



HAL
open science

Traçage des MES - Estimation des contributions relatives des affluents aux flux de MES sur le Rhône amont, intermédiaire et aval

Céline Bégorre, Aymeric Dabrin, Ghislaine Grisot, Lysiane Dherret, Matthieu Masson, Marina Coquery

► To cite this version:

Céline Bégorre, Aymeric Dabrin, Ghislaine Grisot, Lysiane Dherret, Matthieu Masson, et al.. Traçage des MES - Estimation des contributions relatives des affluents aux flux de MES sur le Rhône amont, intermédiaire et aval. [Rapport de recherche] INRAE. 2021. hal-03292653

HAL Id: hal-03292653

<https://hal.science/hal-03292653>

Submitted on 20 Jul 2021

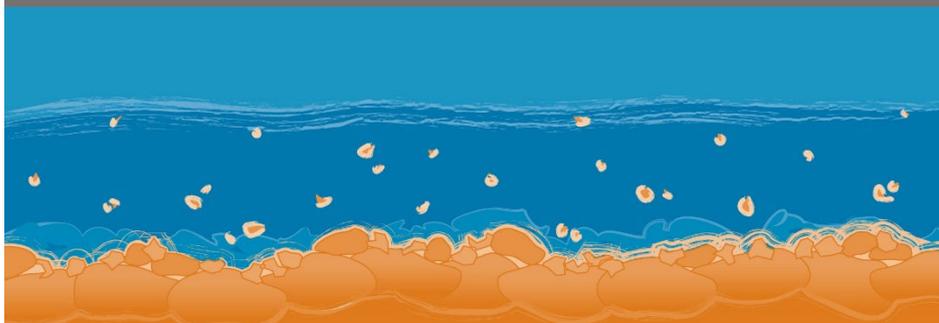
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Traçage des MES - Estimation des contributions relatives des affluents aux flux de MES sur le Rhône amont, intermédiaire et aval

OSR5 2018-2020

Rapport final



Traçage des MES - Estimation des contributions relatives des affluents aux flux de MES sur le Rhône amont, intermédiaire et aval

Rapport final – Version du 15 juin 2021

Axe C	Approfondissement des connaissances pour établir le diagnostic de l'état fonctionnel du Rhône
Action C1	Interprétation des concentrations, des flux et des sources
Sous-Action C1.1	Interprétation des données de traçage des MES

Personnes impliquées	Equipe de recherche
Céline Bégorre Aymeric Dabrin Ghislaine Grisot Lysiane Dherret Matthieu Masson Marina Coquery	INRAE - UR RiverLy

Pour citer ce document :

Bégorre C., Dabrin A., Grisot G., Dherret L., Masson M., Coquery M. (2021). *Traçage des MES - Estimation des contributions relatives des affluents aux flux de MES sur le Rhône amont, intermédiaire et aval*. Rapport Final. Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), 5^{ème} Programme d'Actions, 34 p.

Résumé

Pour réduire les apports sédimentaires et les contaminants associés, il est nécessaire de déterminer l'origine des MES transportées dans les hydrosystèmes. Dans ce but, les approches de «fingerprinting», consistant à utiliser les empreintes chimiques des MES, se sont largement développées ces quarante dernières années. Intégrées dans un modèle de mélange, l'utilisation de ces empreintes chimiques permettent d'estimer les contributions relatives des sources de MES. Cependant, un des principaux verrous de ce type d'approche réside dans l'utilisation d'empreintes conservatives dans le temps et dans l'espace. Cette notion de conservativité suggère de s'affranchir des traceurs liés à des phases réactives des MES. En effet, lorsque les concentrations totales en éléments traces et majeurs sont utilisées pour ce genre d'approche, ces concentrations intègrent l'ensemble des phases porteuses des MES qui sont pour certaines susceptibles d'être altérées par les processus biogéochimiques lors de leur transfert et dépôt. Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux porte sur l'amélioration de la méthode de traçage des sources de MES avec, plus spécifiquement, l'évaluation de la pertinence des concentrations des éléments traces et majeurs dans la fraction résiduelle des particules pour tracer les sources de MES à différentes échelles spatiales. Cette méthodologie a été appliquée au bassin versant du Rhône en s'appuyant sur le réseau de suivi de l'Observatoire des Sédiments du Rhône et en proposant une estimation des contributions relatives des affluents du Rhône à trois stations : à Jons, sur le Rhône amont, à Andancette, sur le Rhône intermédiaire et à Arles sur le Rhône aval. Les contributions des sources (affluents) estimées par les modèles de mélange utilisant les concentrations en éléments trace et majeurs ont été comparées à des sorties de modèle hydro-sédimentaire 1D ou aux contributions relatives des flux de MES mesurés (réseau de suivi OSR). De manière générale, les estimations des contributions des affluents les plus fiables ont été obtenues en utilisant les concentrations résiduelles des éléments traces et majeurs dans les modèles de mélange et ont permis de déterminer les contributions relatives des affluents pour différentes conditions hydrologiques en trois stations du linéaire rhodanien. De manière synthétique, nous avons montré que les MES à la station de Jons sur le Haut Rhône sont principalement représentées par les MES de l'Arve alors que les premiers résultats obtenus à la station de Arles à l'embouchure du Rhône, montrent que les MES sont principalement issues de la Durance.

Mots-clés

OSR ; Rhône ; Matières en suspension ; source ; affluents ; signatures géochimiques ; éléments traces et majeurs ; conservativité

1. INTRODUCTION	4
2. MATERIEL ET METHODE	5
2.1. Stratégie expérimentale.....	5
2.2. Préparation et analyse des échantillons.....	7
2.3. Traitement des résultats	9
2.3.1. Correction granulométrique	9
2.3.2. Sélection des traceurs	9
2.3.3. Modèle de mélange et incertitudes.....	9
3. RESULTATS ET DISCUSSION	10
3.1. Evaluation des contributions des sources de MES sur le Haut-Rhône.....	10
3.1.1. Concentrations des éléments traces et majeurs dans la fraction totale et résiduelle des particules.....	10
3.1.2. Etude de la pertinence de la fraction non-réactive pour estimer les contributions des sources de MES à la station de Jons.....	15
3.2. Evaluation des contributions des sources de MES sur le Rhône intermédiaire à Andancette.....	17
3.2.1. Concentrations en éléments traces et majeurs dans les fractions totales et résiduelles des MES	17
3.2.2. Contributions de la Saône, du Rhône amont et du Gier aux flux de MES à Andancette .	22
3.3. Evaluation des contributions des sources de MES à l'exutoire du bassin du Rhône à Arles	24
3.3.1. Concentrations en éléments traces et majeurs dans les fractions totales et résiduelles	24
3.3.2. Contributions relatives des sources de MES à l'exutoire du bassin du Rhône	28
4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	31
5. BIBLIOGRAPHIE	33

1. INTRODUCTION

Dans les eaux de surface continentales, les particules représentent une des voies de transfert préférentielle d'un large spectre de contaminants, que ce soient les éléments traces métalliques ou les polluants organiques comme par exemple les PCB ou les HAP. Il est ainsi devenu primordial de bien quantifier les sources et les apports en particules à l'échelle d'un bassin versant afin de mieux aiguiller les gestionnaires pour mener des actions efficaces de réduction des flux de particules et de contaminants associés. Pour quantifier ces contributions et ces apports, trois grandes approches peuvent être menées : (i) de type « réseau » et qui consiste à équiper les cours d'eau d'installations permettant de mesurer les débits et la charge en MES à l'échelle journalière, (ii) les approches numériques permettant de modéliser ces flux ou bien (iii) des approches utilisant la signature chimique des particules pour évaluer les contributions relatives de chacune des sources potentielles et appelé communément le « fingerprinting » (Walling, 2013). Les actions menées dans le cadre du précédent programme OSR 4 et utilisant la signature chimique des matières en suspension (MES) ont permis de donner des premières estimations des contributions relatives des différents affluents du Haut Rhône aux flux de MES à la station de Jons - située sur le Rhône à l'amont de Lyon - en fonction des conditions hydrologiques (i.e., crue, régime de base, chasse ; Radakovitch et al., 2017). Pour cela, nous avons utilisé les concentrations en éléments traces et majeurs des MES de chacun des affluents (dénommés « sources ») en amont de la station de Jons (dénommée « station de mélange ») pour obtenir une « signature » (ou empreinte) de la contamination spécifique de chaque source. A partir de ces signatures et à l'aide d'un modèle de mélange, nous avons estimé les contributions relatives de chaque affluent aux flux de MES à Jons pour des MES prélevées lors de conditions hydrologiques contrastées. Une des originalités de ce travail était de déterminer des signatures géochimiques dans la fraction totale des MES, mais aussi dans la fraction dite « non réactive » des particules (fraction résiduelle) (Dabrin et al., 2014, 2021). L'hypothèse de départ est d'utiliser les concentrations en éléments trace et majeurs dans cette fraction résiduelle afin d'obtenir des signatures invariables pour une source donnée entre leur zone d'émission (les affluents à l'amont) et la station de mélange (station de Jons sur le Rhône). Pour comparer les contributions relatives des affluents aux flux de MES, les résultats obtenus à partir des modèles de mélange ont été comparés avec ceux prédit à l'aide d'un modèle hydro-sédimentaire 1D, développé sur le Haut Rhône (Dugué et al., 2015).

Suite à ces premiers résultats et une étude approfondie de la littérature, plusieurs questions complémentaires ont été soulevées : comment corriger les données de concentration en métaux dans les MES pour prendre en compte les différences de distribution granulométrique des particules entre

les affluents et la station de mélange ? Comment évaluer les incertitudes sur les contributions en MES des affluents ? Comment évaluer la justesse des résultats des modèles de mélange ? Ces questions ont largement orienté les travaux réalisés dans le cadre de l'action C1.1 du programme de l'OSR 5, et de la thèse de Céline Begorre (cf. chapitre 3 ; Begorre, 2021). Ils ont été valorisés dans un article du *Journal of Soil and Sediments* (Dabrin et al., 2021). L'ensemble de ces travaux sont synthétisés dans ce rapport. La procédure de traçage a été appliquée à plusieurs échelles spatiales (sur le Rhône amont à Jons, sur le Rhône intermédiaire à Andancette et sur le Rhône aval à Arles). Cette procédure intègre la correction granulométrique des données des concentrations en éléments traces et majeurs dans le modèle de mélange et l'estimation des incertitudes des contributions des sources. Ce rapport rappelle la stratégie expérimentale et les méthodes (Chapitre 2), puis présente successivement les principaux résultats obtenus (Chapitre 3) sur (i) l'amélioration de l'approche de traçage sur le Haut-Rhône avec le prélèvement d'échantillons de MES complémentaires (§ 3.1), (ii) l'échantillonnage des MES et l'analyse des métaux dans les MES du Rhône intermédiaire (station d'Andancette/St Vallier) pour déconvoluer les contributions respectives du Rhône et de la Saône (§ 3.2), (iii) et la déclinaison de ces approches à des échantillons de MES prélevés à l'aval du Rhône (station d'Arles/SORA) (§ 3.3). Les résultats des contributions obtenus à la station de Jons ont été publiés dans la revue *Journal of Soils and Sediments* (Dabrin et al., 2021).

2. MATERIEL ET METHODE

2.1. Stratégie expérimentale

Dans un premier temps, l'estimation des contributions relatives aux flux de MES a été appliquée sur le Haut-Rhône, à la station de Jons en amont de Lyon, en utilisant les signatures de la fraction non réactive des particules (concentrations en éléments traces et majeurs dans la fraction résiduelle, cf. § 2.2) des cinq affluents considérés (Ain, Arve, Bourbre, Fier, Guiers) (Figure 1). Nous avons complété le jeu de données initial par des échantillons de MES complémentaires pour le Guiers et le Fier. Ce sont notamment deux échantillons qui ont été prélevés sur le Guier en crue les 4 et 5 novembre 2019 avec des débits respectifs de 68 et 77 m³/s. Des échantillons complémentaires ont également été analysés pour le Fier (7 échantillons en crue, portant à 16 le nombre d'échantillons traités). Ce sont donc près de 83 échantillons qui ont été analysés pour le Haut-Rhône avec 8 à 28 échantillons analysés en fonction des affluents (Tableau 1).

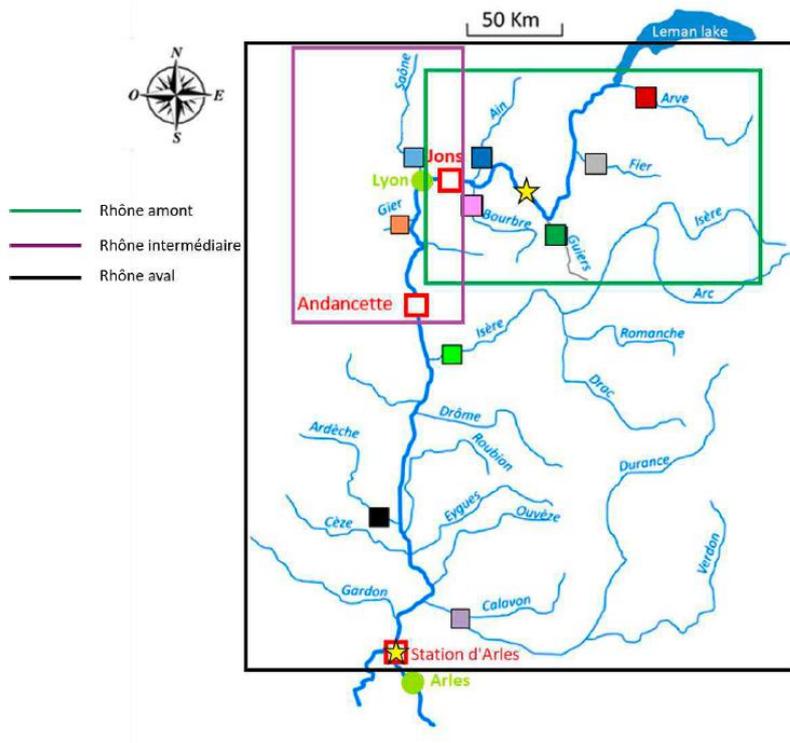


Figure 1 : Carte des stations du réseau de suivi de l'OSR sur le bassin versant du Rhône

Dans le but de transposer progressivement la méthode de traçage à Arles, une station intermédiaire (localisée à Andancette), équipée d'un piège à particules, a été installée en octobre 2018 (Gruat et al., 2020). Cette station a permis de tester la méthode de traçage géochimique en intégrant deux affluents supplémentaires en tant que source (la Saône et le Gier), en plus des affluents du Haut-Rhône regroupés pour simplifier en une seule source (station de Jons). Au total, ce sont 38 échantillons supplémentaires (Tableau 1) qui ont été analysés pour la Saône (14), le Gier (11) et Andancette (13).

