



HAL
open science

Réactivité des contaminants avec la matière organique

Frederique Eyrolle, Olivier Radakovitch, Adrien Delaval, J. P. Ambrosi, Geneviève Dur, Jérôme Labille, Patrick Raimbault, Yoann Copard, Matthieu Masson, Alexandra Gruat, et al.

► To cite this version:

Frederique Eyrolle, Olivier Radakovitch, Adrien Delaval, J. P. Ambrosi, Geneviève Dur, et al.. Réactivité des contaminants avec la matière organique. [Rapport de recherche] IRSN; CNRS; Université de Rouen; INRAE. 2021. hal-03293511

HAL Id: hal-03293511

<https://hal.science/hal-03293511>

Submitted on 21 Jul 2021

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

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



Observatoire
Sédiments
du Rhône

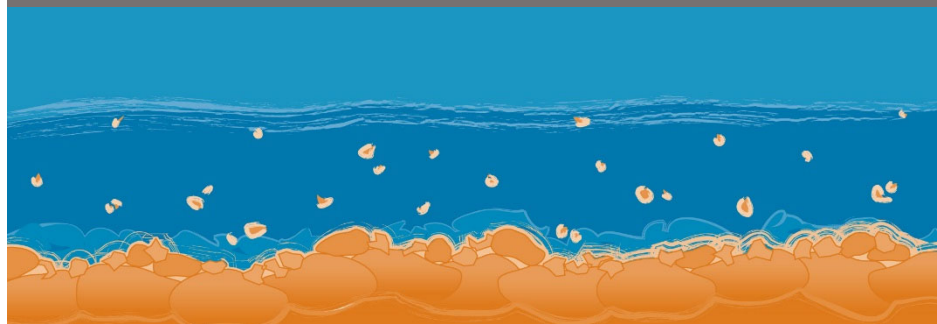
Réactivité des contaminants avec la matière organique

OSR5 2018-2020

Rapport final



Plan ~
Rhône



Réactivité des contaminants avec la matière organique

Rapport final – Version du 15 juin 2021

Axe C	Approfondissement des connaissances pour établir le diagnostic de l'état fonctionnel du Rhône
Action C3	Partition et flux des contaminants dans les phases dissoutes et particulaires à l'échelle annuelle : contrôle des événements hydrologiques, des périodes d'étiage et du gradient salin
Sous-Action C3.2	Réactivité des contaminants avec la matière organique

Personnes impliquées	Equipe de recherche
Frédérique Eyrolle Olivier Radakovitch Adrien Delaval	IRSN
Jean Paul Ambrosi Geneviève Dur Jérôme Labille	CEREGE
Patrick Raimbault	MIO
Yoann Copard	Université de Rouen
Mathieu Masson Alexandra Gruat Loic Richard	INRAE, UR RiverLy, Lyon

Pour citer ce document :

Eyrolle F., Radakovitch O., Delaval A., Ambrosi J.P., Dur G., Labille J., Raimbault P., Copard Y., Masson M., Gruat A., Richard L. (2021). *Réactivité des contaminants avec la matière organique*. Rapport Final. Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), 5^{ème} Programme d'Actions, 45 p.

Résumé

La matière organique particulaire (MOP) constitue une phase solide qui peut avoir un rôle important pour la fixation de contaminants organiques ou minéraux, et donc sur leur transfert dans l'environnement. Ces liens connus pour les sols contaminés le sont beaucoup moins dans les milieux aquatiques, où la diversité de l'origine de la matière organique et des sources de contaminants induit une hétérogénéité encore à contraindre. Ce livrable présente la synthèse des études réalisées dans le cadre de l'OSR 5 sur ces liens qui pourraient exister entre matière organique particulaire et teneurs en contaminants métalliques ou radionucléides dans les matières en suspension du Rhône (MES). Il se base sur l'ensemble des données disponibles de l'OSR aux stations d'Arles et de Jons, et sur des résultats du programme de recherche CANADER (porteur H. Lepage) financé dans le cadre de l'OHM-VR en 2019-2020.

Les teneurs en carbone organique particulaire (COP) sont utilisées comme traceur de la MOP. Leur variabilité est élevée et représente entre 1 à 10% de la masse des MES sur Arles. Elles diminuent en proportion dans les MES avec le débit et la charge : plus le débit est fort, plus la part de fraction organique est faible. Certains événements de crue se dissocient de cette tendance dans le cas où ils constituent des apports de matière organique fossile géologique issues des sols érodés (Durance et Isère notamment). Les résultats montrent cependant que la mesure du seul COP ne suffit pas à différencier les sources de MOP, et il faut passer par d'autres traceurs (chlorophylle, stérols...) qui révèlent trois origines pour la MOP actuelle : une production algale autochtone, un apport des végétaux supérieurs des bassins versants, des apports de stations d'épuration. Les proportions de ces apports ne peuvent pas être précisées avec la base des données disponibles, mais de manière relative ils varient dans l'espace et le temps. La production algale est notamment marquée par des blooms printaniers ou estivaux sur de courtes périodes qui restent difficile à capter lors des échantillonnages.

Aucune relation claire et/ou généralisable n'a pu être mise en évidence entre le COP et les teneurs en éléments traces métalliques (ETM), le 14C ou le tritium. On peut toutefois retenir les points suivants :

a) il existe une possibilité d'intégration du 14C rejeté par les industries nucléaires au sein de la matière organique autochtone (photosynthèse), constituant une voie de transfert privilégiée vers la chaîne trophique. Cette incorporation serait notamment favorisée lors des faibles teneurs en MES.

b) les données actuelles ne montrent pas de lien entre la variabilité de la MOP naturelle et celle des teneurs en tritium organiquement lié soulignant la prédominance des formes technogéniques du tritium dans le fleuve (tritium « horloger »)

c) les relations entre ETM et COP en Arles ou Jons ne sont pas généralisables. On observe sur Jons une relation positive entre COP et Cu, Zn, Pb et Cd, mais elle se caractérise par un comportement inversé entre les chasses-crués et débits normaux. La relation positive lors des débits normaux confirme cependant le lien fort entre ces ETM et MOP. Sur Arles, cette relation existe encore mais n'est plus significative statistiquement. Les MES sur cette dernière station résultent d'une homogénéisation des apports de tout le bassin, et la diversité d'origine du COP et des contaminants lisse et annule les relations qui pourraient peut-être exister au sein de chaque affluent (comme celle observée sur Jons).

Mots-clés

OSR ; Rhône ; matière organique particulaire ; carbone organique ; éléments traces métalliques ; radionucléides ; matière en suspension

1. INTRODUCTION	4
2. LA MATIERE ORGANIQUE PARTICULAIRE (MOP) 5	
2.1. Généralités.....	5
2.2. Caractéristiques de la MOP dans les eaux du Rhône	7
2.2.1. Teneurs en COP en Arles.....	7
2.2.2. Chlorophylle et phaeopigments	8
2.2.3. Saisonnalité et caractéristiques de la MOP	10
2.2.4. Problème de représentativité des données de COP pour l'OSR 5 sur Arles	12
2.2.5. Teneurs en COP sur Jons.....	14
2.2.6. Conclusion	15
3. MOP ET ¹⁴C	16
3.1. Spécificités du ¹⁴ C.....	16
3.1.1. Origines du ¹⁴ C.....	16
3.1.2. Formes physico-chimiques du ¹⁴ C.....	16
3.1.3. Teneurs en ¹⁴ C dans les eaux du Rhône et ses affluents	18
3.1.4. Rôle de la matière organique autogène.....	21
4. MOP ET TRITIUM	23
4.1. Spécificités du Tritium.....	23
4.1.1. Origines du tritium	23
4.1.2. Formes physico-chimiques du tritium	24
4.1.3. Teneurs en tritium dans les eaux du Rhône aval.....	26
4.1.4. Relation matière organique - tritium	27
5. MOP ET ELEMENTS TRACES METALLIQUES	29
5.1. Relations COP-ETM sur Arles et Jons.....	30
6. CONCLUSION GENERALE	41
7. REFERENCES	42

1. INTRODUCTION

La majorité du flux de contaminants hydrophobes dans les cours d'eau est véhiculée par les matières en suspension (MES). Ces MES peuvent avoir diverses origines : le bassin versant après lessivage des sols, les dépôts atmosphériques directs sur l'eau, des reprises de sédiments lors des crues, des rejets industriels et urbains ou encore de la production biologique directement dans le cours d'eau. Cette distinction par l'origine différencie les particules « autochtones » produites dans le cours d'eau des « allochtones » produites hors du cours d'eau.

Pour l'essentiel, les molécules de contaminants transportés par ces MES sont fixés en surface des particules (adsorption) ou incorporés au sein de leurs matrices lorsqu'il y a eu précipitation ou aggrégation dans l'eau. Beaucoup plus rarement elles peuvent les constituer entièrement, comme pour des particules industrielles métalliques ou les microplastiques.

Quelle que soit leur origine, les MES peuvent être dissociées en fraction minérale et organique. La fraction minérale correspond à des phases solides issues de l'érosion des sols ou précipitant dans l'eau et se compose de :

- minéraux primaires issus des roches : quartz, calcite, micas....
- minéraux précipités dans le cours d'eau : carbonate, oxyde.
- minéraux dits secondaires : argiles et oxy-hydroxydes issus des sols ou d'affleurements de roches sédimentaires.

La fraction organique comprend :

- la matière organique autochtone créée dans le cours d'eau : phytoplancton, algues.
- la matière organique allochtone issue du bassin versant par érosion et qui peut être « fraîche » (feuille, débris végétaux) ou déjà dégradée par les bactéries (dite « humifiée »).
- la matière organique allochtone issue des rejets urbains ou industriels.

Ces phases solides ont chacune des capacités d'adsorption en surface ou d'incorporation qui leur sont spécifiques et qui contrôlent leur efficacité de piégeage et pour partie leur toxicité pour l'écosystème. Ses capacités dépendent aussi des propriétés physiques et chimiques du milieu et des particules ((pH, force ionique, éléments dissous présents dans l'eau, taille et nature des solides...)).

L'OSR a réalisé un travail important sur la caractérisation de la fraction minérale qui constitue l'essentiel en masse des MES. De nombreux résultats ont été obtenus sur le traçage de l'origine des particules à partir des éléments chimiques qui les constituent, ainsi que sur le lien entre teneurs en MES et concentrations en contaminants. La taille des particules a aussi été étudiée car les particules plus fines ont plus de capacité d'adsorption. Ce dernier paramètre est maintenant parfois utilisé pour normaliser les concentrations de contaminants, et réaliser ainsi de meilleures comparaisons entre les sites ou dans le temps (ex. livrable C1.1). Il s'agit pour l'OSR de trouver les paramètres forcants les plus

importants dans le transport des contaminants afin de concentrer les travaux et analyses dessus et être à même de fournir les informations les plus pertinentes aux partenaires financiers.

Jusqu'ici l'étude de la matière organique particulaire n'a quasiment pas été abordée au titre de paramètre forçant, si ce n'est sur le fait de prendre en compte les concentrations en carbone organique particulaire pour mieux comprendre les teneurs en PCB et hydrocarbures observées (Action IV.2, OSR 4). Les travaux récents réalisés sur des archives sédimentaires collectées dans le Rhône dans le cadre du projet ARCHEORHONE (2017-2018) financé par l'Agence de l'Eau RMC, ne montrent aucun lien significatif, dans la grande majorité des cas, entre les teneurs en polluants organiques persistants (POP) et les teneurs en carbone organique particulaire COP (Vauclin et al., 2021). Pourtant, cette matière organique joue un rôle potentiellement important sur la fixation et le transport d'un grand nombre de contaminants ainsi que sur les transferts dans la chaîne trophique. Selon certains auteurs, elle pourrait en effet favoriser le transfert de l'eau vers les organismes et donc le risque écotoxicologique, ou au contraire le limiter en diminuant la biodisponibilité des contaminants dans l'organisme. En tous les cas, elle est une voie de transfert à évaluer pour les organismes vivants.

Ce livrable fait suite à celui produit en 2019 sur une première approche du rôle de cette matière organique sur les contaminants particuliers dans le Rhône, et dont les conclusions sont reprises et complétées. Il présente les derniers résultats obtenus sur le lien entre matière organique et deux radionucléides particuliers (^{14}C et le tritium organiquement lié TOL), ainsi que les interprétations des traitements statistiques complets sur l'ensemble des données matière organique-éléments traces métalliques obtenues entre 2011 et 2020. Il faut noter que les conditions sanitaires de l'année 2020 ont fortement réduit le temps d'analyse possible en laboratoire et donc le nombre de données disponibles depuis le livrable de 2019.

2. LA MATIERE ORGANIQUE PARTICULAIRE (MOP)

2.1. Généralités

Les généralités sur la constitution de la matière organique particulaire (MOP) des fleuves ont été détaillées dans le livrable C3.2 d'Avril 2019 auquel nous renvoyons le lecteur. Nous en faisons un résumé ci-dessous afin de faciliter la lecture de ce rapport.

La matière organique est constituée d'atomes de carbone liés à des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de soufre ainsi que d'autres éléments à l'état de traces. Ses propriétés d'adsorption dépendent des proportions de ces éléments ainsi que de leurs types de liaison, des groupes fonctionnels qui la caractérisent, et de l'état de dégradation bactérienne ou physico-chimique. La MOP est « hydrophobe » (peu d'affinité avec les molécules d'eau) et de ce fait a une forte affinité avec les contaminants organiques, eux même le plus généralement hydrophobes. Les origines diverses de cette MOP et la difficulté d'en décrire physiquement et chimiquement ses formes font que son rôle dans le devenir des contaminants reste mal défini.

La MOP est généralement évaluée par la détermination de la concentration en COP (carbone organique particulaire) exprimée en $\mu\text{gC/g}$ de MES ou en % de MES. Il s'agit de la norme classique qui est utilisée dans le cadre de l'OSR. La mesure du COP se fait par combustion de l'échantillon au MIO pour les échantillons d'Arles et à l'INRAE pour tous les autres (Rhône nord et affluents). Cette mesure quantifie la MOP naturelle mais aussi tout le carbone issu des contaminants dit organiques : HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques), PCB (Polychloro-benzène) ... La teneur totale de ces derniers est cependant négligeable par rapport à la masse de carbone naturel.

La masse réelle de matière organique n'est pas directement mesurable et il est d'usage de considérer la masse de COP comme un traceur de la MOP, car le carbone en est le constituant majeur. Un facteur de correction doit être utilisé pour passer de COP à MOP, mais sa valeur reste sujette à discussion et dans ce livrable la MOP sera considérée comme étant équivalente à la masse de COP.

On peut retrouver au sein des cours d'eau une matière organique dite « fossile », c'est-à-dire des molécules issues d'une accumulation géologique comme du charbon ou des marnes riches en matière organiques (terres noires). Ces molécules ont d'abord été dégradées après leur dépôt par des bactéries, puis par des augmentations de température et pression lors de leur enfouissement au cours du cycle géologique, ce qui a entraîné une perte progressive des atomes d'hydrogène et d'oxygène. Cette MOP fossile (ou COF : carbone organique fossile) est dite « réfractaire », c'est-à-dire peu dégradable et peu bio assimilable, et elle a une réactivité encore différente avec les contaminants. Le problème est qu'elle est comptabilisée avec les autres dans la détermination du COP car le carbone qu'elle contient est organique. Dans le Rhône, où de tels affleurements géologiques peuvent être importants (Durance, Ardèche, Isère..., cf livrable OSR4 2015-2017), l'existence concomitante de MOP fossile et récente est à prendre en compte (Copard et al., 2018). Cette distinction a pu être faite dans ce rapport pour les études sur le ^{14}C , mais pas pour les autres contaminants car le nombre d'échantillon sur lesquels l'ensemble des mesures nécessaires ont été faites est trop faible. **Il faut donc retenir que la teneur en COP discutée ici englobe toutes les formes de matière organique récente et fossile, sauf pour les études sur le ^{14}C où ces deux sources sont dissociées.**

La MOP allochtone apportée par les sols des bassins versants ou les apports anthropiques est généralement prépondérante dans les grandes rivières, d'autant plus que la turbidité des eaux freine en partie la production algale (MOP autochtone). Lors des faibles débits estivaux cependant, cette production algale peut devenir importante. Ainsi, la MOP autochtone ne constitue généralement qu'une petite fraction en masse des MES, mais elle a un rôle potentiellement important sur le transport des contaminants qui reste encore à définir au sein des grands fleuves. Ces particules biogènes peuvent adsorber très efficacement des éléments traces métalliques ou les bio-intégrer lors de leur synthèse, conduisant à un plus fort transfert en phase particulaire. Les polluants organiques tels que les HAP, PCB, pesticides, herbicides et insecticides ont eux aussi une forte affinité avec la MOP. Leur capacité de fixation sur un sol par exemple est très souvent évaluée en fonction de la quantité de matière organique seule, par l'intermédiaire du coefficient de distribution Koc : proportion entre la concentration du contaminant sur la MOP et dans le dissous. Cette notion implique que seule la matière organique fixe ces contaminants, peu importe les phases minérales présentes dans le sol. Si elle est très utilisée en sciences du sol, cette relation reste mal caractérisée en milieu aquatique à cause de la diversité de la MOP et de la difficulté d'obtenir le matériel suffisant pour tout caractériser. Pourtant, Slomberg et al. (2016) ont observé le long du Rhône une relation significative entre les teneurs en MES et MOP naturelle avec celles de 6 pesticides. Bien qu'une relation directe n'ait pu être démontrée, ces auteurs supposent que l'augmentation des teneurs en pesticides est due aux apports

de MOP contaminées issues des sols, et non à une adsorption dans le fleuve lui-même. Ceci à une implication directe sur les actions de remédiation à envisager. L'objectif premier de ce livrable est de voir si des relations nettes entre matière organique et contaminants sont maintenant discernables à partir des données de l'OSR.

