



**HAL**  
open science

## Utilisation des traceurs géochimiques pour déterminer les sources de contaminants particulaires. OSR4 | Action IV.1

Olivier Radakovitch, Stephanie Gairoard, Julie Gattacecca, Doriane Delanghe, J. P. Ambrosi, Bernard Angeletti, Aymeric Dabrin, Matthieu Masson, Marina Coquery, Ghislaine Grisot, et al.

### ► To cite this version:

Olivier Radakovitch, Stephanie Gairoard, Julie Gattacecca, Doriane Delanghe, J. P. Ambrosi, et al.. Utilisation des traceurs géochimiques pour déterminer les sources de contaminants particulaires. OSR4 | Action IV.1. [Rapport de recherche] Cerege; Irstea; IRSN. 2017. hal-03749307

**HAL Id: hal-03749307**

**<https://hal.science/hal-03749307>**

Submitted on 10 Aug 2022

**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.

# OSR4 2015-2017

Utilisation des traceurs géochimiques pour déterminer les sources de contaminants particuliers



**O**bservatoire  
**S**édiments  
**du R**hône

## Action IV.1

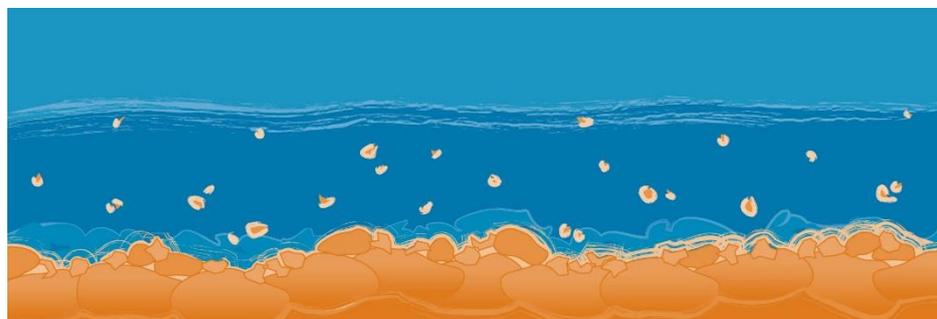
*Version finale – décembre 2017*



2015 - 2020



Donnons un avenir à notre fleuve





Personnes impliquées	Equipe de recherche
O. Radakovitch, S Gairoard, J Gattacecca, D Delanghe, J.P. Ambrosi, B Angeletti	Cerege – Aix en Provence
A. Dabrin, M. Masson, M. Coquery, G. Grisot, J. Panay, C. Le Bescond, M. Bretier	Irstea – Centre de Lyon Villeurbanne
V. Nicoulaud-Gouin	IRSN - Cadarache

## Utilisation de traceurs géochimiques pour déterminer les sources de contaminants particulaires à l'échelle du bassin du Rhône

### Résumé

L'action IV.1 du programme OSR-4 est destinée à tester différentes approches géochimiques pour évaluer les sources de matières en suspension à l'échelle du fleuve Rhône. L'objectif principal est d'estimer l'origine des MES et des contaminants associés, ainsi que les contributions relatives en MES des différents affluents. Ces méthodes géochimiques sont différentes et indépendantes de celle développée à partir du réseau de suivi MES (flux particulaire, Action III.1), et la complémentarité de ces évaluations permet une réelle intercomparaison des résultats.

Deux approches distinctes ont été menées pour déterminer l'origine des MES à partir des concentrations en éléments traces et majeurs. La première consistait à utiliser le jeu de données remarquable de concentrations en éléments traces métalliques totaux obtenus sur les différents affluents du Rhône depuis la mise en place du programme OSR. Les mesures ont été faites dans ce cas sur la totalité du matériel particulaire. Les approches mathématiques sur ce jeu de données montrent qu'il est possible de définir des teneurs moyennes par affluents permettant de différencier un grand nombre de ceux-ci par des signatures géochimiques. Ces signatures ont été utilisées pour évaluer les contributions de ces affluents à la quantité de MES qui passent à Arles, et ce à l'échelle des cinq ans de suivi. Les proportions obtenues sont très cohérentes avec les autres approches et sont présentées ici.

La seconde approche visait à utiliser les concentrations en éléments traces et majeurs dans la fraction « résiduaire » ou « non réactive » des MES. Il s'agit ici de pouvoir estimer plus précisément si possible l'origine des MES à l'échelle de l'échantillon ponctuel. Cette approche, effectuée sur un nombre restreint d'échantillons, a montré qu'il était possible de tracer l'origine des MES sur le Haut Rhône mais aussi à la confluence entre la Saône et le Rhône pour des échantillons ponctuels prélevés en régime de base, de crue ou de chasse hydrosédimentaire. La détermination de l'origine des MES à l'exutoire du Rhône à Arles à partir de cette méthode n'a pas encore été validée pour cause d'un manque de données sur des termes sources. Toutefois, la première approche basée sur les teneurs totales peut suffire dans un premier temps.

### Mots-clés

Matière en suspension, métaux, signature géochimique, éléments traces métalliques, sources



## Table des matières

1. Introduction .....	6
2. Traçage de l'origine de matières en suspension à l'échelle du bassin versant du Rhône : utilisation des concentrations métalliques particulières.....	6
2.1 Introduction .....	6
2.2 Influence de la granulométrie .....	8
2.3 Compositions élémentaires moyennes et approches statistiques. ....	10
2.4 ÉVALUATION DES APPORTS PAR AFFLUENTS .....	18
3. Evaluation de l'origine des matières en suspension à l'échelle de l'échantillon/évènement : développement d'une méthode utilisant la fraction résiduelle des particules .....	21
3.1 Contexte et objectif.....	21
3.2 Matériel et méthode.....	22
3.2.1 Sélection des échantillons .....	22
3.2.3 Extraction des éléments majeurs et des éléments traces métalliques .....	24
3.2.4 Analyses des éléments majeurs et traces dans les minéralisats .....	25
3.2.5 Choix des traceurs géochimiques et traitement statistique .....	26
3.3 Résultats en éléments traces et majeurs dans la fraction résiduaire des MES du haut-Rhône .	28
3.3.1 Traçage des MES sur le Haut-Rhône à la station de Jons .....	30
3.3.2 Traçage des MES en aval de la confluence du Rhône et de la Saône.....	34
3.3.3 Traçage des MES sur le Rhône médian et à son exutoire à Arles .....	36
4. Conclusions et perspectives.....	37
5. Références .....	39

## 1. Introduction

L'axe IV de l'OSR-4 est dans la continuité de l'action 7 du précédent programme, et vise de façon générale à déterminer les sources de contaminants sur le Rhône et ses affluents. Pour cela, il s'appuie largement sur l'axe III, « Flux de MES et contaminants associés » et notamment sur l'action III.1 dont l'objectif est d'améliorer et pérenniser le réseau d'observation et de quantification des flux particuliers. L'action IV.1 vise plus particulièrement à localiser les sources de matières en suspension et par conséquent de contaminants.

Dans ce contexte, les travaux cherchent à identifier des marqueurs (géochimiques, physico-chimiques, ...) qui permettent de déterminer l'origine des matières en suspension (MES) à l'échelle du fleuve Rhône. Les banques d'échantillons et de données constituées depuis la mise en place de ce réseau sur les métaux permettent maintenant d'aborder des nouvelles approches statistiques et de traitements de données. Les résultats présentés dans ce rapport font référence à deux approches : une utilisant l'ensemble des données acquises sur les mesures de la fraction totale des MES (chapitre 2), l'autre utilisant une méthode de traçage par l'analyse de la fraction non réactive des particules (chapitre 3). Ces deux approches légèrement différentes et menées séparément par les deux laboratoires impliqués sont présentées ici en parallèle.

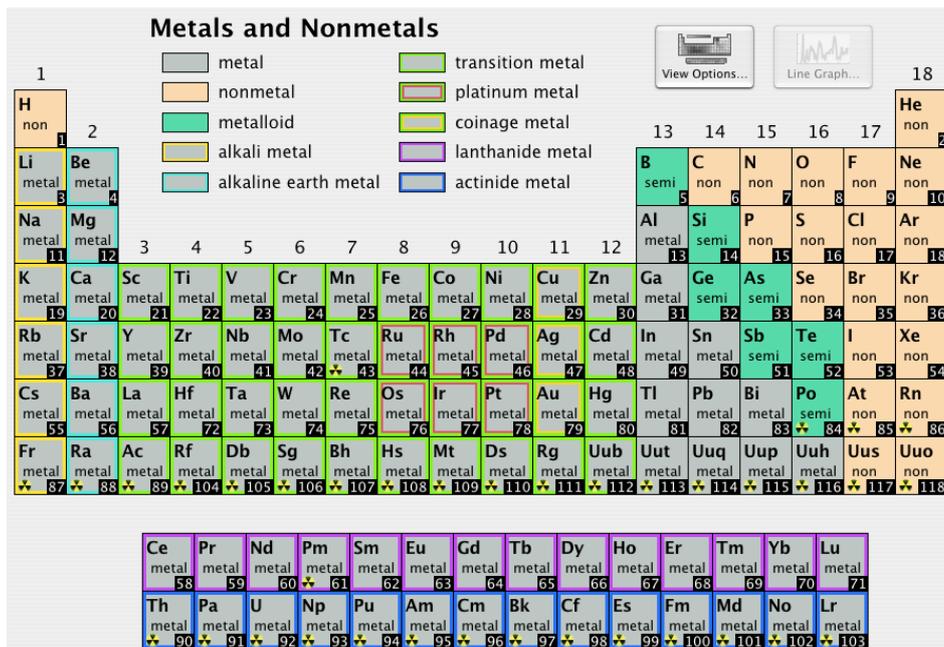
## 2. Traçage de l'origine de matières en suspension à l'échelle du bassin versant du Rhône : utilisation des concentrations métalliques particulières

### 2.1 Introduction

Plusieurs éléments traces métalliques (ETM) sont mesurés sur les MES récoltées sur l'ensemble du bassin depuis le début de l'OSR. Pour rappel, ETM est la dénomination utilisée pour tous les éléments chimiques de la classification périodique qui peuvent perdre un électron et se transformer en cation (comportement « métallique »). Quelques-uns de ces éléments sont dits « majeurs » car présents en concentrations supérieures au mg/g dans les roches, pour les autres on parle d'éléments traces. Ce nom regroupe l'essentiel des éléments (Figure 1), et contient plusieurs groupes :

- 1) des métaux considérés comme contaminants en raison de leur effet toxique en fortes concentrations et spécifiquement suivis pour l'OSR : Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr, Co ;
- 2) des métaux pouvant présenter un risque toxique en fortes concentrations : Ag, As, Sn, U ;
- 3) des métaux sans risque toxique avéré.

Les ETM associés aux MES ont deux origines : 1) les teneurs naturelles des particules de sols ou de roches directement apportées au fleuve et 2) les teneurs associées à une contamination anthropique, pour lesquelles les éléments peuvent être présents dans la structure cristalline (particules issues de process industriels) ou fixés sur les particules, dans ce cas avant d'atteindre le fleuve ou durant leur transfert dans l'eau. La mesure des éléments sur la fraction totale des MES ne permet pas forcément de dissocier les deux, si ce n'est après avoir établi des valeurs dites de fond géochimique naturel ou par le biais de relations observées entre les éléments.



Depuis le début de l'OSR, les analyses d'ETM<sup>1</sup> listés comme « contaminants » (groupe 1, pour lesquels les valeurs de flux sont reportés dans BDOH, cf. livrable IV.2) ont été faites au CEREGE avec une méthode permettant de mesurer des éléments des autres groupes, et ce avec le même protocole chimique et analytique. Cette approche était destinée à trouver des différences marquées entre les bassins versants des affluents du Rhône, soit parce que les roches et sols y sont différents, soit parce qu'il y existe une contamination spécifique pour un élément donné. L'objectif affiché est donc de mettre en évidence, avec une seule analyse, des marqueurs qui permettraient de remonter à l'origine des particules dans le bassin.

Les travaux de l'OSR 2 avaient montré l'intérêt de marqueurs comme les « terres rares » ou le couple Strontium-Barium pour dissocier certains affluents (Caractérisation bio-physico-chimique et traçage des sédiments et des polluants associés, Action 7 OSR 2). Les terres rares s'étaient révélées particulièrement intéressantes pour dissocier sur Arles les apports des affluents Cévenols de ceux issus de la Durance ou de la partie Nord. Ces analyses sont difficiles et coûteuses, et suite à des réductions budgétaires, les « Terres rares » et les éléments majeurs n'ont plus été mesurés au CEREGE après 2014. Cependant, les ETM qui continuent à être mesurés sont suffisants pour tenter d'apprécier l'origine des MES.

Les chapitres ci-dessous présentent les résultats obtenus sur la caractérisation de ces marqueurs géochimiques. Dans ce chapitre 2, ils sont utilisés pour une approche à large échelle spatiale et temporelle : celle du bassin sur les 5 ans de suivi. Ces marqueurs peuvent être efficaces sur un aspect « local », pour dissocier par exemple les apports d'un affluent du Rhône à une échelle proche de la confluence, ou « ponctuel », pour reconnaître l'origine des MES passant lors d'une crue à Arles ou Jons. Ces aspects ne sont pas discutés dans le chapitre 2 mais sont au cœur du chapitre 3, à partir d'une autre méthodologie analytique.

<sup>1</sup> Le Mercure mesuré à l'IRSTEA par une autre technique n'a pas été utilisé ici.

## 2.2 Influence de la granulométrie

Les analyses granulométriques ont été réalisées en routine sur tous les échantillons, et tous les détails analytiques sont donnés dans le livrable de l'action III.2. La granulométrie a un effet sur les teneurs en ETM pour deux raisons. Premièrement les particules de différentes tailles peuvent correspondre à des minéralogies très différentes (quartz, micas...) et donc des compositions élémentaires différentes. Deuxièmement, les particules de petites tailles présentent une plus grande capacité d'adsorption pour les éléments dissous. Pour s'affranchir de problèmes liés à la comparaison de concentrations en éléments dans les MES de deux populations granulométriques très différentes, il est indispensable d'évaluer la distribution granulométrique des échantillons de MES. Cette normalisation est plus particulièrement nécessaire dans le cadre du matériel récolté par pièges à particules, qui peuvent accumuler plus facilement du sédiment grossier (cf livrable III.2).

Dans ce chapitre, les informations sont tirées d'une analyse des données à grande échelle et sur le temps long, et les variations granulométriques doivent donc être regardées à la même échelle. S'il est évident que des variations existent entre les différents régimes hydrologiques ou entre les sources de MES, elles ne sont pas détaillées ici. Enfin, les techniques de déconvolution discutées dans l'action III.2 n'ont pas encore été utilisées pour traiter les données d'Arles et des affluents Sud.

**Les MES collectées à Arles sur la période 2011-2016 se caractérisent par une variation relativement faible de la distribution granulométrique. La médiane et le mode** ou pic principal des 144 échantillons mesurés sont très stables, autour de **11 à 14 microns, que ce soit en crue ou hors crue** (seuil à 3000 m<sup>3</sup>/s ; [Figure 2](#) et [tableau 1](#)). Pour ces deux paramètres, il n'y a pas de différence statistiquement significative entre les deux régimes hydrologiques. Cependant, les crues transportent tout de même du matériel plus grossier, ce qui se traduit par une différence significative sur le paramètre de la moyenne ([figure 2](#) et [tableau 1](#)). Lors de ces évènements, on constate en effet une variabilité bien plus grande dans les grains supérieurs à 50 microns, comme le montre la [figure 3](#). Cette variabilité tire la moyenne vers le haut, mais elle n'affecte pas la distribution générale.

Slomberg et al. (2016) ont démontré que les fortes concentrations de Calcium dissous dans le Rhône permettaient la création de liaisons entre les particules, favorisant leur agrégation sous forme d'agrégats de l'ordre de 13 µm. Cette valeur est quasiment celle retrouvée en médiane ou en mode tout au long de ce suivi. Les MES dans cette taille ne sont donc pas simplement des particules uniques mais surtout des agrégats, ce qui explique que cette gamme de taille (11-14 µ) se retrouve en permanence comme la gamme majoritaire.