Code échantillon	Affluent	Code échantillon	Affluent/Station	Code échantillon	Affluent/Station	Code échantillon	Affluent/Station
AIN-CMO-120102-1/1	Ain	GUI-CMO-120405-1/1	Guiers	GIE-TAS-130423-130507	Gier	ISE-PAP-140909-141016	Isère
AIN-CMO-120105-1/1		GUI-CMO-120427-1/1		GIE-TAS-130507-130610		ISE-PAP-141120-141217	
AIN-CMO-120106-1/1		GUI-TAS-120405-120427-PB-1/4		GIE-TAS-130610-130705		ISE-PAP-141217-150116	
AIN-CMO-121111-1/1		GUI-TAS-120511-120525-GB-1/3		GIE-TAS-130705-130729		ISE-PAP-150116-150220	
AIN-TAS-120828-120925-1/1		GUI-TAS-120619-120719-1/2		GIE-TAS-130830-131002		ISE-PAP-150220-150323	
AIN-TAS-120925-121023-1/2		GUI-CMO-181210		GIE-TAS-131002-131104		ISE-PAP-150323-150413	
AIN-TAS-121023-121121-1/2	GUI-CMO-181211	GIE-TAS-131104-131203	ISE-PAP-150911-151026-1/2				
AIN-TAS-121121-130122-1/2	GUI-MAN-190315	GIE-TAS-140114-140221	ISE-PAP-151026-151202-1/1				
AIN-TAS-121121-130128-1/2	GUI-CMO-190404	GIE-TAS-140221-140312	ISE-PAP-151202-160106-1/1				
ARV-CMO-120120-1/1	Arve	GUI-CMO-190520	Jons sur le Rhône	GIE-TAS-140312-140407	Rhône à Andancette	ISE-PAP-151202-160106-1/1	Rhône à Arles
ARV-CMO-121113-1/1		GUI-MAN-190613		GIE-PAP-140918-141014		ISE-PAP-151202-160106-1/1	
ARV-CMO-121211-1/1		JON-CMO-120106-1/1		SAO-PAP-150204-150218 1/2+2/2		ISE-PAP-151202-160106-1/1	
ARV-PAP-140314-140422-1/2		JON-CMO-120216-1/1		SAO-PAP-150218-150304 1/2+2/2		ISE-PAP-180522-180608	
ARV-TAS-121211-130122-1/2		JON-CMO-120612-1/1		SAO-PAP-150401-150415		ISE-PAP-180608-180710	
ARV-TAS-130122-130219-2/2		JON-CMO-120613-1/3		SAO-PAP-150415-150429		ARD-PAP-160301-160407	
ARV-TAS-130327-130416-2/2	JON-CMO-120615-1/1	SAO-PAP-141118-150107	ARD-PAP-160512-160614				
ARV-TAS-130516-130605-1/2	JON-CMO-120911-1/1	SAO-PAP-140728-140825	ARD-PAP-160919-161018				
ARV-TAS-130619-130730-1/2	JON-CMO-120925-1/1	SAO-PAP-140825-140922	ARD-LAI-121218				
ARV-TAS-130730-130826-1/2	JON-CMO-121009-1/1	SAO-PAP-140922-141021	ARD-PAP-160407-160512				
BOU-CMO-120102-1/1	Bourbre	JON-CMO-121023-1/1	Jons sur le Rhône	SAO-PAP-141021-141118	Saône	ARD-PAP-160719-160919	Ardèche
BOU-CMO-121111-1/1		JON-CMO-121112-1/1		SAO-PAP-141118-150107		ARD-PAP-161121-161205	
BOU-CMO-121127-1/2		JON-CMO-121204-1/1		SAO-PAP-140728-140825		DUR-DEC-20121111	
BOU-TAS-120305-120330-GB-1/2		JON-CMO-121216-1/1		SAO-PAP-140825-140922		DUR-DEC-20121112	
BOU-TAS-120305-120330-PB-1/3		JON-CMO-121216-1/1		SAO-PAP-140922-141021		DUR-MAN-111106 10h30 1/1	
BOU-TAS-120330-120507-GB-1/4		JON-PAF-120608-120610-1/1		SAO-PAP-141021-141118		DUR-MAN-111106 17h30 1/1	
BOU-TAS-120330-120507-PB-1/4	JON-PAF-120614-120615-1/2	SAO-TAS-130411-130429	DUR-MAN-121111				
BOU-TAS-130315-130411-1/1	JON-TAS-120522-120605-1/1	SAO-TAS-130429-130507	DUR-LAI-121115				
BOU-TAS-130411-130506-2/2	JON-TAS-120607-120609-1/1	SAO-TAS-130507-130516	DUR-DEC-141105				
BOU-TAS-130701-130725-1/2	JON-TAS-120611-120614-1/2	SAO-TAS-131107-131118	DUR-PAP-151014-151116				
BOU-TAS-130725-130828-1/2	JON-TAS-120614-120615-1/2	SAO-TAS-131107-131118	DUR-PAP-160114-160215				
FIE-PAP-140305-140415-1/2	Fier	JON-TAS-120703-120717-1/2	Jons sur le Rhône	SAO-TAS-131219-140103	Rhône à Andancette	DUR-PAP-160317-160614	Gardon
FIE-PAP-140415-140520-1/1		JON-TAS-120717-120801-1/1		AND-PAP-160511-160523		DUR-PAP-160512-160614	
FIE-PAP-140520-140625-1/2		JON-TAS-120801-120814-1/1		AND-PAP-160523-160603		DUR-PAP-160512-160614	
FIE-PAP-140625-140729-1/2		JON-TAS-120814-120828-1/2		AND-PAP-160603-160616		DUR-PAP-180213-180322	
FIE-PAP-140729-140825-1/2		JON-TAS-120828-120911-1/1		AND-PAP-181019-181121		GAR-DEC-20111104	
FIE-PAP-140825-140918-1/1		JON-TAS-120911-120925-1/1		AND-PAP-181121-181217		GAR-DEC-20144415	
FIE-PAP-140918-141020-1/1	JON-TAS-121204-121217-1/3	AND-PAP-181217-190114-1/2	ARL-CFI-120417 1/1				
FIE-PAP-141020-141125-1/2		AND-PAP-190213-190306	ARL-CFI-140120				
FIE-PAP-141125-150120-1/2		AND-PAP-190114-190213-2/2	ARL-CFI-131107				
FIE-PAP-150218-150318		AND-PAP-181121-181217	ARL-CFI-141115				
FIE-PAP-150318-150420		AND-PAP-160523-160603	ARL-CFI-120220 1/1				
FIE-PAP-150901-150928		AND-PAP-160603-160616	ARL-CFI-130904 1/1				
FIE-PAP-151028-151123		AND-PAP-190418-190515	ARL-CFI-150113				
FIE-PAP-151221-160119		AND-PAP-190515-190613	ARL-CFI-160816				
FIE-PAP-160119-160218		AND-PAP190613-190710	ARL-CFI-150924				
			ARL-CFI-161004				
			ARL-CFI-120103				
			ARL-DEC-121112				
			ARL-CFI-141014				
			ARL-CFI-141107				

Tableau 1 : Liste des MES analysées pour chaque affluent ou station sur le Rhône (Jons, Andancette et Arles). Chaque code correspond à l'affluent/station, le mode de prélèvement et la période d'échantillonnage (exemple : AND-PAP190613-190710= station d'Andancette, prélèvement par piège à particules du 13 juin au 10 juillet 2019). (PAP/TAS = piège à particules, DEC= décantation, CMO = centrifugeuse mobile, CFI=centrifugeuse fixe, LAI=laisse de crue)

Enfin, le traçage des MES à la station d'Arles, à l'échelle de l'ensemble du bassin du Rhône, a nécessité de compléter la base de données pour les principaux affluents du sud (Isère, Ardèche, Durance) avec au moins près de 49 échantillons analysés par affluents (Tableau 1). Dans ce cas, les affluents du Rhône à l'amont de l'Isère ont été considérés ensemble par la station d'Andancette (Rhône intermédiaire).

2.2. Préparation et analyse des échantillons

Après le prélèvement des MES au moyen d'un piège à particules ou d'une centrifugeuse en continue (à Jons et Arles), les échantillons ont été congelés, lyophilisés, broyés avec un broyeur à billes en agate puis stockés à l'abri de la lumière (Gruat et al. 2020, Dabrin et al., 2021).

La méthodologie appliquée sur ces échantillons repose sur l'utilisation des concentrations en métaux dans la fraction résiduelle des MES afin de s'affranchir du comportement non-conservatif des éléments (Dabrin et al., 2014, 2021). Afin de déterminer les concentrations en métaux dans cette fraction résiduelle, deux extractions ont été réalisées sur les MES (

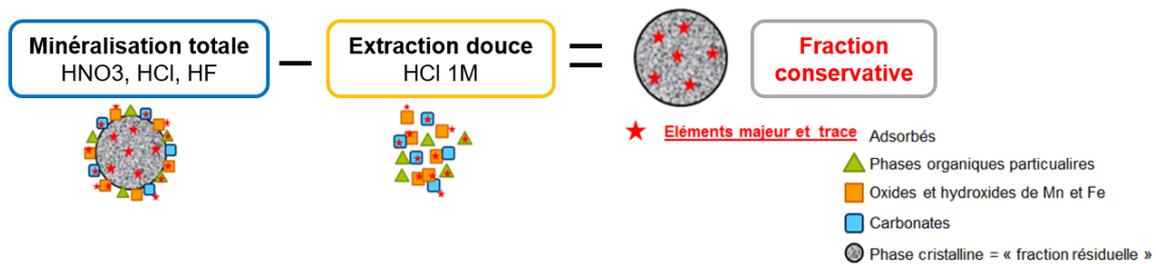


Figure 2) :

- Une extraction douce qui consiste à minéraliser l'échantillon à l'acide chlorhydrique 1 M pour solubiliser les phases porteuses réactives. Cette minéralisation est réalisée sous agitation pendant 24 h à température ambiante.
- Une minéralisation totale (triacide : 1,5 mL HCl, 0,5 mL HNO₃ et 2 mL HF) dans un bloc chauffant pour mettre en solution toutes les phases porteuses des MES appelée « fraction totale »).

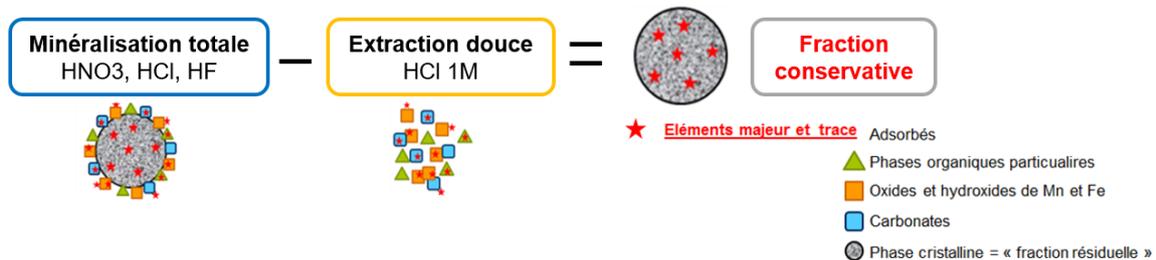


Figure 2 : Méthodes d'extraction des éléments traces et majeurs dans les MES pour déterminer la fraction résiduelle (ou non-réactive)

Pour quantifier les concentrations en éléments traces et majeurs (dénommés « métaux » pour simplifier), les minéralisats des deux extractions ont été analysés par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique – plasma à couplage inductif) pour les éléments dont la limite de quantification (LQ) est de l'ordre du µg/L et par ICP-MS (spectrométrie de masse – plasma à couplage inductif) pour les éléments ayant une LQ plus faible (ng/L). Ces techniques analytiques permettent de doser simultanément plusieurs éléments : l'ICP-AES permet de quantifier l'Aluminium (Al), Barym (Ba), cobalt (Co), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer (Fe), magnésium (Mg), manganèse (Mn), nickel (Ni), phosphore (P), strontium (Sr), titane (Ti), vanadium (V), et le zinc (Zn), (Norme NF EN ISO 11885, AFNOR, 2009) ; alors que l'ICP-MS permet de quantifier l'arsenic (As), cadmium (Cd), lithium (Li) et le plomb (Pb), (Norme NF EN ISO 17294-2, AFNOR 2005). La concentration d'un élément dans la fraction résiduelle est obtenue par calcul de la différence de concentration entre les deux minéralisations (Figure 2).