2.2. Caractéristiques de la MOP dans les eaux du Rhône

2.2.1. Teneurs en COP en Arles

La station observatoire du Rhône à Arles (SORA) pilotée par l'IRSN et le MIO fait partie du réseau MOOSE (Mediterranean ocean observing system for the environment ; <https://www.ir-ilico.fr/Les-reseaux-elementaires/Fiches-d-identite-des-reseaux-elementaires/MOOSE>), un réseau d'observation à long terme exploité dans le cadre d'une coopération européenne pour le soutien de la recherche et le suivi des écosystèmes marins méditerranéens. Les charges en suspension (mg/L), les teneurs en carbone organique particulaire (COP) et dissous (COD), en Chlorophylle et en phaeopigments y sont mesurés depuis 2007 par le MIO (Institut Méditerranéen d'Océanologie ; <https://www.mio.osupytheas.fr/>). Les échantillons sont obtenus par un système de prélèvement d'eau automatique en surface du fleuve. Un échantillon journalier de 1 l est constitué à partir de prélèvements régulier de quelques millilitres tout au long de la journée. Entre 2008 à 2011, les prélèvements ont parfois été multipliés en crue pour obtenir plusieurs échantillons successifs au cours d'une journée. Depuis 2011 il n'y a plus que du journalier.

La figure 1 reporte l'ensemble des valeurs de COD et COP mesurées à la station SORA sur prélèvements journaliers entre mars 2005 et décembre 2020. Les teneurs en COD varient autour d'une moyenne arithmétique de l'ordre de $190 \pm 76 \mu\text{molC/L}$ (nb=2644). Le COP exprimé par litre varie sur une gamme plus basse avec une moyenne de $117 \pm 278 \mu\text{molC/L}$ (nb=4185 ; 8 valeur exceptionnelles supérieures à $50000 \mu\text{molC/L}$ n'ont pas été prises en compte pour le calcul de cette moyenne). Si les concentrations en COD sont relativement constantes quelle que soit la teneur en MES (ou le débit, non reproduit ici), les valeurs en COP en $\mu\text{molC/L}$ augmentent elles avec l'augmentation du débit et de la charge en suspension. Ceci est normal car l'accroissement du débit conduit à l'augmentation des MES et par conséquent du COP exprimé par litre.

En revanche, lorsque le COP est exprimé en proportion de la masse de particules (ici en % de masse), les teneurs diminuent avec le débit et la charge en suspension (Figure 1). Cette tendance qui n'est cependant que globale reflète principalement un apport accru de particules minérales issues de l'érosion des sols des bassins versants avec les forts débits. La moyenne de COP en % de matière particulaire est de $4,02 \pm 2,35$ (nb=4193, 6 valeurs extrêmes supérieures à 30% n'ont pas été prises en compte pour le calcul de cette moyenne). Le COP constitue entre 1 et 10% en masse des MES tout au long de l'année.

2.2.2. Chlorophylle et phaeopigments

La chlorophylle et les phaeopigments sont des traceurs de la production primaire et donc de la MOP autochtone. Les phaeopigments sont des pigments chlorophylliens dégradés (phéophytinisés) contenu dans les organismes phytoplanctoniques en suspension. Ces deux paramètres sont mesurés depuis 2012 à la station SORA, selon une récurrence bi-hebdomadaire ou mensuelle. La Figure 2 et sa relation linéaire montre que ces deux paramètres sont très bien corrélés.

Les teneurs en chlorophylle et en phaeopigments varient sur des gammes relativement importantes entre 0,12 et 16 $\mu\text{g/L}$ et de 0,03 à 4,5 $\mu\text{g/L}$ respectivement. Comme le COP, les teneurs en chlorophylle exprimées en masse diminuent exponentiellement avec le débit ou la charge en suspension (figure 3). Cependant, il n'apparaît pas de lien direct entre ces teneurs et le COP (figure 4). Ceci implique que le COP ne peut pas être considéré comme un traceur de la production primaire autochtone sur cette station. Dans cette zone en sortie de grand fleuve, le COP résulte d'une homogénéisation des différents apports (MOP autochtone et allochtone mais aussi fossile ou actuelle) qui ne peuvent être différenciés sur la seule base des concentrations.

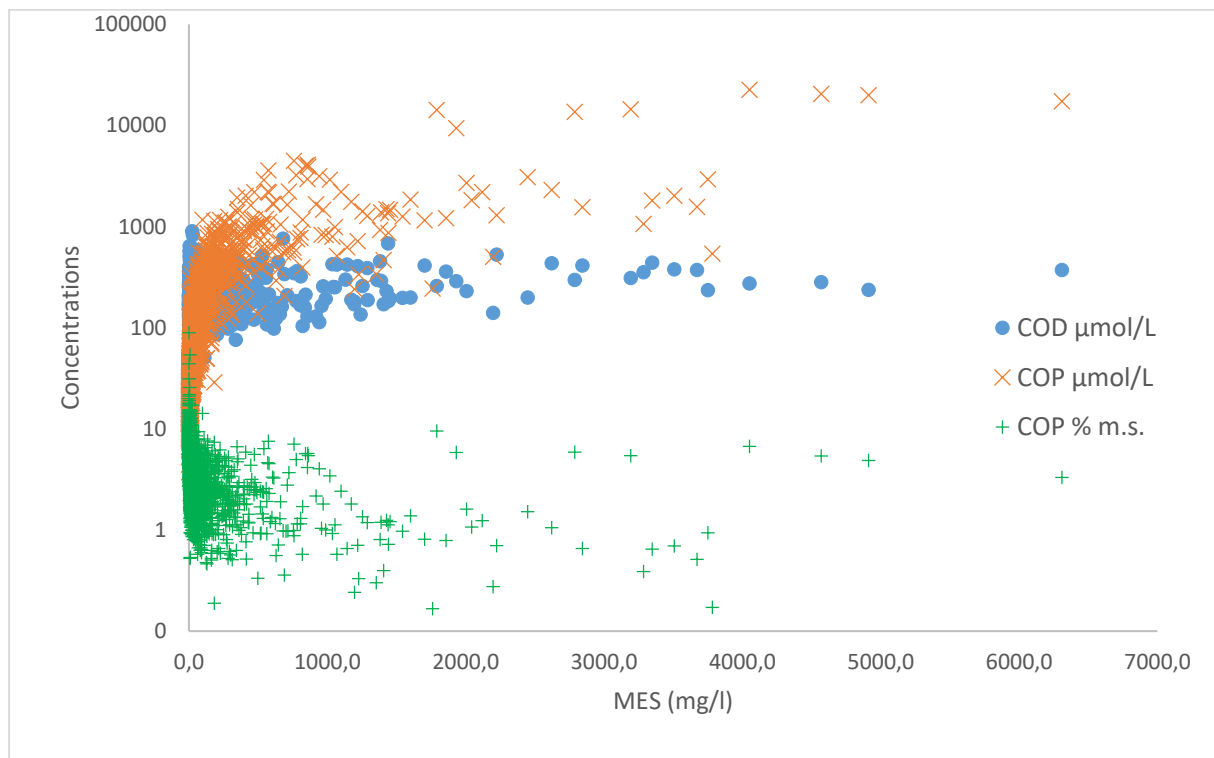


Figure 1: Évolution des concentrations en COP et COD ($\mu\text{mol/L}$) dans la colonne d'eau et des proportions de COP au sein des matières en suspension (%C) en fonction de la charge en suspension. Prélèvements journaliers de la station SORA. Axe Y en échelle log. Données de Mars 2005 à décembre 2020.

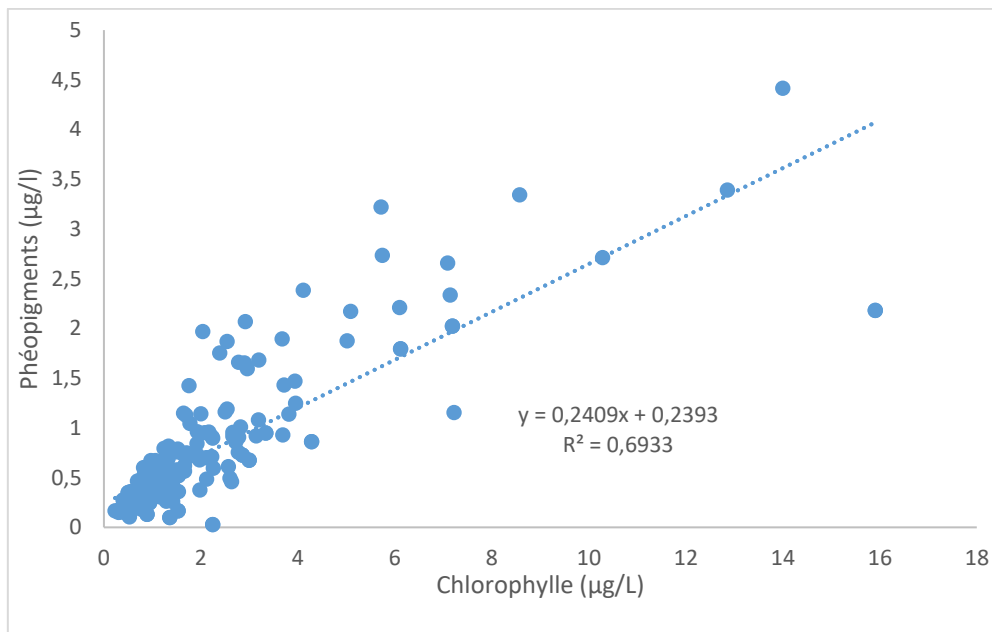


Figure 2: Concentration des phaeopigments (µg/L) en fonction de la concentration en chlorophylle (µg/L). Prélèvements de la station SORA de 2012 à Décembre 2020.

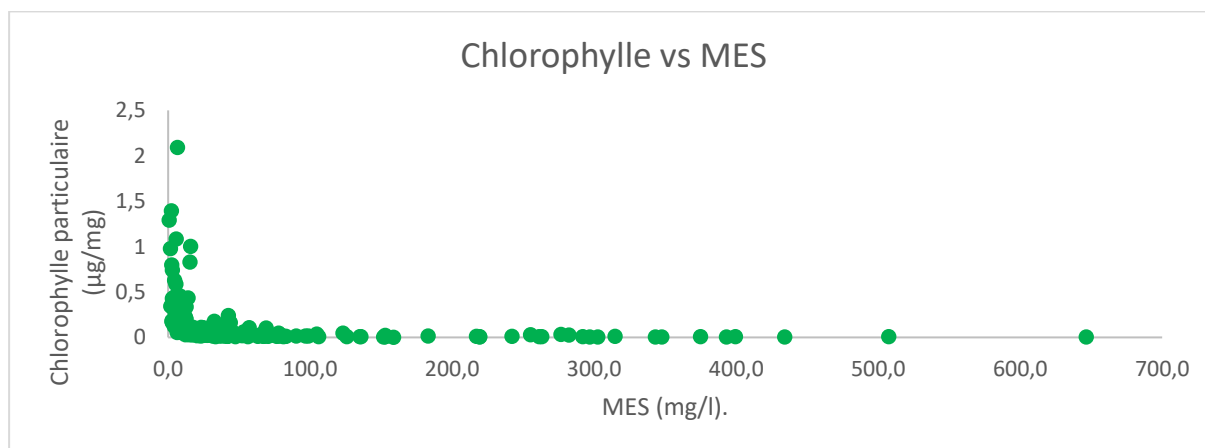


Figure 3 : Teneurs en chlorophylle particulaire (µg/mg) à la station SORA de 2012 à 2020 en fonction des MES (mg/l).

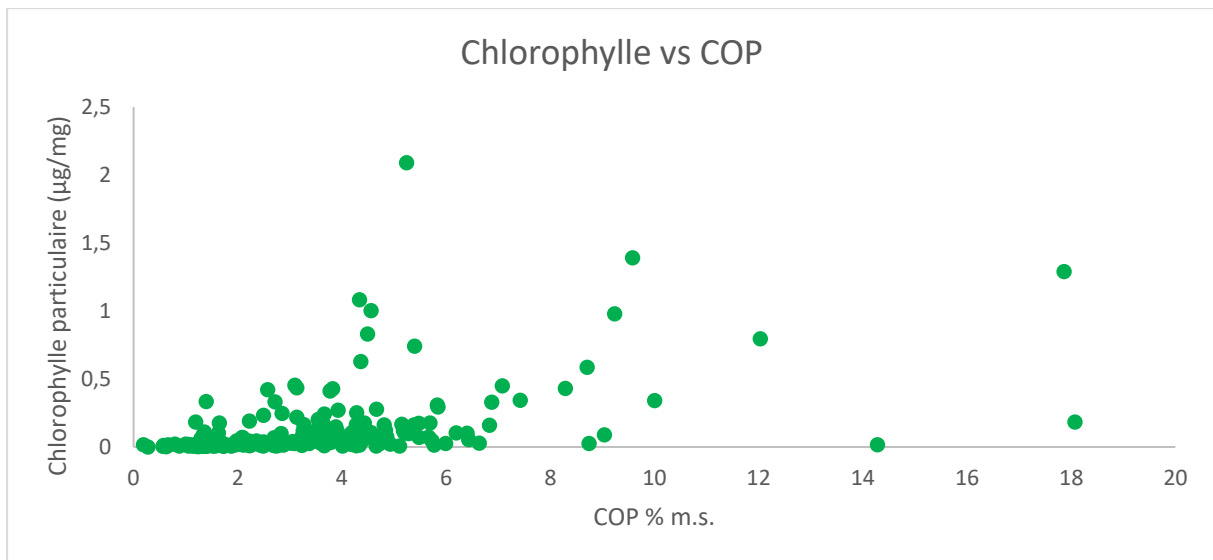


Figure 4: Teneurs en Chlorophylle particulaire ($\mu\text{g}/\text{mg}$) en fonction des teneurs en COP (% m.s.) Prélèvements station SORA de 2012 à 2020.

2.2.3. Saisonnalité et caractéristiques de la MOP

La production primaire dépend de plusieurs paramètres dont les plus importants sont les concentrations en éléments nutritifs et la température de l'eau. Dans le précédent livrable il avait été indiqué qu'aucune saisonnalité ne ressortait du suivi de la chlorophylle, mais l'utilisation des valeurs en $\mu\text{g}/\text{l}$ avait faussé la représentation. Dans la figure 5 les teneurs de chlorophylle en $\mu\text{g}/\text{mg}$ de particules montrent des pics de chlorophylle qui apparaissent principalement en été, en juillet-août. La fréquence de mesure bi-hebdomadaire de cet élément à la station SORA ne permet pas d'obtenir une meilleure précision mais la périodicité semble assez claire. Le nombre de pics et leur durée est toutefois variable dans le temps, ainsi ils apparaissent sur deux journées espacées en 2013 tandis que l'on observe plusieurs échantillons suivis en 2015, 2017, ou espacés en 2016.

Cette saisonnalité n'est pas aussi visible sur les teneurs en COP (% , figure 6) mais le jeu de données nécessiterait une analyse poussée. Cela confirme cependant que le seul paramètre COP n'est pas discriminant pour évaluer la part de matière organique naturelle et autochtone, cette dernière doit être évaluée par le biais de la chlorophylle. Il ne ressort de ces données aucune évolution à long terme sur la décennie couverte.

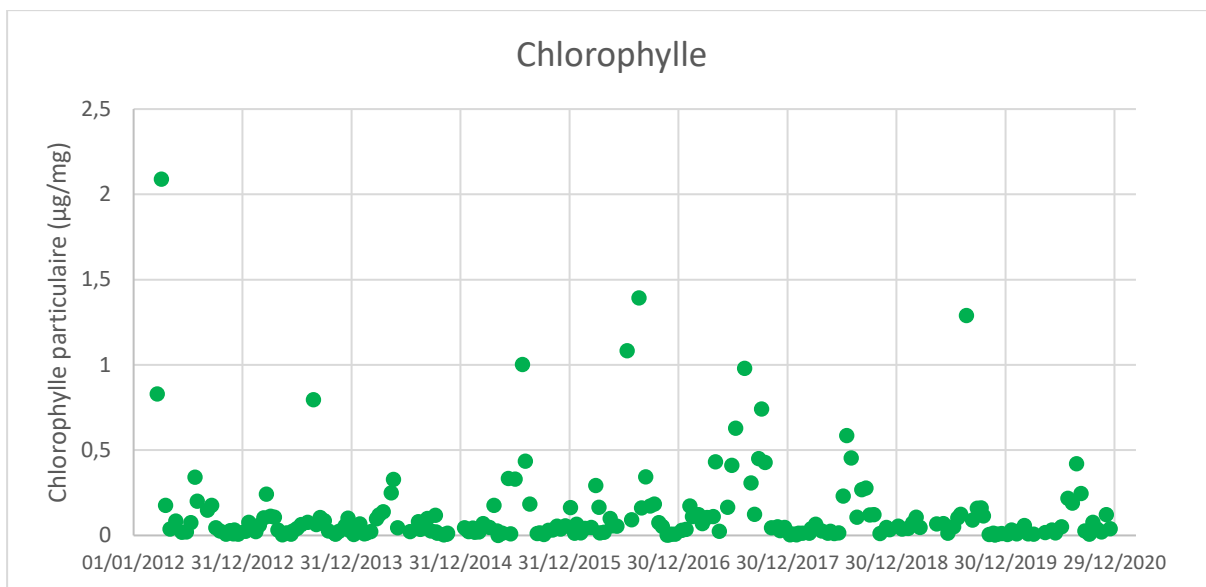


Figure 5 : Évolution des teneurs en chlorophylle particulaire ($\mu\text{g}/\text{mg}$) dans le temps à la station SORA de 2012 à 2020. Prélèvements bi-hebdomadaires à mensuel.