Ces valeurs sont très proches des observations sur la station de Jons, où l'analyse des spectres granulométriques par déconvolution a permis de montrer que les MES étaient constituées de 3 populations principales de particules, centrées sur 3, 15-20 et 40-60 µm (Action III.2). Cette déconvolution n'a pas été faite ici mais il est très probable que ces 3 populations se retrouvent en Arles, avec des proportions variables au cours de l'année. Ce niveau de détail n'est pas abordé ici.

La stabilité des paramètres granulométriques de base est reliée au fait qu'il s'agit de MES prélevées à 50 cm sous la surface de l'eau par pompage. Les particules plus grossières en crue sont surtout présentes vers le fond de la colonne d'eau (charge en suspension) et ne sont pas prélevées lors du pompage. Le point important est que cette homogénéité de taille confirme que les données d'éléments peuvent être comparées les unes aux autres (au moins sur Arles) sans avoir un réel besoin de normalisation granulométrique. Ceci est très probablement valable pour l'ensemble des contaminants étudiés via la collecte par cette station. Le besoin de vérification granulométrique reste valable pour les comparaisons d'échantillons ponctuels et pour les prélèvements par piège à particules.

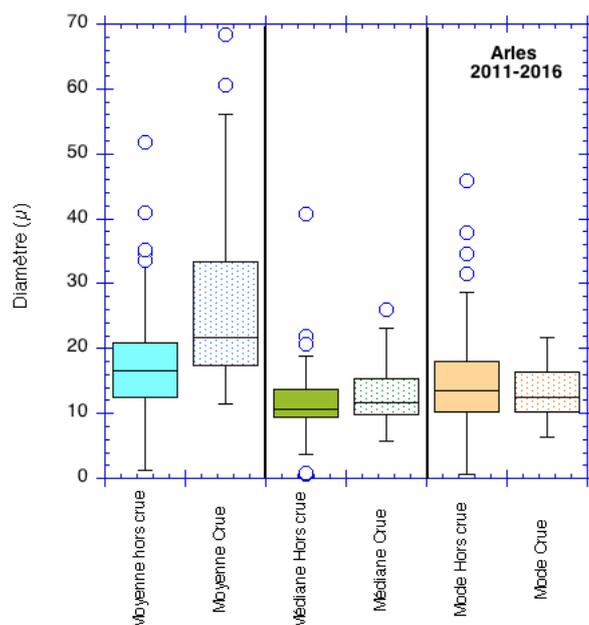


Figure 2 : Boîtes à moustaches de la moyenne, de la médiane et du mode granulométrique (pic principal) des MES mesurées à Arles entre 2011 et 2016 (144 échantillons). Le trait central de la boîte correspond à la médiane des données, les limites du rectangle au quartile inférieur et supérieur. Les cercles sont des valeurs extrêmes.

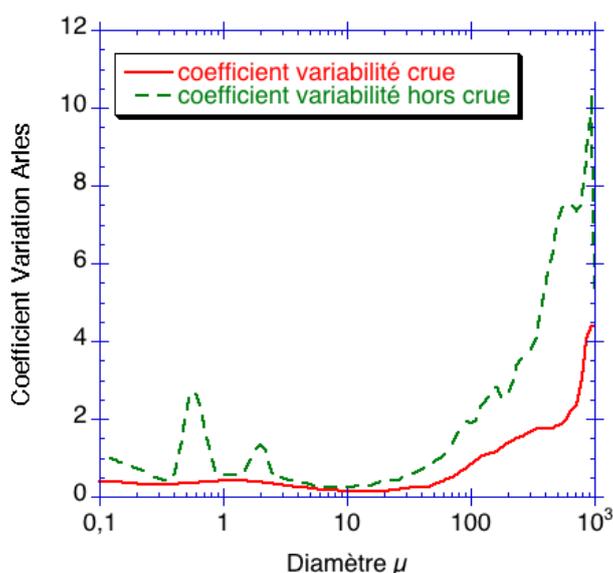


Figure 3 : Coefficients de variations (écart type/moyenne) des pourcentages volumiques des diamètres de MES prélevées en Arles entre 2011 et 2016. Les données ont été séparées entre deux régimes hydrauliques : hors crue et en crue (> 3000 m<sup>3</sup>/s). Plus le coefficient est fort, plus la variabilité entre échantillon est importante.

Valeur statistique par régime	Moyenne ( $\mu$ )	Médiane ( $\mu$ )	Mode ( $\mu$ )
Moyenne Hors crue	17,3	11,6	14,8
Médiane Hors crue	16,5	10,7	13,7
Moyenne crue	27,1	13,1	12,9
Médiane Crue	21,6	11,7	12,4

Tableau 1 : Moyenne et médiane des paramètres granulométriques en Arles (moyenne, médiane et mode) selon les deux régimes hydrologiques, crue et hors crue. Crue : n=37. Hors crue : n=107. Données 2011-2016.

## 2.3 Compositions élémentaires moyennes et approches statistiques.

Nous disposons maintenant d'un total de 498 analyses élémentaires faites sur les MES, dont 184 sur Arles, 142 sur Jons et 172 sur les affluents (dont 61 sur la Saône). Toutes ces analyses ne peuvent pas être utilisées statistiquement et un tri de sélection a été fait car les échantillons doivent avoir exactement le même nombre d'éléments mesurés, ce qui n'est pas le cas.

Dix-huit éléments chimiques ont été retenus pour réaliser des statistiques ([Tableau 2](#)). Toutes les données sont disponibles dans les fichiers déposés sur la base de données de l'OSR.

Ces éléments correspondent à différents types de marqueurs :

1) des ETM pouvant être affectés par des apports anthropiques (Zn, Cu, Pb, Cd, Ag, Sn, Sb, As). Leur variabilité pourrait être due à des sources localisées de pollution, mais il s'agit pour l'essentiel plutôt d'apports généralisés sur le bassin (excepté Cu et Zn, cf livrable IV.2).

2) des ETM ne présentant pas de contaminations sur le bassin (Cr, Co, Ni, V). Cette absence de contamination a été démontrée par ailleurs (cf livrable IV.2)

3) des ETM plutôt associés aux roches carbonatées (calcaire) : Sr

4) des ETM associés aux roches cristallines (i.e. magmatiques ou métamorphiques : Rb, U, Ba, Th). Ces éléments existent en effet en plus fortes concentrations dans les minéraux tels que feldspaths, micas et pyroxène.

Le [Tableau 2](#) donne les concentrations moyennes et les écart-types obtenus pour l'ensemble des échantillons mesurés sur les affluents et dans le corridor. Ces valeurs sont des moyennes arithmétiques simples, calculées sans prendre en compte quelques échantillons d'étiage sur les affluents (cf ci-dessus). Il est important de noter que le nombre d'échantillons reste encore peu représentatif (4 à 6) pour plusieurs de ces affluents comme l'Aigues, l'Ouvèze, le Guiers, l'Arve, l'Ain. Par ailleurs, des échantillons du Gier et du Fier ayant été analysés doivent être repris pour cause d'un problème technique. Ces dernières données seront disponibles début 2018.

Ces données ont été traitées statistiquement par des Analyses Factorielles Discriminantes (AFD) et des Classification Hiérarchique Ascendante (CHA). L'AFD est une technique qui vise à décrire, expliquer et prédire l'appartenance d'un ensemble d'échantillons à des groupes prédéfinis à partir d'une série de variables prédictives (ici les concentrations de chaque élément).

Tableau 2 : Moyenne et écart-type des concentrations élémentaires par affluents et site. Données 2011-2017- OSR4.

		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Pb	Th	U
		µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
<b>Aigues</b>	<b>moyenne</b>	97,7	70,0	9,1	34,4	23,0	78,3	9,3	92,7	411,3	1,70	0,22	6,4	1,3	7,4	255,5	22,0	6,5	1,6
	<b>ecart type</b>	12,5	5,2	1,4	3,6	3,0	14,4	5,0	10,6	81,2	2,24	0,10	1,9	0,7	0,2	23,8	15,4	0,5	0,1
<b>Ardèche</b>	<b>moyenne</b>	76,2	72,3	12,4	32,7	51,3	215,5	19,0	129,4	219,1	0,79	0,84	12,3	3,4	14,3	465,7	75,7	12,9	4,3
	<b>ecart type</b>	16,2	15,3	3,6	7,6	69,8	74,9	8,1	29,1	82,5	1,15	0,36	15,5	5,0	3,1	74,6	22,8	15,9	1,6
<b>Cèze</b>	<b>moyenne</b>	77,7	77,4	14,0	33,3	47,2	200,7	41,1	111,0	171,0	0,83	0,80	9,2	7,9	11,6	695,7	94,8	7,8	3,1
	<b>ecart type</b>	31,6	26,2	4,9	11,0	21,9	32,5	22,0	28,8	57,6	0,46	0,38	8,1	2,6	4,1	341,7	27,7	3,8	1,2
<b>Drome</b>	<b>moyenne</b>	70,7	48,5	6,3	25,0	13,9	61,3	3,9	63,2	566,5	11,89	0,22	6,3	1,3	4,8	140,0	15,7	4,5	1,2
	<b>ecart type</b>	10,2	8,9	0,8	3,2	2,3	12,3	1,0	11,7	96,0	23,17	0,11	3,3	0,5	0,9	26,6	11,0	0,8	0,2
<b>Durance</b>	<b>moyenne</b>	86,1	62,6	9,1	34,3	22,0	66,2	5,7	82,9	582,4	0,34	0,13	5,1	1,4	6,4	236,1	13,6	6,1	1,7
	<b>ecart type</b>	25,3	16,7	1,4	5,8	21,0	21,9	1,7	25,3	88,8	0,59	0,05	8,4	2,4	1,9	35,8	3,5	2,2	0,4
<b>Gardon</b>	<b>moyenne</b>	102,4	84,0	16,2	38,1	41,0	192,0	59,3	119,2	127,8	0,96	0,83	5,2	7,6	11,1	693,4	102,9	10,6	4,2
	<b>ecart type</b>	22,4	24,0	5,3	12,5	10,4	53,8	20,6	48,3	48,4	0,90	0,31	1,0	5,8	2,8	145,2	27,0	6,2	0,9
<b>Ouvèze</b>	<b>moyenne</b>	77,6	58,8	6,4	26,4	31,6	77,7	3,7	74,4	485,9	0,84	0,21	14,1	2,6	5,7	184,3	18,4	5,0	1,4
	<b>ecart type</b>	19,3	8,9	1,6	3,9	16,6	15,9	1,2	18,3	139,3	0,68	0,05	8,9	2,4	0,8	28,1	8,3	0,5	0,2
<b>Ain</b>	<b>moyenne</b>	55,1	38,6	4,4	20,1	28,8	71,8	6,0	44,7	172,5	0,80	0,28	7,4	2,1	3,7	96,2	16,1	4,3	1,3
	<b>ecart type</b>	4,1	2,6	0,5	1,3	16,2	17,5	2,5	3,6	42,0	0,35	0,05	5,0	0,8	0,2	15,9	4,7	0,9	0,3
<b>Arve</b>	<b>moyenne</b>	60,4	60,0	7,6	27,1	30,0	90,6	12,4	112,9	428,7	0,32	0,21	6,7	1,1	4,7	325,7	22,3	14,1	5,4
	<b>ecart type</b>	8,6	18,7	1,1	7,6	53,3	36,7	4,2	36,3	84,8	0,47	0,06	9,0	1,7	0,7	61,1	11,3	5,1	3,0

		V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	Pb	Th	U
		µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
<b>Bourbre</b>	<b>moyenne</b>	41,8	55,6	6,8	22,6	47,1	140,7	10,9	48,6	182,5	0,65	0,64	8,8	5,4	3,2	186,8	33,0	5,0	1,4
	<b>ecart type</b>	6,6	10,9	0,8	3,4	16,5	57,0	7,4	5,1	22,5	0,35	0,14	4,9	2,3	0,5	15,9	5,3	1,6	0,2
<b>Guiers</b>	<b>moyenne</b>	90,4	78,6	8,5	30,8	29,6	106,7	5,6	82,5	220,0	1,88	0,36	43,0	8,1	6,9	188,1	28,8	7,7	1,6
	<b>ecart type</b>	28,0	11,6	2,0	6,6	0,8	16,3	3,9	9,1	24,3	1,12	0,10	4,3	3,0	1,4	64,5	7,4	0,1	0,3
<b>Isère</b>	<b>moyenne</b>	97,1	83,6	13,8	43,4	27,4	109,0	23,7	89,1	443,2	0,27	0,21	3,6	1,8	7,7	451,5	28,2	7,2	2,4
	<b>ecart type</b>	9,7	6,1	1,1	5,7	6,9	17,8	6,2	20,0	69,8	0,09	0,03	0,6	0,4	1,2	62,5	4,3	1,6	0,5
<b>Saône</b>	<b>moyenne</b>	111,0	97,5	14,4	44,7	47,6	223,5	26,5	113,0	125,7	0,84	0,63	11,2	2,7	17,3	399,7	55,9	11,7	3,5
	<b>ecart type</b>	19,3	16,6	2,5	7,5	12,3	47,8	7,1	27,6	28,8	0,49	0,13	12,7	1,8	2,9	93,5	13,3	3,4	0,8
<b>Arles</b>	<b>moyenne Total</b>	97,4	81,4	12,9	40,7	32,5	136,2	16,4	96,7	370,4	0,40	0,38	5,7	1,8	10,2	370,6	37,3	8,3	2,6
	<b>ecart type</b>	24,8	20,9	3,5	9,4	15,7	60,5	8,9	25,5	69,7	0,22	0,28	2,6	0,8	3,4	90,6	16,7	2,7	0,8
	<b>Moyenne Crue ecart type</b>	89,5 23,9	75,5 20,0	12,0 3,7	38,2 9,6	28,6 15,1	115,2 63,8	16,0 10,3	96,1 23,1	385,3 97,4	0,34 0,20	0,32 0,15	4,6 2,1	1,7 0,7	9,1 3,0	360,2 110,2	35,6 21,7	7,9 2,6	2,6 1,1
<b>Moyenne Hors crue</b>	<b>ecart type</b>	99,8 24,2	<b>83,7</b> <b>20,6</b>	<b>13,3</b> <b>3,4</b>	41,6 9,0	33,8 15,4	144,0 56,5	16,6 8,2	97,5 26,2	366,3 56,6	0,42 0,22	0,41 0,31	6,1 2,6	1,8 0,8	10,6 3,4	378,4 86,8	37,9 14,2	8,5 2,7	2,6 0,7
	<b>moyenne Total ecart type</b>	76,2 14,0	72,1 14,0	9,8 1,7	39,0 8,0	56,6 76,2	144,1 100,4	11,8 3,6	113,0 31,9	308,4 57,2	0,86 1,84	0,37 0,22	11,8 17,6	2,7 4,7	6,7 1,4	285,4 74,5	29,3 18,0	9,6 2,9	3,2 1,3
<b>Moyenne Crue</b>	<b>ecart type</b>	80,3 15,1	76,2 15,0	9,9 2,0	41,5 8,1	31,1 9,4	108,0 27,9	11,5 3,5	107,6 25,7	317,1 65,4	0,46 0,48	0,33 0,07	8,2 10,4	1,6 1,7	6,6 1,2	273,6 67,8	24,6 4,9	8,9 2,1	2,9 0,9
	<b>Moyenne Hors crue ecart type</b>	74,0 12,8	70,1 13,0	9,8 1,5	37,8 7,7	69,2 90,4	162,0 117,3	11,9 3,6	115,7 34,3	304,1 52,6	1,06 2,20	0,39 0,26	13,6 20,0	3,3 5,5	6,7 1,5	291,0 77,2	31,7 21,3	9,9 3,2	3,4 1,5

La [figure 4](#) reproduit le résultat de l'AFD sur les échantillons d'Arles, de Jons et des affluents du [tableau 2](#). Les variables explicatives sont les concentrations des ETM en  $\mu\text{g/g}$ .

La discrimination obtenue est représentative, avec un pourcentage d'explication de la variance élevé pour tout le système (65%, [Figure 4](#) haut). Les signatures géochimiques de chacun des affluents apparaissent bien dissociées et constituent des pôles avec des barycentres séparés ou regroupés selon les cas ([Figure 4](#) bas). Ainsi, les affluents sud-alpins (Durance, Drôme, Ouvèze et Aigues) sont proches de par une géologie similaire (carbonates et marnes). L'Isère se dissocie légèrement, mais Durance et Isère qui sont les contributeurs majeurs sont suffisamment différenciées.