2.3. Traitement des résultats

2.3.1. Correction granulométrique

Afin de palier à l'hétérogénéité granulométrique des MES des affluents, une correction de la taille des particules a été mise en place. Pour ce faire, la méthode appliquée est celle décrite dans les travaux de Gellis et Noe (2013). Cette méthode consiste à réaliser une régression entre la concentration (ou logarithme) du traceur i en fonction du D50 (grain médian en μm ; ou logarithme) de MES pour chaque affluent (ou source).

Dans les cas où la régression est significative la concentration du traceur est corrigée selon l'Equation 1 :

$$C_{i,j} = C_{i,j}^* - m_{i,j} \times (D50_j - D50_{\text{ref}}) \quad \text{Eq.1}$$

où $C_{i,j}$ est la concentration du traceur (i) dans les MES d'un affluent (j) après la correction, $C_{i,j}^*$ est la concentration initiale du traceur (i) dans les MES, $D50_j$ est la D50 des MES de l'échantillon source, $D50_{\text{ref}}$ est la D50 des échantillons dans la zone de mélange, et $m_{i,j}$ est la pente de la droite de régression entre la concentration de l'élément (i) et la D50 de l'affluent (j).

2.3.2. Sélection des traceurs

Un test de la conservativité a été appliqué aux données de concentrations en métaux, totales et résiduelles, dans les MES. Ce test permet d'éliminer les éléments qui présentent à la station de mélange des concentrations dans les MES plus élevées ou inférieures à celles obtenues sur l'ensemble des MES des affluents en amont (sources). En effet, dans ce cas, cela suppose que l'élément d'intérêt est soit non conservatif, soit qu'il est issu d'une source non identifiée (Owens et al., 2016).

Une fois le test de conservativité effectué, la sélection des traceurs se fait selon une procédure statistique largement appliquée dans la littérature. Elle consiste à combiner le test non paramétrique de Kruskal-Wallis avec une analyse factorielle discriminante (AFD) avec une minimisation du lambda de Wilk (Dabrin et al., 2021). Ces deux tests ont été réalisés avec le logiciel R.

2.3.3. Modèle de mélange et incertitudes

Les concentrations des éléments traces et majeurs dans les fractions totale et résiduelle des MES, préalablement sélectionnés par l'AFD (cf. ci-dessus), ont été intégrées dans un modèle de mélange. La

variabilité des signatures des sources a été prise en compte via une simulation de type Monte Carlo (Hughes et al., 2009). Pour cela, le modèle résous l'Equation 2 pour 1000 répétitions avec un tirage aléatoire des échantillons source. A partir de ces 1000 répétitions, la moyenne et l'écart-type relatif (RSD) ont été calculés pour chaque échantillon de MES simulé au niveau des stations de mélange sur le Rhône (Jons, Andancette et Arles) selon l'équation 2 :

$$\sum_{l=1}^{1000} \sum_{s=1}^j P_s * S_{i,j,k,l} / 1000 = C_i$$

avec P_s la proportion de chaque source s , $S_{i,j,k,l}$ la concentration d'un traceur i dans la source s et C_i la concentration du traceur i dans les MES de la station de mélange (Guan et al, 2017).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Evaluation des contributions des sources de MES sur le Haut-Rhône

3.1.1. Concentrations des éléments traces et majeurs dans la fraction totale et résiduelle des particules

Pour les cinq affluents en amont de Jons, 17 éléments traces et majeurs ont été quantifiés pour la caractérisation de la fraction totale et résiduelle des MES (Figure 3). Brièvement, pour la fraction totale, l'Arve présente les plus hauts niveaux de contamination pour un grand nombre de métaux (Al, As, Ba, Cu, Fe, Li, Ni, Sr et Ti). Au contraire, l'Ain présente les concentrations les plus faibles en Al, Ba, Co, Cr, Cu, Ni et Sr. Les niveaux de concentrations totales de la Bourbre sont proches de ceux mesurés dans les MES de l'Ain excepté pour Cd, Mn, Pb et Zn. Les MES du Fier présentent globalement des concentrations proches de celles de l'Arve (i.e. Co, Mg, Ni, Cd, Cu, Mn, Sr et Zn), mais peuvent être distinguées des autres affluents par des concentrations plus élevées en Cr.

Pour la fraction résiduelle, l'Arve reste l'affluent pour lequel les concentrations mesurées sont les plus élevées pour tous les éléments, sauf pour Cd, Cr et Ni. Les concentrations résiduelles de l'Arve sont similaires à celles du Fier pour Co et à celles de la Bourbre et du Fier pour Cr. Pour Mn et Zn, aucune différence significative (au seuil de significativité de 0,05) n'est observée entre les cinq affluents, ce qui suggère que ces deux métaux ne peuvent pas distinguer efficacement les cinq sources. Enfin, Sr présente des niveaux de concentrations les plus faibles pour l'Ain par rapport aux quatre

autres affluents, qui ne sont pas significativement différents les uns des autres. Ainsi, Sr, à condition d'être conservatif, pourrait s'avérer efficace pour identifier les MES issues de l'Ain.

La comparaison des résultats obtenus pour les deux fractions – totale et résiduelle - montre que les éléments traces et majeurs présentent une réactivité différente en fonction de l'affluent considéré. Cette différence de réactivité a aussi été évaluée en calculant la proportion de la fraction résiduelle par rapport à la fraction totale. A partir de ces observations et du calcul des proportions de la fraction résiduelle par rapport à la fraction totale, les 17 éléments traces et majeurs ont été classés en trois groupes de réactivité :

- faible réactivité, la proportion de fraction résiduelle est supérieure à 80% (i.e. Al, Ba, Cr, Li, Ti et V ; Figure 3A) ;
- réactivité modérée, c'est-à-dire une proportion de la fraction résiduelle entre 50 et 80% (i.e. As, Co, Fe, Mg et Ni ; Figure 3B) ;
- réactivité très élevée avec une proportion de la fraction résiduelle inférieure à 50% (i.e. Cd, Cu, Mn, Pb, Sr et Zn ; Figure 3C).

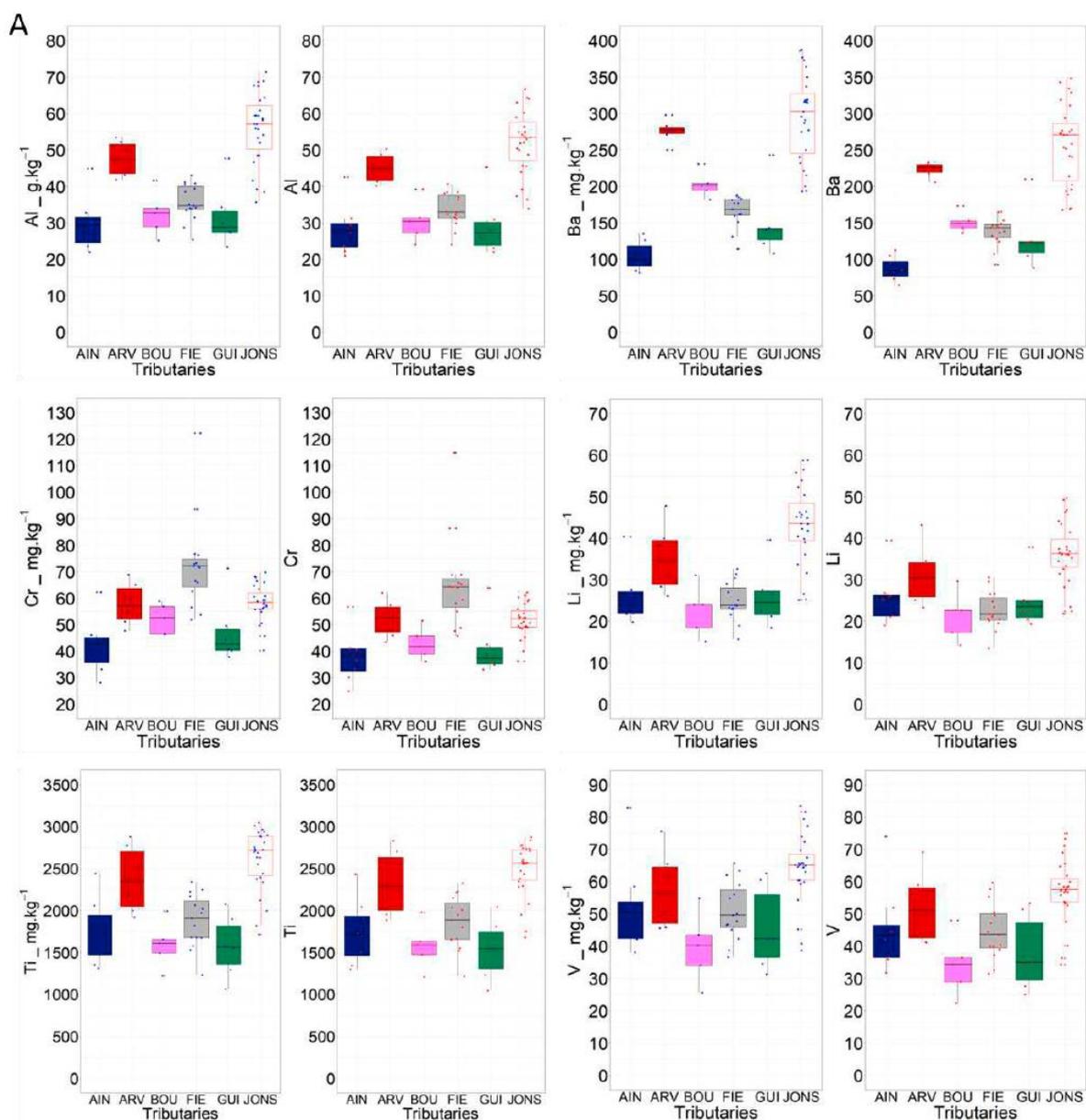
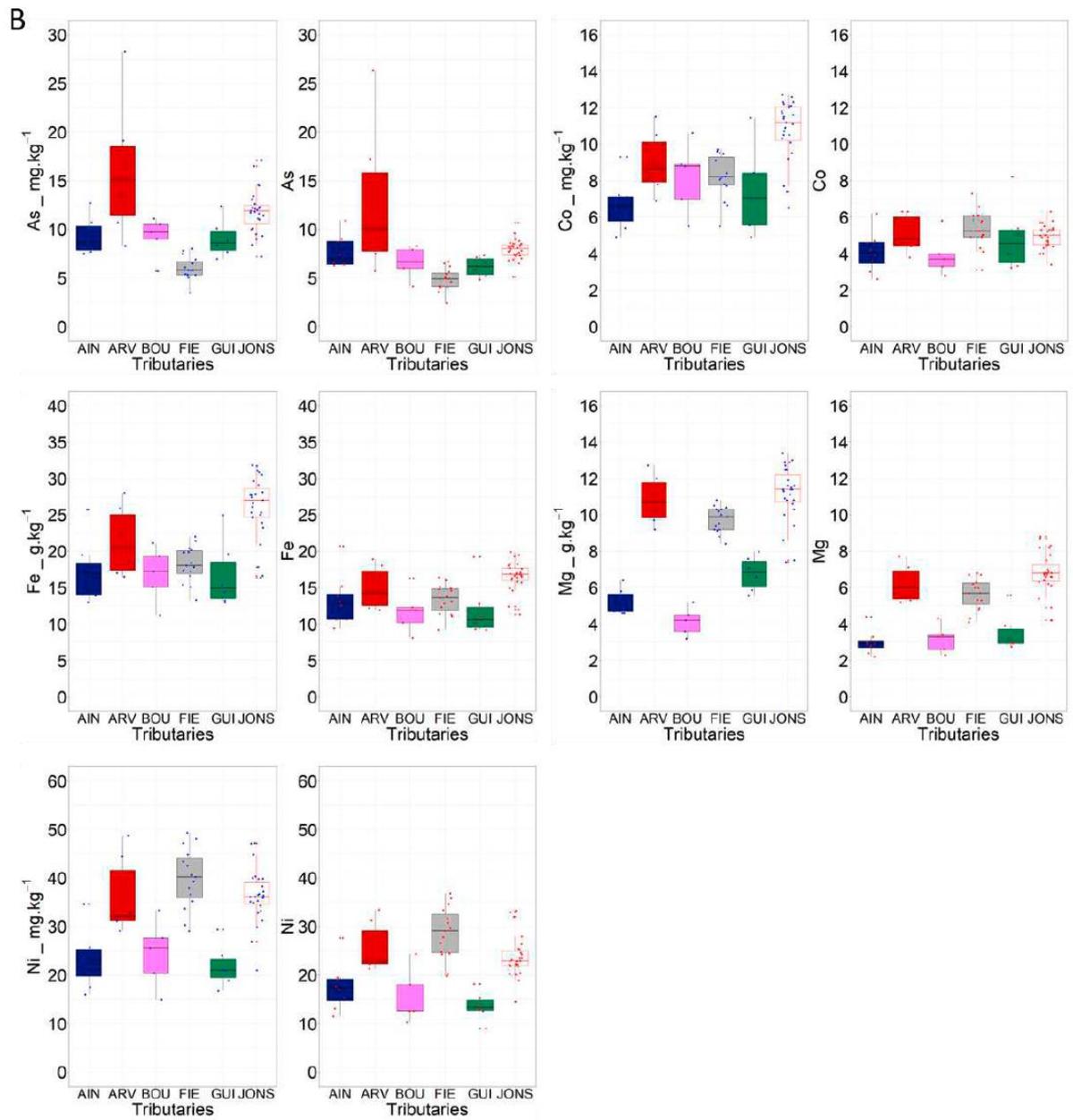
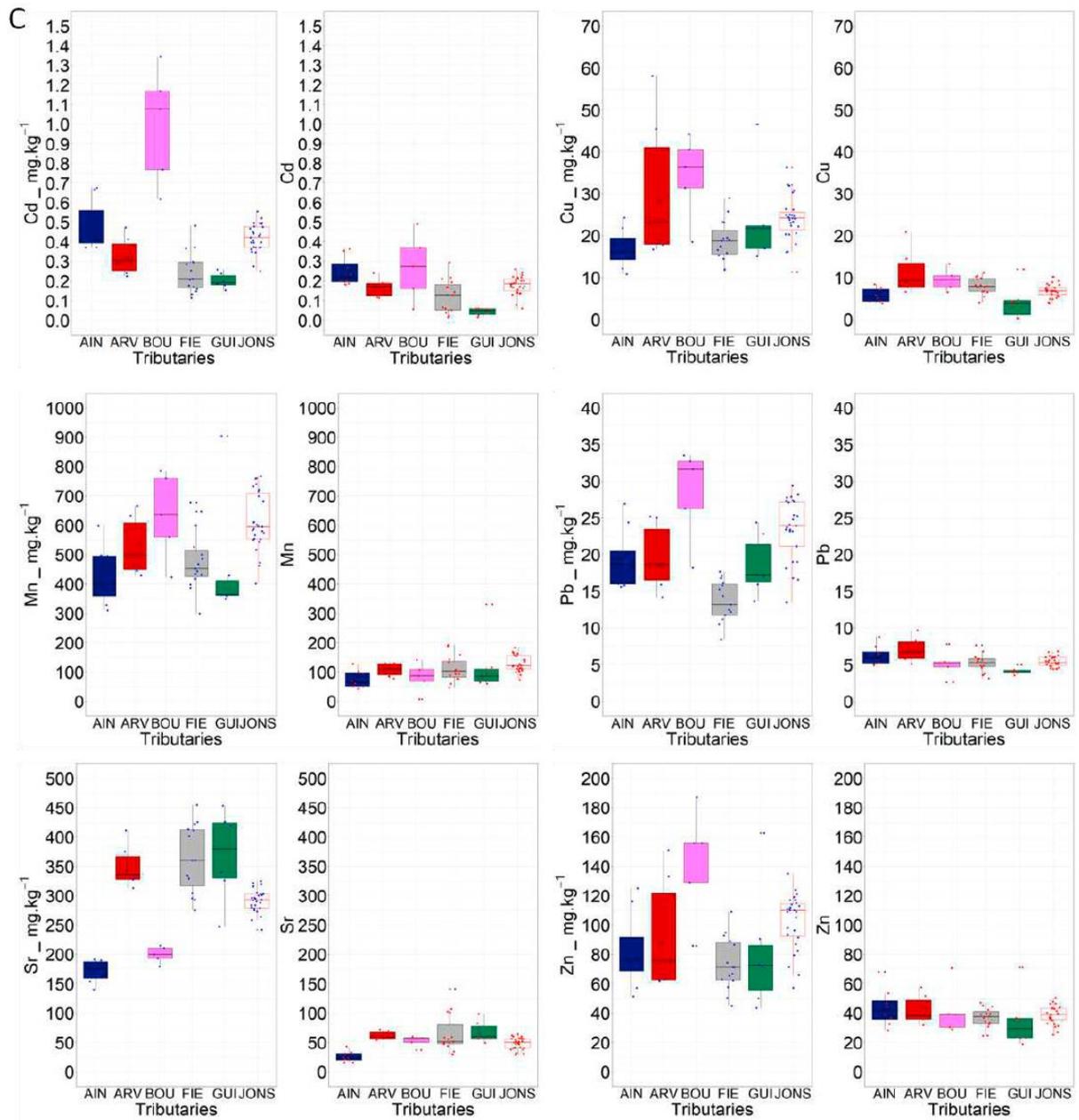


