vie Société

 **cerege**
CENTRE EUROPÉEN
DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT
DES GÉOSCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

INRAE

ENTPE
L'école de l'aménagement durable des territoires

IRSN
INSTITUT
DE RADIOPROTECTION
ET DE SÛRETÉ NUCLÉAIRE

 **Ifremer**

mio
Mediterranean Institute
of Oceanography

ZA **Zone
Atelier**
LTER FRANCE BASSIN DU RHÔNE

ohm
Observatoire Hommes-milieux - Vallée du Rhône

**LabEx
DRIHM** **cnrs**

**INVESTISSEMENTS
D'AVEIR**

Observatoire des Sédiments du Rhône

GRAIE – OHM Vallée du Rhône

66 bd Niels Bohr – CS 52132

69603 Villeurbanne Cedex

www.graie.org/osr/

Contact :

bertrand.morandi@graie.org