Les observations sur Jons s'expliquent très bien par les apports des affluents Nord, le tout formant un groupe dissocié des autres.

Enfin, tous les affluents de rive droite longeant le Massif central sont eux aussi dissociés mais également dégroupés, les barycentres de chacun étant séparés. Ces affluents reçoivent des apports des roches cristallines et des schistes du massif central, ainsi que des roches sédimentaires du Jurassique et du Crétacé pour la partie basse des Cévennes. Leur dissociation reste toutefois importante, et la Saône l'est aussi à cause d'une influence probable des terrains sédimentaires des alluvions tertiaires et quaternaires.

Bien que les éléments pris en compte ici puissent avoir des origines anthropiques, naturelles ou les deux, les distinctions de ces groupes sont significatives. Il est donc très probable que les apports soient relativement constants dans le temps, et aucun ou très peu de ces éléments ne doivent être associés à des rejets intermittents. Ceci rejoint les conclusions du livrable IV.2 sur l'évaluation des sources de contaminants inorganiques : seuls quelques métaux montrent l'influence d'une contamination anthropique, et pour l'essentiel il s'agit d'une contamination généralisée plus que de rejets ponctuels. Ces ETM proviennent donc principalement du bruit de fond géochimique associé aux teneurs dans les sols et les roches des bassins versants. Une caractérisation cartographique précise de ces roches était prévue mais elle n'a malheureusement pu être menée à bien (absence de candidat de Master et coût trop élevé des fonds géologiques numériques).

La [figure 4-haut](#) positionne les éléments dans le plan factoriel. L'axe 2 est expliqué par le Sr qui apparaît comme un élément très particulier et opposé à tous les autres. Ceci est dû au fait qu'il est présent en grande quantité dans les particules des bassins carbonatés et peu dans celles des roches cristallines. Il traduit donc ici un effet de dilution. Comme ces particules carbonatées contiennent très peu de métaux dans leur phase minérale et que leur capacité d'adsorption est faible (peu de charges disponibles en surface pour fixer les métaux dissous), leur présence en grande quantité favorise de faibles teneurs en ETM. Ce point est illustré par l'exemple de la relation négative entre les teneurs en Pb et Cu en fonction du Sr sur les MES d'Arles ([figure 5](#)).

D'autres groupes d'éléments se retrouvent dissociés sur l'axe 1. Ces dissociations et regroupements sont mieux visualisés par une classification ascendante hiérarchique (CAH). Cette technique permet de regrouper les données en plusieurs classes de telle sorte que celles d'une même classe soient le plus semblables possibles entre elles, et que les classes soient le plus distinctes possibles. On obtient ainsi un arbre binaire de classification (dendrogramme), qui représente une hiérarchie de partitions ([figure 6](#)). Plus les ETM représentées sur l'axe X sont proches les uns des autres, plus ils ont de similitudes. Les classes sont regroupées en couleur et les données d'Arles et de Jons sont traitées séparément.

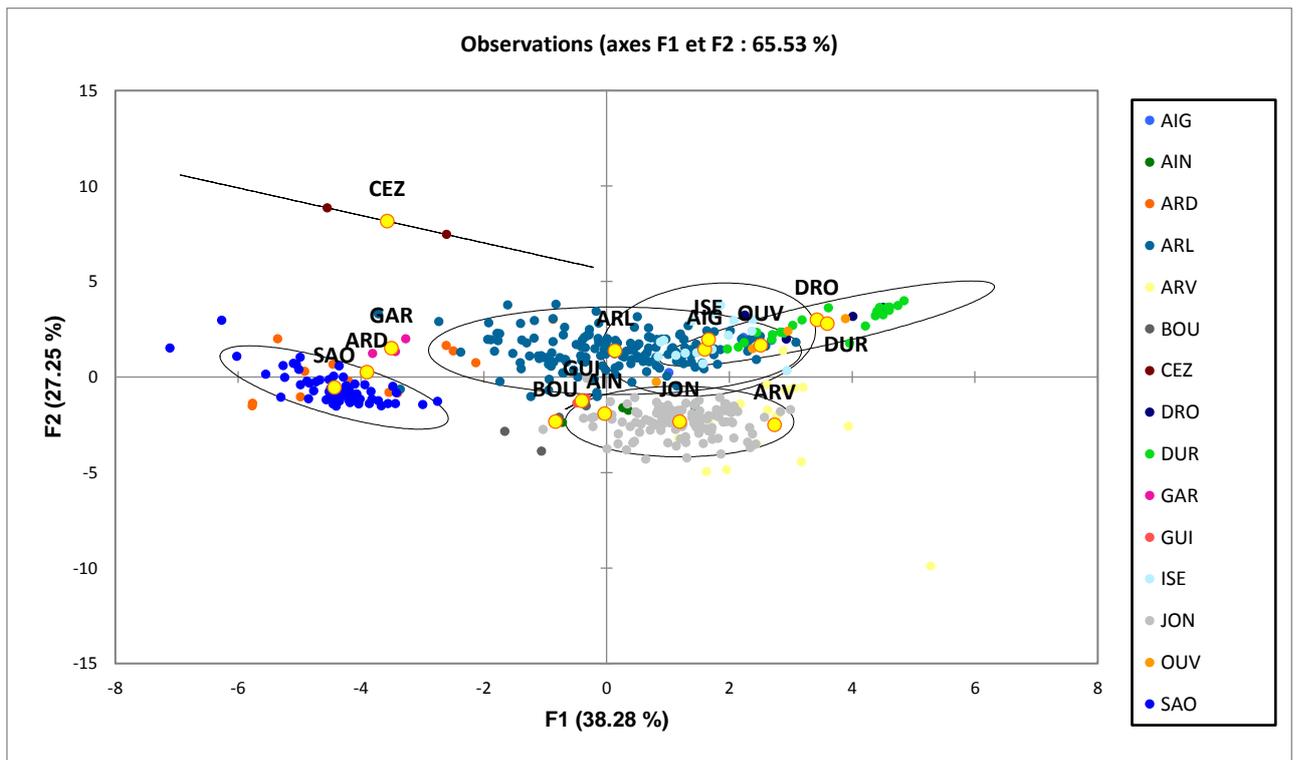
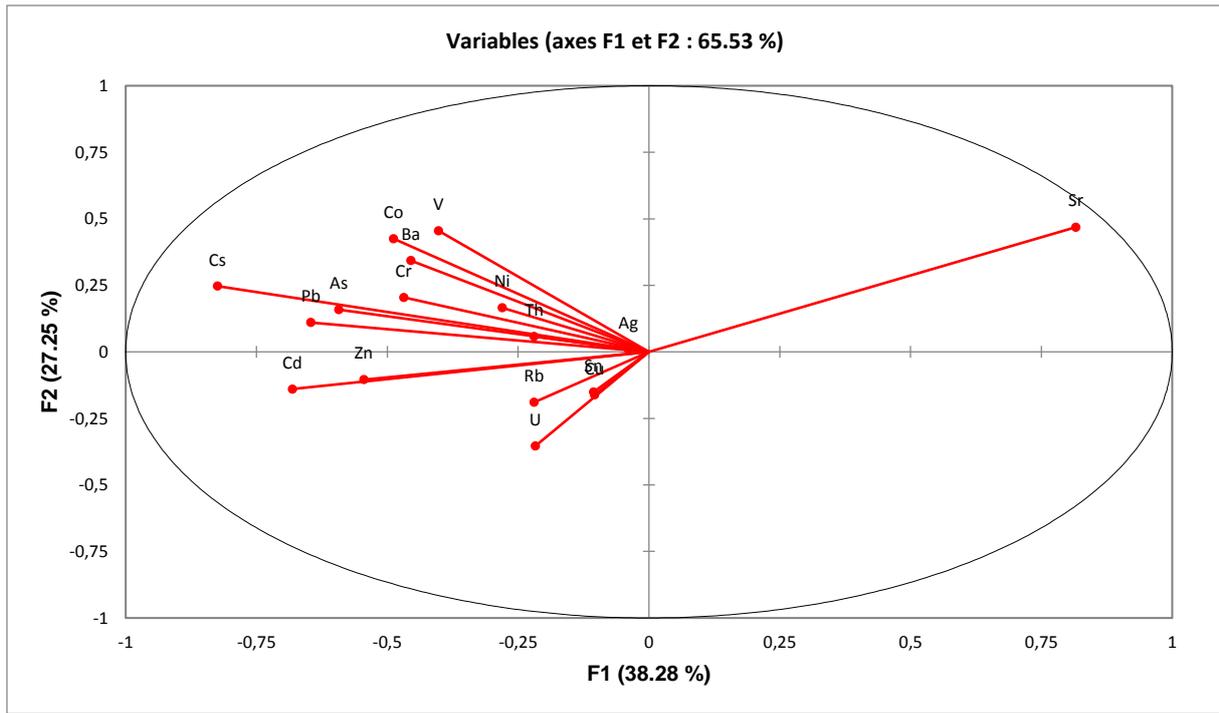


Figure 4 : Résultats de l'Analyse factorielle discriminante sur les échantillons du Rhône et ses affluents. Haut : représentation des variables (éléments chimiques) et des facteurs obtenus dans le plan factoriel. Bas : Positionnement de tous les échantillons dans le plan factoriel, des barycentres (ronds jaunes étiquetés) et de leurs cercles de confiance. La légende reporte les trois premières lettres des affluents pris en compte (cf. tableau 2).

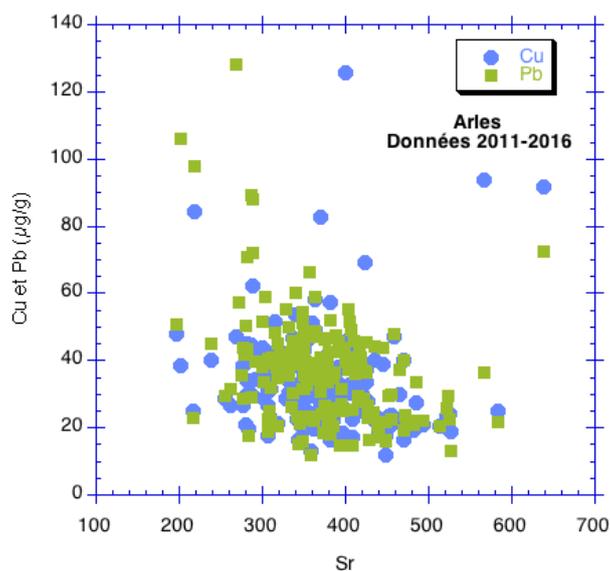


Figure 5 : Concentrations en Pb et Cu en fonction du Sr. MES d'Arles de 2011 à 2016. La tendance négative illustre l'effet de dilution des particules carbonatées (principales porteuses du Strontium) sur ces 2 ETM.

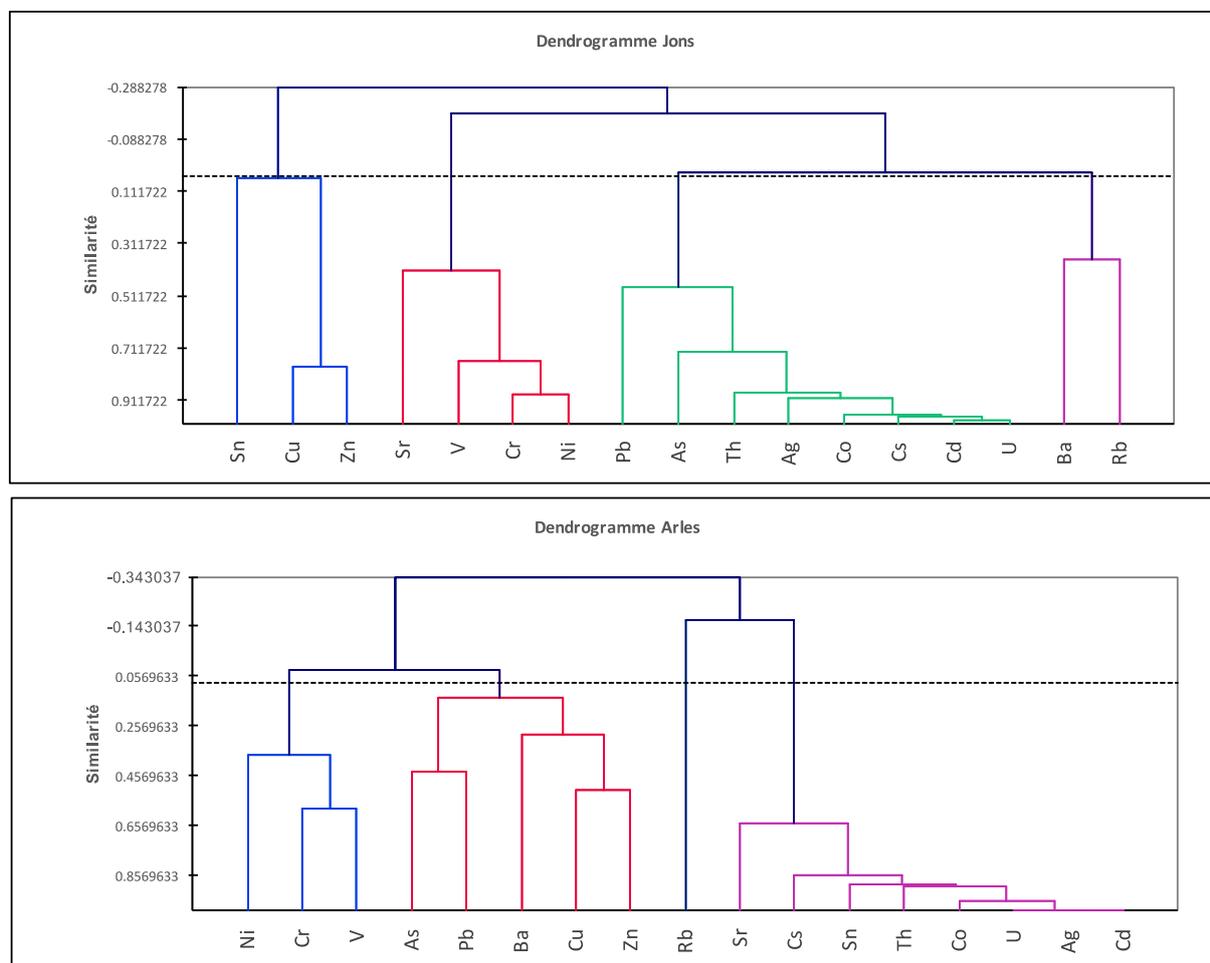


Figure 6 : Classification hiérarchique des ETM sur l'ensemble des données d'Arles (haut) et Jons (bas). Plus les éléments sont voisins sur l'axe des X, plus ils ont de similitudes dans leurs tendances. Les couleurs indiquent des classes similaires, le degré de similitude diminue de bas en haut.

Les résultats marquants de ce traitement statistique et du [Tableau 2](#) sont listés ci-dessous. Ils diffèrent sur quelques points de ceux du livrable intermédiaire.