Figure 3 : Concentrations en éléments traces et majeurs mesurées dans la fraction totale (points bleus) et résiduelle (points rouges) des MES des affluents du Rhône amont et de la station cible (Jons). Les éléments sont classés en 3 groupes en fonction de leur réactivité : peu (A), modérément (B) et fortement (C) réactifs. Les boxplots représentent la dispersion des valeurs des concentrations autour de la médiane. Les points représentent les différentes valeurs mesurées pour l'Ain, (n=9), l'Arve (n=7), la Bourbre (n=5), le Fier (n=15), le Guiers (n=6) et Jons (n=28).



Suite Figure 3



Suite Figure 3

3.1.2. Etude de la pertinence de la fraction non-réactive pour estimer les contributions des sources de MES à la station de Jons

L'estimation des contributions des sources implique que les éléments utilisés pour discriminer les sources potentielles soient conservatifs. De ce fait, l'intégration de traceurs mesurés dans la fraction résiduelle dans les modèles de mélange a été étudiée et comparée aux résultats obtenus pour les traceurs déterminés dans la fraction totale. L'étude de la réactivité des éléments traces et majeurs a été réalisée sur la base de la proportion de la fraction réactive par rapport aux concentrations totales (cf. § 2.2).

Tout d'abord, la correction granulométrique des concentrations en éléments traces et majeurs a été considérée au cas par cas, à travers l'étude des relations entre les concentrations en éléments et la D50 pour chaque affluent (source). Cependant, malgré cette correction, certains éléments comme Al, Ba, Co, Fe et Ti de la fraction totale et Al, Ba, Li, Mn et Ti de la fraction résiduelle, ne passent pas le range-test. Ces éléments sont exclus des signatures géochimiques discriminantes par le range-test en raison de leur comportement non-conservatif.

Après les étapes de sélection des traceurs, quelle que soit la fraction utilisée, cinq traceurs sont inclus dans les modèles de mélange pour estimer les contributions des sources. Parmi les traceurs conservés pour la fraction totale, un des éléments est classé comme étant moyennement réactif (As et Mg) et deux autres comme étant très réactifs (Mn, et Sr) ; tandis que pour la fraction résiduelle, deux des traceurs sont considérés peu réactifs (Ba et V) et trois sont considérés comme moyennement réactifs (Mg, Ni et V). En s'appuyant sur d'autres travaux de la littérature, nous avons démontré que la minéralisation HCl 1M est suffisante pour dégrader les phases porteuses les plus réactives. Ainsi, utiliser la fraction résiduelle, suite à une minéralisation HCl 1M, pour estimer les contributions relatives des sources semble prometteur comparé à l'utilisation des concentrations totales des traceurs.

Afin d'étudier la pertinence de la fraction résiduelle, les résultats des deux modèles de mélange (total et résiduel) ont été comparés aux résultats du modèle hydro-sédimentaire-1-D pour 15 échantillons de MES de la station de mélange de Jons. Les contributions des sources ont été estimées pour trois types d'évènements hydrologiques (e.g. chasse du barrage de Verbois, crues et régime de base) et sont présentées dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Le modèle de mélange utilisant les concentrations résiduelles des traceurs résulte en des contributions des sources plus proches de celles estimées par le modèle hydro-sédimentaire 1-D que pour le modèle de mélange avec la fraction totale.

Pour les conditions de chasse de barrage, le modèle de mélange estime que les apports sédimentaires sont majoritairement issus de l'Arve avec des contributions relatives de 92-97 % ; et le modèle hydro-sédimentaire 1D estime que 91-95% des MES viennent de la resuspension des MES de l'Arve piégées dans le réservoir. Pour les échantillons en régime de base, les contributions relatives de l'Arve sont très proches, avec 75-92% et 70-91% pour le modèle de mélange utilisant les traceurs dans la fraction résiduelle et le modèle hydro-sédimentaire 1D, respectivement. En comparaison, le modèle de mélange avec les concentrations totales sous-estime les apports de l'Arve (64-78%) et surestime les apports du Fier (entre 8 et 29%). Pour les autres affluents, les estimations des modèles de mélange sont variables et différent des modélisations hydro-sédimentaires 1D, ce qui suggère que les résultats peuvent être biaisés par les conditions hydrologiques particulières. En effet, en régime de base, il est possible que des MES soient produites in situ ce qui induirait une signature géochimique de ces MES autochtones différente de celle des affluents. Concernant les évènements de crue, les contributions des sources varient d'un échantillon à l'autre avec quelques différences entre les trois modèles. Par exemple, pour l'échantillon JON_01, les deux modèles de mélange présentent des résultats différents de ceux du modèle hydro-sédimentaire 1-D avec une contribution majeure du Fier (32%) et de l'Arve (28%) pour la fraction totale, de l'Ain (33%) et de l'Arve (30%) pour la fraction résiduelle, et uniquement du Guiers (49%) pour le modèle hydro-sédimentaire 1-D.

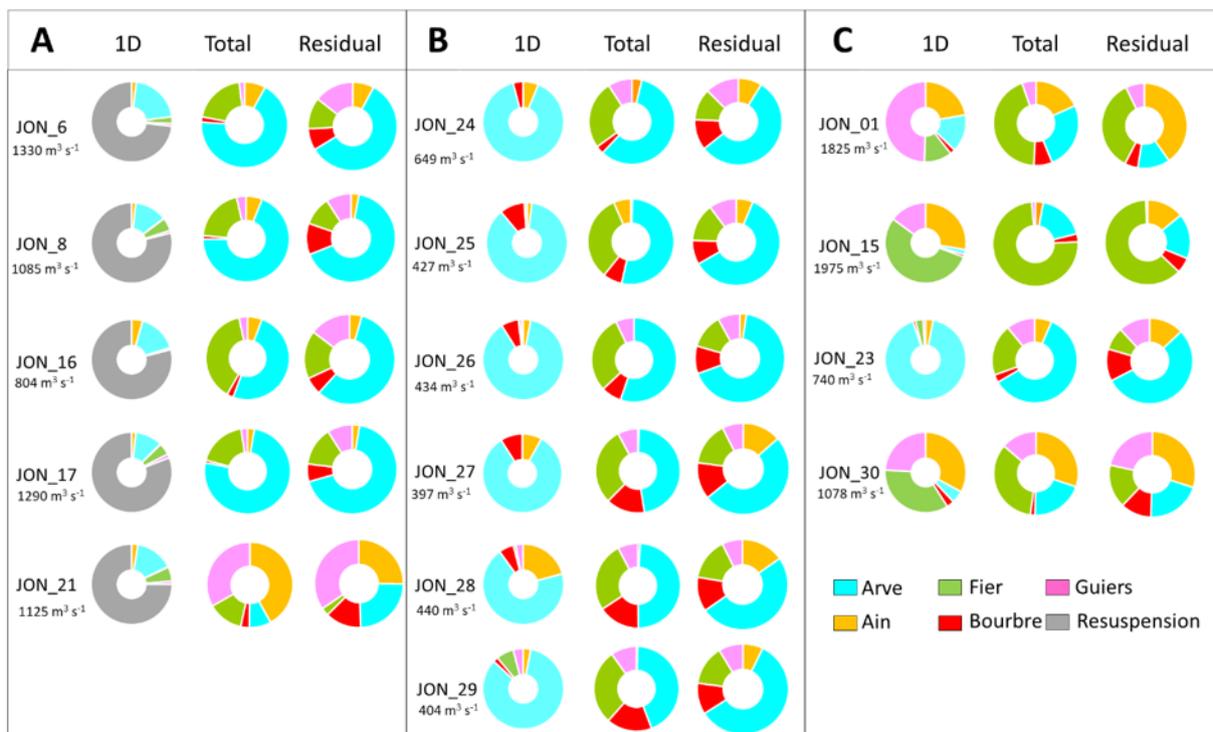


Figure 4 : Estimation des contributions relatives (en %) des sources de MES collectées à la station de Jons pendant les opérations de chasse de barrage (A), de régime de base (B) et de crues (C). Les contributions sont estimées à partir du modèle hydro-sédimentaire 1-D et des modèles de mélange à partir des fractions totale et résiduelle (d'après Dabrin et al., 2021).

En conclusion, sur la base de la comparaison des simulations des modèles de mélange et d'un modèle hydro-sédimentaires 1-D, et des données disponibles dans la littérature, utiliser les concentrations résiduelles des traceurs pour estimer les contributions des sources aux flux de MES du Rhône, apparaît comme plus pertinent et robuste que l'utilisation des concentrations totales.

3.2. Evaluation des contributions des sources de MES sur le Rhône intermédiaire à Andancette

3.2.1. Concentrations en éléments traces et majeurs dans les fractions totales et résiduelles des MES

Seuls Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr, Ti, V et Zn ont été quantifiés (valeurs supérieures à la limite de quantification) dans tous les échantillons de MES de la Saône, du Gier, Du Rhône à Jons et à Andancette (Figure 1). Les concentrations dans les fractions totales et résiduelles sont représentées dans la Figure 45. Les différences de concentration entre les deux fractions sont plus ou moins importantes selon les éléments considérés. En effet, certains éléments sont majoritairement présents dans la fraction résiduelle donc très peu réactifs (fraction réactive $\leq 20\%$), alors que d'autres sont principalement quantifiés dans la fraction réactive ($> 50\%$). Par exemple, pour l'ensemble des échantillons, les concentrations réactives en Al, Ba, Cr, Ti et V sont faibles et représentent respectivement 6%, 19%, 13%, 3% et 12%, de la fraction totale. Tandis que Co, Fe et Ni ont une proportion de fraction réactive intermédiaire qui varie entre 50 et 70%. Ces éléments sont considérés comme ayant un comportement réactif modéré. Enfin, Cu, Sr et Zn sont les éléments les plus réactifs avec une proportion de fraction réactive de 66%, 62% et 57%, respectivement, par rapport à la fraction totale. Ainsi, nous retrouvons les trois groupes d'éléments identifiés précédemment quant à leur réactivité : faible, modérée et très réactif. A Andancette, par rapport aux proportions de la fraction réactive calculée à la station de Jons, les éléments sont classés de la même façon selon leur réactivité (Tableau 2).