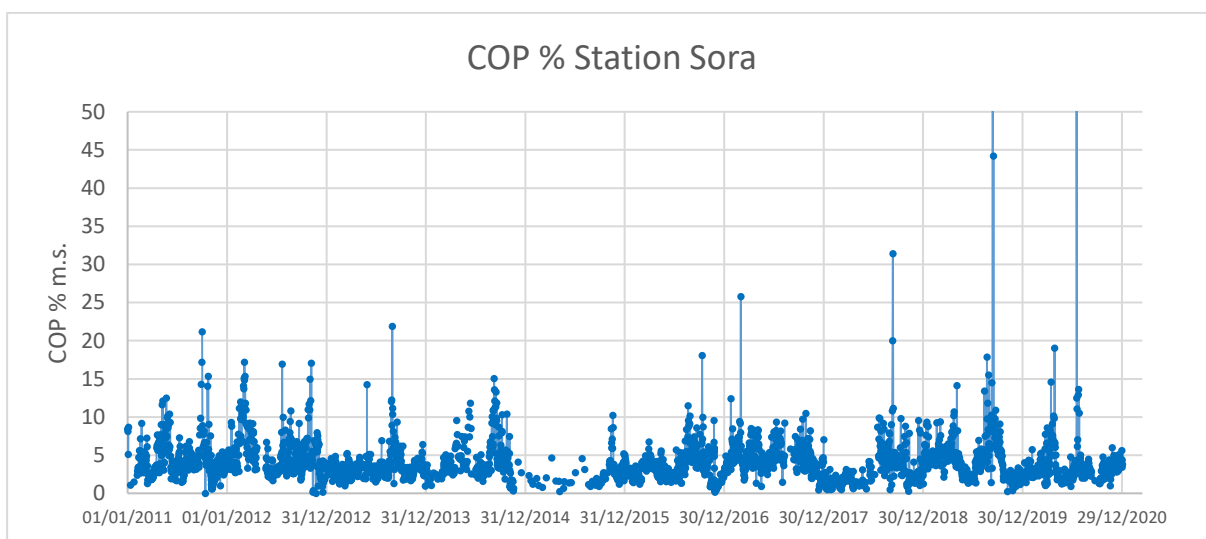


Figure 6 : Évolution des teneurs en COP (% m.s.) à la station SORA de 2012 à 2020. 3 valeurs au dessus de 50% ne sont pas représentées sur le graphique.

Galeron et al (2015) ont suivi des marqueurs spécifiques de la MOP sur Arles tels que : acides gras, hydroxyacides, cires, stérols. Ils ont montré que les pics des années 2012 (printemps) et 2013 correspondaient effectivement à des apports issus de plancton. Ces blooms se produisent probablement sur des échelles de temps de quelques jours et ne sont pas donc pas toujours pris en compte par les prélèvements journaliers. Selon ces auteurs ce sont sans doute les plantes terrestres (notamment des gymnospermes) qui contribuent le plus à la MOP du Rhône en Arles, mais il on retrouve également une MOP d'origine anthropique qui se traduit par de forts taux de coprostanol issus des rejets de stations d'épuration. Une autre raison pour laquelle ces blooms de MOP autochtones seraient peu visibles est sans doute aussi la dilution exercée par la quantité de matière

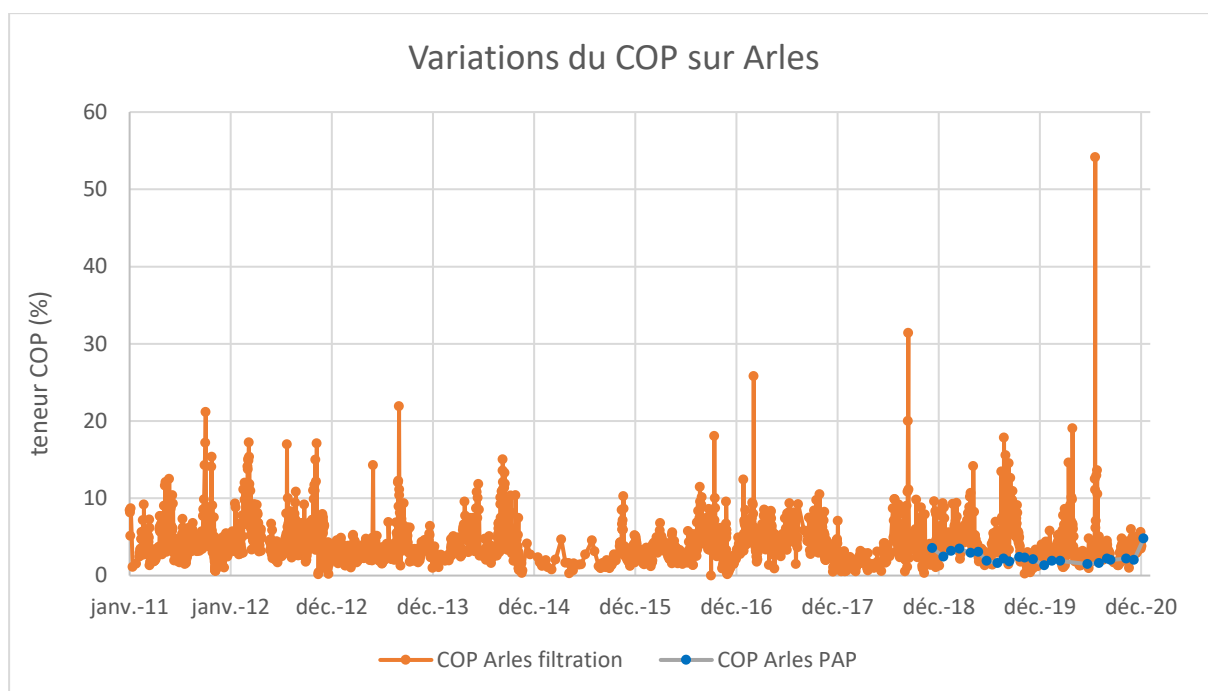
minérale et de MOP allochtone. Higuera et al (2014) ont en effet montré que les teneurs en COP (et azote particulaire) des petites rivières côtières étaient plus élevées que dans le Rhône, montant en moyenne jusqu'à 8,5% contre 3,6 % pour leur étude. De même, les teneurs en isotope stable d13C dans ces rivières révèlent une plus forte influence algale lors des faibles débits, alors que le reste du temps il s'agit surtout d'un mélange de sources terrestres : restes de plantes et carbone du sol.

Le programme CANADER financé par l'OHM-VR en 2019-2020 a apporté des informations complémentaires à ces travaux. Ce projet, qui avait pour but d'évaluer le lien entre MOP et teneurs en éléments traces métalliques (ETM), méthyl-mercure et radionucléides lors des étiages (teneurs MES <10 mg/l), a permis d'analyser différents types de stérols et de produits de dégradation sur des échantillons du Rhône et ses affluents. Aucune relation généralisable n'a pu être établie entre contaminants et matière organique, mais les mesures ont confirmé pour tous les points une origine tripartite de la MOP. On trouve effet des stérols issus de végétaux supérieurs en proportions non négligeables, des stérols algaux caractérisant une production autochtone, et du cholestérol, marqueur d'une origine algale et animale. Le rapport Coprostanol/Ethylcoprostanol traduit une origine fécale humaine forcément associée aux stations d'épuration. Les proportions de ces sources varient en fonction des stations et de la date de prélèvement, et le faible nombre d'échantillons ne permet pas d'établir des relations poussées entre contaminants et stérols.

2.2.4. Problème de représentativité des données de COP pour l'OSR 5 sur Arles

Les chapitres précédents utilisent comme référence les mesures de COP faites par le MIO sur échantillons de MES journaliers filtrés. Depuis 2019, l'échantillonnage mis en place à SORA pour l'OSR se fait par le biais d'un piège à particule pour deux raisons. Tout d'abord une recherche d'homogénéité avec ce qui se fait sur les autres points de prélèvements, puis une facilité d'utilisation puisque le piège peut-être collecté à tout moment par une seule personne (la difficulté à SORA était la nécessité d'une présence simultanée du personnel de deux laboratoires CEREGE et MIO pour assurer le fonctionnement de la centrifugeuse). Depuis 2019 donc les analyses de COP sur Arles qui sont intégrées dans BDOH et utilisées pour l'OSR dans les calculs de flux sont obtenues à partir de PAP, et les analyses sont faites à l'INRAE. Dans le même temps, le MIO a continué les mesures selon son protocole dans le cadre du programme MOOSE qui continue.

L'OSR dispose donc maintenant de deux années de mesure comparatives 2019 et 2020 sur ces deux types de prélèvements. Ce jeu de données montre qu'il existe une différence très nette pour le COP entre ces deux systèmes de prélèvements, de l'ordre d'un facteur 2 (figure 7). Le tableau 1 reporte les données statistiques sur l'ensemble des données COP. La moyenne de novembre 2018 à décembre 2020 varie de 2,36% sur les PAP à 4,06% par filtration (facteur 2, tableau 1). A noter toutefois que le nombre de données disponible par PAP reste faible.



2

Figure 7: Evolution temporelle des concentrations en COP (% de masse) à Arles sur la période 2011-2020. Prélèvements par filtration (sur une journée) ou pièges à particules PAP (intégré sur un mois environ).

Station	Date	n	Moyenne COP (%)	écart-type	Min	Max
Arles Filtration	1/1/2011-31/12/2020	2981	4,12	2,7	0,17	54,2
Arles PAP	23/11/18-03/12/20	23	2,36	0,81	1,3	4,8
ARLES filtration	23/11/18-03/12/20	721	4,06	3,08	0,2	54
Arles Filtration données MOOSE	1/1/2007-31/12/2020	4194	4,08	2,93	0,17	89,3
<i>Jons tous prélèvements</i>	<i>20/9/11-17/12/20</i>	<i>402</i>	<i>2,94</i>	<i>1,37</i>	<i>0,6</i>	<i>8,5</i>
Jons Centrifugeuse	20/9/11-14/1/21	214	3,2	1,57	0,6	8,5
Jons PAP	4/7/11-14/1/21	188	2,64	1,03	0,8	7,9

Tableau 1 : Données statistiques sur les teneurs en COP (% de masse) en Arles et Jons. PAP = piège à particule, collecte mensuelle. Centrifugeuse : collecte sur 2 à 3h. Filtration : collecte par cumul sur une journée.

Masson et al (2018) ont montré qu'une telle différence existe également sur la station de Jons entre les deux types de prélèvements utilisés sur cette station (centrifugation et PAP) depuis le début de l'OSR, mais elle n'est pas aussi marquée (cf figure 8 ci-dessous et tableau 1). Selon ces auteurs ce serait associé à la collecte par le piège d'un matériel différent, pouvant être enrichi en COP lors de blooms phytoplanctoniques ou appauvris lors des crues, mais pas à une différence de taille granulométrique. Il s'agit donc bien d'un problème de « représentativité » des prélèvements par l'une ou l'autre des techniques qui devra être rapidement abordé dans le cadre de l'OSR 6, au moins pour cette station d'Arles. Nous ne disposons pas à ce jour d'arguments validés pour expliquer ces différences : accumulation de matériel plus grossier dans les pièges, dégradation de la matière organique dans les pièges, collecte limitée de la matière organique fine et flottante par les pièges, matériel plus grossier (et plus minéral) collecté dans les pièges, et tout ceci reste à vérifier.

2.2.5. Teneurs en COP sur Jons

La figure 8 reporte l'évolution des teneurs en COP à la station de Jons, qui sont disponibles sur ce site depuis 2011 à partir des deux techniques de prélèvements : centrifugation et PAP. On observe une différence continue avec des valeurs systématiquement plus fortes par centrifugation, différence qui se répercute sur les moyennes (tableau 1). Elle est cependant beaucoup moins marquée que sur Arles et ici les écart-types recouvrent les deux valeurs.

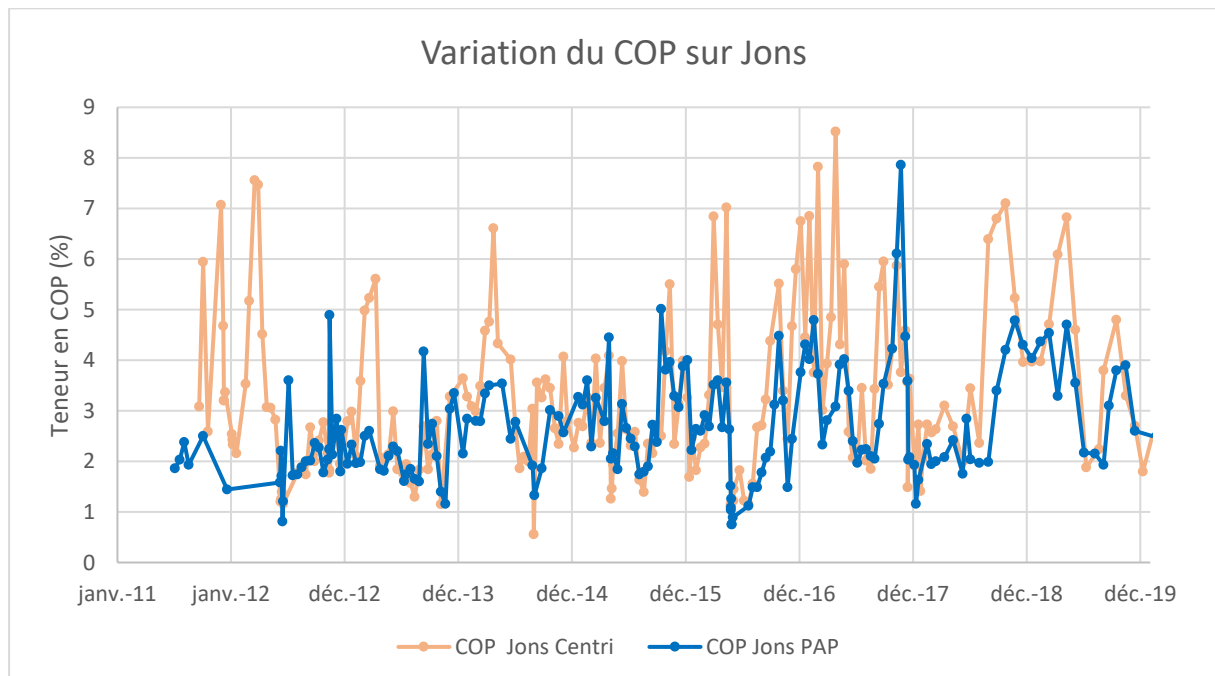


Figure 8: Evolution temporelle des concentrations en COP (% de masse) à Jons sur la période 2011-2020. Prélèvements par centrifugation (2-3h) ou pièges à particules PAP (intégré sur un mois environ).

Ces différences observées sur Arles et Jons impliquent donc que la comparaison entre ces stations doit finalement être faite entre technique similaire. La moyenne du COP par filtration sur Arles (4,12%) est supérieure à celle des centrifugations sur Jons (3,2%), mais il est désormais difficile de savoir si cela traduit une variabilité spatiale réelle ou un effet du système de prélèvement, puisque les moyennes par PAP sont elles quasiment équivalentes : 2,36% sur Arles et 2,64% sur Jons. Pour les deux stations le prélèvement par filtration induit une variabilité plus grande que sur les pièges.

Il ne ressort sur Jons aucune tendance temporelle à long terme sur les données. Une tendance saisonnière n'est pas visible, mais sur les données par centrifugation on constate des pics un peu récurrents entre mars et mai (2012, 2013, 2014, 2016, 2017, 2019), qui sont peu ou pas marqué dans les PAP. Si ces pics sont liés à la production autochtone, comme pour Arles il doit s'agir d'une variabilité forte sur quelques jours qui est lissée dans les pièges.

2.2.6. Conclusion

Les teneurs en COP dans les eaux du Rhône aval sont relativement faibles et constituent entre 1 et 10% en masse des MES. Elles diminuent avec l'augmentation du débit et de la charge en suspension par effet de la dilution avec les particules minérales apportées par les bassins versants ou la resuspension. La MOP récente (non fossile) résulte de trois sources qui sont les végétaux supérieurs, la production algale autochtone et les apports de stations d'épuration. Ces sources pourraient avoir un rôle différent pour l'adsorption des contaminants mais leur distinction ne peut pas se faire sur la seule base des teneurs en COP et implique des marqueurs spécifiques non étudiés dans l'OSR.

La production algale qui peut s'évaluer sur la base de données de chlorophylle semble répondre à une saisonnalité, au moins sur Arles, avec des pics printaniers ou lors des étiages estivaux, y compris sur des affluents comme l'ardèche. Dans ces périodes où la MOP autochtone est plus élevée, le programme CANADER-OHM VR n'a pas pu mettre en évidence de liens directs avec des teneurs plus fortes en contaminants, mais le nombre d'échantillons était restreint.

3. MOP ET ^{14}C

3.1. Spécificités du ^{14}C

3.1.1. Origines du ^{14}C

Le ^{14}C ($T_{1/2} = 5730$ ans) a une radio toxicité¹ extrêmement faible (facteur de dose de 50 fois plus faible que celle du ^{137}Cs , par exemple). Il présente un terme source naturel cosmogénique généré par l'absorption de neutrons par les atomes d'azote à différents niveaux de l'atmosphère. Principalement produit dans la stratosphère, il alimente ensuite la troposphère, rejoignant le grand cycle du carbone. Cet isotope radioactif a également été introduits artificiellement dans l'environnement lors des essais atmosphériques d'armes nucléaires, et il est rejeté par l'industrie nucléaire via les effluents gazeux et liquides, conformément à la réglementation. Les essais nucléaires de surface réalisés de 1945 à 1980 (pic des retombées en 1963) auraient conduit à augmenter au sein de l'atmosphère les teneurs en ^{14}C d'environ un facteur 2 (Levin and Heisshaimer, 2000).

A l'heure actuelle, le ^{14}C est en France, juste après le tritium, le radionucléide les plus rejeté par les installations nucléaires. L'essentiel des rejets de ^{14}C des CNPE se fait par voie atmosphérique (93%, IRSN, 2014). En milieu terrestre, le marquage en ^{14}C à proximité de ces installations nucléaires est généralement très faible avec une augmentation relative en ^{14}C de l'ordre de 3 Bq/kg de C (Roussel et al., 2006). Les travaux de Eyrolle-Boyer et al. (2013) et Eyrolle-Boyer et al. (2015b) indiquent qu'en aval du Rhône, l'un des fleuves des plus nucléarisés de France, les proportions de ^{14}C d'origine industrielle dans les matières en suspension en transit seraient de l'ordre de 30 à 50%. Ce radionucléide demeure présent à l'état de trace dans l'environnement, y compris dans les zones influencées par les rejets de l'industrie nucléaire (de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} ppm (mg/kg), soit quelques dixième de Bq à quelques centaines de Bq par litre ou par kilogramme de matière). La composante industrielle est toutefois régulièrement significativement observable dans de nombreux compartiments environnementaux (Claval, 2015).

3.1.2. Formes physico-chimiques du ^{14}C

Le ^{14}C est pour sa forme minérale intimement associé à la géochimie des carbonates, et pour sa composante organique au cycle de la matière vivante et détritique.

¹La radiotoxicité d'un radionucléide est la toxicité de nature radioactive envers un organisme vivant qui est exposé ; Par définition, le facteur de dose (en Sv/Bq) d'un radionucléide indique l'impact sanitaire, et rend compte de sa radiotoxicité.

