

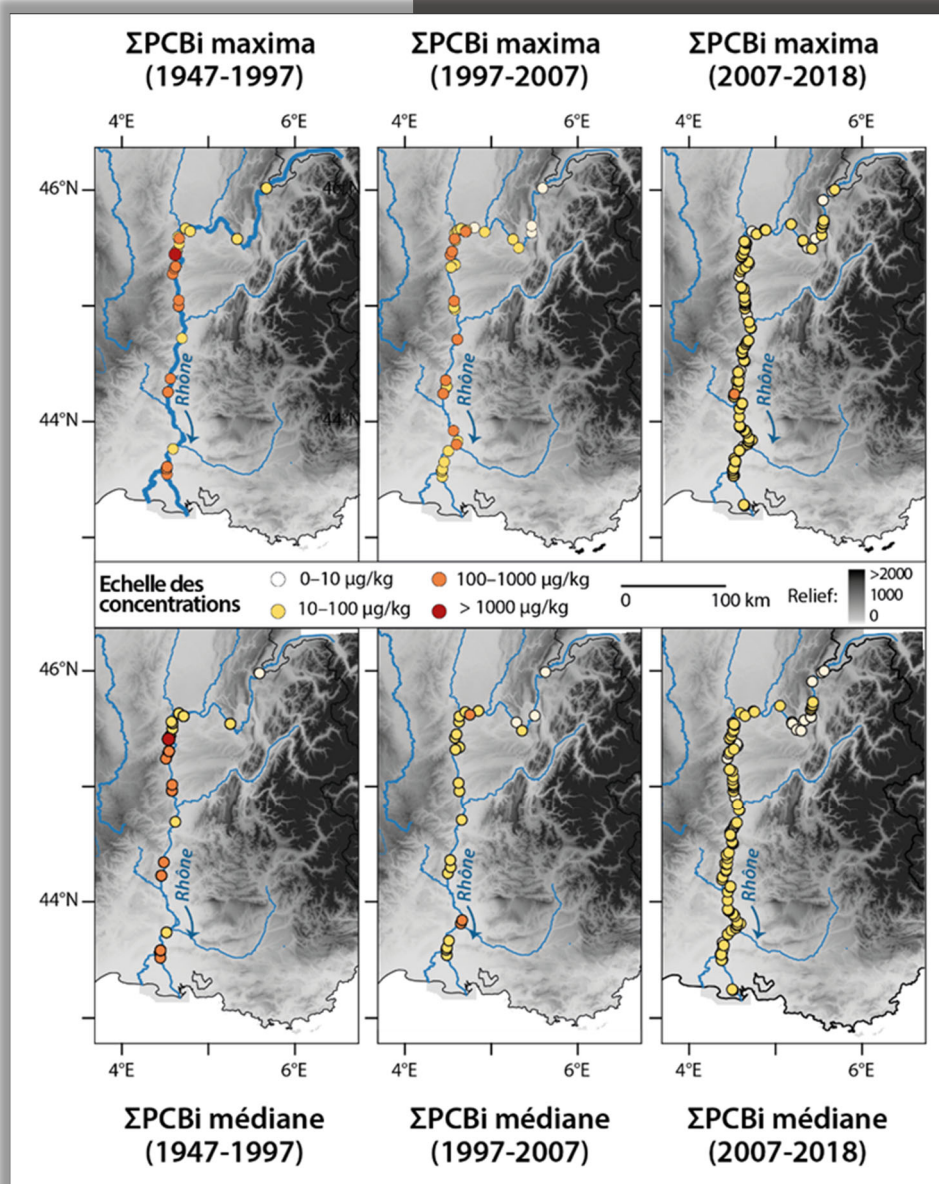


Observatoire
des Sédiments
du Rhône

Tendances temporelles des contaminations, historique des flux et estimation des stocks (approches MES vs carottes)

OSR5 2018-2020

Rapport final



Plan
Rhône



Tendances temporelles des contaminations, historique des flux et estimation des stocks (approches MES vs carottes)

Rapport final – Version du 15 juin 2021

Axe C	Approfondissement des connaissances pour établir le diagnostic de l'état fonctionnel du Rhône
Action C2	Tendances temporelles des contaminations, historique des flux et estimation des stocks (approches MES vs carottes)

Personnes impliquées	Equipe de recherche
Brice Mourier (CR)	ENTPE, équipe IPE, UMR CNRS LEHNA 5023
André-Marie Dendievel (Postdoc)*	ENTPE, équipe IPE, UMR CNRS LEHNA 5023
Aymeric Dabrin (CR)	INRAE, LAMA, UR RiverLy, Centre de Lyon Villeurbanne
Hugo Delile (Postdoc)	INRAE, LAMA, UR RiverLy, Centre de Lyon Villeurbanne
Adrien Barra (CDD IE)	UMR CNRS EVS 5600
Jean-François Berger (DR)	UMR CNRS EVS 5600

** Rédacteur de la première version du rapport*

Pour citer ce document :

Mourier B., Dendievel M.A., Dabrin A., Delile, H., Barra A., Berger J.F. (2021). *Tendances temporelles des contaminations, historique des flux et estimation des stocks (approches MES vs carottes)*. Rapport Final. Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), 5^{ème} Programme d'Actions, 29 p.

Résumé

L'objectif de cette action est de synthétiser les données de contamination particulière issues de mesures réalisées sur MES, sédiments déposés et archives sédimentaires dans une perspective de projection spatiale et historique. Deux grandes familles de contaminants pour lesquelles nous disposons d'un nombre conséquent de mesures ont été prises en compte : les 7 congénères indicateurs de polychlorobiphényles (PCBi) qui sont des micropolluants à fort enjeu dans le bassin du Rhône, et les contaminants métalliques d'intérêt tels que le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn). Pour ces derniers, un focus spécial a été réalisé pour quantifier les fonds géochimiques pré-industriels à partir de séquences sédimentaires anciennes prélevées dans des paléo-chenaux de la haute et de la basse vallée du Rhône.

Les projections spatiales et temporelles sur le corridor rhodanien suggèrent clairement une augmentation de la pollution cumulée (organique et métallique) au fil du Rhône, avant de diminuer au niveau du Rhône aval et du Delta. Il semble que l'héritage de la pollution métallurgique soit encore très marqué dans le Rhône, notamment en ce qui concerne la triade Cu-Cd-Zn. Le Rhône médian, en aval de Lyon, semble incontestablement le secteur le plus pollué car il cumule pollution métallique et organique.

D'un point de vu temporel, on estime que les concentrations en PCBi sont passées sous les seuils de toxicité présumée dans les sédiments partir des années 2000-2005, soit presque 20 ans après les premières législations. Les valeurs mesurées après 2007 sont faibles et recentrées autour de 5–20 µg/kg de PCBi sur tous les tronçons du fleuve. Il pourrait s'agir du bruit de fond résiduel des PCBs dans les sédiments à considérer pour de futures études. Le constat est similaire pour les métaux, dont les concentrations ont nettement diminuées depuis la fin des années 90.

Au moment de la rédaction finale de ce rapport (2021), ce travail a fait l'objet de plusieurs publications à l'échelle du Rhône (EM) et à l'échelle nationale (PCBs), dans des revues internationales à comité de lecture consultables en open access via la licence Creative Commons CC-BY-NC-ND. Nous avons opté pour un dépôt sur le portail PANGAEA des bases de données présentées dans ces travaux.

Mots-clés

OSR ; Rhône ; Sédiments ; Polychlorobiphényles (PCBs) ; Métaux ; fond géochimique pré-industriel ; synthèse de données

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L’ACTION	4
2. MATERIEL ET METHODES	5
2.1. Collecte des données de contamination particulaire.....	5
2.2. Méthodes analytiques	7
2.2.1. Analyse des PCBs	7
2.2.2. Analyse des éléments métalliques (EM)	7
2.2.3. Granulométrie et taux de carbone organique (COP)	8
2.3. Estimation de la chronologie.....	8
2.4. Comparabilité des matrices.....	9
2.5. Qualité et traitement des données	10
2.5.1. Contrôle qualité et méthode de correction pour les Σ PCBi	10
2.5.2. Eléments métalliques (EM)	11
3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	14
3.1. Contamination en PCBi le long du Rhône (1945-2018).....	14
3.1.1. Evolution spatiale de la contamination.....	14
3.1.2. Dynamique spatiale et temporelle de la contamination.....	15
3.2. Contamination en EM le long du Rhône (1965-2018).....	18
3.2.1. Distribution des concentrations en EM.....	18
3.2.2. Présentation du fond géochimique médian.....	21
3.2.3. Dynamique de géo-accumulation des EM le long du Rhône.....	23
4. SYNTHESE	26
5. BIBLIOGRAPHIE	27

1. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ACTION

L'un des défis majeurs de l'Observatoire des Sédiments du Rhône est de reconstituer et modéliser les trajectoires de contamination historique par les polluants organiques et métalliques. Les interactions entre les analyses des flux et des stocks sédimentaires sont à renforcer car les deux objets sont traités séparément dans les axes II et III de l'OSR4. Du fait des avancées en termes d'identification des bassins-sources et de la compréhension de la chronologie de sédimentation des compartiments du lit majeur, il est maintenant possible d'inter-comparer les données de contamination issues de mesures réalisées sur MES, sédiments déposés et archives sédimentaires afin d'analyser les stocks, les sources et les tendances spatiales dans une perspective historique.

Les chantiers identifiés dans cette tâche visent à faire la synthèse des données existantes en flux et stock (contaminations des MES, des sédiments de surface et des carottes sédimentaires).

Dans le cadre de cette action, deux grandes familles de contaminants pour lesquelles nous disposons d'un nombre conséquent de mesures sont prises en compte : les polluants organiques persistants (POPs), et en particulier les 7 congénères indicateurs de polychlorobiphényles (PCBi) qui sont des micropolluants à fort enjeu dans le bassin du Rhône, et les polluants métalliques d'intérêt tels que le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn), originaires de rejets miniers, industriels, urbains, agricoles ou du ruissellement routier le long du corridor fluvial.

Ces polluants organiques et métalliques, souvent émis en masse avant les années 1990, ont suivi des trajectoires très différentes au cours des dernières décennies et demeurent stockés en concentrations variables dans les sédiments fluviaux fins (argiles et silts). Ils peuvent être remobilisés (crues, chasses, restauration de bras pollués), transportés au fil de l'eau et font partie intégrante du cycle de l'eau actuel. Ces polluants sont facilement assimilés par la flore et la microfaune invertébrée aquatique, avant de remonter la chaîne trophique et de se bio-accumuler dans les chairs et tissus lipidiques des poissons et crustacés, ce qui engendre des besoins de connaissances en lien avec des enjeux sanitaires et économiques (pêche, loisir). Par ailleurs, l'évolution des concentrations de ces polluants ainsi que l'héritage lié à ces pollutions est encore méconnu à l'échelle du Rhône et forme un enjeu majeur (Bourg, 2013a).

Après la reconstitution préliminaire des tendances de contamination en PCBi débutée en 2018, l'objectif de cette action est de finaliser la synthèse de la contamination en PCBi et de mettre œuvre la reconstitution des tendances de pollution métallique à l'échelle du Rhône français pour la période 1945-2018. Ce travail est mené à partir de données issues de la recherche scientifique (mesures de contamination sur les carottes et les matières en suspension « MES » principalement réalisées par les équipes LEHNA-IPE de l'ENTPE et RiverLy de l'INRAE) et de données de gestion des sédiments (dépôts et laisses de crues, sédiments dragués – Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse et Compagnie Nationale du Rhône – CNR). Grâce à l'intégration spatiale et temporelle des facteurs socio-environnementaux (population, débits, flux massique, occupations urbaines et industriels, accidents de pollution, sites et sols pollués), ces données ont été analysées finement afin de comprendre les sources, les stocks et modéliser les tendances de pollution à l'échelle du corridor rhodanien.