Tableau 2 : Proportion moyenne (en %) des concentrations en éléments traces et majeurs dans la fraction réactive par rapport à la fraction totale pour les stations de mélange de Jons (Rhône amont) et Andancette (Rhône intermédiaire).

Propriétés	Al	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Sr	Ti	V	Zn
Station de Jons	6	16	45	11	67	31	32	82	3	12	56
Station d'Andancette	6	19	42	13	66	31	33	62	3	12	57

Les concentrations dans la fraction totale dans les MES du Gier sont les plus élevées pour Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn avec une dispersion des valeurs plus importante en comparaison aux autres affluents (Figure 5). En effet, le Gier est l'un des affluents du Rhône le plus impacté par les activités anthropiques avec une contamination importante des MES (Gay, 1996 ; Delile et al., 2020b).

En dehors du Gier, les concentrations totales en Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr, Ti, V et Zn sont significativement différentes (au seuil de significativité de 0,05) entre les échantillons de Jons et de la Saône. Pour la plupart des métaux (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ti, V et Zn), les concentrations particulières moyennes du Rhône amont (Jons) sont de l'ordre de 1,3 à 2 fois plus élevées que pour la Saône. Ces observations sont similaires aux résultats présentés par Radakovitch et al. (2014). La Figure 14 montre que pour Sr, les MES de Jons ont des concentrations totales 2,6 fois plus élevées que dans la Saône et le Gier. Concernant Ti, le Gier présente une variabilité des concentrations plus importante sur la période étudiée (2012-2019) en comparaison aux deux autres affluents. Les concentrations des MES du Gier ne diffèrent pas significativement de celles mesurées dans les échantillons de la Saône (au seuil de 0,05). Les concentrations en Ti mesurées dans les échantillons de Jons sont les plus faibles, tandis que les concentrations des MES du Gier et de la Saône sont 1,5 et 1,7 fois plus élevées, respectivement, que celles mesurées à Jons. Les mêmes observations sont valables pour les concentrations totales en V : les valeurs les plus faibles sont mesurées à Jons par rapport à celles du Gier et de la Saône. Enfin, pour le Sr, les valeurs quantifiées sont largement plus élevées dans les échantillons de MES à Jons ($292 \pm 20 \text{ mg kg}^{-1}$), ce qui reflète les niveaux de concentrations mesurés dans les MES de l'Arve, du Fier et du Guiers ; tandis que les concentrations mesurées dans les MES de la Saône ($112 \pm 11 \text{ mg kg}^{-1}$) et du Gier ($115 \pm 32 \text{ mg kg}^{-1}$) ne sont pas significativement différentes.

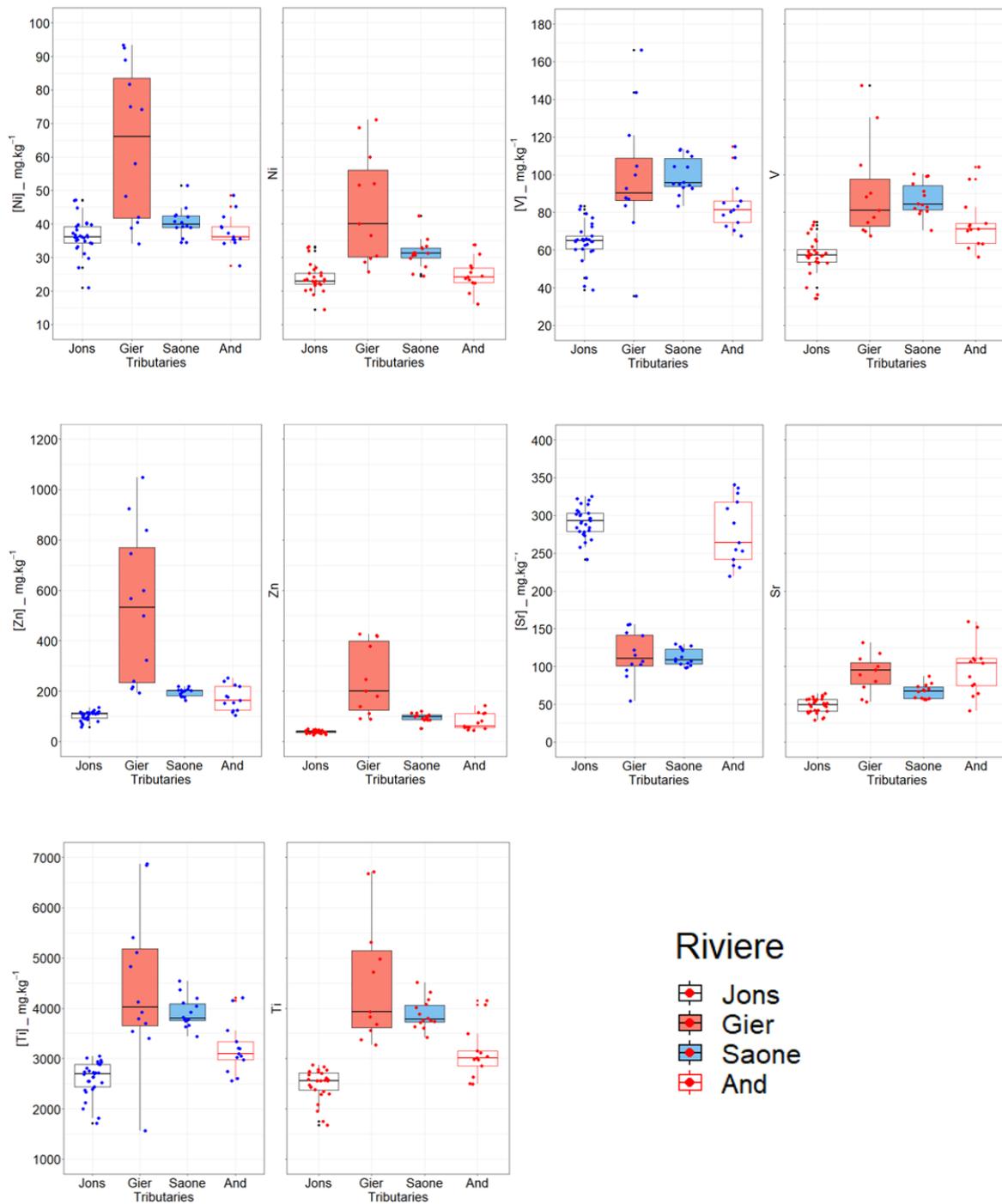
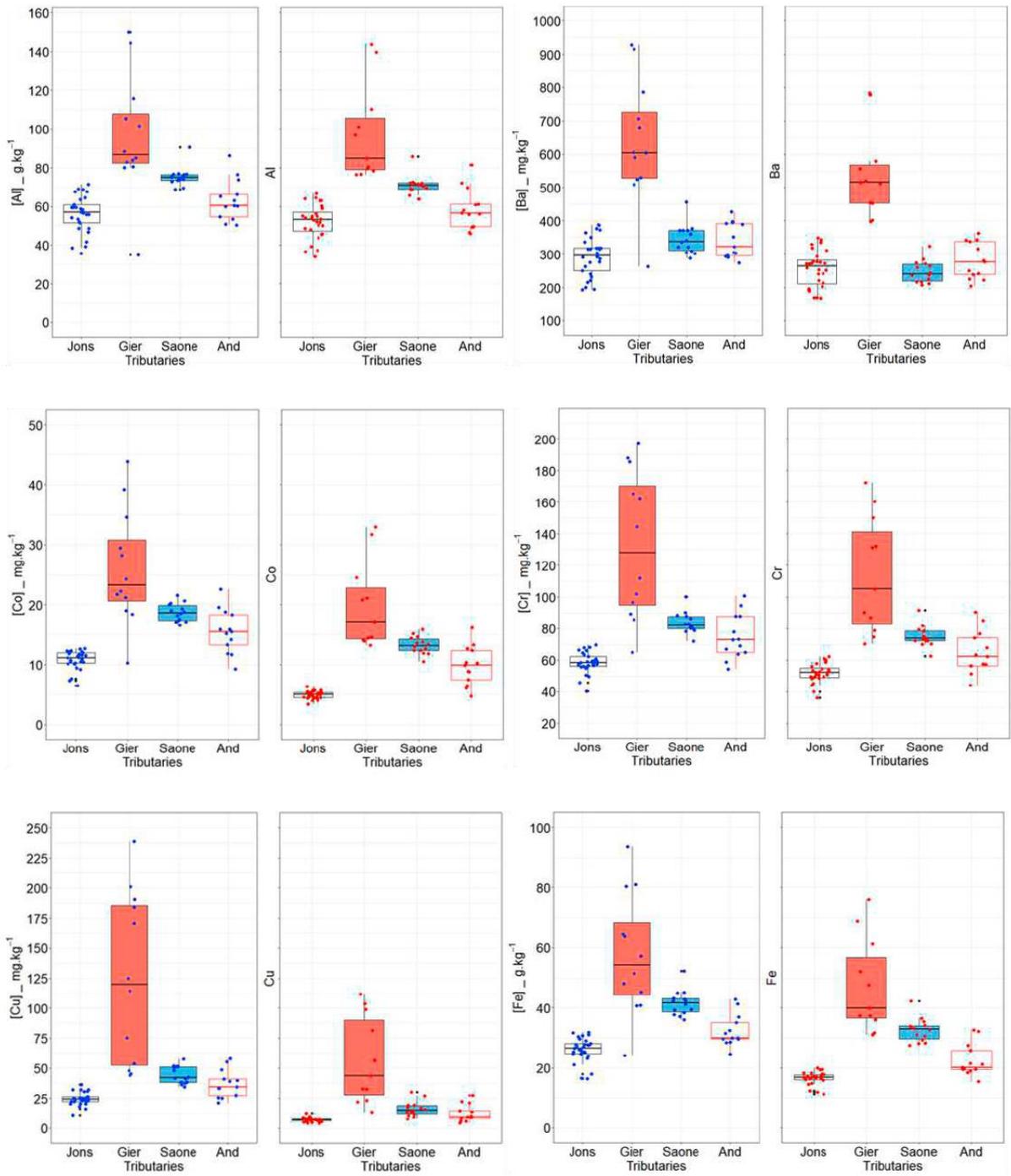
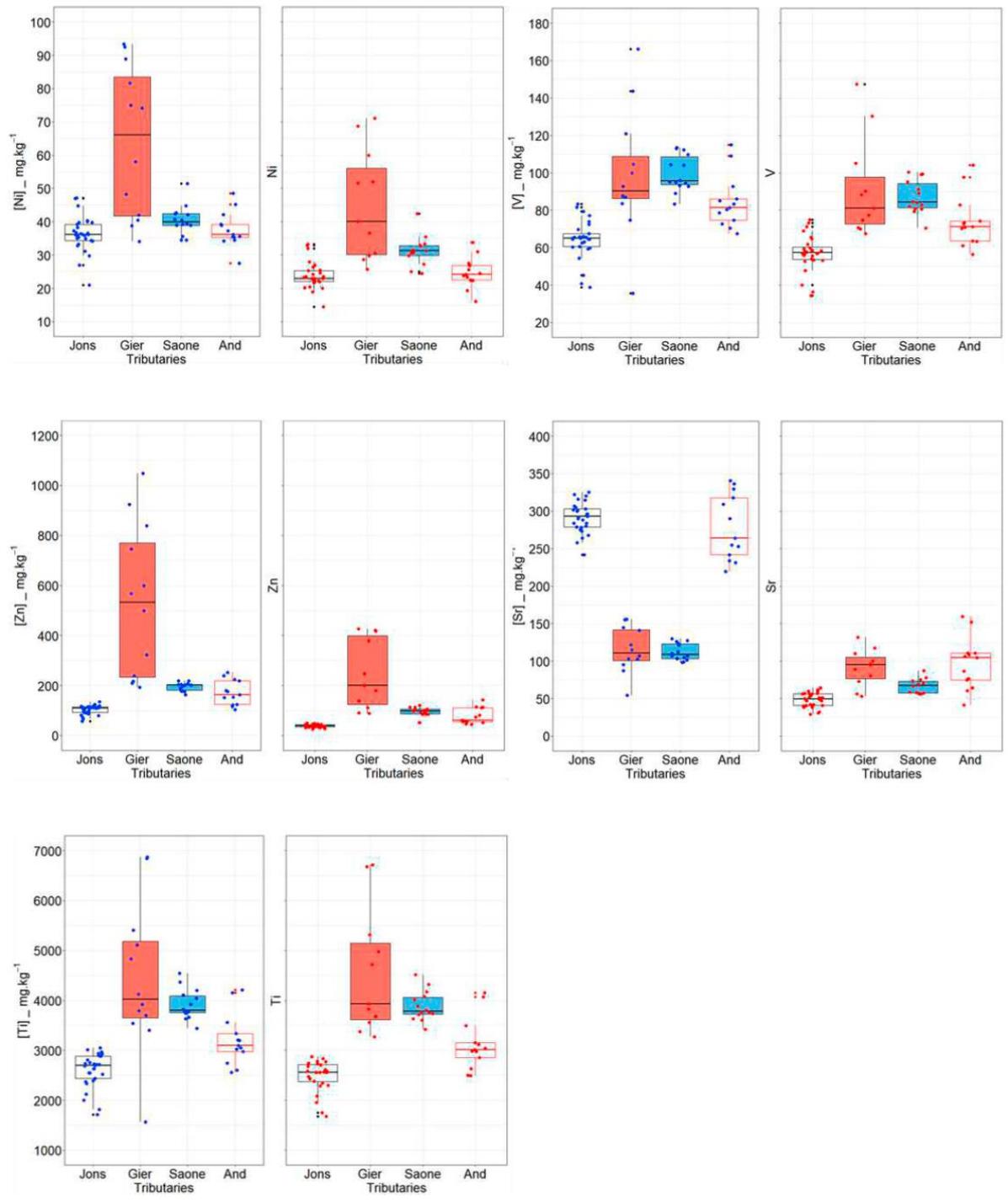


Figure 5 : Concentrations des éléments traces et majeurs dans la fraction totale (bleu) et résiduelle (rouge) pour chaque source (Jons, Gier, Saône : boxplots noirs) et dans les MES de la station de mélange à Andancette sur le Rhône (boxplot rouge).