L'altération de la matière organique pétrogénique ou fossile, plus ou moins importante en fonction du niveau de dégradation thermique acquis pendant la diagenèse, ou bien l'altération des roches sédimentaires calcaires peut conduire, pour différentes échelles de temps (et d'espace) à une diminution du rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ de l'atmosphère. Au cours du 20^{ème} siècle, l'augmentation des teneurs en CO_2 dans l'atmosphère liée à l'utilisation croissante de combustible fossile dépourvu de ^{14}C a conduit à une diminution significative, à l'échelle globale, du rapport $^{14}\text{C}/\text{C}$ de l'atmosphère (Sundquist, 1993 ; Soon et al., 1999; Levin et Hesshaimer, 2000; Roussel et al., 2006). Levin et Hesshaimer (2000) indiquent que les émissions de gaz fossile contribuaient dans les années 2000 à hauteur de 50% de la réduction des teneurs en $^{14}\text{CO}_2$ dans l'atmosphère à l'échelle globale. Des travaux plus récents indiquent, qu'après le pic des retombées atmosphériques globales liées aux essais nucléaires aériens, la biosphère continentale et océanique a également contribué à cette réduction, en constituant un terme puits de ^{14}C (Naegler et Levin, 2009). Ces travaux indiquent également que depuis le début des années 1990, le compartiment organique biosphérique redistribue le ^{14}C vers l'atmosphère (minéralisation de la matière organique), constituant alors un terme source de ^{14}C pour l'atmosphère.

Dans les sols et les sédiments, l'origine et la nature de la matière organique et la présence de carbonates sont des variables explicatives des teneurs en ^{14}C au sein de ces matrices.

Les sédiments des rivières contiennent deux grands types de matière organique : la matière organique détritique, provenant des sols ou des formations superficielles (colluvion, alluvions anciennes etc) du bassin versant et apportée par érosion, et la matière organique d'origine aquatique, c'est-à-dire celle produite *in situ* lors de la production primaire aquatique. La matière organique détritique est généralement dominante et témoigne d'une grande diversité (physico-chimique) due à ses multiples origines et état de dégradation (e.g. type de végétation dépendant du mode d'occupation des surfaces, horizons pédologiques mobilisés) (e.g. Disnar et al., 2003,, Sebag et al., 2006b). Si la matière organique aquatique est composée exclusivement de carbone organique récent, appelé carbone *biosphérique* (*issus de la biomasse se développant dans les hydrosystèmes*), la matière organique détritique peut comporter également du carbone organique *pétrogénique* ou *fossile* provenant de roches sédimentaires anciennes, marnes ou du charbon (Figure 9). Ces composés organiques, très anciens, sont dépourvus de ^{14}C et conduisent à diluer les teneurs en ^{14}C en apportant des quantités notables de C dépourvu de ^{14}C . La présence de carbonates anciens dans les sédiments conduit également à diluer les teneurs apparentes en ^{14}C si cette composante n'est pas éliminée de l'échantillon étudié par décarbonatation. Enfin, la matière organique d'origine aquatique peut ne pas être en équilibre avec l'atmosphère en fonction de la teneur en carbonates fossiles dissous dans l'eau (FRE).

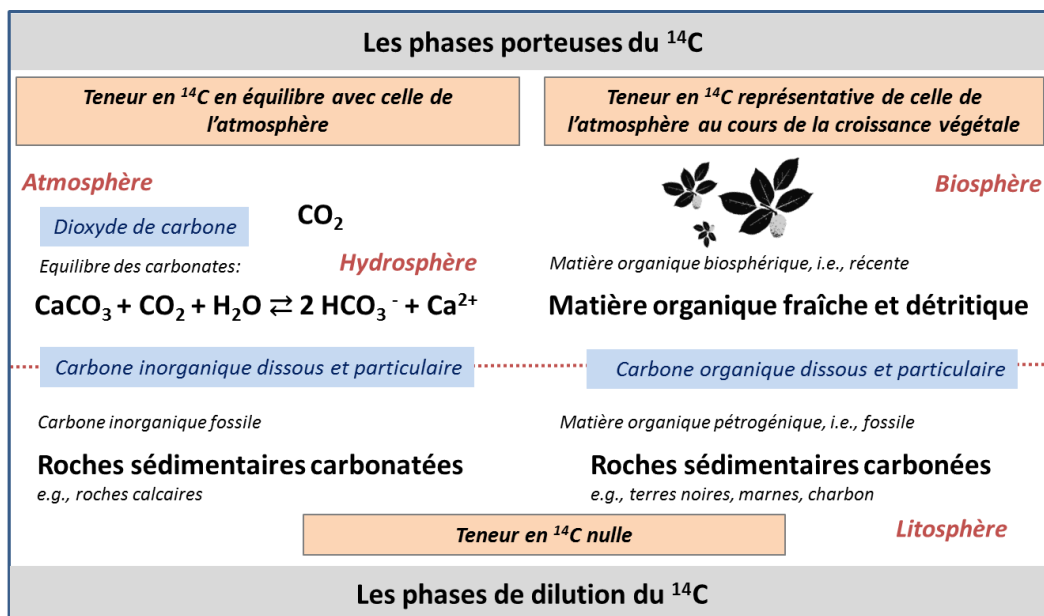


Figure 9: Les différentes formes de carbone dans l'environnement et les teneurs associées en ¹⁴C.

3.1.3. Teneurs en ¹⁴C dans les eaux du Rhône et ses affluents

L'ensemble des résultats d'analyse de ¹⁴C acquis pour les sédiments de surface et matières en suspension décarbonatés du fleuve Rhône sont présentés en Figure 8. Ces données sont comparées au référentiel atmosphérique (Roussel et al., 2006). Les résultats indiquent que les teneurs en ¹⁴C dans ces matrices sont le plus généralement inférieures aux valeurs de référence de l'atmosphère (228 Bq/kg de C en 2018), en particulier sur le Rhône amont et le Rhône intermédiaire (entre 235 et 600 km depuis sa source, c'est-à-dire entre Bellegarde-sur-Valserine et l'écluse du logis-neuf). Sur sa partie aval (entre 600 km, et son débouché, c'est à dire entre l'écluse du Logis-neuf et Arles), plus de 35% des échantillons analysés présentent des concentrations en ¹⁴C supérieures au référentiel atmosphérique. Il s'agit de 3 échantillons collectés i) en 2004, entre l'aval du CNPE de Cruas et l'amont du site de Tricastin, et ii) en 2011, dans le barrage de Caderousse en aval du complexe de Marcoule, ainsi que de plus d'une dizaine d'échantillons collectés au niveau de la station SORA (Arles) entre février 2009 et juillet 2019.

Ces données montrent que les teneurs en ¹⁴C dans la matière organique des sédiments du linéaire du Rhône s'étendent sur une large gamme de variation, entre $66,8 \pm 0,7$ et $384,2 \pm 2,7$ Bq/kg de C, sans tendance temporelle significative. Les plus fortes concentrations en ¹⁴C, significativement supérieures au référentiel atmosphérique, sont observées sur la partie aval du Rhône, notamment en aval du complexe de Marcoule au niveau de la station SORA.

Les teneurs supérieures au référentiel atmosphérique témoignent indiscutablement des apports de ¹⁴C par les rejets liquides des installations nucléaires rhodaniennes. Les valeurs inférieures indiquent une dilution des particules sédimentaires en transit dans le fleuve par de la matière organique particulaire apportées par les affluents et comportant des teneurs variables en ¹⁴C. En effet, la présence d'affleurements de roches sédimentaires hautement érodables dans l'arc alpin (marnes grises à noires formant localement des badlands), voire de mines de charbon (terrils du bassin houiller

d'Alès ou d'exploitations localisées dans la zone paléogéographique alpine du Briançonnais) dans les bassins versants des affluents rhodaniens peut libérer par érosion de ces surfaces de la matière organique pétrogénique dans les rivières. Les taux de dilution dépendent ainsi des flux de matière organique, en particulier des flux de matière organique fossile, exportés par les différents affluents. Ces flux sont fonction des taux d'érosion des diverses zones concernés et de l'hydrologie. Il est important de souligner que les sols riches en matière organique fossile sont généralement particulièrement érosifs, tels qu'il est observé dans le cas du bassin versant de la Durance (Copard et al., 2018). La dynamique des apports de matière organique particulaire fossile par les affluents à l'échelle du bassin est à l'origine de la dilution et de la grande variabilité des niveaux de ^{14}C dans les sédiments du linéaire rhodanien. La diminution des teneurs en ^{14}C (en Bq/kgC) avec la charge en suspension souligne très probablement la dilution avec la matière organique fossile apportée par les bassins versants (Figure 10).

La géochimie globale de la matière organique des MES a été étudiée par pyrolyse Rock-Eval 6. Le caractère plutôt labile ou réfractaire de la matière organique, autrement dit sa capacité à s'altérer plus ou moins rapidement permettant de libérer les contaminants, peut être suivi par la chute des valeurs de l'indice hydrogène IH accompagnée par une augmentation des valeurs de l'indice oxygène, IO, mais aussi du rapport RC/TOC (carbone organique résiduel/carbone organique total). Ce rapport correspond à la quantité de carbone organique obtenu pendant la phase de combustion du pyrolysate rapporté au TOC. Ainsi, plus ce rapport tend vers 1, plus la matière organique peut être qualifiée de réfractaire.

L'ensemble des teneurs en ^{14}C , en particulier dans les affluents du Rhône, tendent à décroître avec l'augmentation des proportions de carbone résiduel (RC), c'est-à-dire du carbone organique ancien ou fossile (ayant échappé aux processus d'altération) (Figure 11). Ces résultats démontrent directement que l'augmentation de ce rapport RC/TO des matières en suspension conduit à diluer significativement les teneurs en ^{14}C dans ce fleuve et ses affluents (jusqu'à un facteur 2) ; Ainsi, ces processus de dilution conduisent à atténuer le marquage apparent des installations nucléaires. Néanmoins, le ^{14}C de ces industries demeure concentré dans la phase du carbone organique particulaire aquatique ainsi que dans les phases dissoutes organiques et inorganiques du carbone. De manière opérationnelle, ces résultats offrent potentiellement un outil de normalisation des teneurs en ^{14}C dans les matières sédimentaires du fleuve afin d'évaluer plus précisément les niveaux de marquage de ce compartiment par les rejets des installations nucléaires. Bien que le coefficient de corrélation ne soit pas très élevé, à ce stade des résultats acquis, la droite de corrélation représentée en Figure 12 permet d'appliquer une première approche de normalisation pour les futures études d'impact, sous réserve de connaître les taux de carbone organique résiduel (réfractaire) de l'échantillon (mesure par Rock Eval 6).

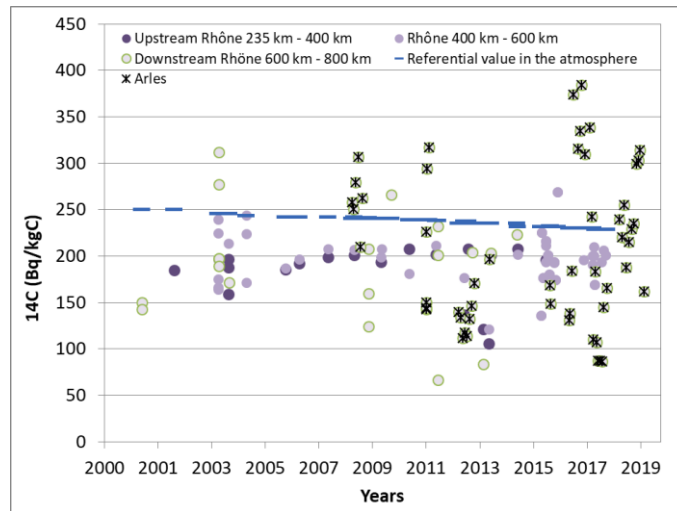


Figure 10 : Série temporelle des concentrations en ^{14}C (Bq/kgC) dans les matières en suspension du Rhône.

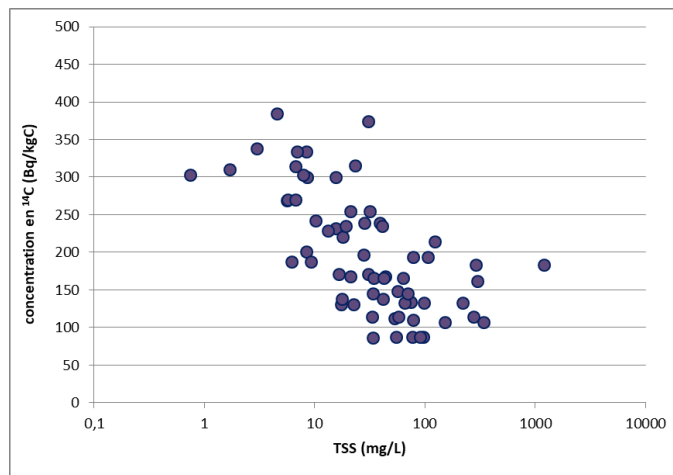


Figure 11 : Corrélation entre les concentrations en ^{14}C (Bq/kgC) et les concentrations en matières en suspension (TSS, en mg/L) (Arles, 2011-2018).

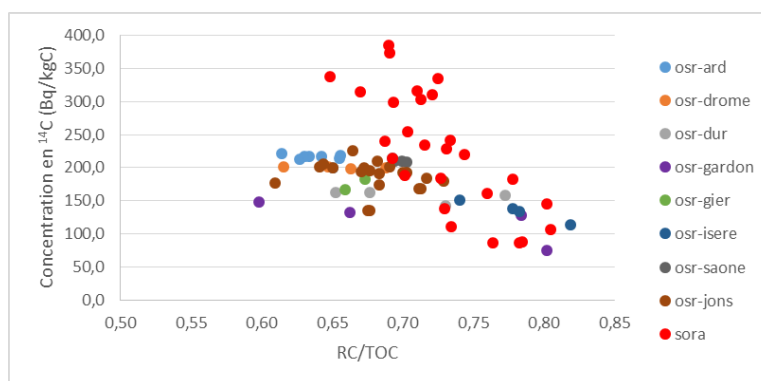


Figure 12 : Concentrations en ^{14}C (Bq/kgC) en fonction du rapport RC/TOC (Carbone Réfractaire/Carbone organique total) dans le Rhône (SORA et Jons) et ses affluents (2013-2019).

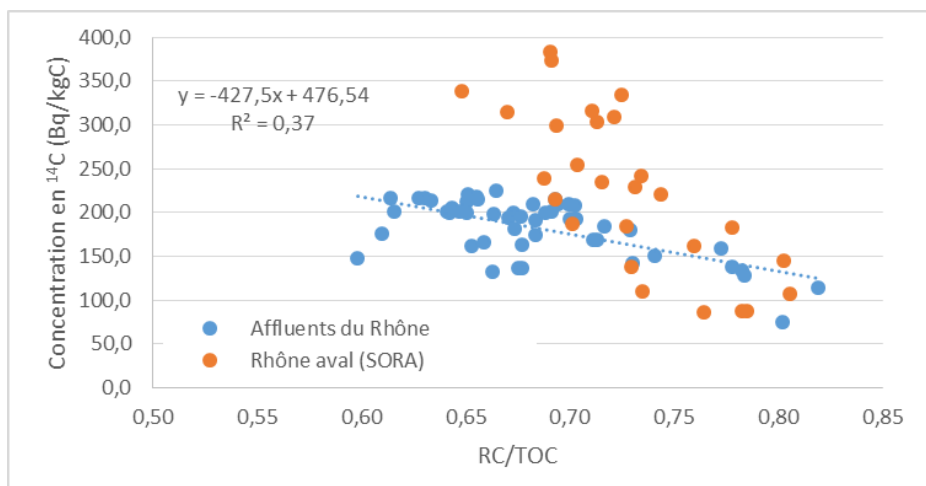


Figure 13 : Corrélation entre les concentrations en ^{14}C (Bq/kgC) et rapport RC/TOC (Carbone Réfractaire/Carbone organique total) dans le Rhône à Jons et les affluents du Rhône (2013-2019) ; les teneurs en ^{14}C dans les MES collectées à SORA sont également reportées.

3.1.4. Rôle de la matière organique autogène

Les teneurs en chlorophylle et les phaeopigments ont été mesurées à Arles (SORA) entre 2012 et 2018 par le MIO dans le cadre du réseau MOOSE (cf ci-dessus). Nous avons observé que les plus fortes concentrations en ^{14}C mesurées dans les MES à Arles correspondent aux plus fortes teneurs en chlorophylle et phaeopigments au sein de la MOP (Figure 14). Cette observation est particulièrement originale et non reportée par ailleurs à notre connaissance. La Figure 15 souligne la corrélation positive entre ces deux paramètres. Il est important de noter que les gammes de valeurs étudiées, correspondent à des débits $< 3500 \text{ m}^3/\text{s}$, c'est-à-dire des conditions hydrologiques au cours desquelles les rejets liquides des installations nucléaires sont réalisés.

Nos résultats démontreraient que la MOP autochtone, la seule susceptible de bio-intégrer le ^{14}C rejeté par voie liquide par les installations nucléaires, est responsable des excès de ^{14}C dans les matières en suspension du Rhône aval. Ces résultats permettraient également d'expliquer les anomalies en ^{14}C observées dans les organismes vivants (poissons), se traduisant par des facteurs de concentration élevés. En effet, il est attendu que la MOP autochtone soit plus facilement bio-assimilable que la MOP allogène, en particulier la MOP réfractaire ou fossile drainée par de nombreux affluents du Rhône aval.