Plus spécifiquement, pour les PCBi, (1) l'objectif était de réaliser une première synthèse des données de contamination afin d'identifier les secteurs contaminés le long du Rhône et d'évaluer des tendances de pollution depuis 1945. En ce qui concerne les éléments métalliques, les objectifs étaient : (2) de définir un fond géochimique fluvial continental en fonction des caractéristiques du bassin versant afin de disposer de données de base pour (3) établir les tendances de géo-accumulation (Igeo) des métaux liés aux apports

anthropiques au cours des 60 dernières années. Une démarche de publication en ligne des données de pollution a été entreprise afin de valoriser et de diffuser ces informations le plus largement possible.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1. Collecte des données de contamination particulière

Dans le cadre de l'action C2, la collecte des données de contamination particulière en PCBi et en éléments métalliques (EM), ainsi que les données sédimentologiques associées (taux de carbone organique, granulométrie, datations), s'est appuyée sur l'analyse de différentes matrices (Tableau 1) :

- Des **sédiments de surface et de laisses de crue** (considérés comme des dépôts sédimentaires) qui ont été analysés par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse et la DREAL Auvergne-Rhône-Alpes (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement). Ces sédiments ont été échantillonnés lors de prélèvements de surface ou en utilisant une benne Eckman. Le suivi des contaminants a débuté dans le bassin du Rhône à partir de 1987 pour les EM et depuis 1993 pour les 7 PCBi (PCB-28, -52, -101, -118, -138, -153, -180). Dans les deux cas, la fréquence d'échantillonnage est très variable : certaines ont été analysées de façon relativement continue 1 à 2 fois par an, tandis que d'autres n'ont bénéficié que d'une unique analyse en 30 ans. Les stations d'analyses de sédiments sont réparties le long du corridor rhodanien depuis Pougny (Ain) jusqu'à Arles (Bouches-du-Rhône – Figure 1a et 1b). Les données sont publiques et accessibles via la base de données naïades (<http://www.naiades.eaufrance.fr>) ainsi que par l'intermédiaire du site dédié au Plan Nation d'Action sur les PCB (<http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats.html>). Il faut néanmoins signaler que la qualité des données est variable (notamment pour les PCBs) et que les concentrations en aluminium (Al), le taux de matière organique et la granulométrie des particules sont seulement mesurés en routine depuis début 2010.
- Plus de treize **carottes sédimentaires** (catégorie : dépôts sédimentaires) qui ont été prélevées par les équipes de recherche de l'UMR CNRS 5023 LEHNA-IPE (ENTPE – Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat) le long du Rhône (PCBi : Figure 1a ; EM : Figure 1b). Elles permettent de reconstituer des profils verticaux de contamination de 1945 à la fin des années 2010 (Desmet et al., 2012; Mourier et al., 2014). En ce qui concerne les EM (Figure 1b), nous avons également pris en compte les résultats de carottages réalisés : dans le Rhône amont, à l'aval de Genève, au niveau du barrage de Verbois (Suisse) par les Services Industriels de Genève (Wildi et al., 2006, 2004) ; et dans le Rhône aval, au niveau du delta du Rhône par les équipes de l'IRSN (Institut de Radioprotection et de sûreté nucléaire) et du CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement en Géosciences de l'Environnement – UMR CNRS 6635 ; Ferrand et al., 2012). Ces carottes ont été extraites à l'aide d'un carottier mécanisé à percussion en milieu terrestre (type Cobra TT) ou à l'aide d'un carottier à piston dans les annexes fluviales et les réservoirs de barrage (type UWITEC).
- **Les Matières En Suspension (MES)** sont considérées comme des sédiments mobiles. Les MES sont suivies à l'aide de décanteurs sur le corridor rhodanien par l'OSR (Observatoire des Sédiments du Rhône) depuis 2011 à deux stations caractéristiques (Figure 1a) : Jons (amont de Lyon) et Arles (amont du delta). Les données sont accessibles sur la base de données des observatoires en hydrologie (<https://bdoh.irstea.fr/observatoire-des-sediments-du-Rhone>).
- Les **sédiments dragués** sont aussi apparentés aux sédiments mobiles. Ils ont été collectés et analysés par la CNR (Compagnie nationale du Rhône) lors des dragages depuis 2006 en 81 points situés le long du Rhône. Les points d'échantillonnage se situent principalement près des infrastructures

hydrauliques (barrages, darses, point amont et avant des écluses) ainsi qu'au niveau des confluences avec les affluents (Figure 1a).

De façon parallèle, plusieurs carottes ont été prélevées dans des paléochenaux du lit majeur du Rhône pour définir le **bruit de fond géochimique** du fleuve. Deux secteurs continentaux ont été sélectionnés (Figure 1b) : les « Basses Terres Dauphinoises » du Rhône amont et la « plaine du Tricastin » dans le Rhône aval. Quatre carottages ont été menés dans la zone des anciens méandres des « Basses Terres », principalement alimentée par des sédiments fins par les principaux affluents du Rhône dans son tracé alpin (Arve, Fier et Guiers), sur un substrat principalement formé de calcaires, d'accumulations morainiques et de dépôts fluvio-glaciaires grossiers (Salvador et al., 2005; Salvador and Berger, 2014). Quant à la plaine d'inondation du Tricastin, elle est située entre les défilés de Donzère et de Mornas et alimentée par de nombreux affluents préalpins (l'Isère, le Lez, le Roubion et la Drôme notamment) mais est aussi sous l'influence des rivières à régime oroméditerranéen du Massif Central (l'Eyrieux, la Dour, la Cance et, plus en amont, le Gier). Cette zone présente un large archivage d'anciens lits fluviaux qui ont connu des phases de forte mobilité latérale et de sédimentation entre la période romaine et le début du Moyen Âge (Provansal et al., 1999), mais aussi au cours du Petit Age de Glace ([cf. rapport OSR4](#)).

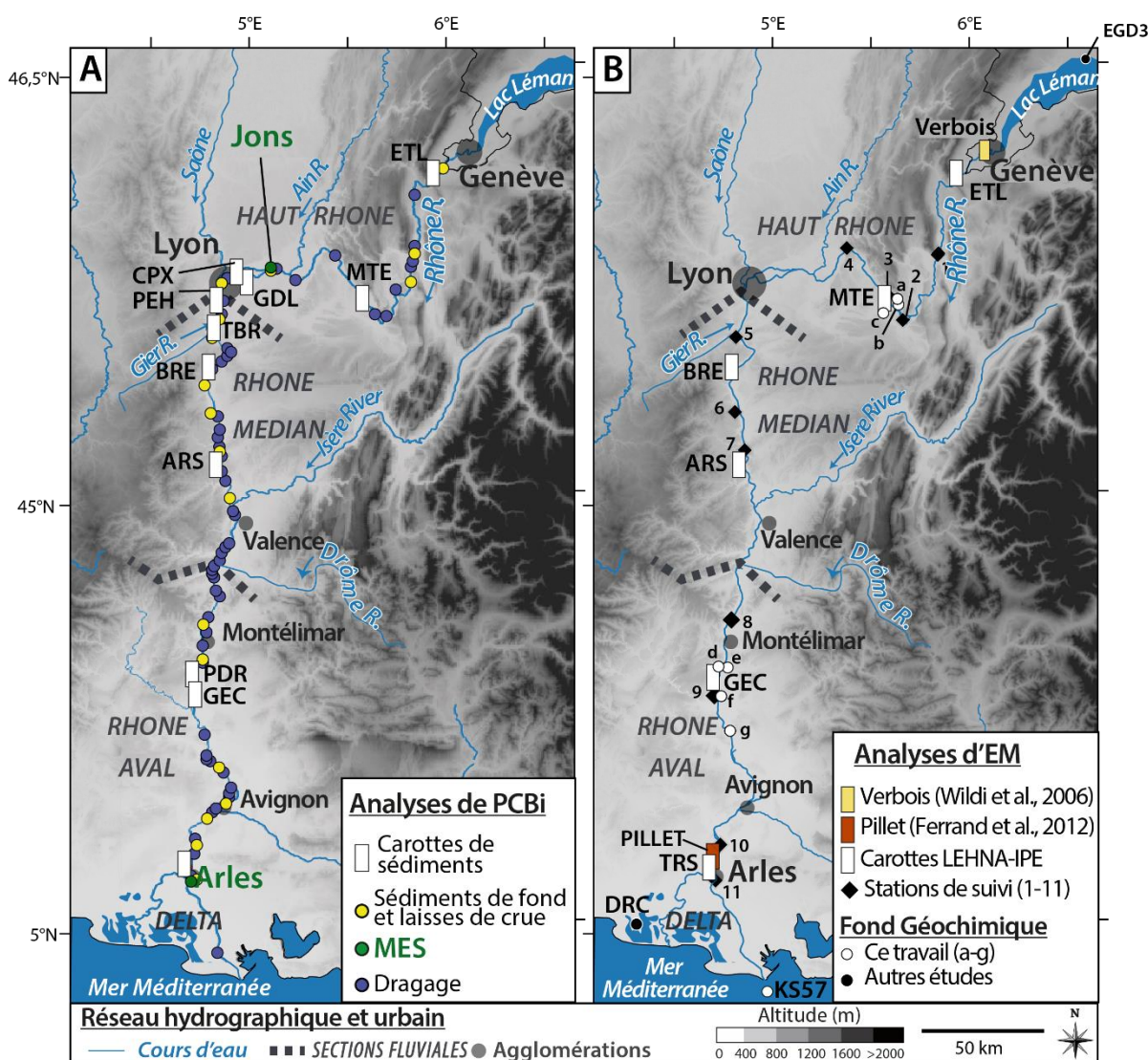


Figure 1 : Localisation des stations étudiées pour la synthèse des contaminations dans le Bassin du Rhône (1945-2018). A) Polychlorobiphényles indicateurs (PCBi) ; B) Eléments métalliques (EM).

Tableau 1 : Données collectées dans le cadre de l'action de recherche. PCBi = Polychlorobiphényles indicateurs ; EM = éléments métalliques (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn). * Les données acceptées varient pour les PCBi car elles ne comprennent que les données bien quantifiées (> LQ) ainsi que celles reconstituées à partir de la proportion des 3 congénères de PCB hautement chlorés (PCB-HC : PCB-138, -153 et -180). **Les données acceptées du fond géochimique correspondent aux échantillons ayant des matrices sédimentaires fines (taux d'argiles + limons > 60 %).

	Matrice analysée	Stations analysées (n)	Polluants étudiés	Période	Echantillons analysés (n)	Données acceptées	Sources	Références et liens
Littérature scientifique	Sédiments de cours d'eau carottés	12	7 PCBi (congénères et somme)	1945-2018	325	322*	UMR CNRS 5023	Desmet et al., 2012; Mourier et al., 2014 ; Dendievel et al. 2020a
		6	EM	1965-2011	231	231	LEHNA-IPE	Dendievel et al. 2020b
	Dépôts fins de paléochenaux	8	EM	Avant 1600	19	15**	OSR	Dendievel et al., 2020a
Suivi de la qualité des sédiments fluviaux	Sédiment de surface et laisses de crue	22	7 PCBi (congénères et somme)	1995-2016	300	97**	OFB (ex-ONEMA) et Agence de l'Eau RMC	http://www.naiades.eaufrance.fr ; http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats-xls.html
		11	EM	1987-2018	178	178		
	MES	2	7 PCBi (congénères et somme)	2011-2016	209	29**	OSR	https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR
	Sédiments dragués	78	7 PCBi (somme)	2006-2017	146	135**	CNR	https://www.cnr.tm.fr

2.2. Méthodes analytiques

2.2.1. Analyse des PCBs

Après échantillonnage en laboratoire, les sédiments ont été lyophilisés en vue de leur conservation. Un tamisage préliminaire a été réalisé (soit à 63 µm, soit à 2 mm) pour éviter l'analyse de matériel grossier. Différentes procédures d'extraction et d'analyse des PCBs sont utilisées et sont présentées dans les publications scientifiques (par exemple : Desmet et al., 2012 ; Mourier et al., 2014) ou dans la base de données naïades du site www.eaufrance.fr (pour le Rhône, il s'agit des protocoles mise en œuvre dans les laboratoires CARSO et EUROFINs). La procédure a été généralement réalisée en homogénéisant les sédiments et les boues à l'aide d'une solution d'acétone / toluène, puis en utilisant un extracteur de Soxhlet ou un appareil à micro-ondes. L'étape de purification comprend plusieurs étapes d'ajout de solvants (silice, oxide d'aluminium, Florisil et charbon actif). Les congénères de PCBs sont ensuite quantifiés par chromatographie en phase gazeuse soit couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) en mode détection d'ions (SIM), soit avec détection par capture d'électrons (GC-ECD) d'après la norme NF EN 16167+AC (2020). Les mesures de chaque congénère de PCB sont exprimées en µg/kg, ainsi que la somme des 7 PCBi.

2.2.2. Analyse des éléments métalliques (EM)

Pour l'analyse des EM (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), deux types de minéralisation ont été employés en fonction des objectifs du travail. Une minéralisation par *Aqua Regia* (abrégiée par la suite AR) a été réalisées pour étudier la fraction métallique bio-accessible afin d'estimer le risque écotoxicologique liée aux concentrations en EM dans les sédiments des carottes. Une extraction totale (TE) a été menée en parallèle afin de connaître la concentration totale en EM dans les sédiments prélevés dans le lit du cours d'eau et pour mener des

comparaisons avec les autres fleuves français. Ces deux méthodes ont été pratiquées sur les sédiments du fond géochimique pour obtenir les données de référence pour chaque type d'échantillon. La plupart des mesures a été réalisée en triplicat. Tous les réactifs employés sont de qualité analytique reconnue, voire ultrapurs. La verrerie utilisée pour les analyses, ainsi que les contenants en plastique, ont été nettoyés à l'aide de HNO_3 (5% v/v) pendant 12h et rincés à plusieurs reprises avec de l'eau désionisée.

L'extraction à l'AR a été menée sur les sédiments de carotte et ceux du fond géochimique (analyse menée respectivement à l'ENTPE et à l'INRAE). Après un séchage à l'étuve à 105 °C pendant 12h, puis un tamisage à 63 microns, les échantillons ont été homogénéisés avec un volume d'acide nitrique (HNO_3) et trois volumes d'acide chlorhydrique (HCl). Après la digestion dans un système à micro-onde (type MARS 6), les échantillons ont été filtrés (filtres Waterman 22 microns) avec un ajout de 25 ml d'eau distillée. Les EM ont été mesurés par Spectrométrie d'Absorption atomique (PinAAcle 900T AAS) avec absorption de flamme pour Cr, Pb et Zn, ou l'aide d'un four en graphite pour Cd et Cu. Les limites de quantification (LQ) sont respectivement de 5 $\mu\text{g/kg}$ pour Cd (erreur-type $\sigma = 3\%$) et de 2 mg/kg pour Cu, Cr, Ni, Pb and Zn ($\sigma = 1,5\%$).