Suite Figure 5



Suite Figure 5

Dans la fraction résiduelle, les concentrations mesurées dans les échantillons du Gier restent les plus élevées pour Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn. Les concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr, Ti, V et Zn sont significativement différentes ($p < 0,05$) entre les échantillons de Jons et de la Saône. Pour Ba, les concentrations résiduelles ne sont pas significativement différentes entre Jons et la Saône ($p < 0,05$). Concernant Ti, les concentrations résiduelles sont similaires ($p > 0,05$) aux concentrations totales pour Jons, le Gier et la Saône. En effet, la fraction résiduelle du Ti représente 97% de la fraction totale. Enfin, pour V, les concentrations les plus faibles sont mesurées à Jons par rapport à celles mesurées pour le Gier et la Saône. De plus, comme pour Ti, le V présente de faibles différences entre les concentrations totales et résiduelles. En effet, la fraction résiduelle du V compte pour 88% des concentrations totales.

Enfin, de manière générale, les tendances spatiales des concentrations en métaux dans les fractions totale et résiduelle sont similaires excepté pour Sr, élément pour lequel les concentrations totales les plus élevées sont quantifiées à la station de Jons tandis que, pour la fraction résiduelle, les concentrations sont plus élevées dans les MES du Gier.

3.2.2. Contributions de la Saône, du Rhône amont et du Gier aux flux de MES à Andancette

A la station d'Andancette, sur le Rhône intermédiaire, les contributions relatives du Rhône, de la Saône et du Gier ont été estimées pour 13 échantillons par les modèles de mélange à partir des concentrations en éléments traces et majeurs des fractions totale ou résiduelle, puis elles ont été comparées aux contributions estimées en terme de flux cumulés de MES sur la même période, à partir des données bancarisées du réseau de suivi de l'OSR (Thollet et al. 2018), considérées comme des valeurs de référence.

Pour la fraction totale, Zn et Co ont été sélectionnés pour discriminer les trois sources, alors que pour la fraction résiduelle, Ba, Ti, V et Zn ont été sélectionnés. Nous avons représenté les contributions obtenues pour trois exemples d'échantillons de MES prélevés à la station d'Andancette par piège à particules sur une période d'un mois : lors d'une crue de la Saône (AND_3), d'une crue du Gier (AND_5) et d'une crue du Rhône amont (AND-6).

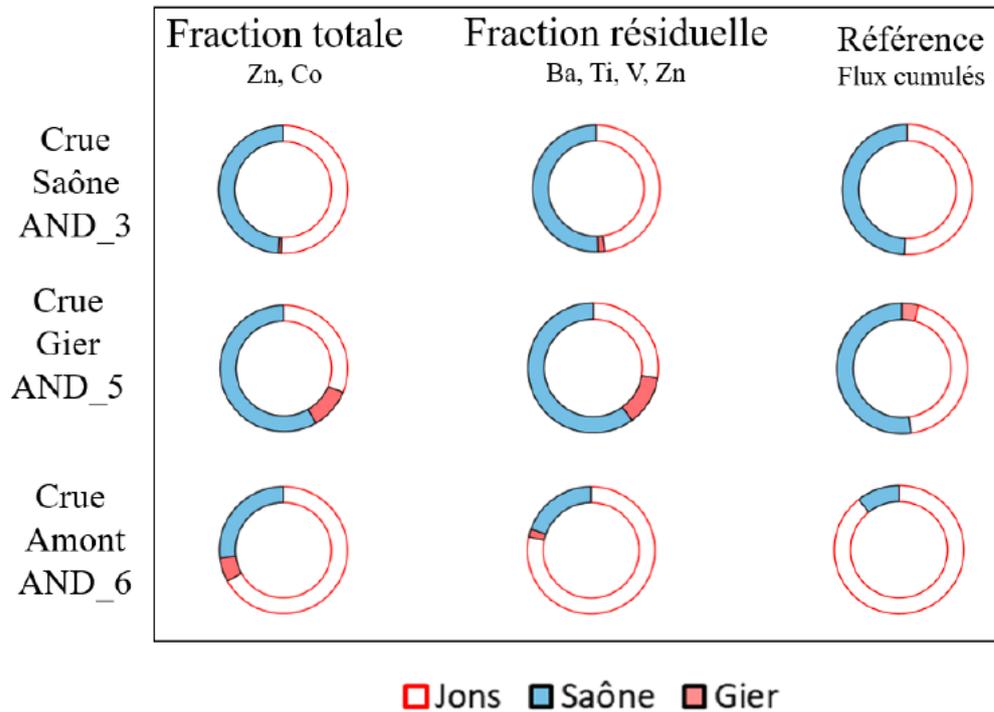


Figure 6 : Contributions des affluents simulées par les modèles de mélange à partir des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie pour la fraction totale et résiduelle à la station d'Andancette. Les estimations des contributions des sources sont présentées pour trois échantillons de MES intégrant une crue de la Saône (AND_3), une crue du Gier (AND_5) et une du Rhône amont (AND_6). Pour chaque échantillon de MES (prélèvement par piège à particules exposé sur une période d'un mois), les contributions ont été comparées aux flux cumulés des MES (issus du réseau) sur la période d'échantillonnage, considérés comme des valeurs de référence.

Pour l'échantillon AND_3 (17/12/2018 au 14/01/2019), les modèles de mélange appliqués aux concentrations totales et résiduelles estiment des contributions des affluents similaires et également comparables aux valeurs de référence, calculées à partir de BDOH de l'OSR. Les apports en MES sont répartis entre le Rhône amont, avec 52 % de MES pour la fraction totale et 49 % pour la fraction résiduelle, et la Saône, qui compte pour 47% et 49 % des apports respectivement pour la fraction totale et résiduelle (Figure 6). A partir flux cumulés de MES, 51% et 49% des MES sont respectivement apportées par le Rhône amont et la Saône, ce qui permet de valider les deux modèles de mélange. Les contributions du Gier restent négligeables avec des contributions inférieures à 2%. Ces résultats sont en accord avec les données obtenues à partir des flux de MES dans BDOH (inférieure à 1%).

L'échantillon AND_5 (18/04 au 15/05 2019) est principalement caractérisé par des MES issues de la Saône (52%) et du Rhône amont (44%). En considérant les modèles de mélange, les contributions de la Saône sont majoritaires avec 58% et 60% respectivement pour la fraction totale et résiduelle. Les contributions en MES du Rhône amont sont sous-estimées, avec des contributions de 31% et 28% pour la fraction totale et résiduelle, respectivement, par rapport à la valeur de référence de 44%. Enfin, les

contributions relatives du Gier estimées par les modèles de mélange sont près de deux fois plus élevées (10% et 12% respectivement pour la fraction totale et résiduelle) par rapport aux flux cumulés de MES calculés sur la même période (4%). Ici encore, les résultats des contributions pour la fraction totale et résiduelle ne présentent pas de différences majeures, il n'est donc pas possible de conclure sur l'avantage de l'utilisation des concentrations résiduelles par rapport aux concentrations totales.

Pour l'échantillon AND_6 (15/05 au 19/06 2019) caractérisant les apports en MES lors d'une crue du Rhône amont, les contributions des trois affluents estimées à partir du modèle de mélange résiduel sont similaires aux valeurs de référence définies par les flux cumulés de MES. En effet, le Rhône amont contribue à 78% des apports en MES à la station d'Andancette contre 20% et 2% respectivement pour le Saône et le Gier. Pour la fraction totale, les apports en MES du Rhône amont sont sous-estimés (67%) au profit de la Saône (27%) et du Gier (6%). Pour cet échantillon, les résultats obtenus à partir de la fraction résiduelle sont plus fiables que ceux modélisés avec les concentrations totales.

En conclusion, de façon générale les contributions des affluents ne diffèrent pas entre la fraction totale et résiduelle pour les échantillons étudiés alors que certains échantillons, comme l'exemple d'un échantillon en crue du Rhône amont, les estimations modélisées à partir des concentrations résiduelles sont plus fiables que celles modélisées avec les concentrations totales. Ainsi, en combinant ces observations avec celles avancées pour le cas du Rhône amont, la fraction résiduelle présente un outil efficace pour améliorer la procédure de traçage des sources de MES.

3.3. Evaluation des contributions des sources de MES à l'exutoire du bassin du Rhône à Arles

3.3.1. Concentrations en éléments traces et majeurs dans les fractions totales et résiduelles

La Figure 7 montre les concentrations en éléments traces et majeurs mesurées dans la fraction totale et résiduelle des MES des cinq affluents (Andancette – qui représente les affluents du Rhône amont et intermédiaire, Isère, Ardèche, Durance, Gardon) et de la station de mélange (Arles). Dans la fraction totale des MES, le Gardon présente les concentrations les plus élevées en Al ($95,7 \pm 3,4 \text{ g kg}^{-1}$), Ba ($808 \pm 25 \text{ mg kg}^{-1}$), Co ($23,5 \pm 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($102 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($50,3 \pm 3,4 \text{ g kg}^{-1}$), Ni ($51,2 \pm 2,6 \text{ mg kg}^{-1}$), V ($136 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$) et Zn ($283 \pm 34 \text{ mg kg}^{-1}$). Pour Sr, les concentrations sont significativement plus élevées pour la Durance que pour les quatre autres sources. En dehors du Sr, la Durance présente les

concentrations les plus faibles pour Al ($43,3 \pm 6,8 \text{ g kg}^{-1}$), Ba ($204 \pm 39 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($22,3 \pm 1,8 \text{ g kg}^{-1}$), Mn ($613 \pm 33 \text{ mg kg}^{-1}$) et Zn ($73,3 \pm 5,7 \text{ mg kg}^{-1}$) ; tandis que les concentrations en Ni ($27,5 \pm 3,3 \text{ mg kg}^{-1}$) et V ($65,4 \pm 9,3 \text{ mg kg}^{-1}$) sont plus faibles dans les échantillons de l'Ardèche. Pour Co, Cr, Cu et Ti, les concentrations sont similaires entre l'Ardèche et la Durance.