Des analyses par RE6 permettent de déterminer différents indices (indice hydrogène, indice oxygène,...) renseignant sur la labilité de la matière organique particulaire, par conséquent sur sa biodisponibilité pour les organismes vivants. L'ensemble des résultats obtenus sur les matières en suspension du Rhône et de ses affluents sont reportés sur la Figure 16. Ils montrent que les affluents du Rhône apportent au fleuve de la MOP de nature variée et différenciée par des rapports HI/OI et RC/TOC variant de 0,8 à 2,8 et de 0,60 à 0,82, respectivement. Les valeurs le plus basses du rapport HI/OI associées aux valeurs les plus fortes du rapport RC/TOC attestent d'une matière organique détritique très évoluée, appauvrie en hydrogène et par conséquent plus réfractaire et moins labile. Cette matière organique caractérise principalement l'Isère, le Fier et la Saône, plus occasionnellement la Durance et la Drôme. A l'inverse, des rapports HI/OI plus élevés, associés à des valeurs plus faibles du rapport RC/TOC témoignent d'une matière organique plus récente et labile. Ces matériaux sont

observés pour le Gardon, l'Ardèche, et le Gier, occasionnellement dans la Durance. Les conditions hydrologiques, non étudiées ici, permettent d'expliquer très probablement les gammes de variations observées sur certains affluents, en particulier la Durance. Les stations de Jons et Arles, sur le linéaire du fleuve, montrent les gammes de variations des rapports HI/OI et RC/TOC les plus étendues reflétant les contributions des différents affluents. Il est intéressant de souligner qu'au niveau de SORA, la MOP peut-être de nature relativement fraîche (récente) et labile, avec des rapports HI/OI et RC/TOC de 2,1 et 0,67, respectivement, dont une proportion pourrait éventuellement être aquatique et bio intégratrice du ^{14}C rejeté par les industries nucléaires. Ceci confirme les conclusions du chapitre précédent et du projet CANADER.

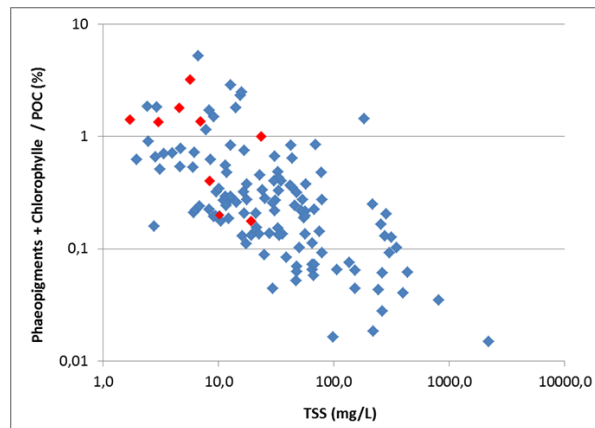


Figure 14 : Proportions de MOP autogène ((Phaeopigments+Chlorophylle)/POC, en %) en fonction de la charge en suspension (TSS, en mg/L); les points rouges correspondent aux concentrations en ^{14}C supérieures au référentiel atmosphérique.

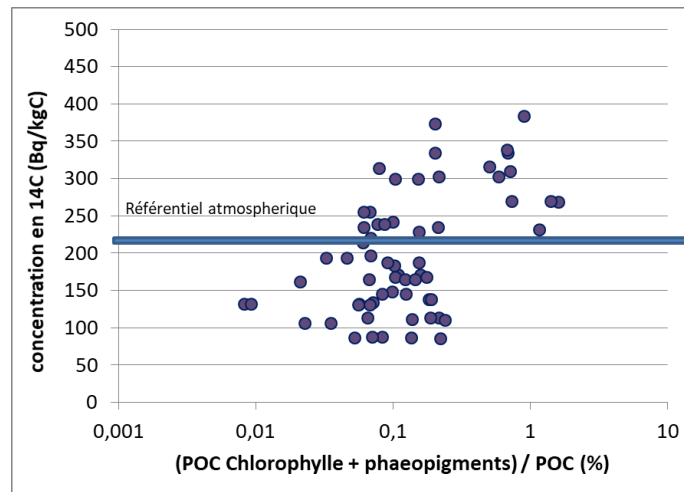


Figure 15 : Concentrations en ^{14}C (Bq/kgC) en fonction du taux de MOP autogène dans les matières en suspension (Arles, 2012-2019).

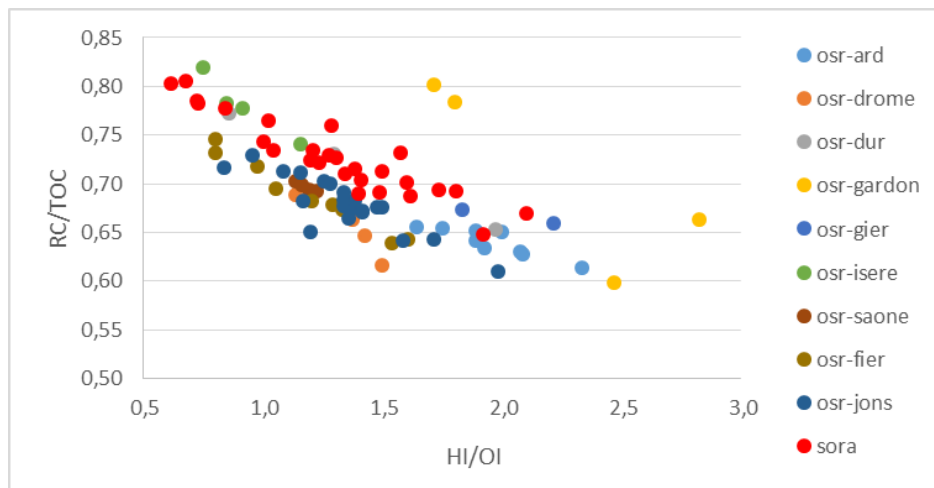


Figure 16 : Diagramme montrant l'évolution de la stabilité de la matière organique particulaire (RC/TOC) vis à vis de sa qualité (HI/OI) dans les matières en suspension du Rhône et de ses affluents (2016-2019). En allant d'en haut à gauche vers le bas à droite, la matière organique est plus récente et plus labile.

4. MOP ET TRITIUM

4.1. Spécificités du Tritium

4.1.1. Origines du tritium

Le tritium (^3H , ou T) est un émetteur bêta de faible énergie (énergie moyenne de 5,7 keV) de période de décroissance radioactive relativement courte (12,31 ans). C'est un radionucléide de faible radiotoxicité, sa forme majoritaire dans la biosphère est l'eau tritiée et la voie prépondérante d'exposition pour les membres du public est l'ingestion. En France, les calculs d'impact dosimétriques montrent que les rejets de tritium émis par les CNPE ne contribuent que de manière marginale à l'exposition au public. En effet, au voisinage de ces installations, la contribution du tritium à la dose varie entre une dizaine de nano-sievert et quelques centaines de nano-sievert par an (Le Guen, 2008, Le Guen et al., 2009), suivant les sites et les années, mais reste toujours inférieure à $1 \mu\text{Sv}$ par an (1000 nano-sievert). Cette exposition est ainsi très inférieure à la limite réglementaire de $1\,000 \mu\text{Sv}$ par an pour le public et à l'exposition moyenne attribuable à la radioactivité naturelle en France de $2,9 \text{ mSv/an}$ (IRSN, 2016a).

Le tritium est naturellement produit dans les hautes couches de l'atmosphère (radionucléide cosmogénique) et alimente continuellement la troposphère puis l'hydrosphère car il interagit très rapidement avec l'oxygène de l'air pour former de l'hydroxyde tritié (HTO), c'est à dire des molécules

d'eau tritiées. La quantité à l'équilibre de tritium d'origine naturelle est, à l'échelle du globe, de l'ordre de 10^{18} Bq².

Les essais nucléaires ont introduit environ $200 \cdot 10^{18}$ Bq de tritium dans l'atmosphère et ont conduit à augmenter de près d'un facteur 1 000 les concentrations en tritium dans les eaux de pluie de l'ensemble de l'hémisphère nord, au maximum des retombées en 1963 (Miskel, 1973 ; Schell et al., 1974 ; Mitchel, 1976 ; IAEA/WMO, 2001), conduisant à un marquage de l'ensemble des compartiments de la biosphère. Les traces de ces retombées sont enregistrées dans la cellulose des cernes des arbres, à l'instar du ¹³⁷Cs, témoignant du marquage globale de la biomasse terrestre (Brown, 1979 ; Kozak, 1993 ; Fuma et Inoue, 1995). De récents travaux montrent que ces stocks accumulés au sein de la matière organique ont été progressivement transférés vers les cours d'eau au gré de la dégradation de la matière organique et de l'érosion des sols conduisant à un marquage des sédiments des rivières en tritium organiquement lié pendant plusieurs décennies (Eyrolle-Boyer et al., 2015c).

Le tritium est à l'heure actuelle, en France, le radionucléide prépondérant dans les rejets des industries nucléaires, principalement en raison de la diminution importante au cours des dernières décennies des quantités rejetés pour les autres radionucléides produits par ces installations. Aujourd'hui, on estime que $0,1 \cdot 10^{18}$ Bq est rejeté chaque année par les installations nucléaires implantées dans le monde (UNSCEAR, 2000 ; 2016). L'évolution du parc électronucléaire, des modes de gestion du combustible, ainsi que de nouvelles installations amenées à produire du tritium (projet ITER) indiquent des perspectives de rejets de tritium dans l'environnement à la hausse.

Outre, ces rejets de l'industrie nucléaire, d'autres sources de tritium d'origine artificielle, mal identifiées car diffuses, sont également observables dans l'environnement, de l'échelle locale à régionale, de manière sporadique. Elles sont à mettre en relation avec des effluents ou des résidus contenant des molécules marquées produites par des procédés de technologie industrielle (origine dite « technogénique »). Le tritium a été utilisé au milieu du siècle dernier pour ses propriétés de luminescence, en particulier au sein des ateliers d'horlogerie (Krejci et Zeller ; 1979) en remplacement du radium 226 utilisé dès 1920. De nombreux ateliers d'horlogerie utilisant le tritium étaient implantés dans les bassins du haut Rhône en Suisse et en France. Ils ont conduit à un marquage significatif des sédiments des cours d'eau réceptacles et de l'ensemble du linéaire rhodanien jusqu'à son embouchure (Eyrolle et al., 2018a, 2018b ; Jean-Baptiste et al., 2019). Le tritium est aussi utilisé dans les hôpitaux à des fins diagnostiques ou thérapeutiques, dans les laboratoires de recherche, comme traceur dans l'exploration pétrolière et gazière et en hydrogéologie et en hydrologie (Thompson et al., 2011 ; Galeriu et al., 2005 ; WHO, 1983).

4.1.2. Formes physico-chimiques du tritium

Le tritium se rencontre sous forme gazeuse (HT ou hydrogène tritié), sous forme HTO (molécule d'eau tritiée) ou bien associé aux molécules organiques d'origine naturelle de manière échangeable (TOL-E ou tritium organique lié échangeable) ou non échangeable (TOL-NE ou tritium organique lié non

échangeable). La première forme (TOL-E) implique des liaisons carbone-hydrogène faibles, principalement des liaisons hydrogène. La seconde (TOL-NE) correspond essentiellement à des liaisons covalentes produites lors des réactions métaboliques. Le tritium organiquement lié intègre le cycle de la matière organique initialement et principalement lors de la photosynthèse.

Il est généralement admis que le TOL-E s'équilibre très rapidement avec l'eau tissulaire (TFWT), elle-même en équilibre avec les molécules d'eau du milieu ambiant (eau ou vapeur d'eau). Le TOL-NE conduit à une rémanence du tritium au sein de la matière organique dont le devenir dépend des cinétiques réactionnelles, en particulier des dynamiques de synthèse, de dégradation et de recyclage des composés organiques. Ainsi, des teneurs en TOL supérieures aux concentrations en HTO du milieu ambiant ont été fréquemment observées dans la végétation terrestre ou aquatique. Ces observations ne font que conforter les nombreux travaux expérimentaux attachés à étudier la formation et la translocation du TOL au sein des plantes. Les déséquilibres TOL/HTO attestant de la rémanence du tritium au sein de la matière organique ont également été constatés dans les sols ou encore les sédiments de rivière collectés hors de l'influence des rejets des installations nucléaires. La rémanence du tritium introduit par les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires a conduit à des déséquilibres significatifs des rapports TOL/HTO. Ces rapports d'environ 45 dans les années 80 ont diminué progressivement au cours du temps en raison de la décroissance radioactive du tritium et de la dégradation et du renouvellement de la matière organique. Ils peuvent aujourd'hui encore atteindre des valeurs de l'ordre de 15 dans les sédiments des cours d'eau drainant des bassins versants où les retombées des essais atmosphériques d'armes nucléaires ont été les plus importantes (Ducros, 2018). Les travaux de ce dernier auteur montrent également que dans les horizons organiques des sols non remaniés, les rapports TOL/HTO augmentent avec la profondeur, c'est-à-dire son âge et par conséquent les taux de dégradation de la matière organique.

Les formes TOL-NE sont celles qui perdureront le plus longtemps au sein de la biosphère en suivant le cycle de biodégradation de la matière organique, à l'instar du ^{14}C . La rémanence du tritium dans l'environnement est toutefois limitée, en comparaison au ^{14}C par exemple, au regard de la période de demi vie relativement courte du tritium. Ainsi, alors que la rémanence du ^{14}C au sein de la biomasse terrestre sera de l'ordre de 40 000 ans (7 périodes de désintégration radioactive³), elle sera de l'ordre de 85 ans pour le tritium.

Outre la bio-intégration du tritium au sein des molécules organiques « naturelles », caractérisant conventionnellement le TOL, des procédés industriels manipulant des molécules de synthèse et différents matériaux peuvent conduire à produire du tritium dit « technogénique ». Ces molécules ou particules généralement hautement tritiées sont produites soit par des industries pharmaceutiques (ex : canal de Bristol et la baie de Cardiff ; UK), soit par des résidus de peinture luminescente d'ateliers d'horlogerie (ex : archives sédimentaires du linéaire Rhône amont et des sédiments de surface des cours d'eau de la région du haut Rhône), ou bien encore sont issues des résidus des usines de fabrication de lampes de sécurité luminescente (ex : SRB factory Pembroke technologies, Canada). Pour les deux derniers exemples, il est attendu aujourd'hui que des particules tritiées submicrométriques, peu biodégradables, que l'on qualifie le plus généralement de « réfractaires »,

³ Au bout de 7 périodes de décroissance radioactive moins de 1% de la concentration initiale introduite demeure.

aient été dispersées dans l'environnement. De nombreux objets luminescents contenant du tritium ont été fabriqués dès le milieu du siècle dernier, en particulier dans l'horlogerie. Dans la plupart des peintures utilisées le tritium était associé à des sulfures de zinc ou du polyester. Des années 1970 aux années 2000, le tritium a été utilisé dans les ateliers d'horlogerie pour rendre luminescente la peinture appliquée sur les aiguilles et index des montres et réveils (Krejci et Zeller ; 1979). Les ateliers d'horlogerie français et suisses ont utilisé près de $22 \cdot 10^{15}$ Bq de tritium, sur plus de 20 ans (IRSN, 2016a). L'industrie horlogère, française et suisse, est essentiellement implantée sur le bassin versant du Rhône et en particulier, sur sa partie la plus en amont, le Doubs (affluent de la Saône). Trois agglomérations ont accueilli la majorité des ateliers d'horlogerie : Besançon et Morteau en France, La Chaux-de-Fond en Suisse. Les sources de tritium technogénique, probablement multiples et diffuses, ne sont pas précisément identifiées, en particulier en France, de même que leur impact dans le temps et l'espace sur les composantes environnementales. À noter également ici que ces formes échappent potentiellement à l'analyse lorsqu'elles sont présentes dans l'eau en raison de la distillation des échantillons (seules les molécules d'eau et d'eau tritiée sont extraites), et sont généralement difficilement discernables au sein des matrices solides en raison de leur forte dilution avec les particules plus grossières. Enfin, il est important de souligner que l'assimilation de telles particules par les organismes vivants, leur rémanence et leur accumulation le long de la chaîne trophique ne sont à ce jour absolument pas étudiées au sein de la communauté scientifique, dans le cas particulier du tritium.

4.1.3. Teneurs en tritium dans les eaux du Rhône aval

Le texte ci-dessous reproduit celui du livrable de C3.2 de 2019 car aucune données nouvelles de tritium n'ont été obtenues depuis. La crise sanitaire du Covid a entraîné un retard considérable dans les analyses de tritium à l'IRSN, de par la fermeture du laboratoire de mesure sur plusieurs mois ainsi que la perte d'une partie du personnel. Les échantillons ont été collectés en 2019 et pour partie en 2020, mais ils sont encore en cours d'analyse.

Les teneurs en tritium libre (HTO) dans les eaux du Rhône aval (SORA) ont varié de $1,0 \pm 0,7$ Bq/L à $61,5 \pm 2,7$ Bq/L sur la période de 2005 à 2018 (Figure 17). Ces valeurs sont significativement supérieures aux valeurs de référence caractéristiques des cours d'eau non soumis aux rejets des industries nucléaires, variant de $0,12 \pm 0,11$ Bq/L à $0,86 \pm 0,15$ Bq/L (Ducros, 2018 ; Ducros et al, 2018). Elles témoignent du terme source industriels. En effet, les bilans de masse établis pour différents radionucléides au niveau de la station SORA soulignent que les flux annuels de tritium mesurés sont similaires aux rejets annuels cumulés des différentes installations nucléaires rhodaniennes (IRSN, 2016b).

Les concentrations en tritium organiquement lié (TOL), exprimées en Bq/kg varient de $0,05 \pm 0,01$ Bq/kg_{sec} à $1,65 \pm 0,27$ Bq/kg_{sec} (figure 18). Les concentrations massiques de TOL dépendent en partie des proportions massiques d'hydrogène au sein de l'échantillon, et ne peuvent donc pas être comparées directement aux teneurs en HTO enregistrées dans la colonne d'eau ou à des valeurs de référentiels. En revanche, les teneurs en TOL, exprimées en Bq/L d'eau de combustion (Lec) de la matière organique (proxy de la quantité d'hydrogène), variant de $3,2 \pm 0,8$ Bq/Lec à 264 ± 32 Bq/Lec, montrent un marquage anthropique de la MOP véhiculées par les MES, que les rejets seuls des installations ne peuvent expliquer, car les teneurs en TOL (en Bq/Lec) sont, en grande majorité, très

supérieures aux teneurs en HTO dans l'eau du fleuve. Ces excès de TOL sont très probablement liés aux particules technogéniques de tritium produites dans les ateliers d'horlogerie du haut Rhône (Eyrolle et al., 2018). Il est également intéressant de constater que la charge en suspension influe peu sur les concentrations massiques en TOL, indiquant une dilution erratique de ces particules technogéniques avec les apports de particules naturelles du bassin versant. Les données complémentaires acquises en 2019 (non encore disponibles) viendront compléter ses observations.