La **minéralisation par TE** a été réalisée sur les sédiments de fond et les laisses de crue par le Laboratoire Départemental de la Drôme, ainsi que les sédiments du fond géochimique où elle a été réalisée à l'INRAE. L'extraction s'est déroulée à l'aide d'une solution composée d'un volume de HNO_3 et trois volumes d' HCl et quatre volumes d'acide fluorhydrique (HF). La réaction a été maintenue à 110 °C pendant 2h dans un four automatique. Les résidus ont été dissous dans une solution de 250 ml d'acide nitrique et d'eau ultrapure puis chauffés à 100 °C durant 30 minutes. Enfin, 3,5 ml de solution ont été prélevés pour réaliser l'analyse par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) pour les EM Cr, Cu, Ni et Zn, tandis que les EM Cd et Pb ont été quantifiés par spectrométrie de masse (ICP-MS) avec des LQ de 2,5 mg/kg pour Cr, Cu, Ni et Zn, et de 0,03 mg/kg pour Cd et Pb.

2.2.3. Granulométrie et taux de carbone organique (COP)

Après un tamisage préliminaire à 63 microns, 0,5 g de sédiment issu des carottes et des sédiments du fond géochimique ont été soumis à une analyse granulométrique et à une estimation du taux de carbone organique particulaire (COP).

La **mesure granulométrique** a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Malvern Mastersizer 2000 en phase liquide (hydro SMsmall) qui a fourni la proportion de particules selon différentes classes granulométriques comprises entre 0,012 microns et 63 microns. A partir de ces données ont été extraites la proportion d'argile (inférieures à 2 microns) et la proportion de silts (entre 2 et 63 microns), ainsi que la médiane (D50) et le mode (classe la plus fréquente).

Le **COP** a été obtenu par pyrolyse Rock-Eval 6 en deux étapes (montée de 200 à 650 °C, puis combustion finale des résidus à 400–750 °C). Le COP est ensuite exprimé en g/kg ou en % (Lafargue et al., 1998).

2.3. Estimation de la chronologie

Les **dates et estimations des âges** correspondant aux échantillons analysés ont été un point crucial dans notre jeu de données :

- Les **données du suivi réglementaire** sont en général renseignées par une date (a minima une année de prélèvement) qui a été transformée en année décimale pour les besoins de modélisation statistique.

- Pour les **carottes sédimentaires**, la chronologie des dépôts a été estimée d'après les modèles d'âges et les taux de sédimentation publiés par les équipes de recherche (Desmet et al., 2012; Mourier et al., 2014). Ces chronologies s'appuient sur des profils de radionucléides telles que le Plomb 210 (^{210}Pb) émis naturellement dans l'atmosphère et d'une demi-vie de 22 ans (datation jusqu'à 150 ans dans le passé ; Schell and Barnes, 1986) et, surtout, le Césium 137 (^{137}Cs) fortement accumulé lors de deux périodes d'émission majeure en Europe : (1) vers 1960, suite à la généralisation des essais nucléaires atmosphériques et (2) en 1986 suite à l'accident nucléaire de Tchernobyl (Ritchie et McHenry, 1990).
- Pour les échantillons relevant du **fond géochimique**, le radiocarbone (^{14}C) a été principalement utilisé car il s'agit de sédiments d'âge plus ancien déposés au cours de l'Holocène. Les datations ^{14}C ont été réalisées sur des charbons ou macro-restes végétaux conservés dans les sédiments. Les âges radiocarbone mesurés sont exprimés de façon brute en BP (*before present* ; il s'agit d'années non calibrées avant le présent estimé par convention à 1950). Ces âges sont ensuite calibrés à l'aide de la courbe « IntCal13 » (Reimer et al., 2013) et du programme OxCal (v4.3 ; Bronk Ramsey and Lee, 2013) afin d'obtenir un âge calibré en années calendaires avant ou après J.-C. (cal. BC ou cal. AD, respectivement).

2.4. Comparabilité des matrices

Etant donné l'hétérogénéité des données et des matrices sédimentaires étudiées, nous nous sommes intéressés aux moyens de comparaison des concentrations en PCB¹. Pour se faire, la distribution des données de concentration en PCB_i a été rassemblée en deux groupes caractérisés par des spécificités d'ordre hydro-sédimentaire : (1) les « sédiments stockés » qui incluent les échantillons sédimentaires collectés par carottage, les sédiments de surface et les laisses de crue et (2) les « sédiments mobiles » qui regroupent les matières en suspension (MES) et les échantillons provenant d'opération de dragage (boues et dépôts sédimentaires). La distribution des concentrations en PCB_i a été testée statistiquement à l'aide du test de Wilcoxon sous *R* en se basant sur une fenêtre temporelle commune, soit entre 2011 et 2018, où l'on dispose de résultats d'analyse sur toutes les matrices. La représentation graphique des distributions en boîtes à moustache sur des échantillons indépendants montre que les données ne sont pas significativement différentes entre les deux groupes et peuvent donc être comparées afin reconstituer les tendances de contamination (Figure 2).

¹ Les analyses des éléments métalliques (EM) n'ayant pas été acquises avec la même méthode en fonction des matrices (AR versus ET), cette comparaison n'a pas été possible pour les EM.

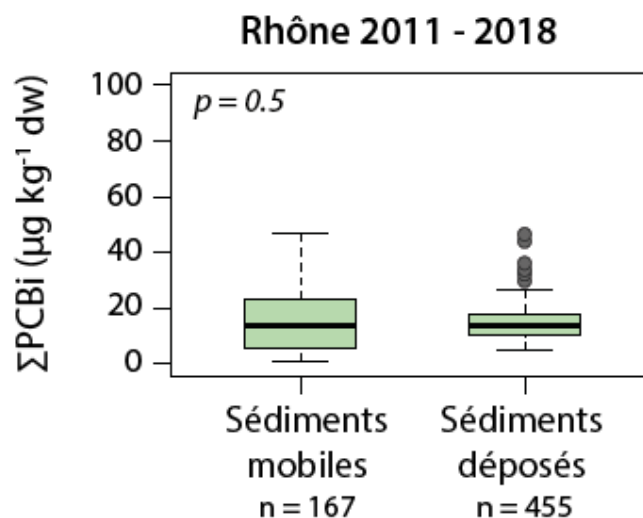


Figure 2 : Concentrations en 7 PCB indicateurs ($\Sigma PCBi$) dans les sédiments mobiles (MES et sédiments dragués) et les sédiments stockés (carottes et sédiments frais) du Rhône entre 2011 et 2018.

2.5. Qualité et traitement des données

2.5.1. Contrôle qualité et méthode de correction pour les $\Sigma PCBi$

Le contrôle de la qualité des mesures a été particulièrement importante. Si elle n'a pas posé de problème particulier pour les EM considérés, tous correctement quantifiés dans les sédiments étudiés en raison de leurs concentrations importantes, elle a néanmoins été l'un des principaux challenges concernant les PCB. En effet, d'après les données collectées, toutes les matrices analysées (sédiments de surface, sédiments dragués, MES, carottes sédimentaires) présentent des valeurs manquantes, aberrantes ou des différences notables de seuil de quantification ou de détection (de 0,01 $\mu\text{g/kg}$ à 20 $\mu\text{g/kg}$ par congénère) liées aux méthodes et à la période à laquelle les analyses ont été menées. Dans de nombreux échantillons, les congénères de PCB faiblement chlorés (groupe PCB-LC : PCB28, -52, -101 et -118) n'ont pas été quantifiés en raison de LQ trop élevées et/ou de concentrations trop faibles. Les PCB hautement chlorés (groupe PCB-HC : PCB-138, 153 et 180) ont été plus fréquemment quantifiés. Ces éléments qualitatifs sont à prendre impérativement en considération car ils peuvent fortement influencer l'analyse tendancielle.

Ainsi, pour la somme des 7 PCB ($\Sigma PCBi$), nous avons intégré les résultats d'analyse dans notre base de données selon si (1) les 7 congénères de PCB étaient bien quantifiés ($> LQ$) et (2) dans le cas où au moins 3 congénères lourds étaient quantifiés (PCB-HC), nous avons appliqué une méthode de reconstruction de la $\Sigma PCBi$ par imputation conditionnelle. Pour ce cas, nous avons déduit la somme totale des PCB à partir de la somme originale des 3 PCB-HC bien quantifiés de l'échantillon considéré, en la rapportant au pourcentage moyen en PCB-HC d'autres échantillons prélevés à la même période et dans la même section fluviale. Cette méthode de correction peut être définie comme suit (1) :

$$\Sigma PCBi = \frac{\Sigma PCB-HC \times 100}{MP PCB-HC} (1)$$

où la somme des PCB reconstituée dans un échantillon ($\Sigma PCBi$) est égale à la somme des concentrations en congénères hautement chlorés de l'échantillon (PCB-HC), multipliée par 100 et divisée par la proportion moyenne en PCB-HC (MP PCB-HC) dans les échantillons de la même section fluviale à la même période (soit environ $60 \pm 12\%$ à l'échelle de l'ensemble du Rhône).

Plusieurs études récentes ont montré que ce type d'imputation par tirage conditionnel est préférable, au même titre que la correction par taux de survie, à une substitution par une valeur arbitraire (telle que LQ/2) et qu'elle permet d'estimer de façon relativement fiable une donnée mal quantifiée (Baccarelli et al., 2005; Helsel, 2006). Cette correction a permis de reconstituer 12% des données sur le Rhône et porte le total d'échantillons utilisables à 294, soit 44 % de la donnée initiale issus des suivis réglementaires.

2.5.2. *Éléments métalliques (EM)*

2.5.2.1 *Normalisation par rapport à la granulométrie*

Pour prendre en compte les variations d'ordre granulométrique entre les différents échantillons analysés, un effort de normalisation est en général réalisé. La concentration en aluminium (Al) est généralement utilisée en tant qu'indicateur de la présence de sédiments fins (argiles et/ou limons) dans les sédiments. L'usage de l'aluminium en tant qu'élément correctif lié à la granulométrie a notamment été utilisé sur le corridor rhodanien dans certains travaux précédents (Ferrand et al., 2012; Ollivier et al., 2011).

Pour les carottes sédimentaires étudiées dans le cadre de l'OSR, nous avons testé la relation entre la concentration en Al et la fraction argileuse < 2 µm. Des corrélations positives et significatives ont été mises en évidence pour les échantillons issus des carottes ETL, MTE et BRE (Figure 1 et 3). Néanmoins, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence pour les carottes ARS, GEC et TRS (Figure 1 et 3), prélevées en aval du bassin. Ce test a également été mené par rapport à la fraction fine totale (argiles + limons < 63 µm) sans plus de résultats. En l'absence de corrélation généralisée, nous avons fait le choix de proposer au lecteur principalement les données brutes tout en discutant néanmoins de l'impact éventuel de la granulométrie dans les résultats.

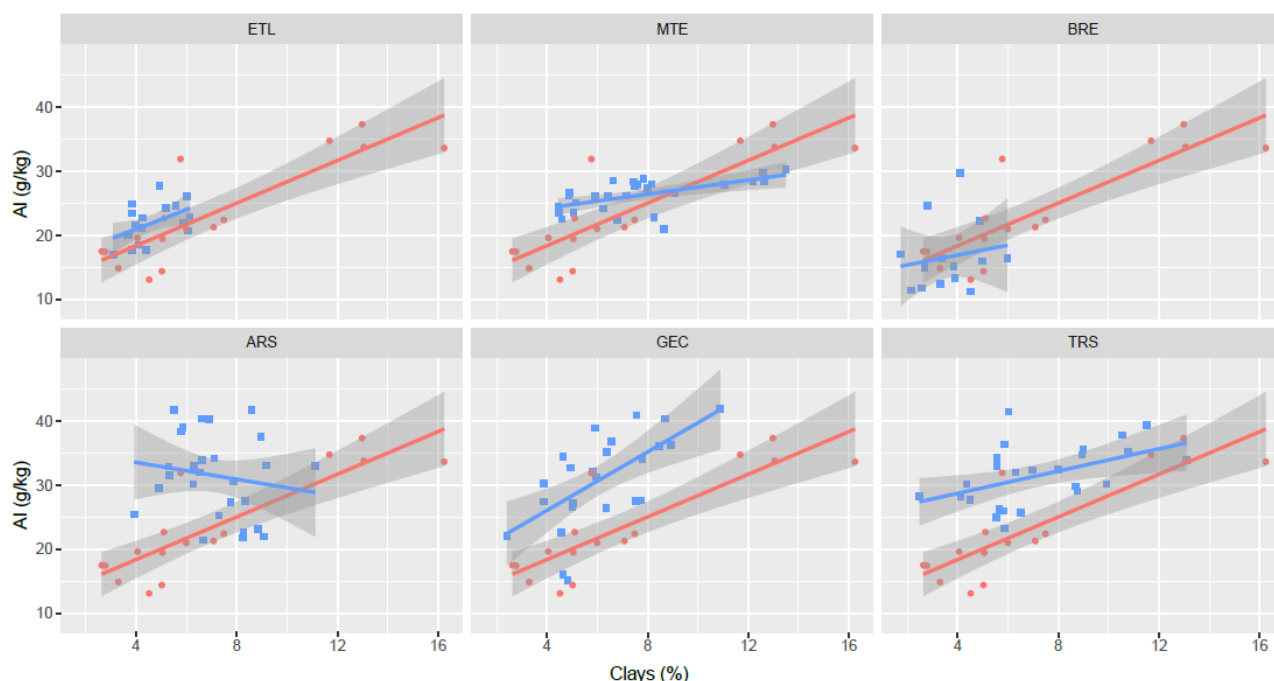


Figure 3 : Graphiques de corrélation entre Al et le taux d'argiles (Clays %) entre les carottes sédimentaires prises dans le lit mineur du Rhône (en bleu) et les sédiments des carottes correspondant au fond géochimique (en rouge).