- Le regroupement de Cr, Ni, V sur Arles comme sur Jons confirme l'origine naturelle de ces métaux. Le Co était jusqu'ici associé à ce groupe d'ETM mais ne l'est plus sur ce dernier traitement statistique. Cependant, son origine naturelle reste indéniable (cf livrable IV.2)
- As et Pb sont regroupés sur Arles traduisant une origine commune moins marquée à Jons. Il s'agit de l'influence des affluents cévenols où leurs teneurs sont plus élevées ([Tableau 2](#)).
- Cu et Zn sont liés systématiquement sur les deux sites. Ces deux éléments ont une affinité pour la matière organique qui pourrait expliquer cette ressemblance (des tests avec la teneur en carbone organique particulaire seront faits). Ceci expliquerait également les plus fortes teneurs observées en étiage, période où les MES sont plutôt organiques.
- Le groupement Rb-Ba à Jons dénotent l'influence des roches cristallines sur le bassin. Le lien est clairement influencé par les apports de l'Arve qui ont les plus fortes teneurs en Rb et Ba. Ceci est en accord direct avec les résultats sur la fraction résiduaire (cf 3.3.1), qui permettent d'allouer une contribution de 65% en moyenne à l'Arve.
- U et Th sont enrichis dans les affluents cévenols à cause des roches cristallines. Ils sont moins marqués sur la Saône, traduisant une moindre influence des apports du nord du Massif Central sur cet affluent.
- Comme vu sur l'AFD, le Sr est généralement différencié quel que soit le site. C'est un marqueur fort des affluents des basses alpes : Durance, Drôme et Ouvèze, où les teneurs dépassent 550 ppm ([Tableau 2](#)).
- Le Rb, Ba et Sr sont des éléments utilisés en pétrologie pour différencier certaines roches magmatiques. La [Figure 7](#) reproduit leur distribution dans un diagramme ternaire pour les échantillons d'Arles et des affluents au sud de Lyon. Ces affluents sont particulièrement bien différenciés sur ce graphe entre ceux des Alpes calcaires et ceux des Cévennes et de la Saône (où l'on peut encore faire des discriminations non présentées ici). L'Isère a elle aussi une signature particulière. Les positions des données Arles confirment là encore que l'on y observe un mélange de tous les affluents, dont l'étiement sur la droite ou la gauche du diagramme va dépendre de l'origine des événements de crue.

Ce dernier point rejoint une des informations majeures du [Tableau 2](#), qui est la **stabilité relative des concentrations que l'on observe à Arles (et même à Jons) en crue ou hors crue**. Bien évidemment, les MES passant à Arles lors des crues peuvent avoir ponctuellement la signature typique d'un des affluents en crue (cf rapport de synthèse 2010-2013 et partie 3 de ce livrable). Mais ces apports « directs » restent limités dans le temps, et lorsqu'on appréhende le transfert sur un temps long, les MES transitant en Arles sont pour l'essentiel de l'année un mélange de ces affluents.

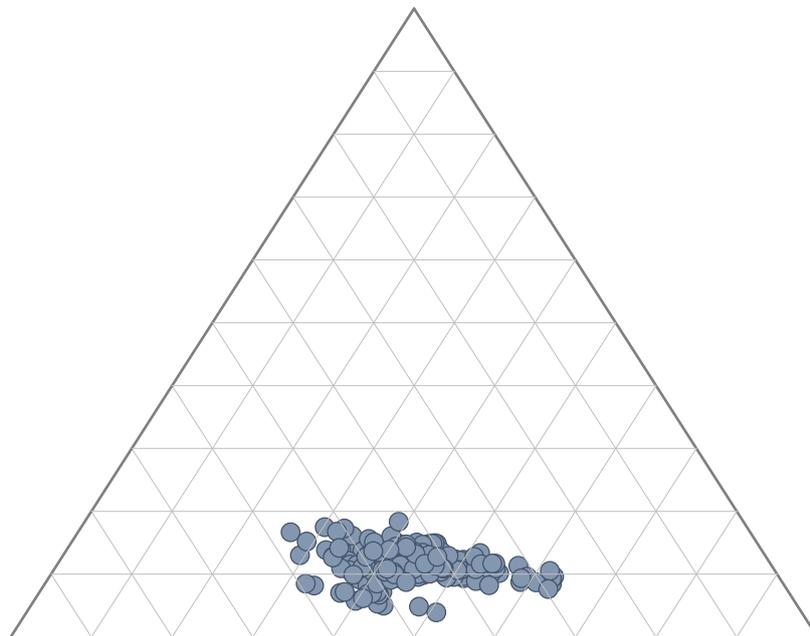
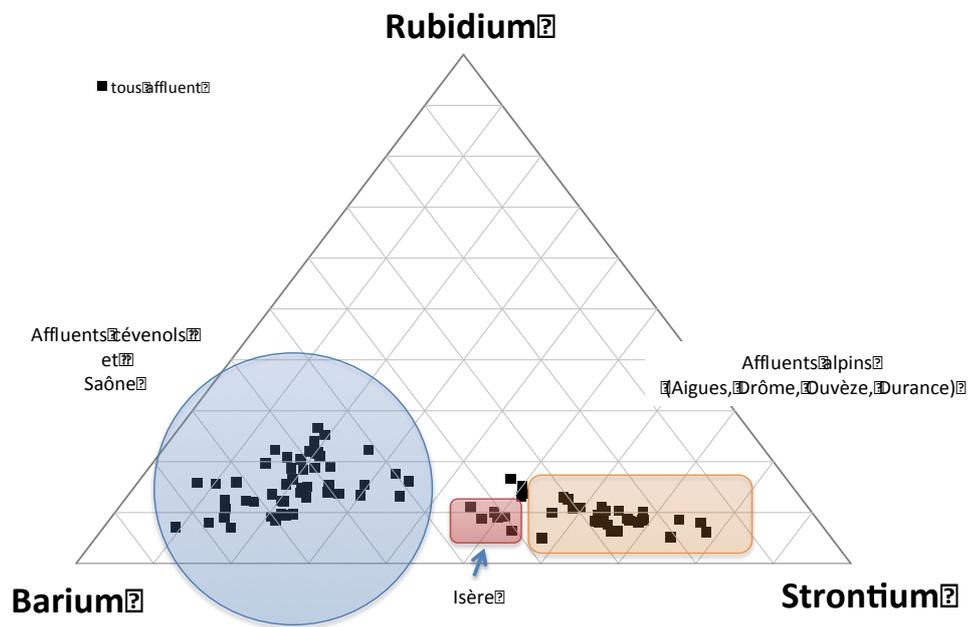


Figure 7 : Diagramme ternaire des concentrations en Rb, Sr et Ba. Haut : échantillons des affluents au Sud de Lyon. Bas : ensemble des données Arles 2011-2016.

## 2.4 ÉVALUATION DES APPORTS PAR AFFLUENTS

Le grand nombre de données permet maintenant d'élaborer un système de calcul intégrant l'ensemble des éléments pour évaluer les proportions de chaque affluent sur le corridor. Il s'agit de définir un système d'équations à plusieurs inconnues qui soit capable d'expliquer les valeurs moyennes observées en Arles. L'approche est différente de celle développée dans la partie 3 de ce livrable, simplement de par les compétences mathématiques disponibles dans chacun des laboratoires concernés.

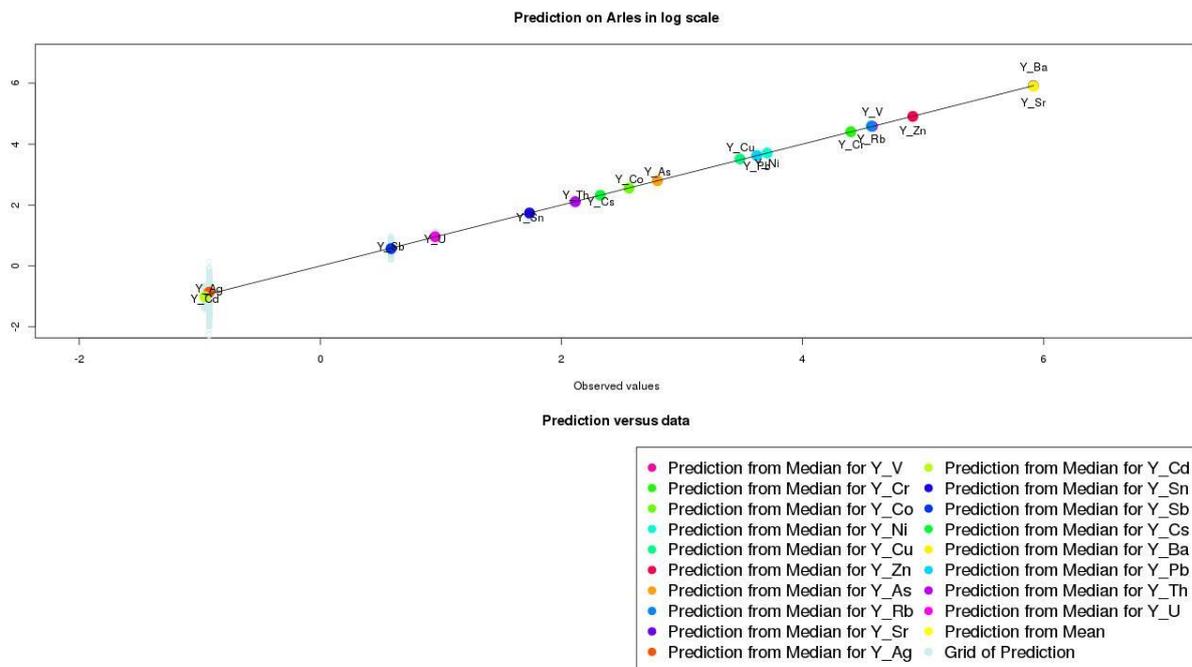
Un premier calcul rapide et sans définition de marge d'erreur a été présenté dans le livrable intermédiaire, en utilisant les concentrations de Rb, Ba, Sr, Cs et U, éléments non affectés par des apports anthropiques et avec des caractéristiques variables selon les bassins versants. Il en est ressorti que les concentrations moyennes de ces éléments sur les MES d'Arles pouvaient s'expliquer par un mélange en proportions suivantes : 10% de MES de Cévennes (Gard, Ardèche et Cèze), 20% de la Saône, 10% du Rhône à Jons, 30% de l'Isère et 30% de la Durance.

Un calcul plus précis a ensuite été mis en place par une approche bayésienne, une méthode d'inférence qui permet de déduire la probabilité d'un événement à partir de celles d'autres événements évalués. Pour celle-ci, tous les éléments reportés dans le [tableau 2](#) ont été pris en compte. Afin de simplifier le calcul dans un premier temps, l'hypothèse testée a été la suivante : quelles proportions issues des affluents suivants : Haut Rhône (Jons), Saône, Isère, Durance, Gardon, Ardèche et Cèze peuvent expliquer les concentrations moyennes observées à Arles. Il s'agit ici d'expliquer les concentrations des 18 éléments de manière unifiée. Certains affluents n'ont pas été pris en compte : le Gier pour lequel les données analytiques sont encore en traitement : l'Ouvèze, la Drôme et l'Aigues, qui pour l'instant sont considérés comme négligeable et pour lesquels nous ne disposons que peu de données (4-5 échantillons). Des calculs seront refaits pour intégrer ces affluents dès que possible, mais leur similitude géochimique avec la Durance fait que l'on peut considérer leurs apports comme globalement intégrés avec ceux de la Durance. Par ailleurs, il faut noter que l'hypothèse prise en compte ici est que la totalité des MES introduite dans le corridor passe in fine en Arles, et qu'il n'y a pas de stockage intermédiaire (i.e. les apports de la Saône ou du Haut Rhône arrivent sur Arles). Cette hypothèse est acceptable à partir du moment où l'on travaille sur des moyennes sur 5 ans et non pas sur un événement spécifique, mais la discussion ci-dessous montre qu'elle entraîne un biais probable à cause des effets probables de la remobilisation du sédiment.

Un des intérêts de l'approche bayésienne est qu'elle permet de prendre en compte les moyennes et leur écart-type, et donc d'associer une gamme de variabilité à ces proportions. Ces proportions ([Tableau 3](#)) sont particulièrement bien contraintes et ont une faible gamme de variation. Il faut cependant qu'elles varient à partir du moment où d'autres affluents seront intégrés dans le calcul. La [figure 8](#) reporte la relation entre les concentrations moyennes observées pour chaque élément et celles issues du calcul de proportion. Le diagramme est en coordonnées logarithmique, mais la relation est excellente.

**Tableau 3 : Proportions d'apports en MES par les affluents pour expliquer les concentrations moyennes en 18 ETM mesurés en Arles sur la période 2011-2016.**

Affluent	Proportion moyenne	Gamme de variation
Haut-Rhône (Jons)	11 %	10-12 %
Saône	24 %	23-25%
Isère	26 %	24-29%
Ardèche	1,5 %	0,7-3%
Cèze	0,9 %	0,4-3%
Gardon	7,6 %	7-9%
Durance	29 %	29-31%



**Figure 8 : Concentrations moyennes reconstituées pour 18 ETM des MES d'Arles (axe Y) en fonction des concentrations moyennes réellement mesurées (axe X). Ces concentrations sont reconstituées à partir des proportions calculées par approche bayésienne (cf Tableau 3).**

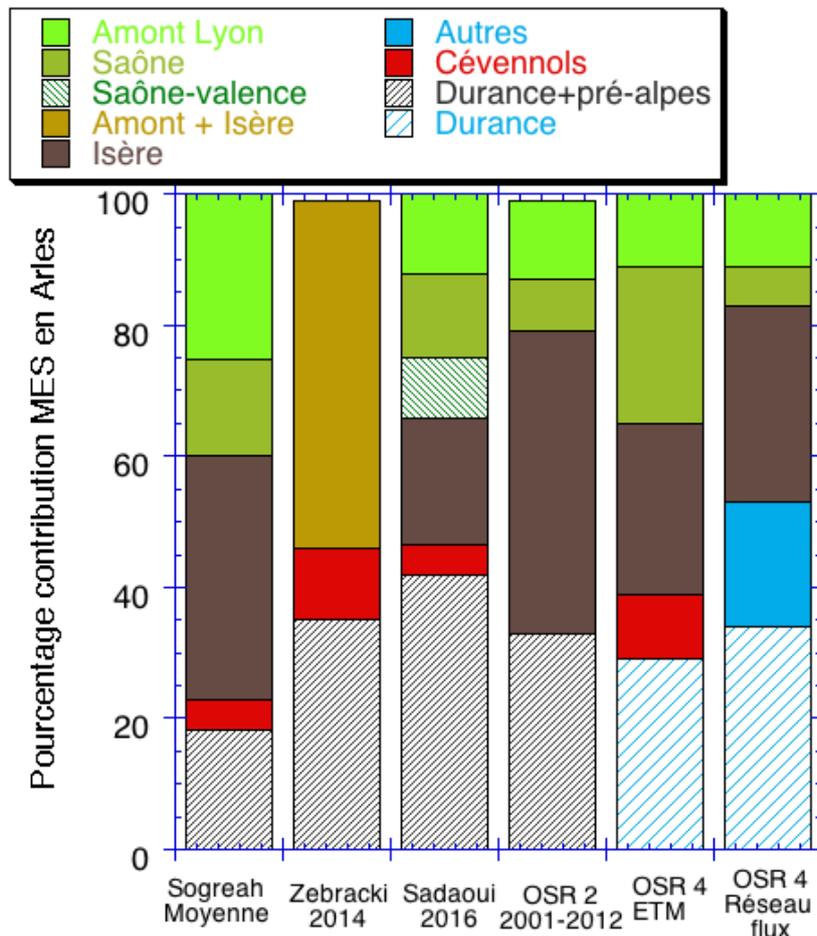


Figure 9 : Contribution en pourcentage des MES en Arles calculées pour divers affluents. Les calculs faisant parfois référence à des groupes d'affluents ne peuvent pas être comparés directement les uns aux autres. Les calculs sont basés sur de flux de MES évalués (par modèle) ou mesurés (OSR 4-réseau), ou sur des estimations à partir de teneurs en éléments chimiques (Zebracki et al 2014, OSR-ETM ce travail). Sogreah moyenne : moyenne des estimations publiées dans l'Etude Rhone (Sogreah, 2000). Zebracki et al 2014 et Sadaoui et al 2016, cf. références. OSR 2 2001-2012 : livrable 2013. OSR 4-ETM : ce travail. OSR 4- réseau flux : livrable III.3, 2017.

Ces proportions sont comparées dans la figure 9 à celles issues de travaux précédents ou de l'approche par la mesure des flux de MES (action III.3). La comparaison directe est difficile car les affluents pris en compte diffèrent parfois.

Les points à noter sont :

- Tous les travaux récents invalident les premières évaluations faites par l'Etude Rhône (Sogreah, 2000), basée sur un modèle d'érosion et de transport associé à la topologie des bassins versant et aux précipitations. Globalement les apports de la Durance sont plus importants, et ceux du Haut-Rhône moins importants que ceux proposés par cette étude.