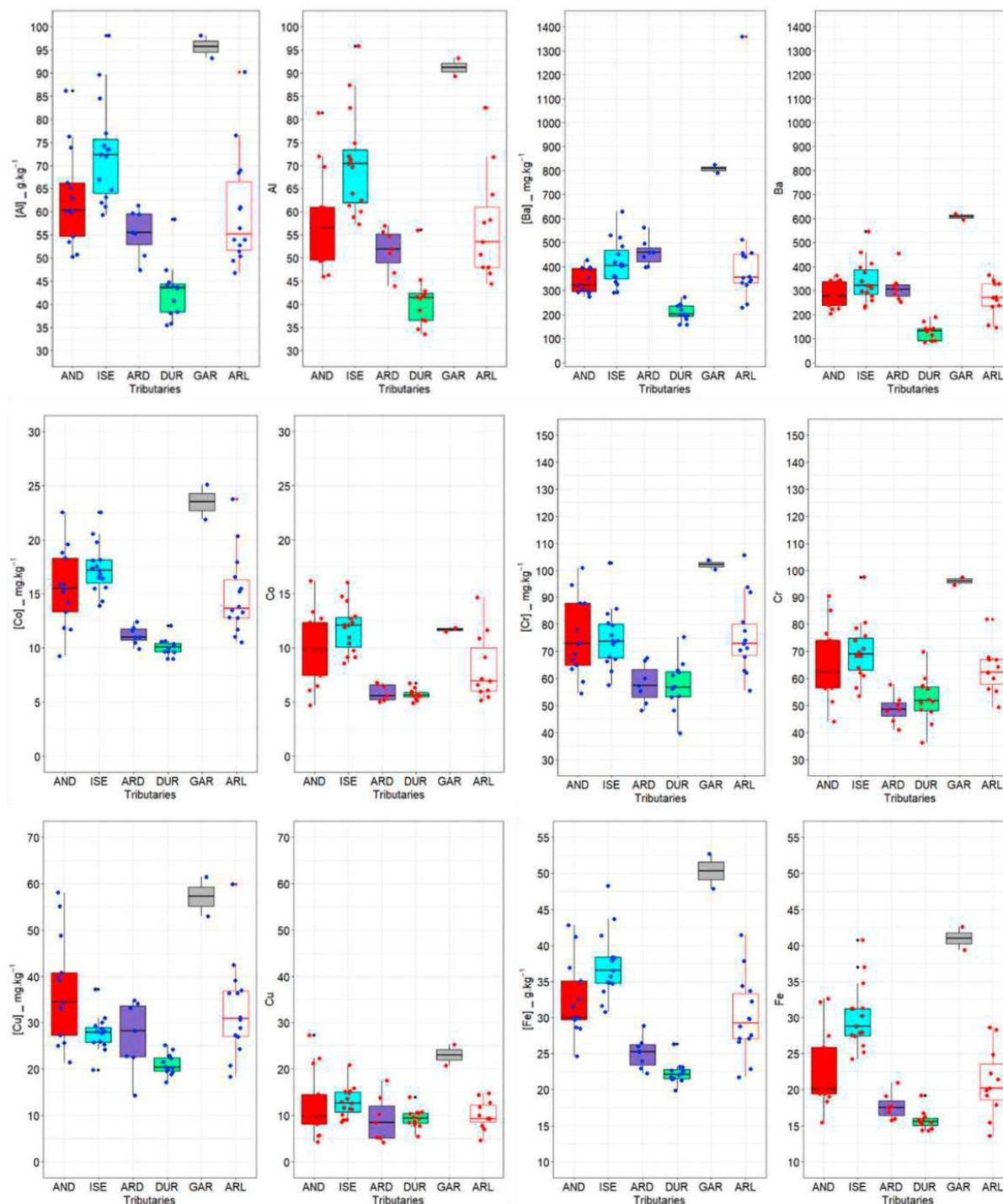
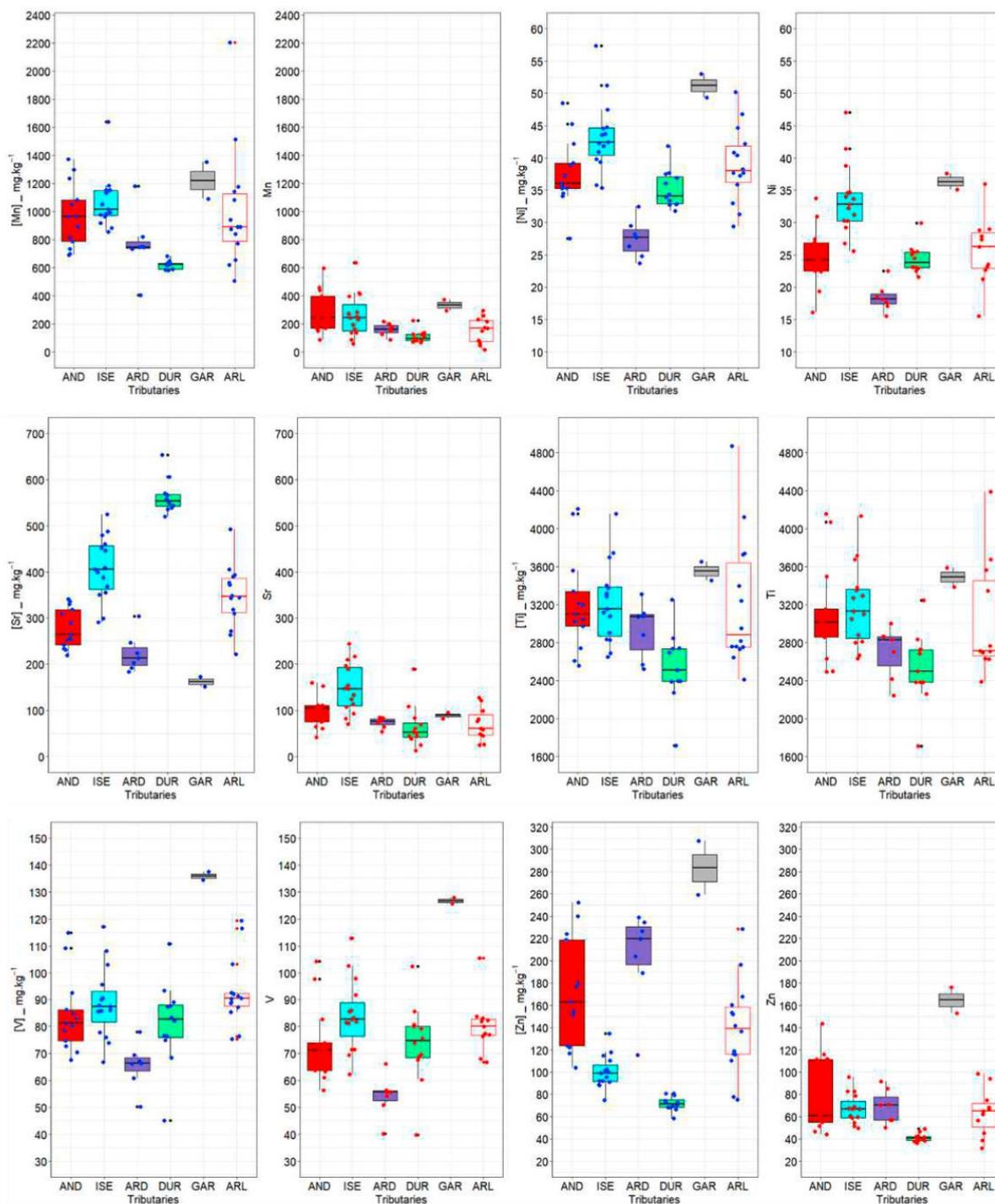


Figure 7 : Concentrations en éléments traces et majeurs dans les fractions totales (points bleus) et résiduelles (points rouges) mesurées dans les échantillons de MES des cinq sources (Andancette, Isère, Ardèche, Durance, Gardon) et de la station de mélange (Arles)



Suite Figure 7

Concernant les concentrations résiduelles, le Gardon est caractérisé par des concentrations en Al ($91,2 \pm 2,8 \text{ g kg}^{-1}$), Ba ($608 \pm 18 \text{ mg kg}^{-1}$), Cr ($96,1 \pm 1,9 \text{ mg kg}^{-1}$), Fe ($41,0 \pm 2,3 \text{ g kg}^{-1}$), V ($127 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$) et Zn ($165 \pm 16 \text{ mg kg}^{-1}$) les plus élevées, tandis que les concentrations les plus faibles sont quantifiées à dans les échantillons de la Durance pour Al ($40,9 \pm 5,9 \text{ g kg}^{-1}$), Ba ($126 \pm 34 \text{ mg kg}^{-1}$) et Zn ($41,1 \pm 3,7 \text{ mg kg}^{-1}$), et l'Ardèche pour Ni ($18,4 \pm 2,2 \text{ mg kg}^{-1}$) et V ($54,2 \pm 7,8 \text{ mg kg}^{-1}$). Pour Co, Cr, Cu, Sr et Ti,

les concentrations ne sont pas significativement différentes entre la Durance et l’Ardèche. Pour les concentrations en Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ti et Zn, il n’y a pas de différences significatives entre les MES du Rhône amont (Andancette) et les MES de l’Isère.

Globalement, les concentrations résiduelles ne sont pas significativement différentes des concentrations totales pour Al, Cr, Ti et V. Ces éléments sont peu réactifs et donc il est possible de les sélectionner pour estimer les contributions des sources dans les modèles de mélange. De la même façon que pour les études sur le Rhône amont et le Rhône intermédiaire, les éléments sont classés en fonction de leur réactivité : réactivité faible (Al, Cr, Ti et V), modérée (Ba, Co, Fe et Ni) et forte (Cu, Mn, Sr et Zn). Le Tableau 3 synthétise cette classification pour les trois stations de mélange à Jons (Rhône amont), Andancette (Rhône intermédiaire), et Arles (Rhône aval).

Tableau 3 : Récapitulatif des classifications des éléments en fonction de leur réactivité (faible, modérée, forte) pour les trois stations de mélange étudiées : le Rhône amont (station de Jons), le Rhône intermédiaire (station d’Andancette) et le Rhône aval (station d’Arles). Les trois groupes de réactivité sont définis à partir des proportions des concentrations en éléments dans la fraction réactive par rapport à la fraction totale dans les MES. Les % correspondent aux moyennes des proportions calculées pour les trois stations.

Propriétés	Jons	Classification réactivité	Andancette	Classification réactivité	Arles	Classification réactivité
Al	6%	Faible	6%	Faible	6%	Faible
Ba	16%	Faible	19%	Faible	23%	Modérée
Co	45%	Modérée	42%	Modérée	42%	Modérée
Cr	11%	Faible	13%	Faible	12%	Faible
Cu	67%	Forte	66%	Forte	63%	Forte
Fe	31%	Modérée	31%	Modérée	28%	Modérée
Mn	79%	Forte	72%	Forte	75%	Forte
Ni	32%	Modérée	33%	Modérée	31%	Modérée
Sr	82%	Forte	62%	Forte	66%	Forte
Ti	3%	Faible	3%	Faible	3%	Faible
V	12%	Faible	12%	Faible	11%	Faible
Zn	56%	Forte	57%	Forte	51%	Forte

Pour l’ensemble des éléments étudiés, la réactivité est similaire entre ces trois stations sur le Rhône. Seul Ba présente une réactivité qui augmente entre Jons/Andancette (peu réactif) et Arles (réactivité modérée).

3.3.2. Contributions relatives des sources de MES à l'exutoire du bassin du Rhône

Pour chaque échantillon de MES collecté à Arles par centrifugation, les données de débits de chacune des journées ont été répertoriées dans le Tableau 4. Ces données permettent d'appréhender, de façon globale, les apports cumulés en MES de chaque affluent à la station de mélange d'Arles pour chaque échantillon modélisé par l'approche géochimique.

Tableau 4 : Récapitulatif des données de flux cumulés de MES (en t) pour la station d'Arles et les données de débits ($m^3 s^{-1}$) pour chaque échantillon et pour tous les affluents. Données issues de banque Hydro et BDOH. Les seuils de crue présentés sont issus de Launay, (2014). Les valeurs de débits qui dépassent le seuil de crue défini sont surlignées en rouge (Arles) en gris clair (Amont), jaune (Isère), violet (Ardèche), gris foncé (Gardon) et vert (Durance).

Dates	Code échantillons	Flux MES Arles (t)	Débits ($m^3 s^{-1}$)					
			Arles	Amont (Andancette)	Isère	Ardèche	Gardon	Durance
Seuil crues	-	-	3000	1383	600	845	402	300
03/01/2012	ARL_1	27 804	2961	2600	489	35	-	118
20/02/2012	ARL_2	518.8	770	605	284	10	-	79
17/04/2012	ARL_3	5714	2087	1128	368	160	-	86
12/11/2012	ARL_4	475 810	3964	2083	935	234	110	484
04/09/2013	ARL_5	1536	745	505	177	6.14	3.93	162
20/01/2014	ARL_6	885 563	5234	1560	436	1050	282	951
14/10/2014	ARL_7	69 727	3299	975	194	1096	729	129
07/11/2014	ARL_8	73 191	2970	1332	126	1322	63	210
15/11/2014	ARL_9	109 246	4907	1420	482	1490	660	538
13/01/2015	ARL_10	4 759	1807	1422	-	25	18	145

La Figure 8 illustre les résultats des contributions des cinq affluents modélisés à partir des concentrations résiduelles corrigées de la granulométrie des huit traceurs sélectionnés (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Sr, Ti, V) pour quatre échantillons. L'échantillon ARL_1 permet d'estimer les contributions des sources de MES lors d'une crue observée à la station d'Andancette, ARL_4 pour une crue de l'Isère et de la Durance, ARL_6 pour une crue de l'Ardèche et de la Durance, et ARL_9 pour une crue de l'Ardèche, du Gardon et de la Durance.

Pour l'échantillon ARL_1, on estime que les apports de l'Isère sont les plus importants et représentent 39% des MES à Arles, tandis que les apports en MES du Rhône intermédiaire (station d'Andancette) sont de 21 %. Etant donné que le Rhône à Andancette était en crue à cette période, les contributions du Rhône intermédiaire devraient être plus importantes. Cependant, la charge en MES du Rhône intermédiaire peut s'avérer moindre que celle de l'Isère, mais l'absence de données de flux de MES pour ces affluents ne permet aucune validation. Les contributions de l'Ardèche et de la Durance sont similaires et contribuent à 17% et 20 % respectivement aux flux de MES à la station d'Arles. Les travaux de Zebracki et al. (2015) ont étudié les apports en MES du Rhône amont (Amont + Isère), des affluents cévenoles et préalpins ainsi que les apports en MES des différents types de crues (océaniques, cévenoles, méditerranéennes et généralisées) à la station d'Arles entre 2001 et 2011. En ce qui concerne les contributions du Rhône amont, ces auteurs estiment que les valeurs ne sont pas aussi importantes que celles attendues, notamment pendant les crues océaniques. Ils ont émis l'hypothèse que l'absence de contributions marquées du Rhône amont pendant ces événements est due au temps de transport nécessaire entre l'amont et l'exutoire du bassin versant, mais résulterait aussi du stockage d'une partie des MES dans les réservoirs des nombreux barrages le long du corridor rhodanien. Par conséquent, cela peut expliquer ces contributions du Rhône amont plus faibles que celles prévues.