2.5.2.2 *Etablissement d'un fond géochimique*

La définition d'un fond géochimique régional est essentielle notamment pour prendre en compte les apports liés aux changements de géologie dans un bassin versant (Thévenot et al., 2007). Pour cette étape, entre deux et trois échantillons ont été analysés sur des carottes de paléochenaux de la haute et de la basse vallée du Rhône (Tableau 2). Seuls les échantillons dont la matrice était fine ont été conservés (i.e. argiles + limons > 60 %). L'âge de ces sédiments a été estimé à l'aide de datations par le radiocarbonate (Tableau 2). Ainsi les échantillons de la haute vallée du Rhône sont datés entre l'an 1 et 1670 apr. J.-C., tandis que ceux de la basse vallée du Rhône sont situés entre 141 et 1519 apr. J.-C. Cet intervalle de temps assez ancien correspond à une période où le corridor rhodanien était déjà peuplé et proto-industrialisé (céramiques, verreries, exploitations minières, forges) comme l'on démontré M.-C. Bailly-Maître (2010) au Moyen Âge et l'article d'A. Desbat et J.-P. Lascoux (1999) pour la période romaine. Les échantillons de sédiment des paléochenaux du Rhône pourraient ainsi déjà être enrichis en métaux et constituer un fond géochimique déjà anthropisé (Daniau et al., 2009). Dans ce contexte et suivant les recommandations de l'INERIS (Droissart Long, 2017), nous avons défini un fond géochimique de référence pour les deux sections du Rhône étudiées en se basant sur la médiane des valeurs des échantillons acceptés (Tableau 2).

Tableau 2 : Localisation, échantillons et calage chronologique des carottes ayant servi à l'analyse des éléments du fond géochimique.

	Carotte	Lat. (N)	Long. (E)	Echantillons pour le fond géochimique (n)	Profondeur	Matériel daté par ¹⁴ C et profondeur associée (m)		Age estimé (cal. apr. J.-C.)
Haute Vallée du Rhône	EM5	45.699	5.593	2	3.3 à 3.7 m	Charbons	3.3 m 4.5 m	1418–1670 1279–1393
	CHCO-S2	45.679	5.597	2	3.62 à 4 m	Charbons	5.8 m	1289–1410
	PDC-S8	45.651	5.520	3	3.8 à 4.8 m	Charbons	4.0 m	1–496
Basse Vallée du Rhône	DZ-1	44.424	4.704	2	2.54 à 2.75 m	Charbons	2.0 m 2.4 m	141–329 165–330
	DZR-C3	44.428	4.659	1	3.83 à 3.86 m	Charbons	4.1 m	1519–1949
	MGN-C1	44.202	4.709	2	2.33 à 3.84 m	Charbons	3.5 m	769–953
	LPP-C1	44.324	4.669	2	1.5 à 2.48 m	Charbons	1.5 m	879–1013

2.5.2.3 Indice de Géo-Accumulation (Igeo)

Pour évaluer le degré de pollution des sédiments actuels par rapport au fond géochimique, nous avons choisi de nous appuyer sur l'indice de Géo-Accumulation (Igeo ; Müller, 1979). Cet indice a été préféré aux facteurs d'enrichissement (EFs) en raison de l'impossibilité de définir un élément stable de référence par rapport à la granulométrie. L'indice Igeo permet une comparaison de la contamination métallique d'un échantillon avec celle du fond géochimique en se basant sur une valeur de référence appropriée (ici la médiane). Pour calculer cet indice, nous avons utilisé l'équation mise au point par Müller (1979) :

$$Igeo = \log_2(Me_{ech} / (1.5 * Me_{MGB}))$$

Où Me_{ech} est la concentration d'un élément dans un échantillon (ech), et Me_{MGB} est la concentration médiane de cet élément dans le fond géochimique dans la section du fleuve où se situe le prélèvement analysé. L'échelle de contamination est la suivant : ≤ 0 non-contaminé; $0 < Igeo \leq 1$ non-contaminé à faiblement pollué, $1 < Igeo \leq 2$ Pollution modérée ; $2 < Igeo \leq 3$ Pollution modérée à forte ; $3 < Igeo \leq 4$ Forte pollution ; $4 < Igeo \leq 5$ Pollution forte à extrême ; $Igeo > 5$ Pollution extrême (d'après Müller, 1986).

Pour l'ensemble des sites, les Igeo ont été calculés en respectant le mode d'extraction utilisé lors de l'analyse des éléments métalliques (AR et TE). Ainsi, pour les carottes de sédiments issues du lit mineur du cours d'eau analysées en AR, nous avons utilisé les valeurs de MGB extraites par AR. De même, pour les sédiments de subsurface prélevés par les Agences de l'Eau et dont les EM ont été extraits par TE, nous avons utilisé les valeurs MGB extraites par TE. Ensuite, les tendances spatiales et temporelles liées aux variations de l'Igeo ont été modélisées dans R (v. 3.5.2; R Core Team, 2018) à l'aide de modèles additifs généralisés (gam) en adaptant le degré de liberté et le nombre de dimensions en fonction des données (Wood, 2019). La représentation et la sortie graphique ont ensuite été finalisées à l'aide du package « ggplot 2 » (v.3.1.1, Wickham et al., 2019).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Contamination en PCBi le long du Rhône (1945-2018)

L'analyse de la distribution des concentrations en Σ PCBi le long du Rhône de l'amont à l'aval (env. 550 km) pour la période (1945 – 2015) a été réalisée en intégrant différents facteurs socio-environnementaux, tels que la présence de sites pollués aux PCBs, l'évolution des débits, la démographie et l'occupation du sol afin d'interpréter au mieux les changements de concentrations observés le long du corridor.

3.1.1. Evolution spatiale de la contamination

La figure 4 présente l'ensemble des données de concentrations en Σ PCBi issus des sédiments déposés (carottes, sédiments frais du fond et laisses de crue) et des sédiments mobiles (dragages et MES).

Le modèle additif généralisé établi suivant le profil longitudinal du Rhône présente une trajectoire légèrement parabolique (Figure 4A). Ainsi, on observe une augmentation importante des concentrations en Σ PCBi entre le Rhône amont (550–330 km avant l'exutoire du Grand Rhône – EGB) et le Rhône médian (330–230 km EGB). La concentration médiane passe de 15 ± 10 $\mu\text{g/kg}$ (Rhône amont) à 32 ± 24 $\mu\text{g/kg}$ (Rhône médian).

Cette augmentation des concentrations Σ PCBi est constatée à partir de la vallée de la chimie et après la confluence avec le Gier, au sud de l'agglomération lyonnaise. Une valeur ponctuelle à 2 mg/kg est reportée au milieu des années 1990 entre Saint-Vallier et Chasse-sur-Rhône. Entre 1947 et 1997, la médiane des concentrations en Σ PCBi atteint 106 $\mu\text{g/kg}$ sur ce tronçon. Ces importantes concentrations sont en accord avec la présence de la majorité des sites pollués aux PCBs, enregistrés dans les bases de référence [BASOL](#) et [BASIAS](#), et se trouvent dans le secteur entre l'agglomération lyonnaise et la confluence avec l'Isère (Figure 4B). De nombreux accidents ayant entraîné la contamination des nappes et des sédiments dans des zones industrielles ou commerciales désaffectées sont en outre connus, par exemple : la plaine de Vaise (300 L de Pyralène déversés en 1995), Vaulx-en-Velin à l'est (4000 L en 2008) , Cette zone est également la plus peuplée (Figure 4C) ainsi que celle qui présente le plus important taux d'occupation du lit majeur par des industries et des zones urbaines, ayant pu émettre ou rejeter des PCBs.

La tendance continue d'augmenter légèrement jusqu'au sud de Valence (confluence avec la Drôme), puis se stabilise et diminue jusqu'à une médiane de 24 ± 18 $\mu\text{g/kg}$ dans la section aval du Rhône (Figure 4a). Cette diminution pourrait être liée à la dilution du signal par les apports de certains affluents, comme l'Isère ou la Durance dont les débits et les charges sédimentaires sont assez élevés (Poulier et al., 2019). Les valeurs enregistrées sur ce tronçon sont encore relativement élevées ($Q_3 = 80$ $\mu\text{g/kg}$). Cette analyse suggère un temps de résilience important concernant la diminution de la contamination aux PCBs malgré l'arrêt de production et de vente des appareils (transformateurs notamment) utilisant plus de 500 mg/kg de PCB en 1987 en France. La Figure 4a semble montrer un déplacement du pic de contamination vers l'aval, ce qui laisse penser qu'une partie au moins des polluants pourrait se faire par diffusion des stocks au fil de l'eau.

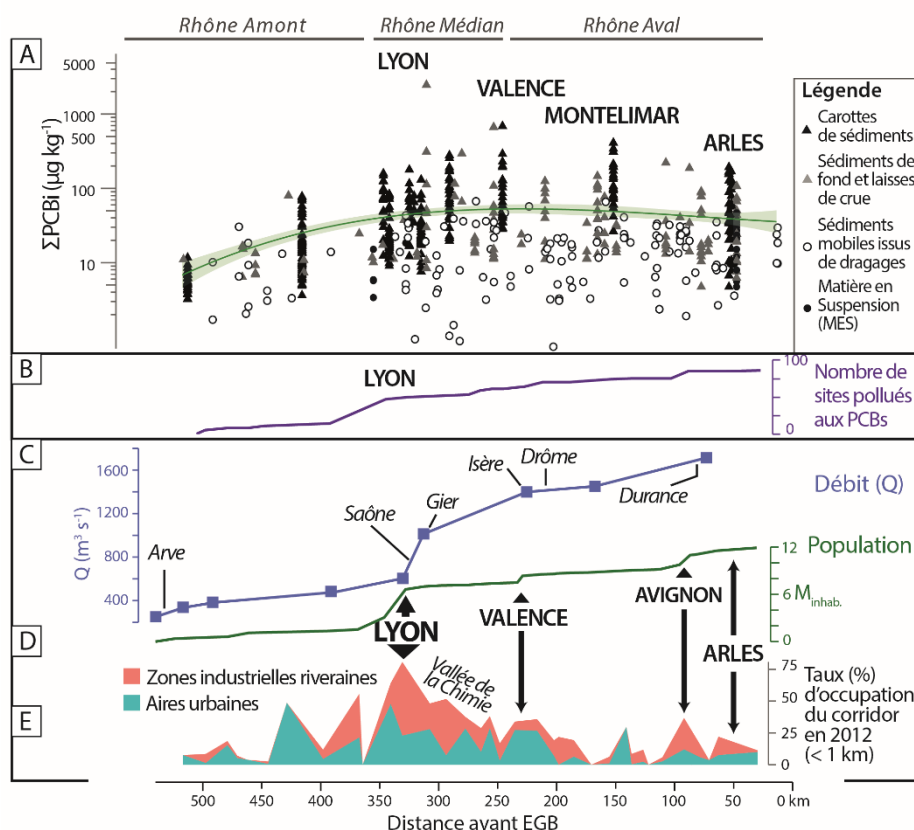


Figure 4 : Evolution spatiale des concentrations en ΣPCBi en fonction des facteurs socio-environnementaux riverains (toutes périodes confondues : 1945-2017). La distance est indiquée en km avant l'estuaire du Grand Rhône (EGB). A) Distribution des concentrations en ΣPCBi en fonction des matrices sédimentaires. B) Nombre de sites pollués aux PCBs (d'après les inventaires BASOL et BASIAS). C) Augmentation du débit du Rhône en fonction des principaux affluents (d'après <http://hydro.eaufrance.fr/>). D) Courbe cumulative de la démographie (données INSEE, 2016). E) Taux d'occupation du corridor rhodanien par des industries ou du tissu urbain (%) ; données Corine Land Cover, 2012).

3.1.2. Dynamique spatiale et temporelle de la contamination

Pour illustrer la distribution spatiale et temporelle, les données ont été réparties en fonction des sections fluviales (Figure 5) : Rhône amont / haute vallée du Rhône (avant la confluence avec la Saône à Lyon : 550–330 km avant l'estuaire du Grand Rhône – EGR), Rhône Médian / moyenne vallée du Rhône (entre les confluences de la Saône et de l'Isère, 330 – 230 km avant EGR), Rhône aval / basse vallée du Rhône (230 derniers km). Cette analyse peut être en même temps proposée en fonction des périodes représentées dans notre jeu de données : 1947-1997, 1997–2007 puis 2007–2018 (Figure 5).