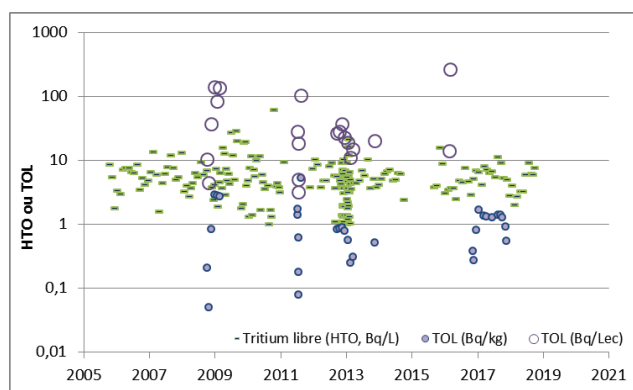


Figure 17 : Série temporelle des concentrations en tritium libre HTO (Bq/L) et en TOL (Bq/kg et Bq/L d'eau de combustion, Lec) dans l'eau et les matières en suspension du Rhône.

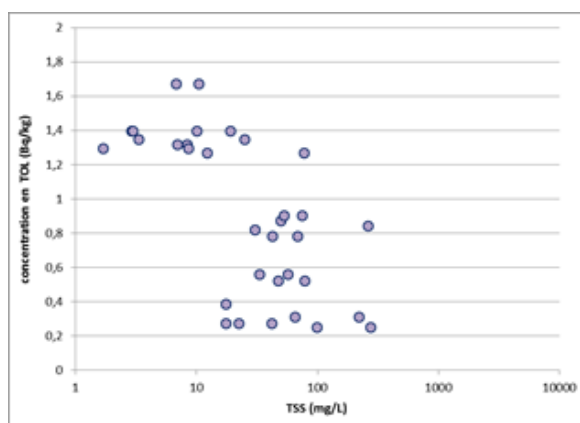


Figure 18: Relation entre les concentrations en TOL (Bq/kg) et les concentrations en matières en suspension (TSS, en mg/L) (Arles, 2011-2018).

4.1.4. Relation matière organique - tritium

L'absence de corrélation significative entre les teneurs en TOL (Bq/kg) et les proportions de matière organique dans les MES (%COP) indiquent que le TOL n'est pas distribué au sein de cette MOP de manière homogène (Figure 19). Contrairement aux observations faites pour le ^{14}C , la MOP autogène, la seule susceptible de témoigner des rejets liquides des installations nucléaires, ne semble pas influencer les concentrations en TOL (Figure 19). La variabilité de la matière organique d'origine naturelle ne permet donc pas d'expliquer celle des teneurs en TOL dans le Rhône aval. Les données complémentaires acquises en 2019 (non encore disponibles) serviront à compléter et discuter ces résultats préliminaires.

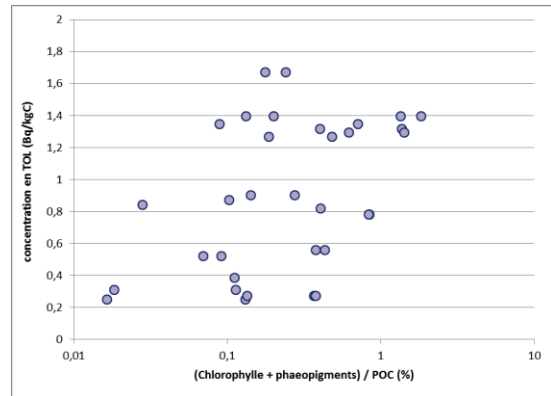
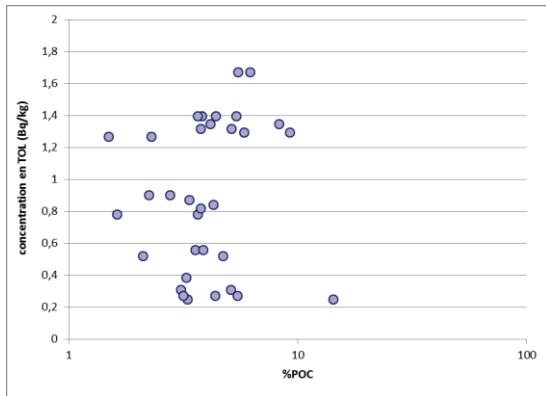


Figure 19 : Relation entre les concentrations en TOL (Bq/kg) et les proportions de POC (%), à gauche, et les proportions de MOP autogène (% Chlorophylle + phaeopigments)/POC, en %), à droite, au sein des matières en suspension (Arles, 2012-2019).

5. MOP ET ELEMENTS TRACES METALLIQUES

La matière organique possède de fortes capacités d'adsorption pour les éléments traces métalliques (ETM) grâce à ces charges négatives en surface et au grand nombre de charges potentiellement disponibles. Tous les ETM ne montrent cependant pas la même réactivité, et ceux ayant la plus grande affinité selon la littérature sont le Cu, Cd et Zn. Dans les sols par exemple, les épandages de sulfate de cuivre sur les vergers ou l'utilisation de lisiers riches en Zn et Cu peuvent conduire à de fortes concentrations sur les phases organiques du sol. Ces particules présentes surtout en surface des sols peuvent être lessivées plus facilement, rejoindre les cours d'eau et induire une contamination spécifique par ces éléments. De tels effets ont été mis en évidence sur des zones agricoles de vergers ou vignobles (e.g. Turner et al 2004 ; Fernandez-Calvino et al 2009 ; El Azzi et al 2013). A contrario, cette MOP des sols peut aussi créer des liaisons avec les phases minérales (complexe argilo-humique) et limiter alors leur capacité de fixation des contaminants. Une des questions abordée ici est donc de déterminer s'il existe des relations entre MOP et ETM sur les données de l'OSR.

Les ETM ont été mesurés sur une partie des échantillons utilisés pour le COP décrits au chapitre 2. Les analyses ont été réalisées au CEREGE dans le cadre de l'OSR depuis 2011, et elles ont été faites sur la fraction totale des particules après minéralisation complète. Sur Arles les analyses ont été conduites sur les prélèvements par centrifugation jusqu'à fin 2018, et sur les PAP ensuite. Sur Jons, elles ont alternées entre des échantillons issus de centrifugation et ceux issus de PAP (fournis en fonction de la quantité de matériel disponible), mais au final elles concernent généralement des prélèvements par centrifugations.

Puisqu'il existe des différences sur le COP en fonction du type de prélèvement : filtration/centrifugation ou PAP (Cf chap 2), le traitement statistique combinant COP et ETM doit prendre en compte ce facteur. Cependant, l'influence du type de prélèvements sur les concentrations en ETM ne sera pas discutée ici, seules sont regardées les relations ETM-matière organique. Pour les ETM les prélèvements seront donc traités en deux sous-groupe : 1) ceux réalisés par piège à particule (PAP) ou trappe à sédiment (TAS), correspondant à un échantillon intégré de plusieurs jours ; 2) ceux par filtration manuelle, filtration automatisée ou centrifugation (FIL, CFI, MAN, CMO), correspondants à un prélèvement sur quelques heures maximum. Les protocoles de prélèvements ont été décrits dans de précédents livrables de l'OSR 2 et 3.

5.1. Relations COP-ETM sur Arles et Jons

Le tableau 2 reproduit les coefficients de corrélations entre COP (%) et teneurs en ETM. Les deux types de préleveurs ont été séparés.

Variables	JONS - CFI	JON- PAP+TAS	ARLES CFI	ARLES PAP+TAS
As	0,054	0,037	0,045	-0,016
Cd	0,409	0,605	0,228	0,649
Zn	0,306	0,347	<i>0,187</i>	0,144
Cu	0,316	0,390	<i>0,144</i>	0,178
Pb	0,063	0,244	0,120	0,194
Ni	-0,206	0,653	-0,033	-0,182
Co	-0,205	<i>0,447</i>	0,100	-0,135
Cr	-0,279	<i>0,529</i>	-0,027	-0,182

Tableau 2 : Coefficients de corrélation entre COP (%) et teneurs en ETM sur Jons et Arles en fonction du type de prélèvement. Les valeurs en gras sont très significatives ($p < 0.01$) et celles en italique sont significatives ($0,01 < p < 0,05$).

Les coefficients font apparaître deux groupes d'ETM qui se distinguent par le signe de la relation :

1) Ni, Co et Cr sont dans l'ensemble corrélé négativement, excepté sur les PAP de Jons. Ceci est en accord avec les résultats précédents de l'OSR ayant montré que ces 3 métaux sont totalement « naturels » dans le Rhône, et que leurs teneurs sont donc associées à leur présence sous forme minérale. La différence est cependant très marquée sur les PAP de Jons et indique ici un autre mécanisme. Il s'agit de 25 échantillons au total dont 8 ont été prélevés durant la chasse de 2016 et 4 lors d'une crue en décembre 2017. Ces 12 échantillons sont du matériel très grossier caractérisé par une quasi-absence de matière organique et des teneurs en ETM très faibles, ce qui tire l'ensemble de la corrélation.

2) Cd, As, Pb, Cu et Zn sont corrélés positivement. Le Cd est toujours très significativement corrélé avec le COP. Cu et Zn sont très significativement corrélés sur Jons et significativement sur Arles. La relation avec As ou Pb n'est pas significative.

La diminution globale des coefficients de Jons vers Arles est à rattacher à l'apport progressif de tous les affluents avec leur caractéristique propre en MES, et à une homogénéisation variable d'un échantillon à l'autre. Pour rappel les MES de Jons ne représentent que de l'ordre de 10% du flux en Arles (cf livrables OSR 4), les 90% restants étant un mélange des autres affluents et de la production authigène.

Le traitement par Analyses en Composantes Principales ACP confirme ces relations. L'ACP vise à définir les axes de valeurs qui expriment la variabilité des résultats observés, permettant ainsi d'avoir une

idée des effets conjoints entre ces variables. Elle n'explique pas une variable, mais décrit l'information contenue dans « leur ensemble ».

Lorsque l'ACP est réalisé sur toutes les données de Jons (figure 20) deux groupes d'ETM apparaissent bien dissociés et expliquent 65% de la variance du système: Cu, Zn et Pb d'une part, puis les autres ETM (graphe du haut). Dans ce dernier groupe le Cd se détache des autres (graphe du bas).

Cependant, les données ont montré l'influence du type de préleveur sur le Cop et donc potentiellement sur l'ensemble de ces variables. Cette influence est effectivement visible en figure 21, où les graphiques de modalités indiquent la position moyenne des analyses selon leur mode de prélèvement et ce sur les 3 différents axes. Plus les ellipses sont éloignées, plus les échantillons sont différents, et c'est le cas pour les échantillons TAS (Trappe à sédiment) et PAP qui sont nettement plus éloignés des autres sur l'axe 1. Concrètement, ils présentent des concentrations plus faibles en métaux. Ces résultats incitent à reprendre les ACP en séparant les types de prélèvements.

La figure 22 présente l'ACP sur Jons conduit uniquement sur les prélèvements par centrifugation à la station fixe. On retrouve les résultats du traitement précédent, ce qui est normal compte tenu du nombre d'échantillons que cela représente (146 conservés ici sur le total de 226 de la figure 20), mais les trois groupes de métaux sont plus différenciés: Cu, Zn et Pb, d'une part, Cd nettement séparé et les autres. La figure 23 réalisée sur les échantillons de pièges (TAS et PAP) montre une relation différente et déjà soulevé par le tableau 2.

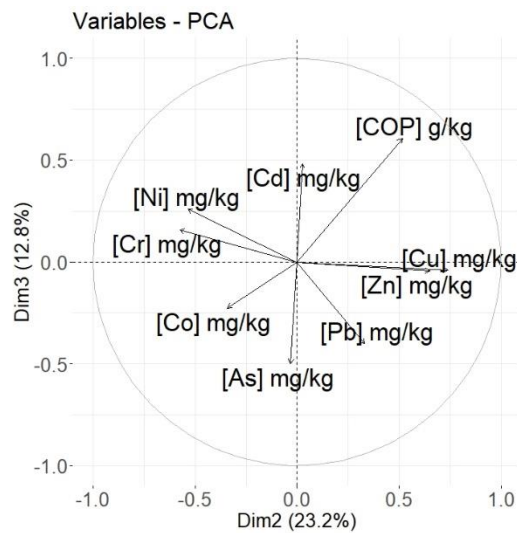
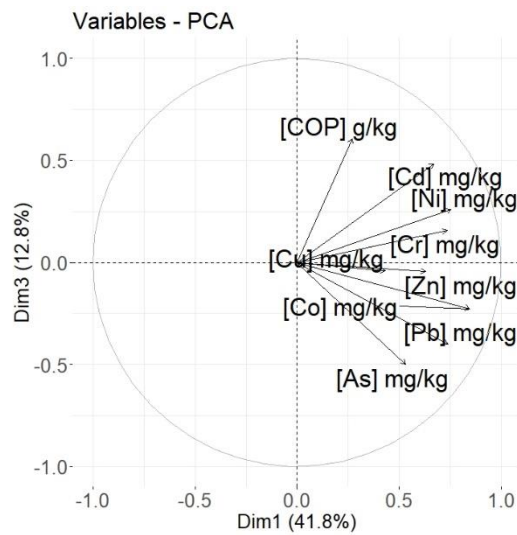
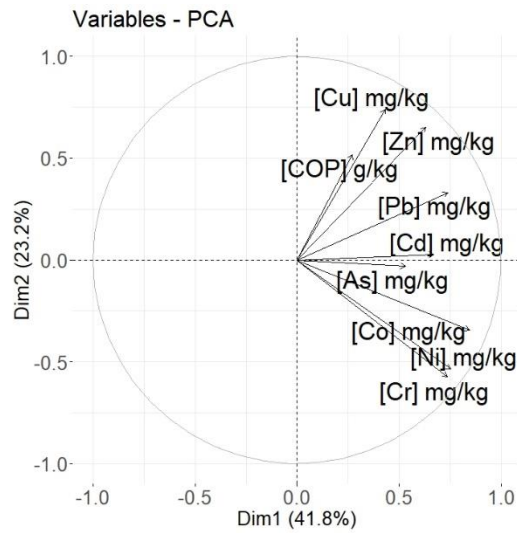


Figure 20 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) pour les échantillons de Jons tous types de prélèvements confondus. Projection des axes factoriels D1, D2 et D3 après rotation varimax. L'axe 1 (Dim 1) porte 42% de la variabilité, le total des 3 axes représente 77 %. N=226, un outlier éliminé.

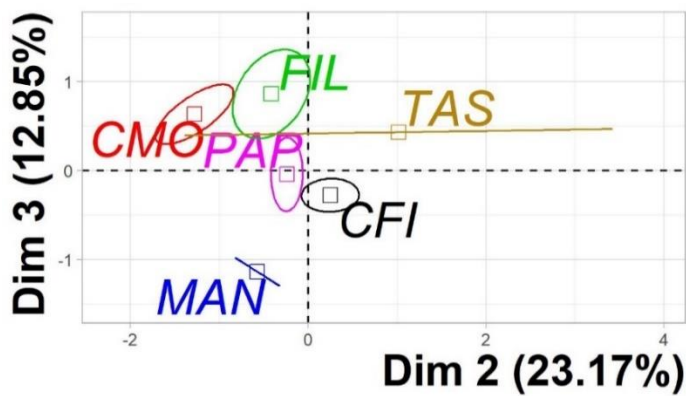
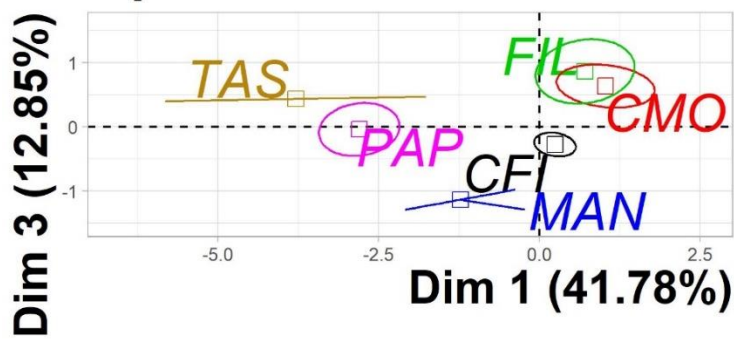
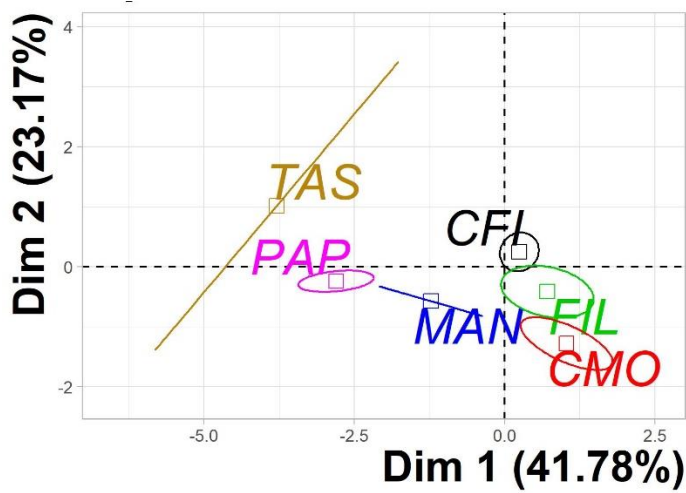


Figure 21 : Graphiques des modalités indiquant la position moyenne des analyses selon leur modalité de prélèvement sur les 3 différents axes de la figure 20. Le symbole représente le barycentre des données et les ellipses leur étalement. Le chevauchement des ellipses souligne la similarité.