- Les travaux récents, menés de manière indépendante, s'accordent sur les points suivants :
  - Contribution de la Durance (avec ou sans autres affluents préalpins) autour de 30%
  - Contribution de l'Isère autour de 30%
  - Contribution du Haut-Rhône (Jons) autour de 10%
  - Contribution des affluents cévennols autour de 10%

- Des différences de calcul existent encore sur :

- La contribution de la Saône, estimée à 20% par l'approche ETM contre seulement 6% sur les évaluations de MES. Un traitement statistique va être renouvelé pour vérifier les hypothèses de départ de l'approche bayésienne. A noter que la différence entre ces deux estimations se répercutent sur le fait que l'approche par flux obtient un apport de 20% par d'autres affluents non pris en compte (« autres », [figure 9](#)). Si l'on considère que 10% pourraient être associés aux affluents cévenols, cela laisse 10% de matériel sans origine qui pourrait être lié à du déstockage (cf livrable III.3, p68). Cette capacité de déstockage n'est pas évaluée à partir de la méthode ETM mais elle pourrait expliquer l'écart trouvé ici. Ainsi, les apports attribués à la Saône seraient surévalués car une partie du matériel en transit sur 2011-2016 serait du matériel déstocké ayant une signature proche de la Saône, issus d'après la confluence donc. Zebracki et al (2014) ont démontré que cette remobilisation de matériel était nécessaire pour expliquer les variations observées dans les isotopes du Plutonium. Leur approche était toutefois contrainte et leur a permis d'évaluer des contributions de remobilisation très variable selon les isotopes (10 à 60% environ sur les flux en Arles). La suite de l'OSR devrait s'attacher à évaluer cette part de sédiment remobilisé à l'aide de tous les traceurs désormais disponibles. Par ailleurs, la mise en route d'une station de mesure sur le Rhône moyen permettra de mieux évaluer cette remobilisation.

### 3. Evaluation de l'origine des matières en suspension à l'échelle de l'échantillon/événement : développement d'une méthode utilisant la fraction résiduelle des particules

#### 3.1 Contexte et objectif

En parallèle du travail effectué sur les concentrations en métaux et radioéléments dans les MES du Rhône pour identifier leur origine à l'échelle annuelle/interannuelle, nous avons souhaité développer une méthode permettant d'utiliser des traceurs potentiellement plus conservatifs dans le temps et dans l'espace, afin de déterminer l'origine des MES à l'échelle de l'évènement (pour un échantillon) sur le Rhône. L'objectif était de s'appuyer sur des traceurs (métaux et éléments majeurs) présents dans les MES, mais dont le signal n'est pas modifié, de leur point d'émission jusqu'à leur expulsion à la Mer Méditerranée, afin de déterminer avec précision l'origine des MES pour un échantillon prélevé à un instant donné sur le Rhône. Cette méthode, potentiellement plus robuste qu'une approche basée sur les concentrations totales, reste néanmoins plus lourde à mettre en œuvre, puisqu'elle nécessite différentes étapes de traitement des échantillons pour déterminer les concentrations en éléments traces et majeurs dans cette fraction conservative.

Pour mener à bien cette approche, nous nous sommes appuyés sur la banque échantillon de MES constituée depuis la mise en place du réseau de l'OSR. Ces échantillons ont été prélevés de façon régulière grâce à une stratégie adaptée depuis 2011 et permet donc de disposer de prélèvements réalisés en conditions hydrologiques contrastées (crue, étiage et même lors de chasses de barrages) et pour la plupart des affluents majeurs du Rhône. Concernant la méthode, nous avons réalisé deux types de minéralisations sur les MES (Dabrin et al., 2014) : une première minéralisation, réalisée avec trois acides (acides chlorhydrique, nitrique et fluorhydrique) afin de minéraliser l'ensemble des phases porteuses des métaux et des éléments majeurs et une seconde minéralisation, qualifiée de « douce »,

permettant d'extraire les éléments uniquement liés aux fractions les plus réactives des MES. La différence entre les concentrations obtenues dans ces deux minéralisations permet alors d'identifier les concentrations de la fraction « résiduelle » (Figure 10).

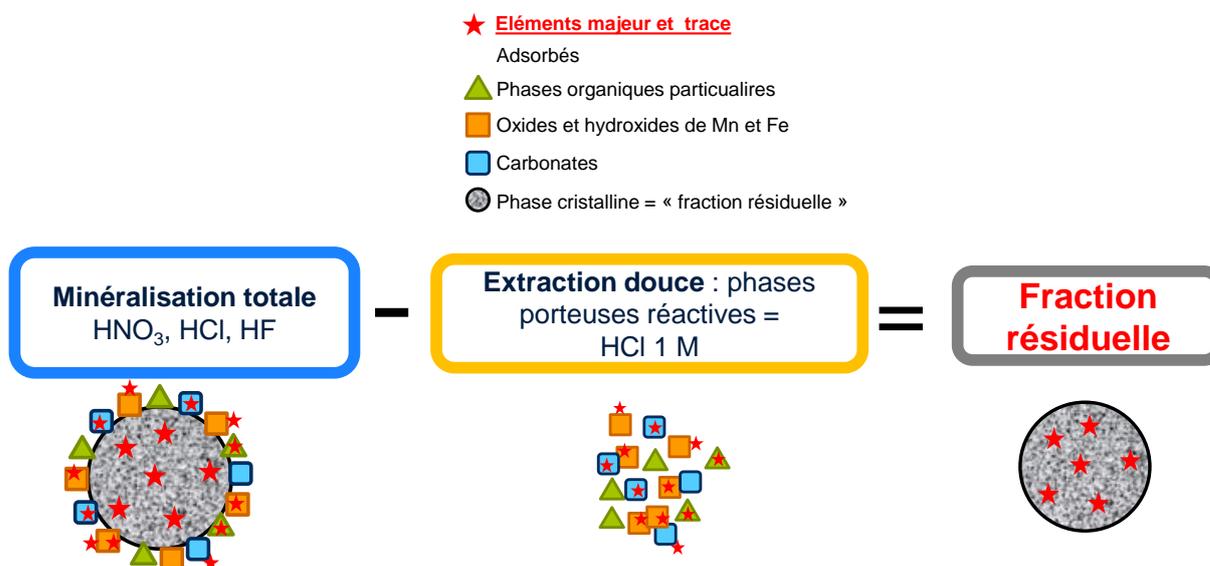


Figure 10 : Méthode développée pour déterminer les concentrations en éléments traces et majeurs dans la fraction non réactive des particules

Les signatures géochimiques dans cette fraction des particules doivent permettre le traçage des particules de leur zone d'émission jusqu'à leur dépôt ultime, en milieu estuarien ou côtier, puisque cette signature n'est pas ou peu altérée au cours de son transit en rivière. En effet, les facteurs physico-chimiques (température, gradient redox, dégradation de la matière organique particulaire, gradient salin, etc...) peuvent altérer la signature géochimique totale des MES en transit dans la rivière. Ainsi, il est intéressant d'étudier cette fraction non réactive des particules au sein de laquelle les signatures géochimiques sont théoriquement conservatives dans le temps et l'espace. Par cette approche, l'objectif ultime consiste alors à utiliser ces signatures géochimiques conservatives, pour quantifier à un instant donné, les contributions relatives de chacun des affluents du Rhône au flux de MES à une station donnée sur le Rhône.

## 3.2 Matériel et méthode

### 3.2.1 Sélection des échantillons

Toutes les matières en suspension utilisées dans le cadre de ces analyses ont été prétraitées de façon similaire dans le cadre du réseau de l'OSR, à savoir, une étape de congélation et de lyophilisation permettant de sécher les échantillons sans les altérer. Tous les échantillons ont ensuite subi une étape de broyage à l'aide d'un mortier en agate avant leur conservation dans des flacons en verre ambré à l'abri de la lumière et à température ambiante jusqu'à analyse.

Les analyses ont porté sur un nombre restreint d'échantillons comparé au suivi effectué dans le cadre du suivi de contamination des métaux du réseau OSR. Les échantillons analysés pour cette approche ont toutefois été sélectionnés de façon à être le plus représentatif possible de la variabilité

des concentrations, potentiellement liée au régime hydrologique et/ou à la charge en MES. Ainsi, les échantillons sélectionnés ont été choisis afin d'obtenir, lorsque c'était possible, une répartition équivalente entre les échantillons prélevés lors de périodes de crue ou lors de périodes d'étiage pour couvrir une large gamme de conditions hydrologiques.

Les analyses ont ainsi été effectuées sur un total de 153 échantillons (Figure 11 et Tableau 4) répartis entre les divers affluents du Rhône (102 échantillons) et le Rhône lui-même (51 échantillons). Les échantillons des différents affluents avaient pour but de déterminer les signatures géochimiques des différentes sources (chaque bassin versant), alors que les échantillons sur le Rhône ont été utilisés afin d'estimer les contributions relatives des divers affluents à partir du modèle de mélange.

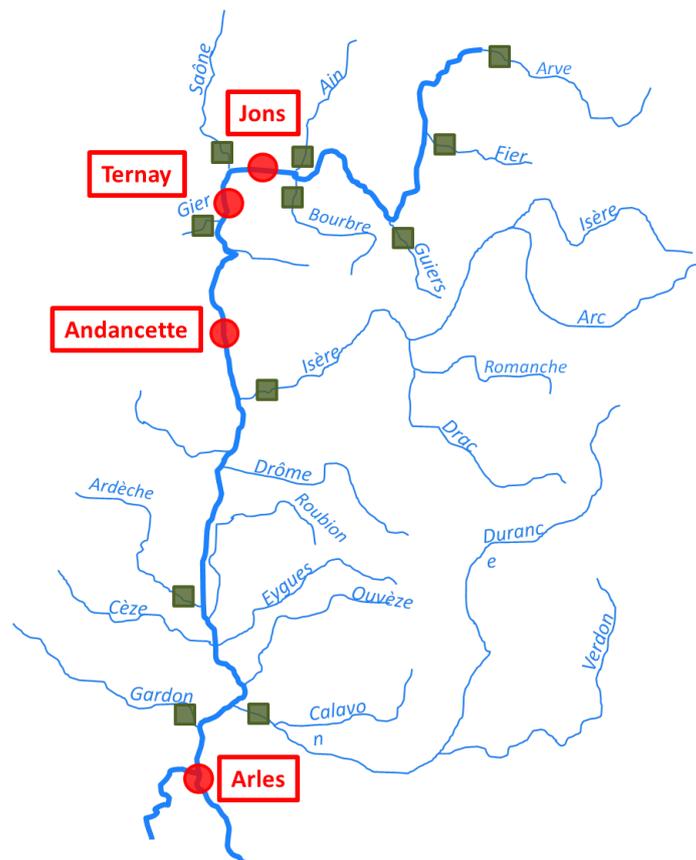


Figure 11 : Localisation des sites de prélèvements des MES utilisées pour le traçage géochimique au moyen de la fraction résiduelle des particules. Les carrés verts représentent les « sources » de MES des divers affluents alors que les points rouges sur le Rhône sont les sites pour lesquels l'évaluation des contributions relatives au flux de MES a été effectuée.

Rivière - Site	Nombre d'échantillons traités	Date des échantillons
Arve	12	2011/2012/2013/2014
Fier	9	2014
Guiers	7	2012
Bourbre	11	2012/2013
Ain	9	2011/2012
<b>Le Rhône à Jons</b>	<b>30</b>	<b>2012</b>
Le Rhône au Pont Pasteur	4	2015
Saône	9	2014/2015
<b>Le Rhône à Andancette</b>	<b>3</b>	<b>2016</b>
Gier	10	2013/2014
Isère	12	2014/2015
<b>Le Rhône à Ternay Rive Gauche</b>	<b>4</b>	<b>2015</b>
<b>Le Rhône à Ternay Rive Droite</b>	<b>4</b>	<b>2015</b>
Ardèche	6	2012/2016
Gardon	2	2011/2014
Durance	11	2011/2012 et 2014 à 2016
<b>Le Rhône à Arles</b>	<b>10</b>	<b>2012 à 2016</b>
<b>Total</b>	<b>153</b>	

Tableau 4 : Nombre d'échantillons traités en fonction des affluents (vert) et des points de mélange sur le Rhône (rouge).

### 3.2.3 Extraction des éléments majeurs et des éléments traces métalliques

#### - Extraction totale des éléments majeurs et métaux

La minéralisation totale est une technique de traitement des échantillons permettant d'extraire la totalité des éléments majeurs et traces des matières en suspension. L'ajout d'acide fluorhydrique et d'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique) aux MES entraîne la dissolution ou la destruction de la matrice solide de l'échantillon (dissolution des carbonates, réduction des oxydes de fer et de manganèse, oxydation de la matière organique, dissolution de la silice, etc...).

La minéralisation totale a été réalisée sur une prise d'essai d'environ 30 mg de MES dans un tube en Téflon de 50 mL à laquelle ont été ajoutés : 1,5 mL d'acide chlorhydrique HCl 30% ( $\approx 9$  M), 0,5 mL d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> 65% ( $\approx 14$  M) et 2 mL d'acide fluorhydrique HF 40% ( $\approx 23$  M). Les tubes ont ensuite été fermés hermétiquement puis placés dans un bloc chauffant (HotBlock SC154, Environmental Express). Les échantillons ont été chauffés à 110°C pendant une durée de 2 heures, avec une augmentation de température 90°C/min permettant d'accélérer la cinétique des réactions. Après refroidissement, les bouchons ont été rincés avec de l'eau ultra-pure au-dessus des tubes afin de conserver l'ensemble du minéralisât. Les parois du tube sur lesquelles se trouvent une fraction du condensat de minéralisât ont également été rincées à l'aide d'eau ultra-pure. Les tubes ont ensuite été replacés sur le bloc de minéralisation, sans leurs bouchons, puis chauffés à 100°C durant 12 heures jusqu'à évaporation totale des acides. La reprise de l'échantillon a ensuite été effectuée dans 250  $\mu$ L de HNO<sub>3</sub> 65% et 5 mL d'eau ultra-pure. Le pourcentage d'acide obtenu est alors de 3%. Les tubes ont alors été à nouveau fermés hermétiquement puis placés sur le bloc chauffant. Les échantillons ont été chauffés à 80 °C durant 15 minutes pour faciliter la reprise et donc la solubilisation des éléments majeurs et traces dans cette matrice HNO<sub>3</sub> 3%. Enfin, 3,5 mL de la solution obtenue après chauffage et refroidissement ont été introduits dans un tube Sarstedt de 15 mL. Le volume a été complété à 10 mL à l'aide de 6,5 mL d'eau ultra-pure. La solution finale avant dosage possède donc un pourcentage d'acide nitrique d'environ 1%.

### **- Extraction des éléments majeurs et traces de la fraction réactive : minéralisation HCl 1M**

La minéralisation HCl, contrairement à la minéralisation totale, ne permet pas de mettre en solution la totalité des éléments majeurs et traces présents dans l'échantillon de départ. Elle est utilisée pour extraire les éléments de la fraction la plus réactive, c'est-à-dire la fraction qui serait potentiellement biodisponible (Morse et Luther, 1999). Les fractions préférentiellement détruites par cette extraction sont : les carbonates, les aluminosilicates, les oxydes de fer et de manganèse.

La minéralisation HCl a été réalisée à partir d'une prise d'essai de 200 mg de MES qui a été introduite dans un tube Sarstedt de 50 mL avec 12,5 mL d'acide chlorhydrique HCl 1M ( $\approx 3,2\%$ ). Les solutions ainsi obtenues ont été agitées à l'aide d'un agitateur orbital durant 24 heures. Après agitation, les tubes ont été centrifugés à 3000 tr/min pendant 20 minutes à une température de 4°C. Cette opération permet de séparer rapidement la phase solide de la phase liquide, les MES décantant alors rapidement au fond du tube. Enfin, environ 10 mL de solution surnageante ont été récupérés puis introduits dans un tube Sarstedt de 15 mL. La solution obtenue possède donc un pourcentage d'acide chlorhydrique égal à celui de départ d'environ 3%.

### **- Estimation des concentrations dans la fraction conservative : fraction résiduaire**

Par soustraction de la concentration de la fraction HCl 1M en l'élément  $i$  à la concentration de la fraction totale de ce même élément  $i$ , nous avons déterminé la concentration de la fraction résiduaire en l'élément  $i$ . Cette fraction n'est pas ou peu altérée tout au long du continuum fluvial même si les particules sont soumises à de forts gradients physico-chimiques (température, gradient redox, dégradation de la matière organique particulaire, etc...) au sein des milieux par lesquels elles transitent.