A l'échelle de l'ensemble du bassin versant, les teneurs en ΣPCBi décroissent depuis 1997 sur chacun des tronçons fluviaux (Figure 5). Par ailleurs, toutes périodes confondues, les teneurs en PCB_i sont relativement faibles à modérées comparées aux valeurs seuil : elles sont presque toutes inférieures au PEC (*Probable Effect Concentration* = seuil d'effet toxique probable proposé par MacDonald et al., 2000) ainsi qu'aux niveaux N2 et N1 définis par la législation française à prendre en compte lors d'une analyse de polluant dans les sédiments de cours d'eau (JORF, 2014). Seuls les niveaux de concentration datant d'avant 1997 en moyenne vallée (aval de Lyon) et basse vallée du Rhône atteignent

ponctuellement le seuil critique N2 (Figure 5), avec des valeurs médiane ou maximale pouvant dépasser 1 mg/kg (Figure 6).

De façon plus détaillée, dans la section du Rhône amont, les concentrations maximales se situent surtout en 1970-1980 (entre 70 et 80 $\mu\text{g/kg}$ – Figure 6). Les teneurs en PCB_i chutent à moins de 11 $\mu\text{g/kg}$ (valeur médiane) après 1997. Cette diminution peut être reliée aux conséquences de l’arrêt des productions et de la vente d’appareil utilisant plus de 500 mg/kg de PCBs en France (en 1987) et à leur destruction progressive suite à la Directive Européenne 96/59/CE et sa mise en œuvre en France (arrêté du 26 février 2003).

Les tendances sont globalement les mêmes pour les sections du Rhône Médian et du Rhône Aval avec une décroissance assez rapide des concentrations en PCB_i au cours du temps (Figure 5). Les concentrations médianes sont plus importantes et se situent respectivement autour de 80 et 100 $\mu\text{g/kg}$, tandis que les maximas peuvent atteindre 200 $\mu\text{g/kg}$ (Figure 6). Les échantillons du Rhône Médian présentant les plus fortes concentrations en PCBs sont datés des années 1995-1996 et semblent être plutôt en lien avec des pollutions accidentelles d’origine urbaine ou industrielle, se concentrant dans l’agglomération lyonnaise et le long du corridor de la Chimie (cf. <http://www.robindesbois.org/atlas-des-sites-terrestres-pollues-aux-pcb-n7>). Par ailleurs, plusieurs sites de production et de traitement des PCBs sont localisés autour de Lyon comme l’usine Tredi à Saint-Vulbas, le site de Saint-Aubin dans la vallée de la Saône, ou d’autres sources identifiées près du plan d’eau du Grand Large (Desmet et al., 2012). Les apports du Gier au niveau de Chasse-sur-Rhône sont également déterminants (Figure 4A). Les concentrations décroissent rapidement après les années 1996. Les dynamiques paraissent très proches voire similaires en basse vallée du Rhône, ce qui suggère une diffusion à longue distance d’une partie de la pollution aux PCBs.

Cette modélisation, basées sur un nombre très important de données (Tableau 1), confirme et permet de préciser les travaux précédents de Desmet et al. (2012), basés sur un plus faible nombre d’observations (4 carottes seulement). L’effet de plateau avec un seuil d’assez fortes concentrations (notamment > 100 $\mu\text{g/kg}$) entre les années 1980 et 1990 est assez typique du Rhône, et ne semble pas apparaître dans les autres rivières comme la Seine et la Loire (Dendievel et al., Pre-print; Lorgeoux et al., 2016). Il semble lié à d’importantes émissions de PCBs se produisant jusqu’au milieu des années 1990, ayant pour origine l’agglomération de Lyon, le corridor de la Chimie ainsi que la vallée industrielle du Gier, reliant le bassin de St-Etienne à la vallée du Rhône. La rétention puis le relargage de sédiments pollués par le passé (1930–1970), riches en PCBs, piégés dans les structures d’endiguement du Rhône, tels que les casiers Girardon, est également probable. Enfin, la charge sédimentaire en suspension (9,5 à 14 Mt/an) ainsi que le débit du Rhône (environ 1700 m^3/s à Arles) peuvent aussi participer à la dilution de la contamination à la fois en termes de concentration et de spatialisation.

On peut ainsi globalement estimer que les concentrations sont passées sous les seuils de toxicité présumée comme le TEC (*Threshold Effect Concentration* défini par Macdonald et al., 2000) dans les sédiments partir des années 2000-2005, soit presque 20 ans après les premières législations. Les taux de PCBs ont dès lors considérablement diminué et les valeurs mesurées sont faibles après 2007 et recentrées autour de 5–20 $\mu\text{g/kg}$ de PCB_i (valeurs médianes) sur tous les tronçons du fleuve (Figures 5 et 6). Il pourrait s’agir du bruit de fond résiduel des PCBs dans les sédiments à considérer pour de futures études.

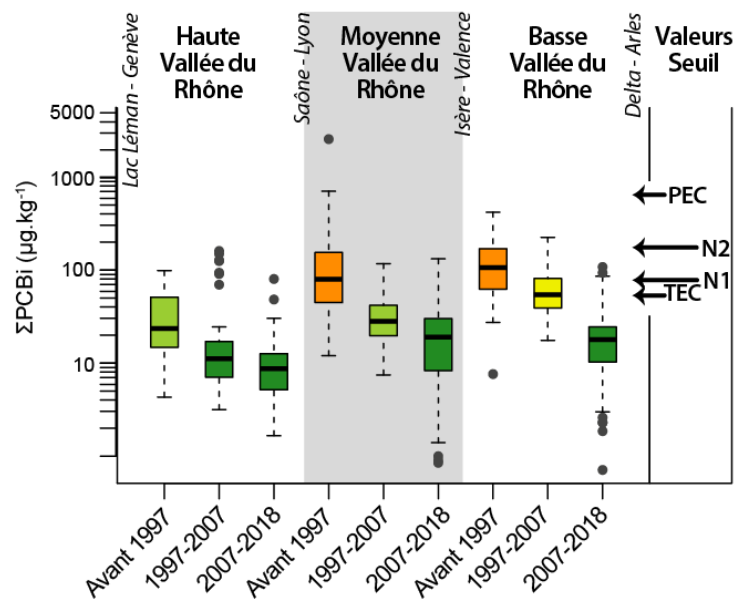


Figure 5 : Comparaison des teneurs en PCB indicateurs (PCBi) dans les différentes sections du Rhône depuis 1947.

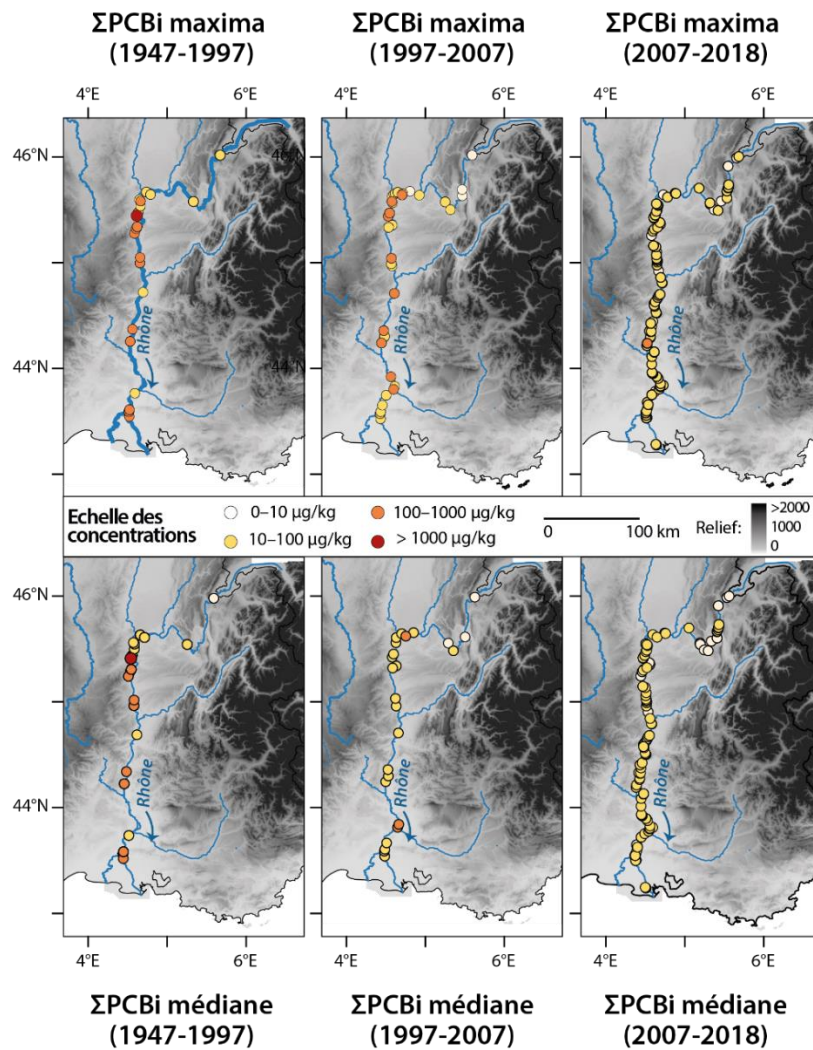


Figure 6 : Comparaison des teneurs maximales et médianes en PCB indicateurs (PCBi) le long du Rhône depuis 1947.

3.2. Contamination en EM le long du Rhône (1965-2018)

3.2.1. Distribution des concentrations en EM

Les concentrations en éléments métalliques (EM), ainsi que la granulométrie et le taux de carbone particulaire (COP) sont présentés en détail pour chaque carotte dans la figure 7. En général, les plus fortes concentrations en EM sont documentées entre 1977 et le début des années 1990. Les maximas se situent à MTE en haute vallée du Rhône pour le cuivre (Cu max > 200 mg/kg), à ARS en moyenne vallée du Rhône pour le cadmium (Cd max = 4,9 mg/kg) et le chrome (Cr max = 231 mg/kg) et à GEC en basse vallée du Rhône pour le nickel (Ni max = 56 mg/kg), le plomb (Pb max > 90 mg/kg) et le zinc (Zn max = 403 mg/kg).

La haute vallée du Rhône est documentée par deux séquences :

- La **carotte ETL**, située après Genève et la confluence avec l'Arve, offre 16 ans d'archive des pollutions métalliques (1993–2009). Elle a une matrice sédimentaire fine (env. 76 % < 63 µm) et très peu organique (0,9 à 1,9 %). Les concentrations brutes et celles normalisées à l'Al ont des profils similaires (Figure 7). Cd décroît de la base (0,4 mg/kg en 1993) au sommet de la carotte (0,1 mg/kg en 2008). Les variations sont hétérogènes pour les autres EM : Cr varie entre 49 et 74 mg/kg, Cu de 14 à 23 mg/kg, Ni de 21 à 39 mg/kg, Pb de 10 à 19 mg/kg et Zn de 61 à 97 mg/kg. Ces valeurs sont bien inférieures au seuil réglementaire S1 pour les sédiments fluviaux (JORF, 2006) et sous le TEC suggérant une faible, voire une absence d'impact écotoxicologique.
- La **carotte MTE**, plus en aval, couvre la période 1965–2007. Elle présente une matrice sédimentaire fine (env. 81 % < 63 µm). Les concentrations en EM ainsi que les ratios metal/Al (Me/Al) offrent des variations analogues en raison des valeurs très stables en Al (Figure 7). Le COP médian est de 3,3 % mais il varie fortement de 1,1 à 8 % entre 1978 et 1991. Durant cette période, les EM sont fortement concentrés comme Cd (env. 1 mg/kg) et Zn (166 mg/kg). Le Cu atteint des maximas > 200 mg/kg surpassant le seuil S1 pour Cu (100 mg/kg) ainsi que le PEC (150 mg/kg) laissant présager un fort impact sur l'environnement. Les concentrations en EM diminuent à la fin des années 1990.

La moyenne vallée du Rhône présente aussi deux séquences :

- La **carotte BRE** (1991–2008) est située à l'aval de l'agglomération lyonnaise, après la confluence avec le Gier (Figure 1). Le COP est stable (env. 1,2 %) tandis que le sédiment est assez grossier (env. 43 % < 63 µm). Les concentrations en Al augmentent de la base vers le sommet, peut être en raison d'un apport anthropique. Les concentrations brutes sont néanmoins assez faibles. Seuls les taux de Cd sont importants en 1984 (max = 2,8 mg/kg) et surpassent le seuil S1 (2 mg/kg), tout en restant largement sous le PEC (4,98 mg/kg). Tous les EM diminuent entre 1991 et 2008 (Figure 7).
- Vers l'aval, la **carotte ARS** (1997–2010) présente une matrice fine (91 %) et peu organique (1,9 %). Les valeurs d'EM et les ratios Me/Al sont les plus forts entre 1977 et 1985 avec des maximas atteints pour Cd et Cr. Ces valeurs rejoignent le seuil S1 et le PEC, indiquant une pollution probable. Les autres EM sont assez hauts, mais ne dépassent pas leurs seuils S1 et PEC respectifs. Une tendance à la décroissance se met en place à partir de 1985, puis des niveaux très bas sont observés après 1996.