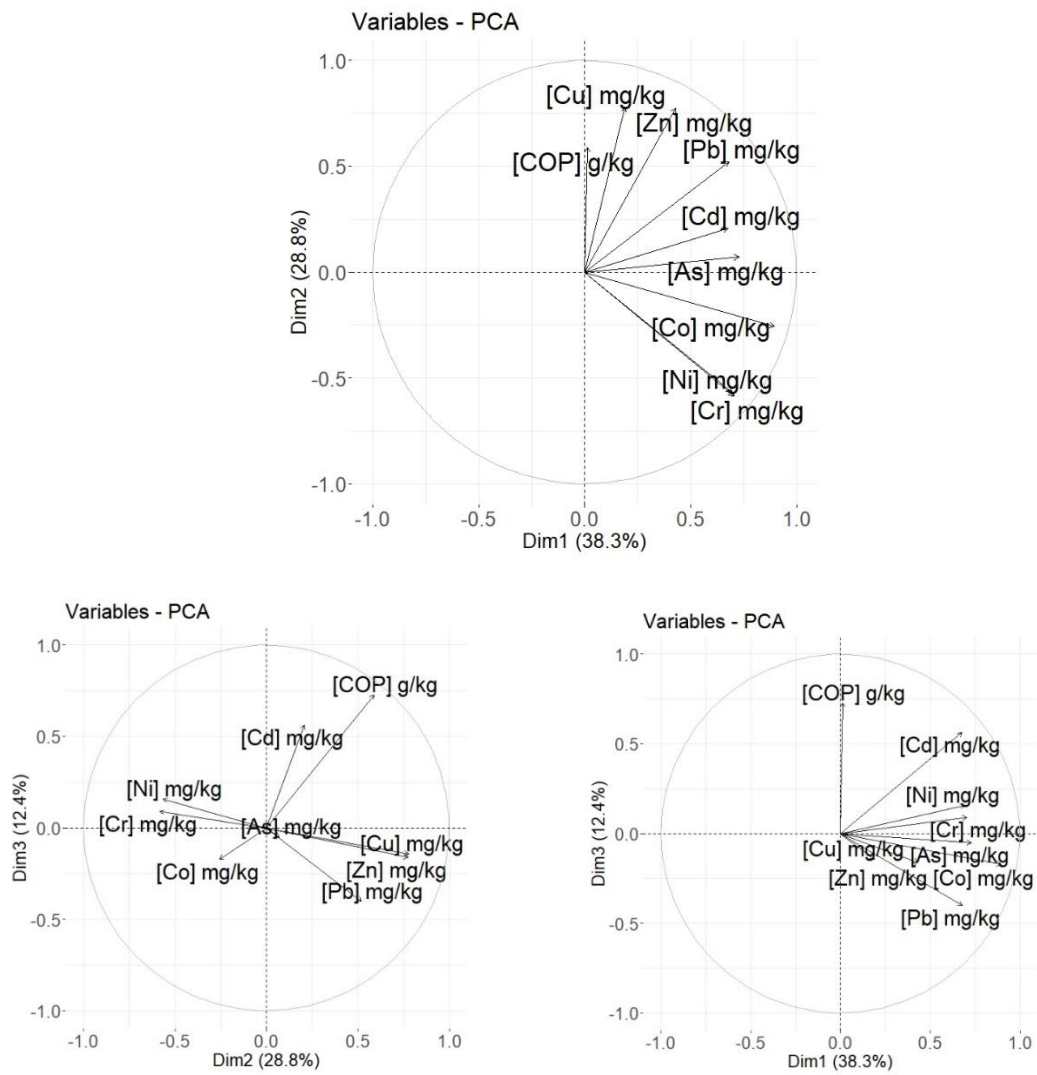


Figure 22 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) pour les échantillons de Jons sur prélèvements de type centrifugation en station fixe (CFI). L'axe 1 porte 29% de la variabilité, le total des 3 axes représente 77 %. N=146

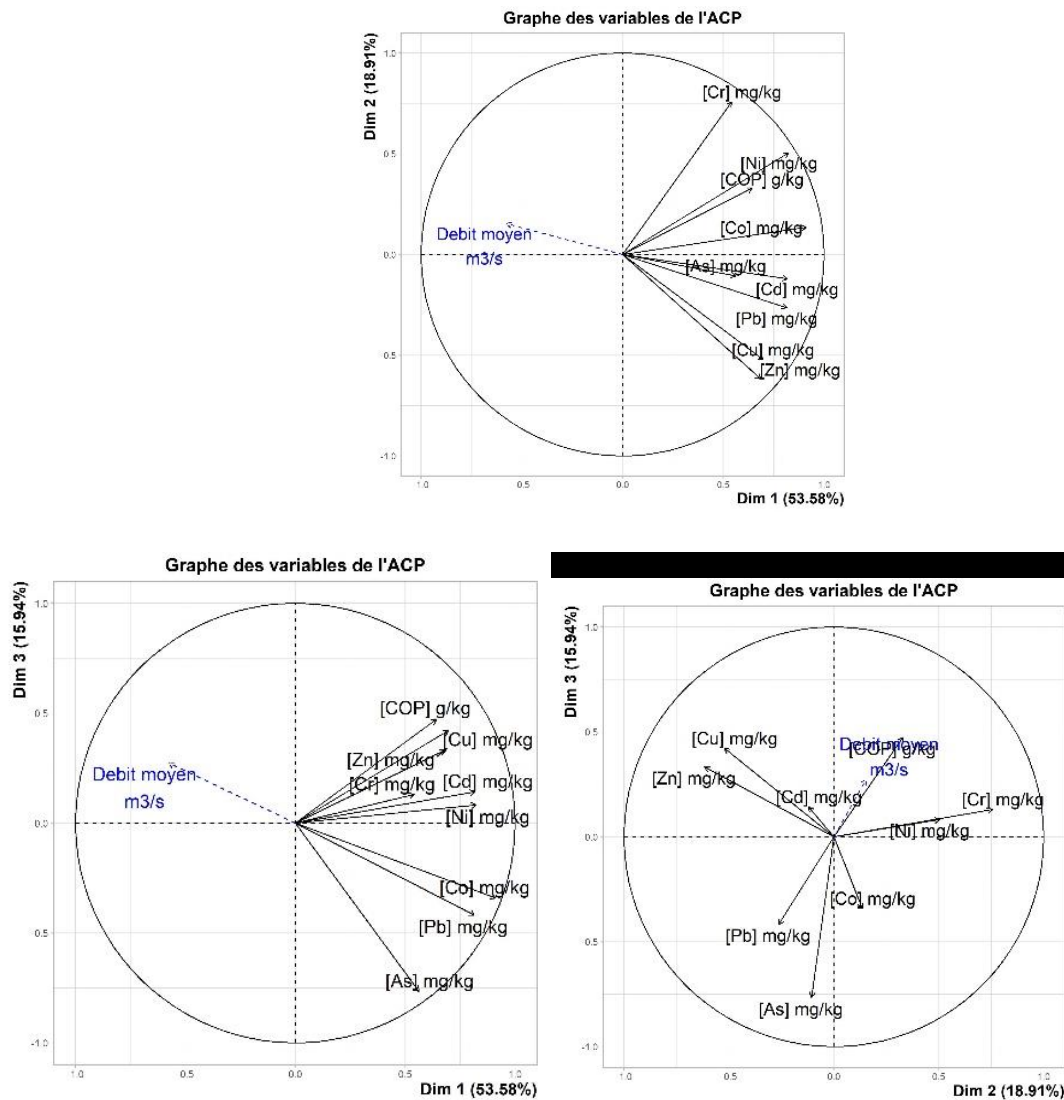


Figure 23 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) pour les échantillons de Jons sur prélèvements de type piège (TAS et PAP). N=26. 88% de la variabilité sur les 3 axes.

L'influence du régime hydrologique a été évaluée en associant chaque échantillon à un régime défini d'après l'hydrogramme sur la période de prélèvement. Le débit moyen est calculé dans BDOH sur toute la période de prélèvement. De 2011 à 2019, le critère de « crue » est retenu en cas d'un dépassement du seuil de crue pendant la période de prélèvement (et non pas à un débit moyen supérieur au seuil de crue). Un échantillon peut donc être prélevé en « crue » alors que le débit moyen sur la période de prélèvement est inférieur au seuil de crue. Pour les données post-2019, le critère de « crue » est retenu si au moins 50% du flux cumulé de MES a été mesuré avec un débit moyen supérieur au seuil de crue, fixé à 800 m³/s à Jons (moitié du pic de crue biennale). Les prélèvements faits durant la chasse de 2016 sont associés à un régime spécifique « chasse ». Le régime « base » correspond à tous les autres prélèvements (sauf les derniers échantillons de 2020 pour lesquels le régime doit être encore calculé, « non det »).

La figure 24 reproduit ainsi la position des individus sur les échantillons issus de centrifugation dans le plan principal (Axes 1 et 2) de la figure 20, mais coloriés ici selon le type de régime hydrologique. Les concentrations de COP et ETM sont plus élevées en régime de base, en grande partie sous l'effet du Cu, Zn, Pb (cf fig 22). Certains événements de crue peuvent présenter des fortes concentrations en Ni et Cr.

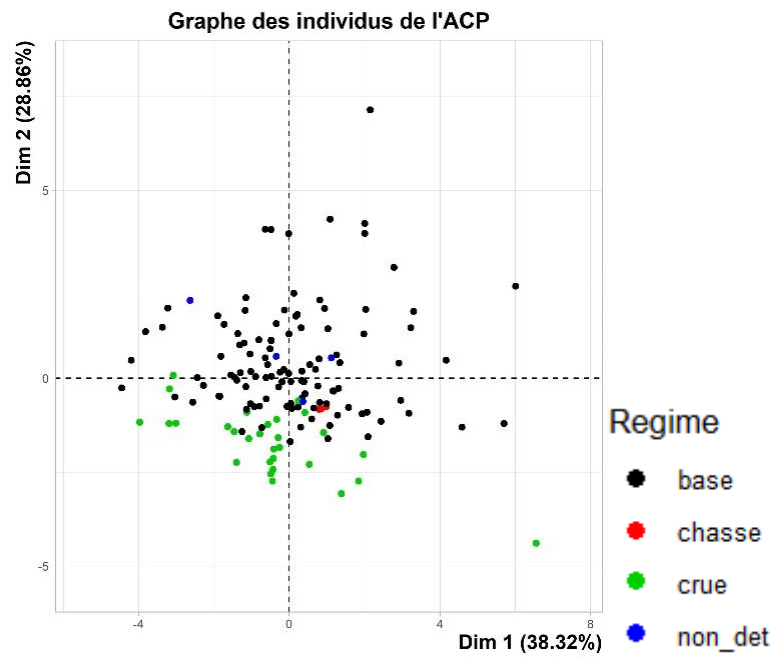


Figure 24 : Position des échantillons collectés par centrifugation et séparé par régime hydrologique : crue, base et chasse (mesures lors des évènements spécifiques des abaissements de Verbois).

La figure 25 reproduit cette même position des individus sur échantillons collectés par pièges. La distribution montre qu'en régime de base tous les métaux sont élevés (à droite), alors qu'en crue ou chasse leurs teneurs sont faibles. La différence entre chasse et crue est due au groupement Ni-Cr (plus élevé lors des crues) et Zn-Cu (plus haut lors des chasses qu'en débit de base)

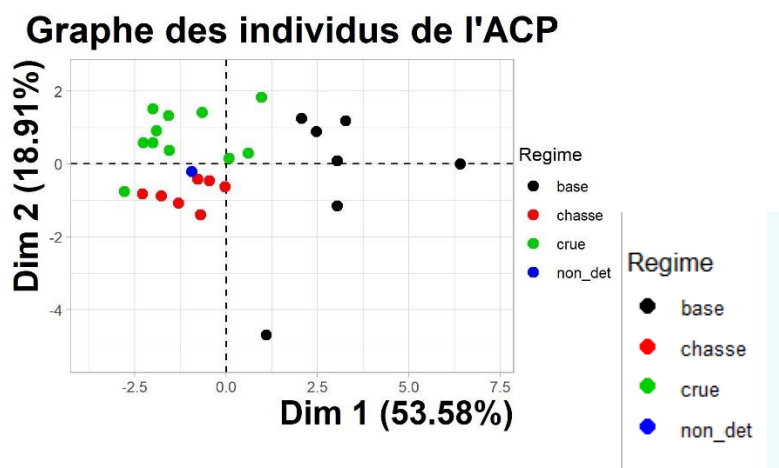


Figure 25 : Position des échantillons collectés par piège par régime hydrologique, séparé ici en crue, base et chasse (mesures lors des évènements spécifiques des abaissements de Verbois).

Le même traitement statistique par ACP peut être appliqué aux échantillons d'Arles, en traitant là aussi les données et en intégrant tous les types de prélèvements confondus (figure 26) ou bien en les séparant (figures 27 et 28). Pour rappel ici toutefois les mesures sur pièges sont très peu nombreuses. Dans les figures qui suivent, la représentation de la variabilité est suffisamment forte par seulement deux axes (somme Dim 1 et 2 > 75%) et un seul graphe peut être utilisé.

Quel que soit la figure choisie, il n'apparaît sur Arles aucun lien entre COP et les différents ETM, chaque ACP montrant clairement la dissociation entre ces éléments. Cependant, on retrouve dans les ETM les plus proches du COP : Cd, Pb, Cu et Zn, c'est-à-dire un groupe identique à celui sur Jons. La figure 26 montre qu'ici aussi les prélèvements par piège ou filtration sont différents mais, à la différence de Jons, les ellipses se chevauchent. Lorsque l'on sépare les régimes hydrologiques (à Arles le seuil de crue est fixé à 2900 m³/s), les crues apparaissent plutôt dans le cadran SW, mais la tendance n'est pas nette.

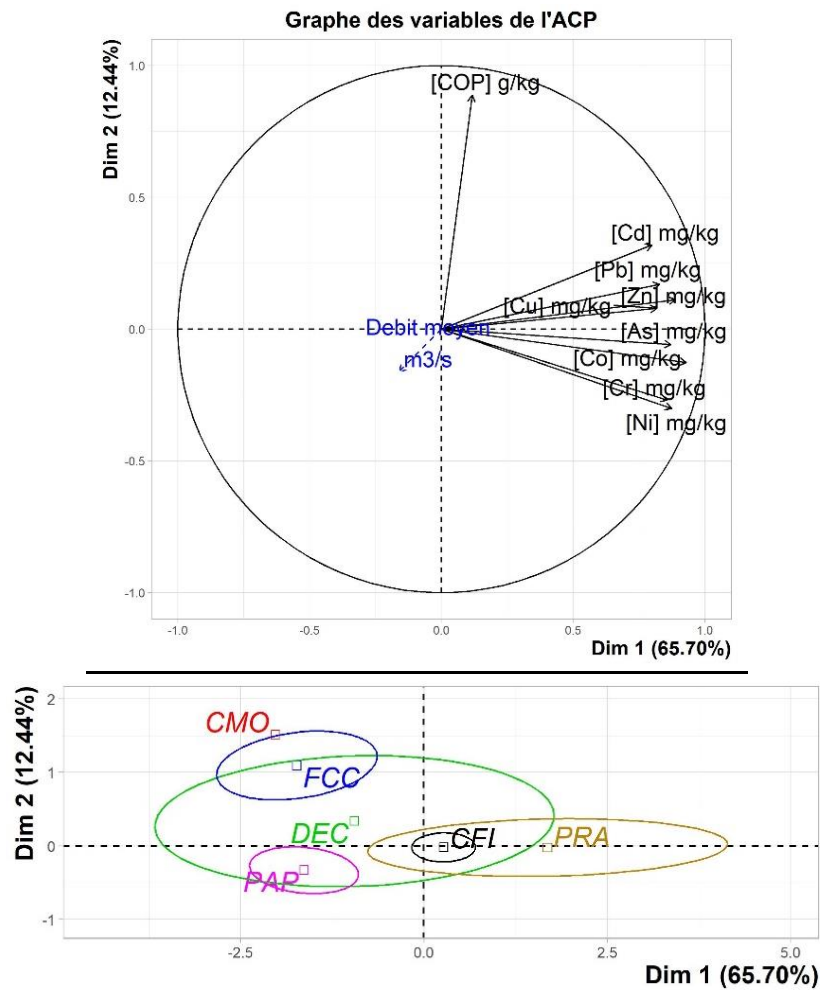


Figure 26 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) pour les échantillons d'Arles tous types de prélèvements confondus. Projection de l'axe 1 portant 65% de la variabilité (78% de la variabilité sur deux axes). N=230. B) Graphiques des modalités indiquant la position moyenne des analyses selon leur modalité de prélèvement. Le symbole représente le barycentre des données et les ellipses leur étalement. Le chevauchement des ellipses souligne la similarité

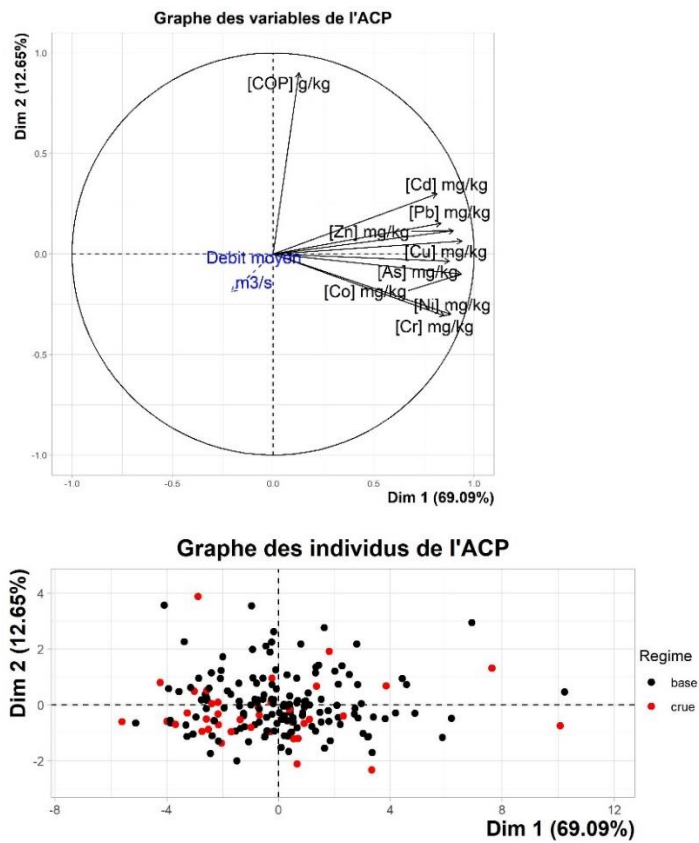


Figure 27 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) pour les échantillons d'Arles prélevés par filtration..81 % de la variabilité sur deux axes. N=186. Bas : Position des échantillons par régime hydrologique, séparé ici en crue et base.