### **3.2.4 Analyses des éléments majeurs et traces dans les minéralisats**

Les extraits obtenus après extraction totale et HCl ont été analysés par ICP-AES (Plasma à couplage inductif couplé à la spectrométrie d'émission atomique, une technique qui permet de doser plusieurs éléments de façon simultanée en s'affranchissant des effets matrices notamment dans la matrice HCl. Brièvement, l'échantillon est introduit dans un nébuliseur à l'aide d'une pompe péristaltique puis est introduit dans un plasma d'argon induit (ICP, température de 6000 à 8000°C), permettant d'ioniser les atomes de l'échantillon. Les ions produits dans le plasma ayant subi également une excitation thermique retournent à l'état fondamental en émettant un photon caractéristique de l'élément dont ils sont issus. Par spectrométrie d'émission optique (AES), la longueur d'onde de ce photon permet donc la détection de l'élément dont l'ion est issu. Son intensité, comparée à celle du photon émis par le même élément contenu dans un étalon, sert alors à le quantifier. Cette technique a permis l'analyse des éléments suivants : Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Sr, Ti, V, et Zn avec une limite de quantification de quelques  $\mu\text{g/L}$  dans les extraits.

En raison des faibles teneurs en As, Li et Pb dans les MES et/ou en raison de limites de quantification (LQ) élevées pour ces éléments en ICP-OES, ces éléments ont été analysés par ICP-MS. Cette technique d'analyse, qui détecte les éléments en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) après application de champs électromagnétiques, permet d'obtenir des limites de quantification de l'ordre de quelques  $\text{ng/L}$ .

### 3.2.5 Choix des traceurs géochimiques et traitement statistique

Préalablement à l'utilisation d'un modèle de mélange, permettant d'estimer les contributions relatives des affluents au flux de MES à un instant donné pour un échantillon prélevé sur le Rhône, deux étapes « éliminatoires » ont été réalisées. Tout d'abord, un test de Kruskal-Wallis, permettant d'éliminer les éléments pour lesquels il n'existe aucune différence entre les affluents. Ensuite, nous avons appliqué une analyse factorielle discriminante (AFD) permettant la sélection et la combinaison d'éléments permettant de discriminer au mieux les affluents localisés en amont du point de mélange sur le Rhône. Enfin, cette combinaison d'éléments a été employée pour l'utilisation du modèle de mélange.

#### - Test Kruskal-Wallis

Le test de Kruskal-Wallis permet d'éliminer de l'interprétation certains éléments qui ne seraient pas discriminants, c'est-à-dire qui ne permettraient pas de différencier les affluents du Rhône. C'est un test non paramétrique utilisé sur une série d'échantillons indépendants. Le nombre d'échantillons à utiliser pour ce test doit être supérieur ou égal à 2. Il sert à déterminer si les échantillons proviennent d'une même population ou si au moins un des échantillons provient d'une population différente des autres. Ce test est utilisé comme alternative à l'analyse de la variance (ANalysis Of VAriance – ANOVA) lorsque l'hypothèse de normalité n'est pas vérifiée. L'hypothèse  $H_0$  à tester est vraie lorsque tous les échantillons proviennent de la même population. L'hypothèse contraire  $H_a$  est vraie si les échantillons proviennent de populations différentes. Lorsque la p-valeur calculée est inférieure à la valeur critique déterminée pour un intervalle de confiance égal à 5%, l'hypothèse  $H_0$  est rejetée, l'hypothèse  $H_a$  est donc retenue. Il en est de même lorsque  $H$ , coefficient calculé par le test de Kruskal-Wallis est supérieur à la valeur critique. Le risque de rejeter l'hypothèse  $H_0$  alors qu'elle est vraie est inférieur à 0,01%.

#### - Analyse factorielle discriminante linéaire (AFD)

L'analyse factorielle discriminante linéaire est utilisée pour déterminer la capacité d'un élément à différencier l'origine des MES qui le contiennent. Elle est appliquée aux éléments qui ont été sélectionnés à la suite du test de Kruskal-Wallis, c'est-à-dire ceux pour lesquels l'hypothèse  $H_a$  est retenue. L'AFD donne également une information sur les critères qui permettent de distinguer les différents groupes, ici, les différentes origines de MES c'est-à-dire les affluents du Rhône. En d'autres termes, l'AFD permet la construction d'un « modèle » qui cherche à prédire au mieux l'appartenance d'un échantillon à un groupe, c'est-à-dire un affluent. Appliquée à un seul élément, l'AFD permet de calculer le pourcentage d'échantillons qui sont classés correctement au sein des groupes grâce à ce paramètre. Après construction du modèle, celui-ci est utilisé pour prédire l'appartenance d'un échantillon à un des cinq groupes (affluents), c'est-à-dire son origine. Ainsi, si tous les échantillons sont bien classés, le pourcentage est égal à 100%. Cependant, pour le calcul de ce pourcentage, l'échantillon à classer est pris en compte dans le modèle. Un second pourcentage est alors calculé. Pour chaque échantillon, celui-ci est exclu du modèle avant la prédiction de son appartenance à un groupe. Cette technique s'appelle la validation croisée. Le second pourcentage est donc généralement inférieur ou égal au premier pourcentage. Par la suite, ces deux pourcentages sont distingués. Il est également possible de réaliser une AFD « pas à pas ». Plus explicitement, à chaque étape, toutes les variables sont testées et leur contribution à la discrimination des groupes est évaluée. La variable la plus discriminante est alors introduite dans le modèle puis ainsi de suite.

L'algorithme de sélection est basé sur la minimisation du lambda de Wilk's. Enfin, la procédure de sélection se termine lorsque tous les échantillons sont correctement classés ou lorsqu'aucun des éléments restants, n'étant pas encore intégré dans le modèle, ne permet d'améliorer la distinction des différents groupes. Cette méthode est utilisée pour identifier la combinaison du plus petit nombre d'éléments permettant de discriminer au maximum les différents groupes.

### - Modèle de mélange

La combinaison des éléments permettant de discriminer au mieux les affluents, issue de l'AFD, a été ensuite utilisée pour l'utilisation du modèle de mélange. Ce dernier est utilisé pour déterminer la contribution de chacun des affluents au flux de MES retrouvé à la station sélectionnée sur le Rhône. Ainsi, les MES du Rhône sont considérées comme un mélange de MES issues des différents affluents en amont du site de prélèvement sur le Rhône (Figure 11), à savoir :

- Pour Jons : Arve, Fier, Guiers, Bourbre et Ain
- Pour Ternay : Saône et Rhône
- Pour Andancette : Saône, Rhône et Gier
- Pour Arles : le Rhône à Jons, Saône, Gier, Isère, Ardèche, Gardon et Durance

Pour chaque élément, l'équation linéaire suivante reliant la concentration de l'élément  $i$  dans les MES de chacun des affluents à celle dans les MES du Rhône peut donc être obtenue (Exemple pour un point de mélange à la station de Jons sur le Rhône, ÉQUATION 1).

$$[i]_{\text{Rhône à Jons}} = P_{\text{Ain}} * [i]_{\text{Ain}} + P_{\text{Arve}} * [i]_{\text{Arve}} + P_{\text{Bourbre}} * [i]_{\text{Bourbre}} + P_{\text{Fier}} * [i]_{\text{Fier}} + P_{\text{Guiers}} * [i]_{\text{Guiers}} + \text{Résidu} = \sum_s P_s * [i]_s + \text{Résidu}$$

Équation 1 : Expression de la concentration de l'élément  $i$  dans les MES du Rhône à Jons

$P_s$  correspond à la contribution de chacune des sources, ainsi :  $0 \leq P_s \leq 1$  et  $\sum_s P_s = 1$ .

$[i]_s$  correspond à la concentration de l'élément  $i$  dans la fraction résiduaire dans les MES de la source ( $s$ ), c'est-à-dire de l'affluent. Le modèle repose sur la minimisation des erreurs associées au système d'équation puisque ce dernier possède un nombre d'équations supérieur au nombre d'inconnues. En effet, le nombre de paramètres, c'est-à-dire le nombre d'éléments analysés est supérieur au nombre de sources, autrement dit au nombre d'affluents. Ainsi, le résidu pour chacune des équations doit être le plus faible possible (ÉQUATION 2). Il correspond à la somme des valeurs absolues des résidus obtenus pour chacun des éléments.

$$\text{RMM (Résidu du Modèle de Mélange)} = \sum_i \left| \left( \frac{[i]_{\text{Rhône à Jons}} - (\sum_s P_s * [i]_s)}{[i]_{\text{Rhône à Jons}}} \right) \right|$$

Équation 2 : Expression du Résidu du Modèle de Mélange (RMM)

## - **Prise en compte de la variabilité des concentrations dans les MES des sources**

Entre différents échantillons d'un même affluent du Rhône, les concentrations résiduelles en éléments majeurs et traces peuvent être très variables. Cette variabilité est en général expliquée par la qualité des MES échantillonnées, puisque ces MES sont en général plus grossière en période de crue et plus fines en période de régime de base. Ce biais granulométrique a directement pour effet de modifier les concentrations en éléments traces et majeurs, en raison d'une surface spécifique plus importante pour l'adsorption/inclusion d'éléments. Pour s'affranchir de ce biais granulométrique, il est possible de normaliser les concentrations en éléments traces et majeurs par la granulométrie ou par un élément normalisateur comme l'aluminium par exemple. Cette approche est largement utilisée dès lors que les échantillons veulent être comparés que ce soit dans une approche spatiale et/ou temporelle en s'affranchissant de ce biais lié à la granulométrie. Or, dans notre cas, sachant que les équations de mélange doivent être alimentées avec les concentrations en éléments majeurs et traces qui permettent de discriminer les affluents du Rhône, il est impossible d'utiliser des concentrations normalisées, puisqu'elles ne sont pas additives.

Pour pallier à cela et pour prendre en compte la variabilité des concentrations obtenues dans tous les échantillons de chaque affluent, nous avons construit le modèle de mélange sur une approche de type Monte Carlo. Cette approche permet de quantifier la gamme de contributions de chaque affluent au point de mélange considéré sur le Rhône en prenant de façon aléatoire les concentrations de chaque élément discriminant dans les différents échantillons de chaque affluent. Cette modélisation a été testée pour différents nombres de simulations aléatoires (1000, 5000 et 10 000). Comme les résultats des contributions n'étaient pas modifiés au-delà de 5000 simulations aléatoires, les résultats présentés sont issus de ces 5000 simulations.

### 3.3 Résultats en éléments traces et majeurs dans la fraction résiduaire des MES du haut-Rhône

Dans le [Tableau 5](#) ont été reportées les concentrations obtenues pour chacun des éléments majeurs et traces dans la fraction résiduelle des particules, obtenue par différence entre la concentration de la fraction totale avec celle de la fraction HCl 1M, correspond à la fraction « réactive » des particules.

	Arve		Fier		Guiers		Bourbre		Ain		Saône		Le Rhône au Pont Pasteur		Gier		Isère		Ardèche		Gardon		Durance	
	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd
Aluminium	44,9	9,34	33,6	5,49	25,2	10,4	29,7	4,28	27,7	6,6	70,9	6,21	45,1	6,17	94,6	32,5	71,9	11,6	50,9	4,80	91,2	1,99	41,5	5,90
Arsenic	10,4	5,99	5,40	0,90	5,34	2,28	6,46	1,37	7,74	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	10,8	1,64	55,6	1,05	-	-
Baryum	251	45,41	131	19,9	121	28,5	149	9,83	85,2	16,0	229	18,1	176	40,5	503	194	339	97,0	293	29,7	608	12,40	122	32,6
Calcium	19,0	6,89	27,7	3,47	27,3	16,1	27,9	6,57	51,9	13,2	-	-	-	-	-	-	-	-	10,3	4,91	4,20	0,90	8,19	9,78
Cobalt	4,44	1,36	4,87	0,95	3,09	1,14	3,84	0,81	4,05	1,0	12,6	1,45	6,11	0,37	19,5	8,7	11,5	2,31	5,7	0,76	11,7	0,18	5,62	0,49
Chrome	44,0	12,19	61,1	8,67	36,0	19,2	43,1	5,64	37,3	9,1	74,4	7,79	48,8	1,58	114	41,9	69,8	11,7	50,1	4,58	96,1	1,39	54,0	7,24
Cuivre	10,8	5,25	8,07	2,06	4,04	1,70	10,7	2,75	5,9	1,6	15,5	6,94	9,20	3,34	64,9	34,3	12,7	3,58	10,1	4,91	23,1	2,27	9,32	2,14
Fer	13,8	3,25	13,7	2,28	9,38	3,81	11,5	2,30	13,0	3,4	34,4	3,73	17,5	0,61	47,0	18,4	30,6	4,85	18,0	1,83	41,0	1,61	15,6	1,35
Lithium	28,7	7,23	24,0	4,22	18,7	12,3	20,5	4,26	25,2	6,0	-	-	-	-	-	-	-	-	50,9	3,92	75,0	3,73	53,3	7,28
Magnésium	5,67	1,37	5,96	0,87	3,41	1,64	3,17	0,53	2,98	0,6	6,31	0,60	5,57	0,81	9,12	3,5	9,84	2,25	4,45	0,59	9,76	0,34	3,44	0,72
Manganèse	114	47,08	84,3	21,02	76,4	38,0	85,1	34,8	72,9	28,5	299	206	55,0	31,01	703	323	248	165	165	46,0	333	40,1	97,9	24,0
Nickel	20,8	7,90	30,7	5,50	12,9	6,85	15,7	4,11	17,3	4,70	32,4	4,77	20,8	1,88	44,8	19,5	33,9	6,20	18,9	1,95	36,4	1,23	24,4	2,32
Phosphore	0,26	0,23	0,34	0,10	0,48	0,21	0,54	0,13	0,48	0,18	1,0	0,16	0,30	0,11	2,2	1,2	0,48	0,18	0,6	0,14	0,52	0,02	0,20	0,08
Plomb	8,57	8,44	5,39	0,91	5,15	1,90	6,63	2,70	6,26	1,33	-	-	-	-	-	-	-	-	14,8	4,24	35,1	2,28	3,56	0,80
Strontium	73,0	21,54	48,4	8,16	43,8	22,0	53,0	6,60	24,9	9,16	62,1	7,74	48,1	17,51	84,2	35,1	144	55,6	72,4	11,8	88,9	6,25	53,5	26,6
Titane	2238	468	1977	279	1229	690	1586	212	1706	371	3772	302	2159	224	4450	1585	3170	449	2779	203	3488	101	2602	280
Vanadium	47,6	11,5	46,6	9,70	30,1	18,7	35,2	6,95	44,4	12,6	82,7	7,47	47,5	2,54	86,9	34,5	82,6	13,7	56,5	5,1	127	1,22	76,7	11,2
Zinc	41,0	13,3	37,7	7,31	26,7	12,7	44,5	12,4	43,6	12,8	91,6	19,7	37,9	3,06	280	130	66,1	13,6	71,9	14,2	165	11,5	41,0	3,8

Tableau 5 : Concentrations moyennes et écart-types en éléments traces et majeurs dans la fraction résiduelle des MES des affluents du Rhône

**Tableau 6 : Concentrations moyennes et écart-types en éléments traces et majeurs dans la fraction résiduelle des MES prélevées en 5 points sur le Rhône**