Enfin, deux séquences sont aussi documentées dans la basse vallée du Rhône :

- La **carotte GEC** (1986–2011) est caractérisée par une matrice fine (82% < 63 µm) et un faible taux de carbone organique (1,3 %). Les variations d'Al sont cohérentes avec la fraction fine. Les tendances sont proches de celles d'ARS avec des concentrations en EM moyennes à fortes (Ni, Pb, Zn) décroissant après les années 1990 (Figure 7).
- La **carotte TRS** (1985–2011) a été extraite juste en amont du delta du Rhône (Figure 1). Cette archive présente une matrice fine (81 % < 63 µm) et faiblement organique (1,6 %). Les concentrations brutes et les taux d'Al évoluent de façon parallèle en diminuant progressivement entre 1985 et 2012. Les concentrations sont en général assez faibles et inférieures aux seuils S1 ou TEC.

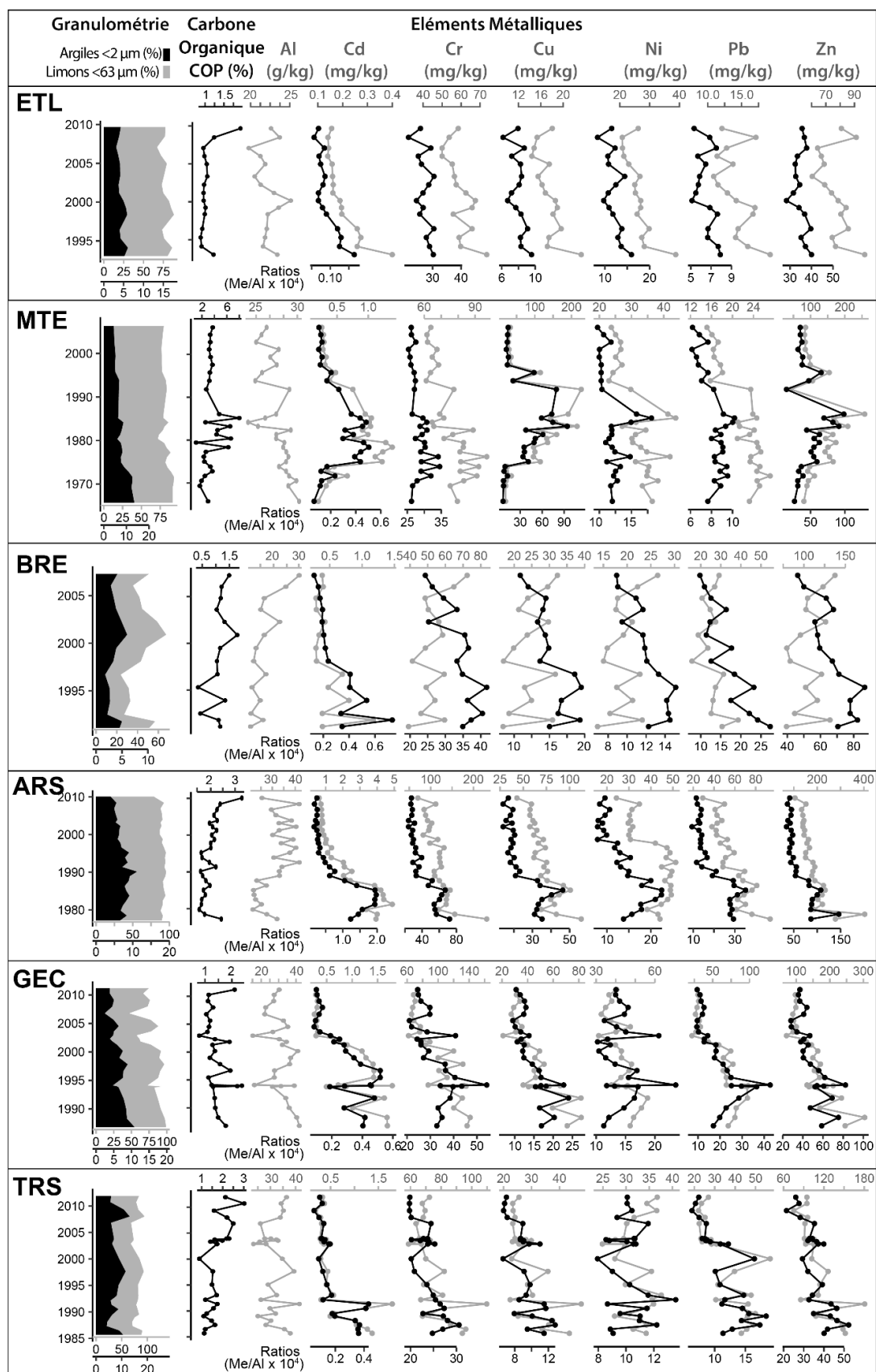


Figure 7 : Profils verticaux des carottes (granulométrie, taux de carbone particulaire, éléments métalliques – EM) organisés d’amont en aval du Rhône (ETL, MTE, BRE, ARS, GEC et TRS). Les concentrations brutes en EM sont indiquées en gris tandis que les ratios ME/AL sont en noir.

3.2.2. Présentation du fond géochimique médian

Le long du Rhône, nous avons établi un **fond géochimique médian (MGB)** comme référence pour chacune des deux régions où des paléochenaux ont fourni des séquences sédimentaires anciennes : dans le Rhône amont (zone des Basses Terres Dauphinoises) et dans le Rhône aval (plaine du Tricastin). Tous les éléments métalliques et les paramètres sédimentaires analysés sont présentés dans le Tableau 3.

Dans le **Rhône amont**, le MGB est basé sur 7 échantillons provenant de 3 carottes différentes (Tableaux 2 et 3). Le taux moyen de carbone organique peut être estimé à 2,6 % au sein d'une matrice sédimentaire très fine (env. 90 % < 63 µm). Voici le résumé des valeurs médianes concernant les éléments métalliques majeurs (Al et Fe), ainsi que les éléments métalliques d'intérêt (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) selon l'extraction (AR ou ET) :

- Al varie entre 12,4 g/kg (AR) et 49 g/kg (ET) et Fe varie entre 16,8 g/kg (AR) et 22,8 g/kg (ET)
- Cd est entre 0,17 mg/kg (AR) et 0,18 mg/kg (ET)
- Cr varie de 36,1 mg/kg (AR) à 63,8 mg/kg (ET)
- Cu varie de 10,2 mg/kg (AR) à 12,5 mg/kg (ET)
- Ni varie de 33,9 mg/kg (AR) à 36,5 mg/kg (ET)
- Pb varie de 11,4 mg/kg (AR) à 13,4 mg/kg (ET)
- Zn est compris entre 53,2 mg/kg (AR) et 59,14 mg/kg (ET)

Dans le **Rhône aval**, le MGB repose sur 7 échantillons provenant de 4 carottes différentes (Tableaux 2 et 3). Le taux moyen de carbone organique peut être estimé à 0,8 % au sein d'une matrice sédimentaire fine (81 % < 63 µm). Voici le résumé des valeurs médianes concernant les éléments métalliques majeurs (Al et Fe), ainsi que les éléments métalliques d'intérêt (Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) selon l'extraction (AR ou ET) :

- Al varie entre 12,5 g/kg (AR) et 68,4 g/kg (ET) et Fe entre 21,3 g/kg (AR) et 29,7 g/kg (ET)
- Cd est entre 0,14 mg/kg (AR) et 0,17 mg/kg (ET)
- Cr varie de 27,7 mg/kg (AR) à 68,7 mg/kg (ET)
- Cu varie de 17,3 mg/kg (AR) à 19,7 mg/kg (ET)
- Ni varie de 30,5 mg/kg (AR) à 39,1 mg/kg (ET)
- Pb varie de 17,7 mg/kg (AR) à 22,3 mg/kg (ET)
- Zn est compris entre 64,2 mg/kg (AR) et 83,7 mg/kg (ET)

D'après ces résultats, il semble que les **différences d'extraction** à l'AR ou par ET soient relativement constantes : Cd, Cu, Ni, Pb et Zn ont été assez bien extrait par l'AR ce qui indique leur importante bioaccessibilité (de 78 à 84 % comparé à l'ET). Cr et Al ont néanmoins été très peu extraits par l'AR (46 et 23 % respectivement), ce qui est courant pour ces éléments souvent considérés comme peu mobilisable par l'érosion mécanique ou chimique.

Les **fonds géochimiques médians (MGB) du Rhône amont et du Rhône aval** sont assez proches en règle générale, sauf pour Cu, Pb et Zn (Tableau 3 et Figure 8). En effet, ces derniers éléments sont présents à des concentrations beaucoup plus faibles dans le Rhône amont que dans le Rhône aval, en raison des apports récurrents cristallins issus des affluents de rive droite tels que l'Ardèche, la Cance, l'Eyrieux, le Gier. Comme le montre la Figure 8, les valeurs que nous avons obtenues sont également **différentes des autres données de fond géochimique acquises précédemment dans le lac Léman** (Gascón Díez et al., 2017) ou au niveau du **delta du Rhône** (Cossa et al., 2018; Ferrand et al., 2012). Ainsi, les sédiments du Lac Léman sont généralement beaucoup plus enrichis que les MGB issus de ce travail (sauf Cr et Al), notamment en raison de pollutions très importantes présentes en baie de Vidy,

au droit de l'agglomération de Lausanne (Suisse). Les différences sont moins importantes entre le MGB du Rhône aval et les données du delta et du pro-delta peut-être en raison de la réactivité géochimique et du processus de sorption dans les milieux estuariens et côtiers.

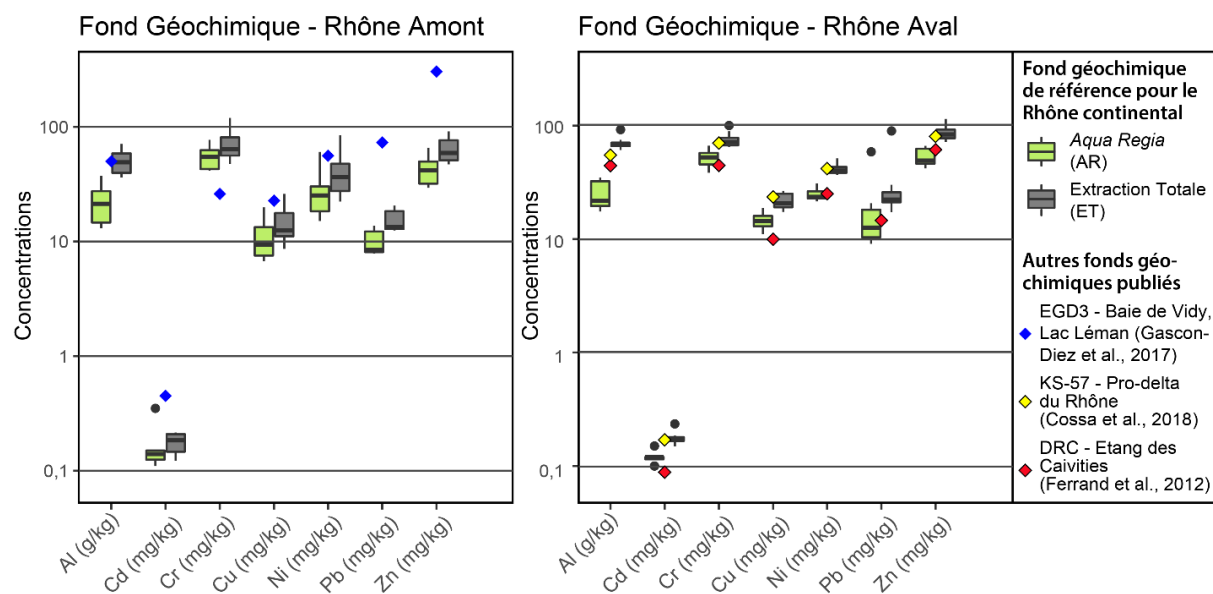


Figure 8 : Représentation des valeurs du fond géochimique en boîtes à moustaches, avec comparaison avec les fonds géochimiques utilisés précédents dans le bassin du Rhône.

Tableau 3 : Concentrations des échantillons du fond géochimique suivant l'extraction (Ext) : AR = *Aqua Regia* ; TE = Extraction totale ; MGB = Fond géochimique médian. LQ = limites de quantification. Toutes les concentrations élémentaires sont exprimées en mg/kg sauf Al et Fe qui sont en g/kg.