Pour les échantillons ARL_4 et ARL_6, les contributions en MES sont partagées entre la Durance (67% et 78%, respectivement) et l'Ardèche (30% et 18%, respectivement). Cela peut s'expliquer par la crue de la Durance et une augmentation du débit de l'Ardèche pour ARL_4, et du fait d'une crue de la Durance et de l'Ardèche pour ARL_6. On peut aussi observer que la crue répertoriée sur l'Isère pour l'échantillon ARL_4 n'apporte apparemment pas de MES à l'exutoire à Arles, ce qui appuie l'hypothèse précédente sur le temps de transport des MES entre la confluence de l'Isère et la station d'Arles. Par conséquent, du fait du décalage existant entre les crues des affluents du nord et la détection de leurs apports de MES à Arles, il est compréhensible de ne pas quantifier d'apports en MES de l'Isère lors de cet événement.

Enfin, l'échantillon ARL_9 est caractérisé par 60 % de MES de l'Ardèche, 20 % de la Durance et 9 % du Gardon, ce qui est cohérent avec les crues répertoriées sur ces trois affluents, notamment celle de l'Ardèche (Tableau 4).

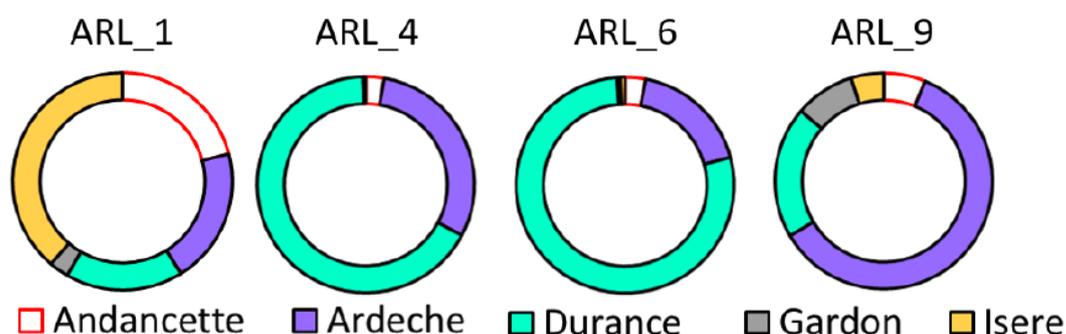


Figure 8 : Estimations des contributions des cinq affluents (le Rhône intermédiaire à la station d'Andancette, l'Ardèche, l'Isère, la Durance et le Gardon) pour 9 échantillons à la station de mélange d'Arles entre janvier 2012 et septembre 2015.

Le Tableau 5 regroupe les résultats des contributions relatives pour tous les échantillons prélevés à la station d'Arles. Pour les échantillons de MES collectés en régime de base (ARL_2, ARL_3, ARL_5, ARL_10), les apports en MES de la Durance sont majoritaires avec une moyenne de $50 \pm 7\%$. Pour trois des échantillons en conditions de base (ARL_2, ARL_3 et ARL_5), l'Ardèche représente le deuxième contributeur en MES à la station d'Arles.

Tableau 5 : Récapitulatif des contributions relatives estimées à partir des concentrations résiduelles, pour chaque échantillon de MES à la station de mélange d'Arles en conditions de crue ou régime de base.

Conditions hydrologiques	Echantillons	Contributions relatives (%)				
		Amont	Isère	Ardèche	Gardon	Durance
Crues	ARL_1	21	39	20	3	17
	ARL_4	3	0.4	30	0.02	67
	ARL_6	3	0.7	18	0.5	78
	ARL_7	23	46	5	23	2
	ARL_8	22	27	19	21	11
	ARL_9	6	5	60	9	20
Régime de base	ARL_2	7	3	24	10	56
	ARL_3	6	2	35	4	53
	ARL_5	6	3	27	17	48
	ARL_10	11	17	2	29	41

Les résultats des contributions estimées par les modèles de mélange répertoriés dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et celles estimées par Zebracki et al. (2015) de façon plus globale

(Tableau 6 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), montrent que la Durance est le principal contributeur de MES à la station d'Arles à l'échelle interannuelle.

Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs de la charge sédimentaire (en tonnes) et des contributions relatives (en %) pour chaque groupe d'affluents regroupés par type de crue. Source : Zeracki et al. (2015).

Affluents	Types de crues	Charge sédimentaire moyenne (t)	Contribution relative (%)
Amont + Isère	Océanique, généralisée	1863	35
Durance	Méditerranéenne, généralisée	2822	53
Cévenols (Gardon, Ardèche)	Cévenole, généralisée	603	11

De façon globale, nos résultats montrent que la Durance et l'Ardèche sont les principaux contributeurs de MES à l'exutoire du Rhône à Arles, que ce soit en régime de base (échantillons ARL_2, 3 et 5) ou pendant une crue (échantillons ARL_1, 4, 6 et 9). Ces résultats confirment les apports sédimentaires majeurs de la Durance et des faibles contributions du Rhône intermédiaire.

4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La pertinence de l'utilisation de la fraction résiduelle des métaux, par rapport à la fraction totale, dans les modèles de mélange des sources (ou affluents) sur le bassin du Rhône a été étudiée à plusieurs échelles spatiales à partir des échantillons de MES collectées dans le réseau de suivi de l'OSR. Les estimations des contributions des sources obtenues par les modèles de mélange ont été comparées aux résultats des modélisations hydro-sédimentaires 1D pour le Haut-Rhône (station de Jons), aux flux cumulés de MES calculés à partir des données bancarisées par l'OSR sur la Saône, le Gier et la station de Jons pour le Rhône intermédiaire (station d'Andancette/St Vallier), ou encore aux données de flux de MES partiels des affluents à l'amont de la station d'Arles.

D'après les résultats obtenus pour le Rhône amont (Jons) et intermédiaire (Andancette), l'utilisation des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie, comparée aux concentrations brutes, dans les modèles de mélange améliore la fiabilité des estimations des contributions des sources. Par conséquent, nous recommandons de systématiquement utiliser des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie lorsque la relation entre les concentrations en métaux et la D50 est significative (pour un affluent/site d'étude donné).

La comparaison des sorties des modèles de mélange utilisant les fractions totales et résiduelles, et effectuée pour le Rhône amont (station de Jons) et le Rhône intermédiaire (station d'Andancette), démontre que l'application des concentrations résiduelles en métaux améliore la fiabilité des estimations des contributions par rapport aux concentrations totales. Ainsi, l'approche du traçage basée sur l'utilisation des concentrations résiduelles s'avère prometteuse notamment pour diminuer l'impact de la réactivité des éléments trace et majeurs sur les résultats des contributions des sources. Enfin, la méthode de traçage basée sur les concentrations résiduelles a été appliquée avec succès à l'exutoire du bassin versant du Rhône, à la station d'Arles. Nous avons estimé pour quelques échantillons échantillonnés à Arles que les MES transitant cette station viennent principalement de la Durance et de l'Ardèche, ce qui est cohérent avec les données disponibles dans la littérature. Cependant, il n'y a pas de données de flux de MES ou de débits disponibles pour tous les affluents, ce qui limite la validation des résultats obtenus.

La méthode de traçage géochimique développée semble donc très prometteuse pour évaluer les contributions relatives des affluents aux apports en MES à l'échelle d'un grand bassin versant pour les MES contemporaines. Toutefois, certaines améliorations sont encore envisageables. Par exemple, il est possible que la minéralisation douce à l'HCl 1M ne soit pas assez puissante pour détruire la phase organique et les métaux associés. Ainsi, il serait intéressant de tester une autre méthode d'extraction de la fraction réactive, basée sur une extraction à l'eau régale (HNO_3 , HCl 1M) ou au peroxyde d'hydrogène, et qui permettrait de minéraliser aussi la fraction organique des MES. Enfin, il convient de prioriser l'utilisation de signatures dans les MES prélevées principalement en période de crue, pour mieux cibler les particules « érodées » de celles formées dans la rivière (e.g. production autochtone de MES). Ceci s'avère utile pour différencier les signatures géochimiques propres aux zones d'érosion des sols et à la production de MES.

Au-delà de ces approches appliquées aux MES, cette méthodologie a également été déclinée, dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre (2021), sur des historiques de dépôts sédimentaires sur le Haut-Rhône et le Rhône aval, pour déterminer les historiques des sources de MES. Les résultats ont notamment permis de montrer que l'utilisation des éléments traces et majeurs dans la fraction résiduelle, plutôt que la fraction totale, était d'autant plus primordiale pour estimer correctement les historiques des sources de MES.

5. BIBLIOGRAPHIE

Collins A.L., Walling D.E., Leeks G.J.L (1997). Use of the geochemical record preserved in floodplain deposits to reconstruct recent changes in river basin sediment sources. *Geomorphology* 19, 151-167.

Dabrin A., Bégorre C., Bretier M., Dugué V., Masson M., Le Bescond C., Le Coz J., Coquery M. (2021). Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France. *Journal of Soils and Sediment* 21, 1256-1274.

Dabrin A., Schäfer J., Bertrand O., Masson M., Blanc G. (2014). Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. *Continental Shelf Research* 72, 119-130.

Dugué V., Le Coz J., Camenen B., Faure J.-B. (2015). *Modélisation hydro-sédimentaire 1-D du Rhône de Lyon à la mer Méditerranée - Bilan 2014*, Rapport Irstea, 23 p.

Gellis A.C, Noe G.B. (2013). Sediment source analysis in the Liganore Creek watershed, Maryland, USA, using the sediment fingerprinting approach: 2008 to 2010. *Journal of Soils and Sediments* 13, 1735-1753.

Gruat A., A., Coquery, M., Le Coz, J., Thollet, F., Lagouy, M., Dabrin, A., Masson, M., Miège, C., Grisot, G., Delile, H., Richard, L., Dur, G., Ambrosi, J.P., Labille, J., Borschneck, D., Vidal, V., Raimbault, P., Fournier, M., Lepage, H., Radakovitch, O., Giner, F., Mourier, D., Eyrolle, F., Bodereau, N., Pairaud, I., Ravel, C., Répécaud, M. (2020). Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers (OSR 5 – année 2020), 36p.

Guan Z., Tang X.Y., Yang J.E., Ok Y.S., Xu Z., Nishimura T., Reid B.J. (2017). A review of source tracking techniques for fine sediment within a catchment. *Environmental Geochemistry and Health* 39, 1221-1243.

Hughes A.O., Olley J.M., Croke J.C., McKergow L.A (2009). Sediment source changes over the last 250 years in a dry-tropical catchment, central Queensland, Australia. *Geomorphology* 104, 262-275.

Launay M. (2014). Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particuliers dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I, 478 p.

Le Bescond C., Le Coz J., Coquery M., Thollet F., Lagouy M. Buffet A., Dramais G., Poulier G., Dabrin A., Masson M., Miège C., Grisot G., Gattacceca J., Ambrosi J.-P., Delanghe D., Angeletti B., Raimbault P., Fournier M., Lepage H., Radakovitch O., Pairaud I., Fuchs R. (2018). Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particuliers (OSR 5). Irstea, 107 p.

Manjoro M., Rowntree K., Kakembo V., Foster I., Collins A.L. (2017). Use of sediment source fingerprinting to assess the role of subsurface erosion in the supply of fine sediment in a degraded catchment in the Eastern Cape, South Africa. *Journal of Environmental Management* 194, 27-41.

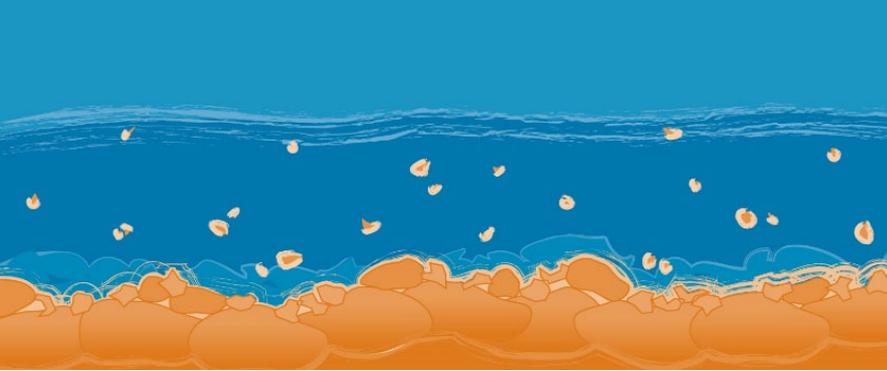
AFNOR, (2009). Norme NF EN ISO 11885, Qualité de l'eau : Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence.

AFNOR, (2005). Norme NF EN ISO 17294-2, Qualité de l'eau : Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif-Partie 2 : Dosage de 62 éléments.

Owens P.N., Blake W.H., Gaspar L., Gateuille D., Koiter A.J., Lobb D.A., Petticrew E.L., Reiffarth D.G., Smith H.G., Woodward J.C. (2016). Fingerprinting and tracing the sources of soils and sediments: Earth and ocean science, geoarchaeological, forensic, and human health applications. *Earth-Science Reviews* 162, 1-23.

Radakovitch, O., Gairoard, J Gattacecca, Delanghe, D., Ambrosi, J.P., Angeletti, B., Dabrin, A., Masson, M, Coquery, M., Grisot, G., Panay, J., Le Bescond, C., Bretier, M. Nicoulaud-Gouin, V. (2017). Utilisation de traceurs géochimiques pour déterminer les sources de contaminants particulières à l'échelle du bassin du Rhône. Livrable OSR-4, 39 p.

Walling D.E., Collins A.L., Stroud R.W. (2008). Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments. *Journal of Hydrology* 350, 274-289.



Observatoire des Sédiments du Rhône

Plan
Rhône
Saône

RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE
*Liberté
Égalité
Fraternité*

agence
de l'eau
RHÔNE MEDITERRANÉE
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 GÉOCHIMIES DE L'ENVIRONNEMENT

INRAE

MENTPE
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'AVENIR

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