		Le Rhône à Andancette		Le Rhône à Ternay Rive Gauche		Le Rhône à Ternay Rive Droite		Le Rhône à Jons		Le Rhône à Arles	
		M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd	M	Sd
Aluminium	g/kg	<b>51,3</b>	6,07	<b>46,6</b>	9,65	<b>50</b>	8,53	<b>51</b>	9,03	<b>53</b>	7,03
Arsenic	mg/kg	<b>9,08</b>	0,56					<b>7,79</b>	1,07	<b>12,4</b>	3,84
Baryum	mg/kg	<b>272</b>	63,8	<b>194</b>	13,8	<b>195</b>	27,5	<b>252</b>	55,2	<b>362</b>	323
Calcium	g/kg	<b>16,5</b>	5,61					<b>25,5</b>	4,86	<b>7,63</b>	3,87
Cobalt	mg/kg	<b>5,7</b>	0,93	<b>6,53</b>	3,11	<b>7,85</b>	1,92	<b>4,82</b>	0,88	<b>6,63</b>	1,23
Chrome	mg/kg	<b>56,4</b>	11,9	<b>47,9</b>	14,4	<b>51,9</b>	6,70	<b>51,38</b>	6,19	<b>66,0</b>	10,2
Cuivre	mg/kg	<b>6,28</b>	2,33	<b>7,56</b>	2,11	<b>16,6</b>	6,50	<b>7,04</b>	1,86	<b>11,6</b>	8,42
Fer	g/kg	<b>18,3</b>	2,54	<b>18,3</b>	7,98	<b>21,3</b>	5,07	<b>16,2</b>	2,32	<b>21,5</b>	4,82
Lithium	mg/kg	<b>46,2</b>	6,78					<b>35,9</b>	7,28	<b>55,1</b>	9,62
Magnésium	g/kg	<b>5,31</b>	1,05	<b>4,62</b>	1,30	<b>5,33</b>	0,78	<b>6,59</b>	1,27	<b>5,54</b>	0,81
Manganèse	mg/kg	<b>197</b>	52,9	<b>119</b>	17,7	<b>118</b>	47,7	<b>128</b>	26,8	<b>237</b>	413
Nickel	mg/kg	<b>21,4</b>	4,8	<b>18,3</b>	9,5	<b>21,7</b>	4,30	<b>23,8</b>	4,69	<b>27,0</b>	4,3
Phosphore	g/kg	<b>0,40</b>	0,21	<b>0,54</b>	0,25	<b>0,65</b>	0,56	<b>0,25</b>	0,15	<b>0,44</b>	0,27
Plomb	mg/kg	<b>5,03</b>	1,63					<b>6,04</b>	3,26	<b>6,59</b>	3,75
Strontium	mg/kg	<b>81,9</b>	20,4	<b>74,6</b>	24,9	<b>65,9</b>	8,58	<b>47,6</b>	9,80	<b>85,2</b>	97,0
Titane	mg/kg	<b>2920</b>	265	<b>2171</b>	835	<b>2513</b>	421	<b>2454</b>	331	<b>2995</b>	511
Vanadium	mg/kg	<b>67,9</b>	10,0	<b>45,3</b>	20,1	<b>52</b>	11	<b>56,5</b>	9,67	<b>85,3</b>	13,4
Zinc	mg/kg	<b>51,0</b>	6,57	<b>43,2</b>	22,1	<b>54,8</b>	18,8	<b>38,8</b>	6,18	<b>68,1</b>	31,3

### 3.3.1 Traçage des MES sur le Haut-Rhône à la station de Jons

L'analyse factorielle discriminante sur les concentrations en éléments traces et majeurs de la fraction résiduelle des MES des affluents du Haut-Rhône (en amont de Jons), a permis de retenir 12 éléments (Ba, Mg, Fe, Cu, Cr, Mn, Ni, V, Sr, Li, Ti et Co) qui étaient en mesure de discriminer les 5 différentes sources potentielles en amont de Jons (l'Arve, le Guiers, le Fier, la Bourbre et l'Ain). En utilisant ces 12 éléments, la totalité des échantillons (100%) de l'Arve, de l'Ain, de la Bourbre et du Fier sont correctement classés. Pour le Guiers, les échantillons sont un peu moins bien classés puisque seulement 80% des échantillons sont classés comme appartenant à la rivière du Guiers. Toutefois, ces résultats sont très satisfaisants puisqu'en amont du site de Jons, près de 95% des échantillons des affluents sont correctement classés.

Suite à cette discrimination des éléments sur les affluents du Haut-Rhône, nous les avons utilisés pour estimer grâce au modèle de mélange et pour différents échantillons précis prélevés sur le Rhône à la station de Jons, les différentes contributions des affluents (Arve, Guiers, Fier, Bourbre et Ain). Cette estimation des contributions a été effectuée pour des échantillons prélevés lors de trois périodes hydrologiques différentes : en période de régime de base (< 800 m<sup>3</sup>/s), en crue (>800 m<sup>3</sup>/s) et lors des chasses hydrosédimentaires du barrage de Verbois en 2012.

## Contributions relatives à Jons : niveau de base

Les résultats du modèle de mélange pour les 14 échantillons en période de régime de base (Figure 12) montrent que les MES qui transitent sur le Rhône à la station de Jons dans ces conditions sont majoritairement constituées de MES issues de l'Arve, avec une contribution moyenne de 65% (50 à 74%). Aussi, pour ces différents échantillons, la contribution des autres affluents est également assez stable avec des contributions moyennes de 16% (12 à 26%) pour le Fier, de 9% (6 à 13%) pour le Guiers, de 8% (6 à 9%) pour l'Ain et de 3% (1 à 7%) pour la Bourbre.

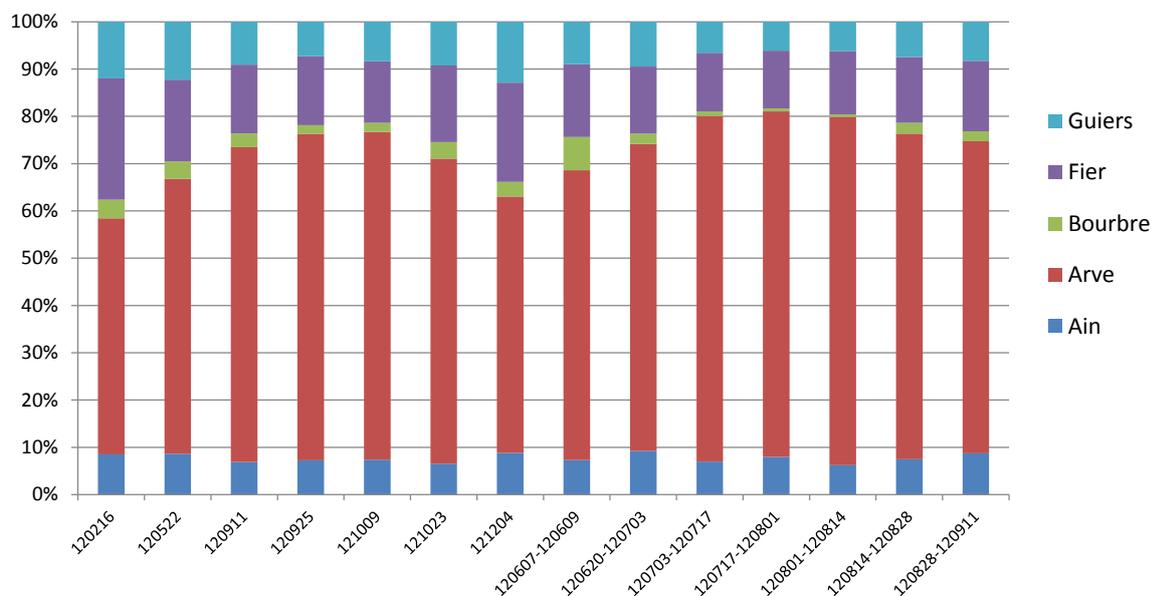


Figure 12 : Contributions relatives au MES prélevées au site de Jons sur le Rhône en régime de base (<math><800 \text{ m}^3/\text{s}</math>)

Pour évaluer la justesse de notre approche nous avons comparé notre approche avec les résultats obtenus par des modèles hydrosédimentaires. Ce travail a été effectué pour les dates des échantillons que nous avons traités par l'approche géochimique. Cette approche utilise un modèle hydrodynamique (MAGE) couplé à un modèle de transport (Adis-TS) développé par Irstea. Ces simulations permettent d'obtenir pour la période souhaitée le cumule des flux d'eau et de MES de chacun des affluents à la station de Jons (Figure 13).

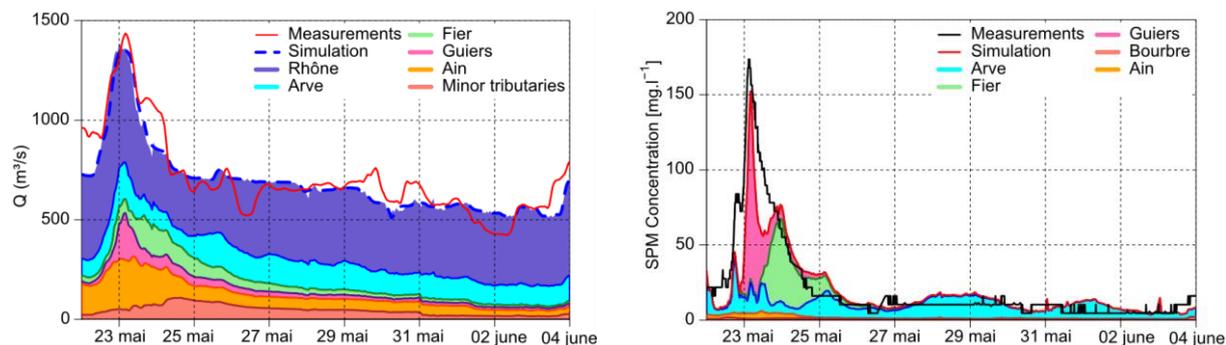


Figure 13 : Exemple de simulation hydrosédimentaire permettant de simuler les flux d'eau et de MES pour une période donnée à la station de Jons

Pour les conditions de régime de base, le modèle hydrosédimentaire présente, de façon similaire au modèle géochimique, une contribution majoritaire de l'Arve au flux de MES à Jons (Figure 14), avec une moyenne de 85% (70 à 91%). Cette contribution est toutefois un peu plus importante que celle estimée via le modèle géochimique. En effet, le modèle géochimique attribue systématiquement une contribution non négligeable au Fier, au Guiers et à l'Ain (moyenne de 29%) alors que le modèle hydrosédimentaire attribue une contribution moyenne des autres affluents (13%) représenté majoritairement par l'Ain et la Bourbre. Ces différences sont probablement expliquées par la position du piège à particules à la station de Jons, qui est localisé à la jonction entre les canaux de Miribel et de Jonage, et à seulement 7-8 km en aval de la confluence entre le Rhône et l'Ain et la Bourbre. Alors que le modèle géochimique est un reflet des flux sédimentaires à un instant donné, l'approche géochimique reflète ce qui se passe réellement sur le terrain, à savoir un mélange des MES qui n'est pas encore homogène à cette station de Jons. En effet, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'en régime de base les eaux et les MES de l'Ain et de la Bourbre sont encore « plaquées » sur les rives gauche (pour la Bourbre) et droite (pour l'Ain) du fleuve Rhône. Ceci pourrait expliquer le fait que le modèle géochimique attribue une contribution plus importante aux affluents situés plus en amont comme le Guiers ou le Fier. Toutefois, les deux modèles donnent des résultats concordant en régime de base, à savoir une contribution majeure des MES de l'Arve.

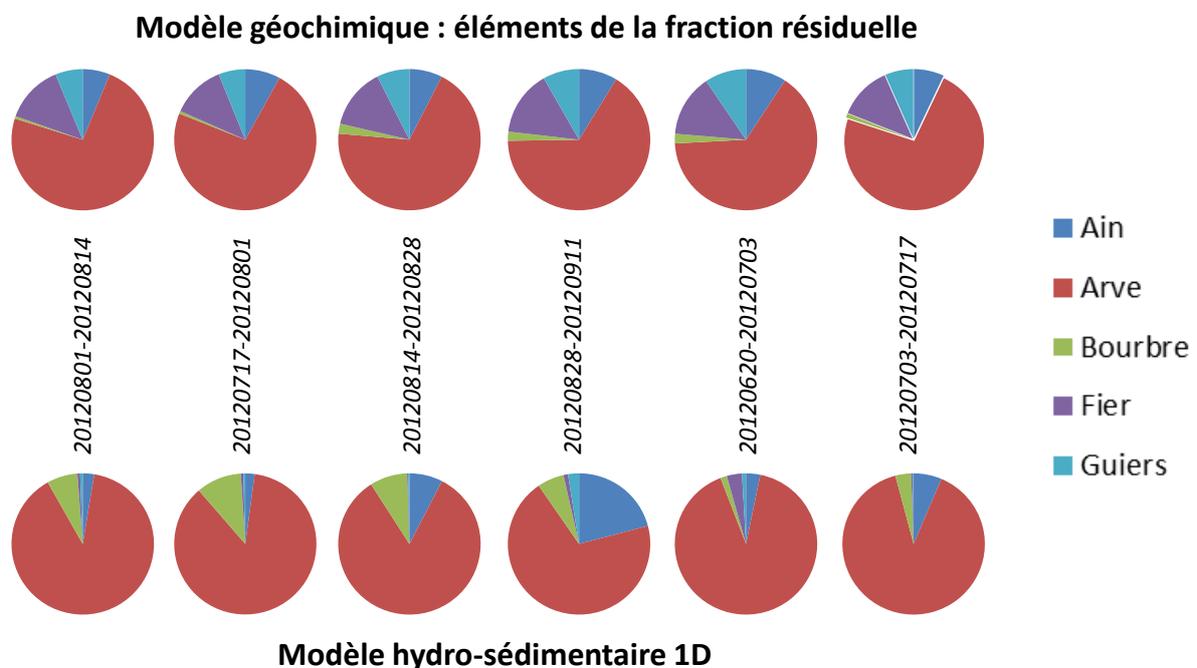


Figure 14 : Contributions relatives des affluents du Haut-Rhône à Jons en conditions de régime de base obtenues à partir du modèle géochimique de mélange et le modèle hydrosédimentaire

#### - Contributions relatives à Jons : en période de crue

Pour les échantillons prélevés en période de crue, les contributions des différents affluents sont réparties entre les différents affluents que ce soit pour le modèle géochimique ou hydrosédimentaire. Contrairement au modèle hydrosédimentaire, le modèle géochimique attribue une plus grande contribution à l'Arve. Ceci suggère qu'en période de crue, les sédiments principalement constitués de MES de l'Arve (contributeur majeur en étiage) sont très probablement remobilisés et donc quantifiés dans les échantillons prélevés par le piège, ce qui n'est pas le cas dans

une approche hydrosédimentaire. Aussi il semblerait que le modèle géochimique attribue une plus grande contribution à la Bourbre, en raison de la position du piège à Jons, localisé du côté du canal de Jonage, à savoir dans le prolongement de la confluence du Rhône avec la Bourbre.

### Modèle géochimique : éléments de la fraction résiduelle

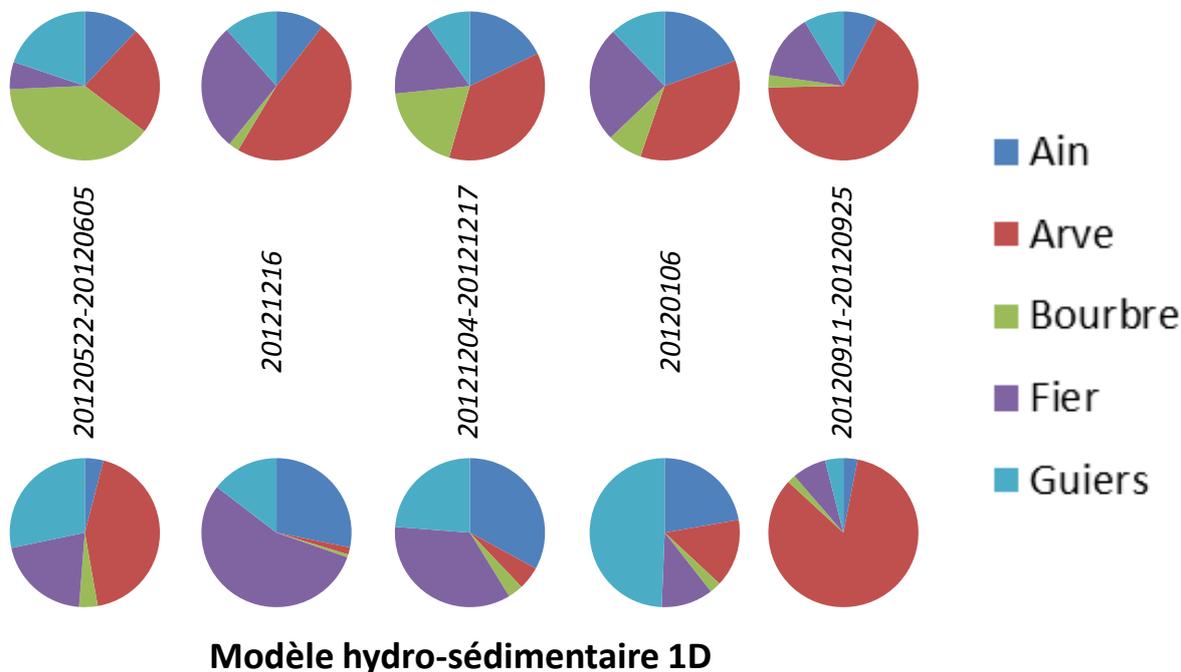


Figure 15 : Contributions relatives des affluents du Haut-Rhône à Jons en conditions de crues obtenues à partir du modèle géochimique de mélange et le modèle hydrosédimentaire

#### - Contributions relatives à Jons : période de chasse hydrosédimentaire

Lors des chasses du barrage de Verbois, le modèle géochimique montre que la contribution majeure au flux de MES est à mettre sur le compte de l'Arve (Figure 16). Ces résultats ne sont pas étonnants puisque les MES évacuées lors des chasses du barrage de Verbois, sont des MES piégées juste en aval de la confluence entre l'Arve et le Rhône et en amont des confluences avec les autres affluents. Les particules alors retenues dans ces barrages qui sont déplacées lors des chasses proviennent donc majoritairement de l'Arve et représentent majoritairement le flux de MES transitant par le Rhône à Jons. Le modèle hydrosédimentaire estime que la majorité des MES sont issues de la resuspension des sédiments du barrage, et que les flux des différents affluents sont faibles. Dans ces conditions, nous notons la complémentarité des deux approches, avec le modèle hydrosédimentaire qui quantifie le flux lié à la resuspension et le modèle géochimique qui quantifie l'origine de ces sédiments.