	Carotte	Prof. (cm)	Ext	Al	Fe	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Ba	Co	Li	Mg	Mn	Na	P	Sr	Ti	V
HAUTE VALLEE DU RHONE	EM-5	330-333	AR	11,2	16,8	0,11	37	10	35,2	10,4	44,0	37	7	23	8	486	<LQ	0,53	207	476	24,4
			ET	51,0	22,6	0,12	73	12	41	13,4	53,6	253	11	40	10	589	11,5	<LQ	302	2478	58,5
		367-370	AR	25,7	27,7	0,19	71	23	76,1	16,6	78,8	94	15	41	11	647	0,2	0,54	218	309	50,7
			ET	70,9	35,4	0,21	120	26	84,9	19,9	91,4	295	20	67	15	731	5,7	<LQ	286	3501	108
	CHCO-S2	362-365	AR	18,4	26,8	0,17	43	18	46,7	17,2	71,3	63	11	36	9	572	0,2	0,58	222	350	36,3
			ET	67,6	36,2	0,22	90	22	55,4	20,5	88,6	282	17	71	12	684	6,5	<LQ	318	3249	101
		397-400	AR	12,3	16,3	0,17	33	13	33,9	11,3	53,2	43	7	25	7	373	<LQ	0,53	195	196	26,9
			ET	43,1	20,0	0,19	63	14	36,5	12,5	59,1	183	10	45	8	400	4,6	<LQ	248	2202	65,0
	PDC-S8	380-383	AR	10,1	12,0	0,14	26	7	18,2	11,4	37,3	28	5	16	6	311	<LQ	0,52	311	229	24,2
			ET	36,2	16,8	0,14	50	10	22,4	12,6	47,2	160	9	32	8	392	5,4	<LQ	410	1911	51,7
		427-430	AR	11,4	14,3	0,12	27	7	18,8	10,9	39,2	33	5	18	6	426	0,2	0,61	329	221	25,9
			ET	36,4	19,1	0,15	47	9	22,9	13,2	48,6	155	8	34	8	509	4,9	<LQ	418	1858	52,4
		477-480	AR	16,8	18,1	0,18	36	10	27,5	14,7	54,3	51	8	26	7	505	0,2	0,63	282	311	34,8
			ET	49,2	23,6	0,20	64	12	33,2	17,0	66,0	214	12	46	10	583	5,1	<LQ	359	2336	71,4
	MGB		AR	AR	16,8	0,17	36,1	10,2	33,9	11,4	53,2	43	7	25	7	486	0,2	0,54	222	309	26,9
			TE	ET	22,6	0,18	63,8	12,5	36,5	13,4	59,1	214	11	45	9,9	583	5,4	<LQ	318	2336	65,0
BASSE VALLEE DU RHONE	DZ-1	254-257	AR	17,2	22,4	0,14	32	22	38,6	20,9	77,8	61	12	42	9	457	0,2	0,64	267	294	33,7
			ET	69,5	27,4	0,17	75	22	40,7	24,6	84,8	323	18	70	12	490	7,8	<LQ	354	3538	99,0
		272-275	AR	11,6	17,2	0,14	27	17	31	18,0	63,0	45	10	31	7	412	<LQ	0,52	287	242	26,9
			ET	61,0	24,1	0,17	67	19	36,7	21,7	78,6	295	17	63	10	496	8,2	<LQ	399	3334	87,1
	DZR-C3	483-486	AR	13,3	25,0	0,21	28	23	36,9	77,6	90,8	53	12	36	14	853	50,5	0,73	353	298	27,5
			ET	69,0	34,4	0,24	73	26	46,6	89,8	101,7	366	15	79	14	991	9,5	<LQ	487	3644	95,3
	MGN-C1	233-236	AR	24,1	23,2	0,16	41	21	37,2	26,4	84,0	101	12	38	12	422	43,7	0,59	299	387	48,7
			ET	92,3	35,6	0,17	100	27	51,4	30,1	114,8	435	22	90	12	569	6,0	<LQ	443	4696	136
		381-384	AR	21,3	21,0	0,14	38	19	29,4	12,9	65,4	106	8	23	10	485	44,6	0,41	348	81	49,7
			ET	74,8	32,9	0,19	89	25	42,2	17,3	89,4	327	15	68	9	625	<LQ	<LQ	461	3366	126
	LPP-C1	150-153	AR	15,1	31,1	0,14	30	16	30,1	17,5	63,7	75	11	32	11	1087	41,5	0,60	277	540	34,6
			ET	67,8	42,8	0,18	70	19	39,6	23,0	82,6	355	19	66	11	1338	10,6	<LQ	392	3814	90,4
		192-195	AR	9,2	16,3	0,11	22	13	27,4	13,5	51,7	33	8	26	12	403	46,5	0,59	264	295	20,8
			ET	69,4	26,3	0,15	66	17	37,7	20,7	74,0	371	16	60	12	577	14,1	<LQ	410	3415	83,5
		245-248	AR	11,8	19,4	0,15	27	17	34,3	16,0	61,8	50	11	30	11	520	38,7	0,61	278	343	26,2
			ET	61,0	25,3	0,18	65	19	38,6	21,3	72,2	318	16	56	10	606	10,9	<LQ	361	3129	79,1
	MGB		AR	12,5	21,3	0,14	27,7	17,3	30,5	17,7	64,2	51	10	30	11,1	471	43,7	0,59	292	295	27,2
			ET	68,4	29,7	0,17	68,7	19,8	39,1	22,3	83,7	334	17	66	11,1	591	9,5	<LQ	405	3390	88,8
LQ	ICP-OES, sauf * = ICP-MS		AR	0,17	0,17	0,017*	0,67	0,67	0,67	0,017*	0,67	0,67	0,67	0,67	0,17	0,67	0,17	0,17	0,67	0,67	0,67
			ET	2,5	2,5	0,025*	5	5	2,5	0,025*	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

3.2.3. Dynamique de géo-accumulation des EM le long du Rhône

La figure 9 permet d'illustrer la dynamique spatiale et temporelle de géo-accumulation (Igeo) des EM le long du Rhône. Elle révèle, d'une part, une tendance évidente à la diminution des Igeo depuis la fenêtre temporelle « avant 1997 », qui présente des valeurs d'Igeo atteignant fréquemment 3 à 5 (pollution modérée à extrême) sur tout le linéaire rhodanien, en particulier pour Cd, Cu, Pb et Zn. Ces valeurs diminuent progressivement pour être globalement inférieures à 2 au cours de la fenêtre la plus récente (2007–2018). Les Igeo pour **Ni** et **Cr** sont relativement faibles tout au long de la période étudiée et restent généralement en-dessous de Igeo = 3 voire Igeo = 2, révélant une contamination modérée (Figure 9), dominée par les apports géologiques.

Pour le **cadmium (Cd)**, un « hotspot » avec des Igeo > 4 se situe dans la zone de MTE entre 1977 et 1996. Dans la mesure où il s'agit d'un secteur fortement rural, nous supposons une possible diffusion de Cd depuis l'amont et l'agglomération genevoise ou bien par l'intermédiaire de l'Arve. Cet affluent du Rhône, chargé en MES, est bordé d'industries métallurgiques, de traitement des surfaces et de fabrication de produits électroniques polluant les sols et les nappes d'eau. Les Igeo en Cd passent

progressivement sous la barre des 4 en 1997-2007 et sont inférieurs à 2 depuis 2007 dans la section amont. Les plus fortes valeurs d'Igeo pour le Cd (4,5) sont enregistrées dans la moyenne vallée du Rhône entre 1981 et 1996 (Figure 9). Malgré une tendance à la diminution, certains échantillons restent > 3 (modérément à fortement pollués) entre 2007 et 2018. L'exploitation minière importante (bassin de l'Azergues) ainsi que les rejets de la vallée de la Chimie (Sud de Lyon) et de la vallée du Gier (connue pour ces mines, aciéries et forges) pourraient être à l'origine de cette pollution (Bourg, 2013b). Pour le Rhône aval, certaines rivières comme la Cance et l'Ardèche peuvent délivrer du Cd ayant pour origine le lessivage des roches du Massif Central. Les industries textiles, plastiques et chimiques de la Plaine de Roussillon, par l'intermédiaire des rejets d'eaux usées, ont également pu être des sources importantes de pollution. Ainsi les valeurs de d'Igeo pour Cd sont fortes dans ce secteur aval (> 4) avant 1997 puis décroissent vers un niveau de pollution faible à modéré actuellement (Figure 9).

On observe globalement les mêmes tendances pour le cuivre (Cu) et le zinc (Zn).

Pour **Cu**, les plus fort Igeo (allant de 3 à 4 : fortement pollué) se trouve dans la haute vallée du Rhône avec un hotspot à MTE entre 1975 et 1990 (Figure 9). Cette zone essentiellement agricole, présente de nombreux vergers et vignes (AOC vin du Bugey ; INAO, 2012). Dans ce contexte, la pollution des sols et des nappes au sulfate de cuivre est récurrente en raison de son emploi comme fongicide dans les vignes (bouillie bordelaise). D'autres pollutions à distance, par l'intermédiaire du Fier qui dessert Annecy par exemple, peuvent aussi être présumées (industrie automobile, construction production de moteur, pigments, traitements de surface, etc.). Les valeurs d'Igeo du cuivre sont aussi importantes en moyenne vallée du Rhône durant les années 1980. En plus des épandages de bouillie bordelaise sur les vignobles des Côtes-du-Rhône, des apports de cuivre d'origine minière (bassin de l'Azergues) ou métallurgique (production des Câbles de Lyon) sont très probables. De fortes concentrations en Cu ont ainsi pu se diffuser dans la moyenne et la basse vallée du Rhône, jusqu'au delta (Ferrand et al., 2012). La géo-accumulation de cuivre chute très rapidement en-dessous de 3 (pollution faible à modérée) dès la fin des années 1990 sur l'ensemble du linéaire rhodanien.

En ce qui concerne **Zn**, la pollution la plus importante apparaît au niveau du Rhône médian (Igeo < 4). Comme dans le cas du Cd et du Cu, les industries riveraines de production métallurgique ou de traitement de surface de l'agglomération lyonnaise et de la moyenne vallée du Rhône peuvent être invoquées. Le zinc peut également dériver en partie du ruissellement routier ou d'épandage d'engrais dans les zones agricoles. Tout comme le Cu, les valeurs d'Igeo de Zn diminuent rapidement en-dessous de 3 (pollution faible à modérée) dès la fin des années 1990 sur l'ensemble du linéaire rhodanien.

L'Igeo de Pb semble très faible dans la haute vallée du Rhône et atteint rarement 1 (très peu à modérément pollué). L'Igeo augmente sensiblement dans la moyenne vallée du Rhône, dans le secteur d'Arras-sur-Rhône (ARS)/St-Vallier où des apports locaux de plomb d'origine anthropique sont à rechercher, notamment en lien avec la partie sud du district minier de Julien-Molin-Molette drainée par la Cance. La tendance de la pollution au plomb sur le cours du Rhône montre des valeurs maximales dès les années 1970 et 1980. Les teneurs en plomb diminuent rapidement dès la fin des années 1990, notamment dans le bas Rhône. Cette tendance peut être imputée à l'efficacité du retrait de l'essence plombée après 1998, mais aussi à la réduction des émissions de cuivre au niveau des processus industriels, intervenue à l'échelle nationale (EEA, 2019).

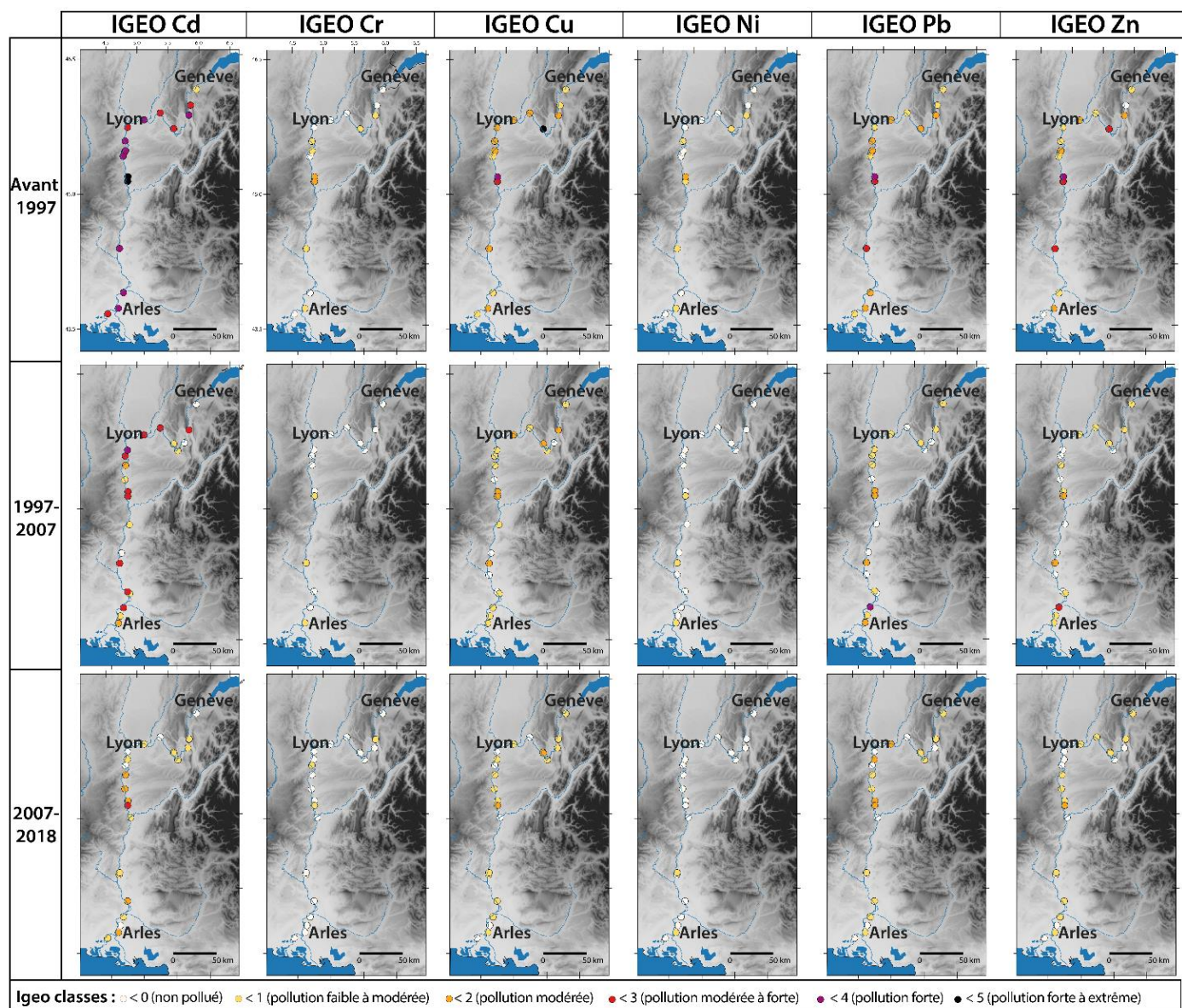


Figure 9 : Evolutions temporelles de l'indice de géo-accumulation des métaux (Igeo) le long du Rhône de 1965 à 2018.