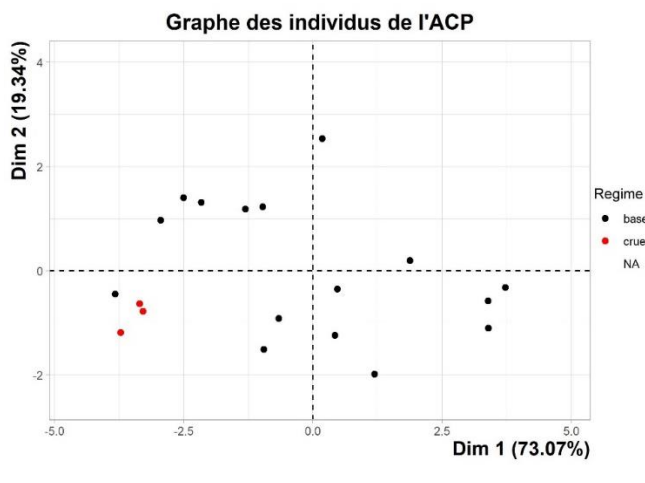
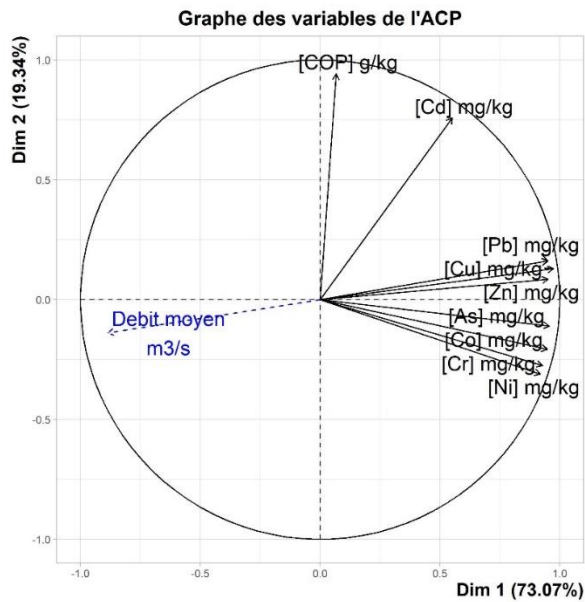


Figure 28 : Résultats de l'analyse en composante principale (ACP) pour les échantillons d'Arles prélevés par pièges.. N=23. B) Position des échantillons par régime hydrologique, séparé ici en crue et base.

En conclusion, le lien entre COP et ETM qui était recherché sur l'hypothèse d'une fixation accentuée entre cette phase solide et ces contaminants au niveau des sols du BV ou de rejets n'est pas concrétiser. Il apparaît cependant un lien plus marqué entre COP et Cu, Zn et Cd, à tout le moins dans le Rhône amont en régime normal ou d'étiage. Cette relation disparaît lors des crues ou chasses qui transportent un matériel plus minéral. En Arles, l'homogénéisation des différentes sources d'apports tout au long du bassin, qu'elles soient naturelles ou artificielles atténue très fortement ces liens, qui ne permettent en aucune manière d'estimer une teneur en ETM à partir du COP.

6. CONCLUSION GENERALE

Les travaux prévus dans cette action de l'OSR 5 visaient à améliorer les connaissances sur le rôle que la matière organique pourrait avoir sur le transport des contaminants métalliques ou des radionucléides. L'objectif était d'utiliser les données existantes pour en faire ressortir des relations statistiques et étudier, pour la première fois, l'origine de la MOP.

Les teneurs en carbone organique particulaire (COP) utilisées comme marqueur de la MOP diminuent en proportion des MES avec le débit et la charge : plus le débit est fort, plus les phases organiques sont faibles. Le cas des apports de matière organique fossile géologique par les crues de certains affluents (Durance et Isère notamment) perturbent cette tendance. Mais le COP ne suffit pas à différencier les sources de MOP. Il faut en effet passer par d'autres mesures (chlorophylle, stérols...) qui révèlent trois origines pour la MOP actuelle : une production algale autochtone, un apport des végétaux supérieurs du bassin versant, des apports de stations d'épuration. Les proportions de ces apports restent pour l'instant impossible à évaluer précisément, mais de manière relative elles varient clairement dans l'espace et le temps. La production algale est notamment marquée par des blooms printaniers ou estivaux sur de courtes périodes qui restent impossible à prédire à ce jour.

Aucune relation claire et/ou généralisable n'a pu être mise en évidence entre le COP et les teneurs en éléments traces métalliques ETM, le ^{14}C ou le tritium. On peut toutefois retenir les points suivants :

a) il existe une possibilité d'intégration du ^{14}C rejeté par les industries nucléaires au sein de la matière organique autochtone (photosynthèse), constituant une voie de transfert privilégiée vers la chaîne trophique. Cette incorporation serait notamment favorisée lors des faibles teneurs en MES.

b) les données actuelles ne montrent pas de lien entre la variabilité de la MOP naturelle et celle des teneurs en tritium organiquement lié soulignant la prédominance des formes technogéniques du tritium dans le fleuve (tritium « horloger »)

c) les relations entre ETM et COP en Arles ou Jons ne sont pas généralisables. Sur Jons il apparaît une relation positive entre COP et Cu, Zn, Pb et Cd, mais elle se caractérise par un comportement inversé entre les chasses-crues et débits normaux. La relation positive lors des débits normaux confirme cependant le lien fort entre ces ETM et MOP. Sur Arles, cette relation existe encore mais n'est plus significativement statistique. Les MES dans cette station résulte d'une homogénéisation des apports de tout le bassin, et la diversité d'origine du COP et des contaminants lisse et annule les relations qui pourraient peut-être exister au sein de chaque affluent (comme sur Jons).

Les teneurs en COP restent un paramètre « clé » à suivre dans le cadre d'un observatoire sur les sédiments. A l'échelle du bassin, elles ne permettent cependant pas de préciser l'origine de la matière organique à cause de la diversité des apports, et leur variabilité reste élevée puisqu'elles constituent de 1 à 10% en masse des MES sur Arles. L'influence de la matière autochtone n'apparaît pas à cette échelle et sur la base des données dont on dispose, mais la différence des relations constatée entre Jons et Arles indique que cette relation devrait être regardée au cas par cas de chaque affluent et sur la base d'un échantillonnage spécifique, qui dépasse à ce jour les objectifs de l'OSR. Il serait intéressant, sur la base de ces données existantes, de tester maintenant les relations entre COP et contaminants organiques tels que HAP et PCB.

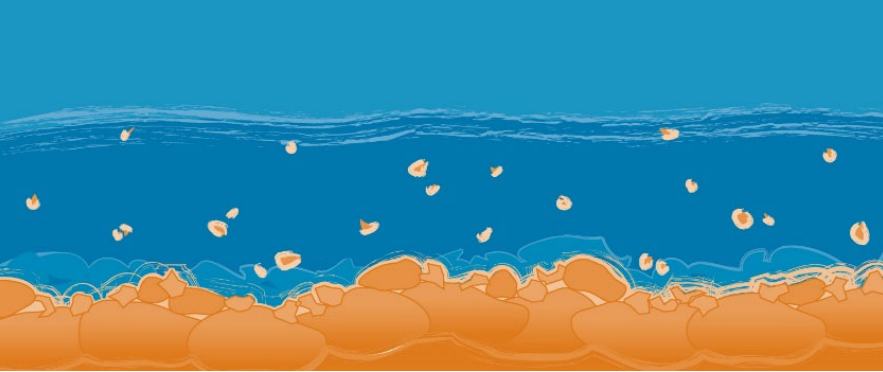
7. REFERENCES

- Brown, R.M. (1979) Environmental tritium in trees. Proceedings of the Symposium on Behaviour of Tritium in the Environment (16–20 October, 1978) jointly organised by IAEA and NEA, San Francisco, pp. 405–417.
- Claval, D., Antonelli, C., Pommier, J., et Theureau, L., 2011, Suivi radioécologique de l'environnement terrestre, aquatique et marin des centres nucléaires de production d'électricité français, IRSN, Rapport DEI/SESURE/2012-04, 730 p.
- Claval, D., Antonelli, C., Pommier, J., et Theureau, L., 2011, Suivi radioécologique de l'environnement terrestre, aquatique et marin des centres nucléaires de production d'électricité français, IRSN, Rapport DEI/SESURE/2012-04, 730 p.
- Copard Y., Eyrolle F., Radakovitch O., Poirel A., Raimbault P., Gairoard S., Di Giovanni C. (2018) Petrogenic contribution to the particulate OC export from the Rhône and the Durance Rivers, *Earth Surface Processes and Landforms*, 43, 2495–2509.
- Ducros L., 2018, Origine et devenir du tritium au sein des hydrosystèmes continentaux méditerranéens français non nucléarisés, thèse de l'Université d'Aix Marseille.
- Ducros L., Eyrolle F., Della Vedova C., Charmasson S., LEBLANC M., Mayer A., Babic M., Antonelli C., Mourier D., Giner F., 2018, Tritium in river waters from French Mediterranean catchments: background levels and variability, *Science of the Total Environment*, 612, 672-682.
- El Azzi D., Viers J., Guisresse M., Probst A., Aubert D., Caparros J., Charles F., Guizien K., Probst J.L. 2013. Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: new insights from combined chemical extraction and $\delta^{65}\text{Cu}$ isotopic composition. *Science Tot. Env.* 463-464, 91-101.
- Eyrolle F., Ducros L., Le Dizes S., Beaugelin-Seiller K., Charmasson S., Boyer P., Cossonnet C., 2018b, An updated review on tritium in the environment, *Journal of Environmental Radioactivity*, 181, 128-137.
- Eyrolle F., Lepage H., Copard Y., Ducros L., Claval D., Saey L., Cossonnet C., Giner F., Mourier D., 2018, A brief history of origins and contents of Organically Bound Tritium (OBT) and ^{14}C in the sediments of the Rhône watershed, *STOTEN*, 643, 40-51.
- Eyrolle-Boyer F, Antonelli C, Renaud Ph, Tournieux D., 2015a, *Radioprotection*, 50, 1, 27-34.
- Eyrolle-Boyer F, Boyer P, Claval D, et al., 2013, *Journal of Environmental Radioactivity*, 136, 162-168.
- Eyrolle-Boyer F., Boyer P., Metivier J.M., Garcia-Sanchez L., Onda Y., De Visme A., Cagnat X., 2015b, Behaviour of radiocaesium in coastal rivers of the Fukushima Prefecture (Japan) during conditions of low flow and low turbidity - Insight on the possible role of small particles and detrital organic compounds, *Journal of Environmental Radioactivity*, 151, 328-340.

- Eyrolle-Boyer F., Claval D., Charmasson S., Boyer P., Cossonnet C., 2015c, Apparent enrichment of organically bound tritium in rivers explained by the heritage of our past, *Journal of Environmental Radioactivity*, 136, 162-168.
- Fauvelle, V., Castro-Jiménez, J., Carlez, B., Schmidt, N., Sempéré, R. (2018) One-single extraction procedure for the simultaneous determination of a wide range of polar and non-polar organic contaminants in marine surface water. *Front. Mar. Sci.* 5:295. doi: 10.3389/fmars.2018.00295.
- Fernandez-Calvino D., Novoa-Munoz J.C., Diaz-Ravina M., Arais-Estevez M. 2009. Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone. *Catena*. 153, 119-129.
- Fuma S. and Inoue Y. (1995) Simplified and sensitive analysis of Organically Bound Tritium in tree rings to retrospect environmental tritium levels. *Applied radiation and isotopes* 46, 991-997.
- Galeriu D., Heling R., Melintescu A. (2005) The dynamics of tritium including OBT in the aquatic food chain, *Fusion Sci. Technol.* 48, 779-782.
- IAEA/WMO (2001) Global Network of Isotopes in Precipitation. The GNIP Database. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>.
- IRSN, 2014, Troisième bilan radioécologique décennal du centre nucléaire de production d'électricité du Tricastin (2012), Rapport PRP-Env/SESURE/2014-13.
- IRSN, 2014, Troisième bilan radioécologique décennal du centre nucléaire de production d'électricité du Tricastin (2012), Rapport PRP-Env/SESURE/2014-13.
- IRSN, 2016a, Bilan de l'état radiologique de l'environnement français de juin 2011 à décembre 2014, IRSN Rapport de mission.
- IRSN, 2016b, Flux de radioactivité exportés par le Rhône en Méditerranée en 2014. Rapport IRSN/PRP-ENV/SESURE 2016-05.
- Jean-Baptiste P., Fontugnea M., Fourré E., Marang L., Antonelli C., Charmasson S., Siclet F., 2019, Tritium and radiocarbon levels in the Rhône river delta and along the French Mediterranean coastline, *Journal of Environmental Radioactivity*, in press.
- Koarashi, J., Atarashi-Andoh, M., Matsunaga, T., Sato, T., Nagao, S., Nagai, H., 2012. Factors affecting vertical distribution of Fukushima accident-derived radiocesium in soil under different land-use conditions. *Sci. Total Environ.* 431, 392–401.
- Kozak, K., Rank, D., Biro, T., Rajner, V., Golder, F., Staudner, F. (1993) Retrospective evaluation of tritium fallout by tree-ring analysis. *J. Environ. Radioactiv.* 19, 67–77.
- Krejci, K., Zeller, A. (1979) Tritium pollution in the Swiss luminous compound industry. In: *Behaviour of Tritium in the Environment*, IAEA Proceedings Series, IAEA-SM-232/11, Vienna, pp. 65-77.
- Le Guen B. (2008) Impact du tritium autour des centrales nucléaires EDF, *Radioprotection*, Vol. 43, n° 2, pages 177 à 191.
- Le Guen B., V.Chrétien, P.Y. Hémidy, M.J. Sagot (2009), Rejets de tritium et impact autour des Centres Nucléaires de Production Électricité d'EDF. Journées SFRP sur le tritium, 22 et 23 septembre 2009.

- Levin et Heissheimer, 2000, Radiocarbon – A unique tracer of global carbon cycle dynamics, Radiocarbon, 42, 1, 69-80.
- Masson M., Angot H., Le Bescond C., Launay M., Miège C., Le Coz J., Coquery M. (2018) Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône river: relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. Science of the total environment. 637-638, 538-549.
- Miskel, J.A. (1973) Production of tritium by nuclear weapons. In: Moghissi, A.A., Carter, M.W. (Eds.), Tritium. Messenger Graphics. Phoenix et Las Vegas, pp. 79-85.
- Mitchel L. (1976) Tritium inventories of the world oceans and their implications, Nature 263, 103-106.
- Naegler et Levin (2009) Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2009, vol. 114, no D17.
- Naulier, M., Eyrolle-Boyer F., Boyer P., Metivier J.M., Onda Y., 2017, Particulate organic matter in rivers of Fukushima: An unexpected carrier phase for radiocaesiums, The Science of the Total Environment, 579, 1560-1571.
- Paluselli, A., Fauvelle, V., Galgani, F., Sempéré, R., 2019, Phthalates release and biodegradation from plastic fragments in seawater. Env. Sci. Technol. 53 (1), pp 166–175 DOI: 10.1021/acs.est.8b05083.
- Rigol, A., Vidal, M., Rauret, G., 2002. An overview of the effect of organic matter on soil radiocaesium interaction: implications in root uptake. J. Environ. Radioact. 58, 191–216.
- Roussel-Debet S, Gontier G, Siclet F, Fournier M., 2006, Distribution of carbon 14 in the terrestrial environment close to French nuclear power plants Journal of Environmental Radioactivity, 87, 3, 246-259.
- Schell, W.R., Sauzay, S., Payne, B.R. (1974) World distribution of environmental tritium. In: Physical Behaviour of Radioactive Contaminants in the Atmosphere. AIEA, Vienne, pp. 374-385. IAEA/STI/PUBI3451.
- Sebag D., Di-Giovanni Ch., Ogier S., Mesnage V., Laggoun-Défarage F., Durand A. 2006a. Inventory of sedimentary organic matter in modern wetland (Marais Vernier, Normandy, France) as source-indicative tools to study Holocene alluvial deposits (Lower Seine Valley, France). Int. J. Coal Geol., 67, 1-16.
- Sebag D., Disnar J.R., Guillet B., Di-Giovanni Ch., Verrecchia E.P., Durand A.. 2006b. Monitoring organic matter dynamics in soil profiles by 'Rock-Eval pyrolysis': bulk characterization and quantification of degradation. Eur. J. Soil Sci., 57, 344-356.
- Soon W, Baliunas S.L, Robinson A.B, et al., 1999. Clim. Res. 13 (2), 149-164.
- Sundquist, 1993, Science, New Series, 259, 5097, 934-941.

- Thompson P.A., Hamlat M.S., Lane R., Mihok S., Reinhardt P., Bundy K. (2011) Revue de l'état des connaissances des effets du tritium sur la santé et l'environnement au Canada – un outil pour orienter la surveillance réglementaire, *Radioprotection*, 46 , 4, 511-531.
- Turner A., Millward G.E., Le Roux S. 2004. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*. 88, 179-192.
- UNSCEAR (2000) Sources and effects of ionizing radiation, Annex C - Exposures to the public from man-made sources of radiation.
- UNSCEAR (2016) Sources, effects and risks of ionizing radiation. Annex C - Biological effects of selected internal emitters-Tritium.
- Vauclin S., Mourier B., Dendievel A.M., Marchand P., Venisseau A., Morereau A., Lepage H., Eyrolle F., Winiarski T. (2021) Temporel trends of legacy and novel brominated flame retardants in sediments along the Rhône river corridor in France. *Chemosphere*. 271, 129889.
- World Health Organization (WHO) (1983) Environmental Health Criteria 25, Geneva, Switzerland, WHO



Observatoire des Sédiments du Rhône

Plan
Rhône
Saône

RÉPUBLIQUE
FRANÇAISE
*Liberté
Égalité
Fraternité*

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

AVEC LE SOUTIEN DE L'UNION EUROPÉENNE

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

UNION EUROPÉENNE

CNR

EDF

La Région
Occitanie
Pyrénées - Méditerranée

RÉGION
SUD
PROVENCE
ALPES
CÔTE D'AZUR

La Région
Auvergne-Rhône-Alpes

cnrs

EVS
Environnement
Vie Société

cerege
CENTRE EUROPÉEN
DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT
DES 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