4. SYNTHÈSE

La collecte et l'analyse des données de polluants organiques (PCBs) et de pollution métallique (éléments métalliques d'intérêt : Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) ont permis de proposer une modélisation de l'évolution longitudinale et temporelle de la pollution le long du corridor rhodanien.

Ce travail s'est notamment appuyé sur l'association de données issues d'archives sédimentaires et des données de suivi des pollutions sédimentaires provenant d'organismes gestionnaires du bassin. Cette combinaison, parfois difficile à entreprendre en raison des disparités d'acquisition des données (du terrain aux méthodes d'analyse), s'est révélée essentielle pour comprendre et modéliser l'accumulation des polluants dans les sédiments fluviaux à moyen et long terme.

Les projections spatiales et temporelles sur le corridor rhodanien suggèrent clairement une augmentation de la pollution cumulée (organique et métallique) au fil du Rhône, avant de diminuer au niveau du Delta. Il semble que l'héritage de la pollution métallurgique soit encore très marqué dans le Rhône amont, notamment en ce qui concerne la triade Cu-Cd-Zn. Le Rhône médian, en aval de Lyon, semble incontestablement le secteur le plus pollué et cumule pollution métallique (notamment le Pb) et organique (PCBs, mais aussi pesticides organochlorés, retardateurs de flamme bromés, substances perfluorées étudiées récemment par : Liber et al. [2019] et Mourier et al. [2019]). Sur quelques secteurs ciblés, nous envisageons ensuite de modéliser le risque cumulé de ces différents polluants et d'estimer l'effet cocktail le long du Rhône médian et le comparer aux données internationales.

Au moment de la rédaction finale de ce rapport (2021), ce travail a fait l'objet de plusieurs publications dans des revues internationales à comité de lecture à l'échelle du Rhône (EM) et à l'échelle nationale (PCBs), consultables en open access via la licence Creative Commons CC-BY-NC-ND. Nous avons également opté pour une diffusion en ligne des données prises en compte dans ces travaux, les bases de données ont été déposées sur le portail PANGAEA.

- **Tendances des stocks en éléments métalliques à l'échelle du Rhône :**
Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Bégorre, C., Coynel, A., Gosset, A., Hamada, M., Delile, H., Liber, Y., Berger, J.-F., Bedell, J.-P., 2020. Metallic pollution trends in river sediments (1965–2018) and contribution to ecotoxicological mixture risks (Rhône River, France). *Environment International*, 144, 106032. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106032>
- **Détermination de fonds géochimiques pré-industriels en éléments métalliques à partir de séquences sédimentaires historiques :**
Dendievel, A.-M., Mourier, B., Bégorre, C., Dabrin, A., Delile, H., Hamada, M., Berger, J.-F., 2020. Dataset on Median-based Geochemical Baseline (MGB) determined using dated sediment core from the Rhône River (France). *Data In Brief*, 32, 106256. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106256>
- **Bases de données versées dans PANGAEA :**
Éléments métalliques: <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.914477>
PCBs: <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.904277>

5. BIBLIOGRAPHIE

- Baccarelli, A., Pfeiffer, R., Consonni, D., Pesatori, A.C., Bonzini, M., Patterson, D.G., Bertazzi, P.A., Landi, M.T., 2005. Handling of dioxin measurement data in the presence of non-detectable values: Overview of available methods and their application in the Seveso chloracne study. *Chemosphere* 60, 898–906. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.055>
- Bailly-Maître, M.-C., 2010. Silver of the Middle Ages: techniques for furthering seigneurial ambitions. *Mélanges de l'École française de Rome* 122, 451–469. <https://doi.org/10.4000/mefrm.688>
- Bourg, C., 2013a. Micropolluants dans les sédiments de la région Rhône-Alpes. Données cours d'eau et plans d'eau 2006-2011. DREAL Rhône-Alpes, Lyon.
- Bourg, C., 2013b. Métaux et métalloïdes, in: Noars, F. (Ed.), *Micropolluants Dans Les Sédiments de La Région Rhône-Alpes. Données Cours d'eau et Plans d'eau 2006-2011*. DREAL Rhône-Alpes, Lyon, pp. 14–35.
- Bronk Ramsey, C.B., Lee, S., 2013. Recent and Planned Developments of the Program OxCal. *Radiocarbon* 55, 720–730. <https://doi.org/10.1017/S0033822200057878>
- Cossa, D., Fanget, A.-S., Chiffolleau, J.-F., Bassetti, M.-A., Buscail, R., Dennielou, B., Briggs, K., Arnaud, M., Guéron, S., Berné, S., 2018. Chronology and sources of trace elements accumulation in the Rhône pro-delta sediments (Northwestern Mediterranean) during the last 400 years. *Progress in Oceanography*, Special issue of MERMEX project: Recent advances in the oceanography of the Mediterranean Sea 163, 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.01.008>
- Daniau, C., Dor, F., Denys, S., Floch-Barneaud, A., Dab, W., 2009. The problems raised in environmental health by defining specifications for soil referents. *Annales des Mines - Responsabilité et environnement* 54, 70–77. <https://doi.org/10.3917/re.054.0070>
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Coynel, A., Evrard, O., Labadie, P., Ayrault, S., Debret, M., Koltalo, F., Copard, Y., Faivre, Q., Gardes, T., Vauclin, S., Budzinski, H., Grosbois, C., Winiarski, T., Desmet, M., 2020a Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in four major French river corridors (1945-2018). *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 1153–1170. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1153-2020>
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Bégorre, C., Coynel, A., Gosset, A., Hamada, M., Delile, H., Liber, Y., Berger, J.-F., Bedell, J.-P., 2020b. Metallic pollution trends in river sediments (1965–2018) and contribution to ecotoxicological mixture risks (Rhône River, France). *Environment International*, 144, 106032. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106032>
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Bégorre, C., Dabrin, A., Delile, H., Hamada, M., Berger, J.-F., 2020c. Dataset on Median-based Geochemical Baseline (MGB) determined using dated sediment core from the Rhône River (France). *Data In Brief*, 32, 106256. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106256>
- Desbat, A., Lascoux, J.-P., 1999. Le Rhône et la Saône à Lyon à l'époque romaine. *Bilan archéologique. Gallia* 56, 45–69. <https://doi.org/10.3406/galia.1999.3243>
- Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B.J., Van Metre, P.C., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. *Science of The Total Environment* 433, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.044>
- Droissart Long, A., 2017. Caractérisation de l'état des milieux sols, eaux et végétaux dans l'environnement des installations industrielles. Utilisation de l'Environnement local témoin. INERIS, Verneuil-en-Halatte.
- EEA, 2019. Heavy metal emissions. European Environment Agency, Copenhagen.
- Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Raccasi, G., Gurriaran, R., 2012. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta, Environmental Records of Anthropogenic Impacts 82, 163–182.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023>
- Gascón Díez, E., Corella, J.P., Adatte, T., Thevenon, F., Loizeau, J.-L., 2017. High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland. *Applied Geochemistry* 78, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.007>
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.051>
- INAO, 2012. AOC Bugey. AOC Bugey suivie d'une dénomination. Vineyard map,
https://www.inao.gouv.fr/var/inao_site/storage/repository/editeur/files/pdf/Cartes/AOC_Bugeydenominations_A_201201.pdf.
- JORF, 2014. Arrêté du 17 juillet 2014 modifiant l'arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 3.2.1.0 et 4.1.3.0 de la nomenclature annexée à l'article R. 214-1 du code de l'environnement. *Journal Officiel de la République Française* 173, 12417.
- JORF, 2006. Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée au décret n° 93-743 du 29 mars 1993. *Journal Officiel de la République Française* 222, 14082.
- Lafargue, E., Marquis, F., Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. *Rev. Inst. Fr. Pét.* 53, 421–437.
<https://doi.org/10.2516/ogst:1998036>
- Liber, Y., Mourier, B., Marchand, P., Bichon, E., Perrodin, Y., Bedell, J.-P., 2019. Past and recent state of sediment contamination by persistent organic pollutants (POPs) in the Rhône River: Overview of ecotoxicological implications. *Science of The Total Environment* 646, 1037–1046.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.340>
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *Science of The Total Environment* 541, 1355–1363. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.147>
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P.C., Mahler, B.J., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.-P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). *Science of The Total Environment* 476–477, 568–576.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.026>
- Mourier, B., Labadie, P., Desmet, M., Grosbois, C., Raux, J., Debret, M., Copard, Y., Pardon, P., Budzinski, H., Babut, M., 2019. Combined spatial and retrospective analysis of fluoroalkyl chemicals in fluvial sediments reveal changes in levels and patterns over the last 40 years. *Environmental Pollution* 253, 1117–1125. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.079>
- Müller, G., 1986. Schadstoffe in Sedimenten - Sedimente als Schadstoffe. *Umweltgeologie-Band* 79, 107–126.
- Müller, G., 1979. Schwermetalle in den Sedimenten des Rheins-Veränderungen seit 1971. *Umschau in Wissenschaft und Technik* 79, 778–783.
- NF EN 16167+AC, 2020. Sols, biodéchets traités et boues - Dosage des polychlorobiphényles (PCBs) par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie gazeuse couplée avec un détecteur de masse (CG-SM) ou un détecteur par capture d'électrons (CG-ECD).

- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chemical Geology* 285, 15–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011>
- Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M., Le Coz, J., 2019. Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Science of The Total Environment* 658, 457–473. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.075>
- Provansal, M., Berger, J.-F., Bravard, J.-P., Salvador, P.-G., Arnaud-Fassetta, G., Bruneton, H., Vérot-Bourrély, A., 1999. Le régime du Rhône dans l'Antiquité et au Haut Moyen Age. *Gallia* 56, 13–32. <https://doi.org/10.3406/galia.1999.3241>
- R Core Team, 2018. R: A language and environment for statistical computing. Version 3.5.2 Eggshell Igloo. R Foundation for Statistical Computing, Vienna (Austria).
- Reimer, P., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P., Bronk Ramsey, C., Buck, C., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P., Guilderson, T., Hafliðason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T., Hoffmann, D., Hogg, A., Hughen, K., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S., Niu, M., Reimer, R., Richards, D., Scott, E.M., Southon, J., Staff, R., Turney, C., Plicht, J. van der, 2013. Intcal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years cal BP. *Radiocarbon* 55, 1869–1887. https://doi.org/10.2458/azu_js_rc.55.16947
- Ritchie, J.C., McHenry, J.R., 1990. Application of Radioactive Fallout Cesium-137 for Measuring Soil Erosion and Sediment Accumulation Rates and Patterns: A Review. *Journal of Environmental Quality* 19, 215–233. <https://doi.org/10.2134/jeq1990.00472425001900020006x>
- Salvador, P.-G., Berger, J.-F., 2014. The evolution of the Rhone River in the Basses Terres basin during the Holocene (Alpine foothills, France). *Geomorphology* 204, 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2013.07.030>
- Salvador, P.-G., Berger, J.-F., Fontugne, M., Emilie Gauthier, 2005. Sedimentary fillings study of the Holocene Rhône river palaeomeanders on the Basses Terres floodplain (Isère, Ain, France). *Quaternaire* 16, 315–327. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.517>
- Schell, W.R., Barnes, R.S., 1986. Environmental isotope and anthropogenic tracers of recent lake sedimentation, in: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Volume 2: The Terrestrial Environment*, B. Elsevier, Amsterdam, pp. 169–206.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C., Meybeck, M., 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Science of The Total Environment, Human activity and material fluxes in a regional river basin: the Seine River watershed* 375, 180–203. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.008>
- Wickham, H., Chang, W., Henry, L., Pedersen, T.L., Takahashi, K., Wilke, C., Woo, K., 2019. Package 'ggplot2'. Create Elegant Data Visualisations Using the Grammar of Graphics. version 3.1.1.
- Wildi, W., Dominik, J., Loizeau, J.-L., Thomas, R.L., Favarger, P.-Y., Haller, L., Perroud, A., Peytremann, C., 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes & Reservoirs: Science, Policy and Management for Sustainable Use* 9, 75–87. <https://doi.org/10.1111/j.1440-1770.2004.00236.x>
- Wildi, W., Koukal, B., Ischi, V., Perroud, A., 2006. Qualité des sédiments de la retenue de Verbois; comparaison avec les sédiments des rivières suisses et du Léman. *Archives des Sciences* 59, 131–140.
- Wood, S., 2019. Package 'mgcv'. Mixed GAM Computation Vehicle with Automatic Smoothness Estimation. version 1.8-28.



**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 EUROPEEN
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

**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