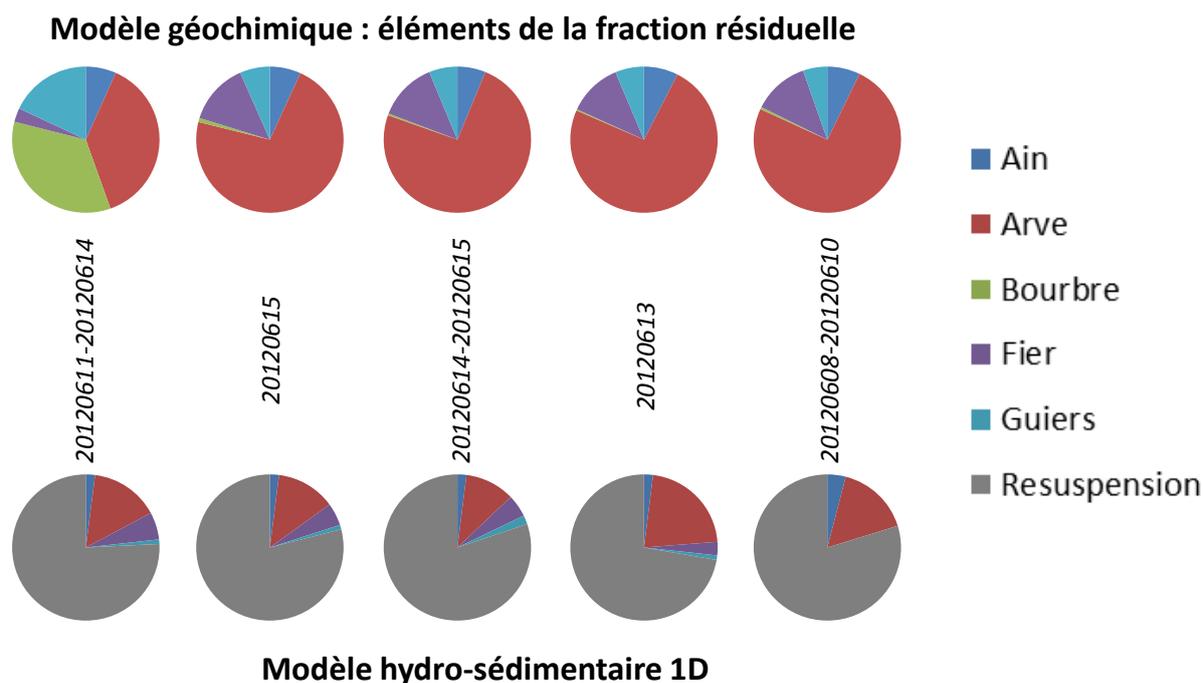


Figure 16 : Contributions relatives des affluents du Haut-Rhône à Jons, en condition de chasse hydrosédimentaire, obtenues à partir du modèle géochimique de mélange et le modèle hydrosédimentaire

### 3.3.2 Traçage des MES en aval de la confluence du Rhône et de la Saône

En 2015, une série de campagne de prélèvements avait été mise en place au niveau de la confluence du Rhône et de la Saône afin de mettre en évidence la probable influence de l'agglomération lyonnaise et du couloir de la chimie sur la qualité des particules. Aussi, ces campagnes de prélèvements de MES avaient pour objectif de montrer si les MES étaient bien mélangées au sud de la confluence du Rhône et de la Saône. Pour cela, la station de Ternay avait été sélectionnée, puisque c'est le point le plus en aval de la confluence du Rhône et de la Saône (~8km) et qui se situe en amont de la confluence avec le Gier. Ainsi, pendant quatre périodes distinctes, des piges à particules avaient été disposés en rive gauche et rive droite à la station de Ternay. Ces déploiements de piège à particules ont été effectués sur les mêmes périodes temporelles (Tableau 7) que les déploiements effectués sur la Saône et le Rhône à Jons.

Tableau 7 : Périodes de déploiement des pièges à particules sur le site de Ternay en Rive droite (TRD) et en rive gauche (TRG)

Ternay Rive Gauche (TRG) Ternay Rive Droite (TRD)
04 au 18 février 2015
18 février au 04 mars 2015
15 au 29 avril 2015
29 avril au 27 mai 2015

Afin de déterminer si le mélange des MES du Rhône et de la Saône à Ternay était homogène, nous avons appliqué notre méthodologie de traçage géochimique sur ces échantillons. Suite à l'analyse factorielle discriminante sur les concentrations en éléments de la fraction résiduelle des MES de la Saône et des MES du Rhône à Jons, ce sont les éléments Co, Ni, Mn, Cu, Fe, Al, Zn, V et Ti qui ont permis de discriminer correctement ces deux sources (100% des échantillons correctement classés). Nous avons utilisé cette série d'éléments dans le modèle géochimique de mélange afin de déterminer les contributions au flux de MES à Ternay, mais également pour déterminer si le mélange des MES était homogène entre la rive gauche et la rive droite.

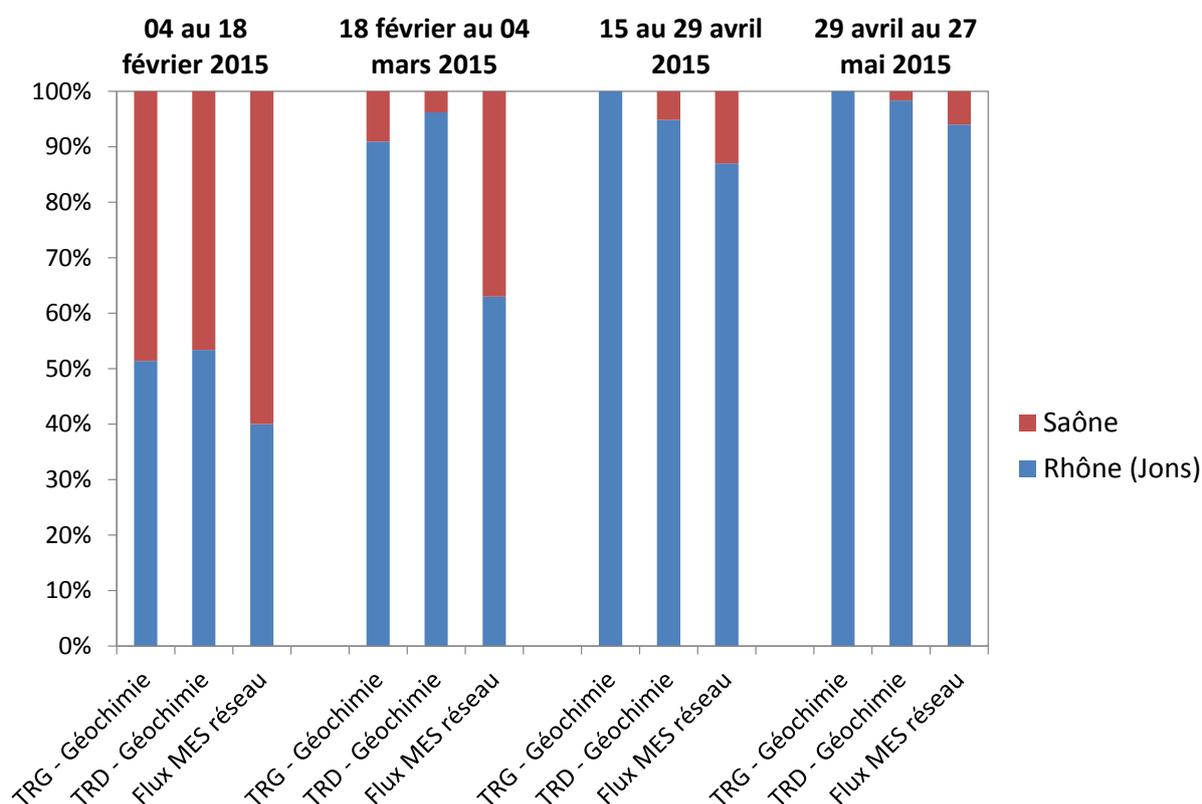


Figure 17 : Contributions relatives au flux de MES à Ternay entre la Saône et le Rhône évaluées à partir du modèle de mélange géochimique et à partir des flux cumulés de MES obtenus à partir des données de débits et de MES du réseau.

Les résultats obtenus à partir du modèle géochimique de mélange montre que, pour les quatre périodes étudiées, les contributions estimées à Ternay en rive droite et en rive gauche sont similaires (Figure 17). Cette constatation suggère que le mélange des MES à Ternay pendant ces quatre périodes de prélèvement est homogène. De plus, la comparaison de ces contributions avec les flux de MES cumulés pendant cette période à Jons sur le Rhône et sur la Saône montre des résultats cohérents (Figure 17). En effet, pour 3 périodes de prélèvements sur 4, le modèle géochimique estime que les contributions du Rhône sont de 52, 94 et 97% (moyenne rive gauche et droite), ce qui est très similaire aux contributions du Rhône estimées à partir des données de flux, à savoir 40, 87 et 94%. Seule la période de prélèvement du 18 février au 4 mars semble montrer une surestimation de la contribution du Rhône via l'utilisation du modèle géochimique (93%) par rapport aux contributions calculées à partir des flux de MES (63%). Cette différence pour cette période d'échantillonnage suggère une probable remobilisation de sédiment du Rhône qui aurait pu être intégrée via l'approche géochimique. Toutefois, des prélèvements complémentaires s'avèrent nécessaire pour valider cette approche visant à tracer l'origine des MES à la confluence du Rhône et de la Saône.

### 3.3.3 Traçage des MES sur le Rhône médian et à son exutoire à Arles

En 2016, un piège à particules avait été disposé sur le Rhône sur sa partie médiane sur la commune d'Andancette afin de prélever le transit potentiel des particules pendant la chasse hydrosédimentaire du barrage de Verbois. Cette commune est située une cinquantaine de kilomètres en aval de la confluence du Rhône et de la Saône, mais se situe en amont des apports de l'Isère. Le piège avait été déployé pendant trois périodes, avant les chasses (11 au 23 mai 2016), pendant la période de chasse (23 mai au 3 juin 2016) et après (3 au 16 juin 2016).

Pour ce point de prélèvement nous avons souhaité discriminer l'ensemble des affluents localisés en amont de ce point à savoir : l'Arve, Le Fier, le Guiers, la Bourbre, l'Ain, la Saône et le Gier. L'analyse factorielle discriminante a identifié les éléments suivants pour discriminer ces sept sources potentielles : Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Sr, V, Ni et Co. Or, ces éléments ne permettent pas de classer correctement l'ensemble des échantillons et plus particulièrement ceux du Guiers, du Fier et de l'Arve avec un pourcentage d'échantillons correctement classés de 40, 88 et 90%. Ainsi le modèle géochimique de mélange évalue des contributions similaires entre les trois périodes de déploiement des pièges mais qui semblent aberrantes. En effet, le modèle géochimique estime que les contributions sont représentées entre 79 et 83% par l'Arve, la Bourbre et le Fier et que la Saône représente une contribution de seulement 5%. Malheureusement, pour cette période, nous ne disposons pas de l'ensemble des données de MES et de débit de chacun des affluents pour estimer les contributions à partir des flux cumulés. Seules les données pour l'Arve, la Saône, le Gier et le Fier étaient disponibles et ont permis d'estimer une contribution relative entre ces 4 affluents. Il apparaît ainsi que l'Arve et la Saône seraient les deux principaux contributeurs au flux de MES avec des contributions respectives de 70 et 30%, alors que le Gier et le Fier représenteraient des apports négligeables. Nous constatons donc qu'à ce niveau du Rhône médian, sur la commune d'Andancette, le nombre d'affluents représente un challenge pour correctement discriminer les différentes sources de MES.

Nous avons toutefois tenté d'appliquer notre approche à l'exutoire du Rhône à la station d'Arles. Comme seulement trois échantillons avaient été analysés pour le Gardon, nous n'avons pas pu l'intégrer dans les sources potentielles. Nous avons ainsi tenté de discriminer à Arles les contributions des sources potentielles suivantes : le haut Rhône à Jons, la Saône le Gier, l'Isère, l'Ardèche et la Durance. Les échantillons utilisés à Arles ont été sélectionnés de façon à avoir des MES prélevées en conditions d'étiage et lors de crues marquées (Figure 18).

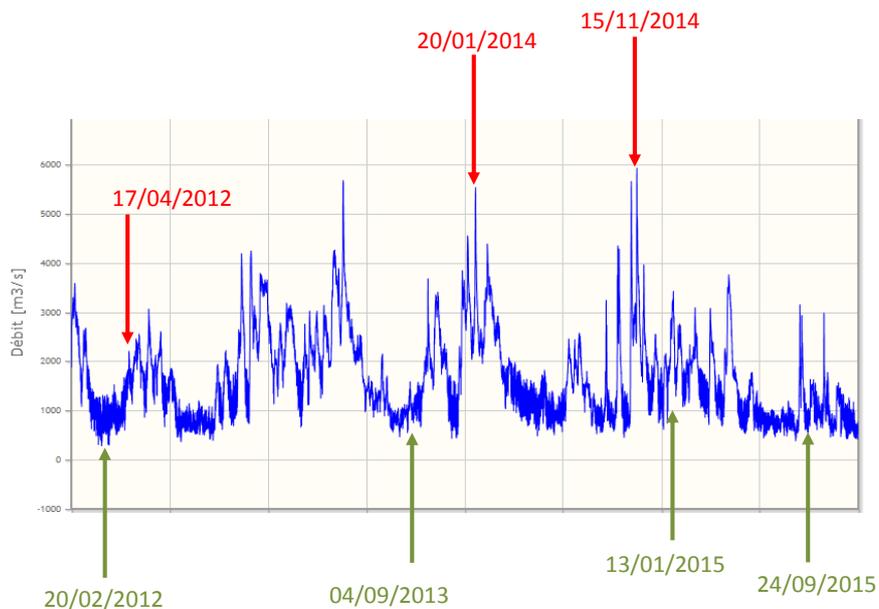


Figure 18 : Dates de prélèvement des échantillons utilisés pour tracer les particules à la station d'Arles en fonction du régime hydrologique.

Les résultats préliminaires de notre approche géochimique à la station d'Arles donnent des résultats globalement homogènes quelles que soient les conditions hydrologiques. Ainsi, la contribution majeure des flux de MES à Arles serait représentée par les MES issues du Haut Rhône avec une moyenne de 29%. Les contributions sont ensuite réparties entre le Gier (21%), l'Isère (15%), l'Ardèche (16%), la Durance (11%) et la Saône (9%).

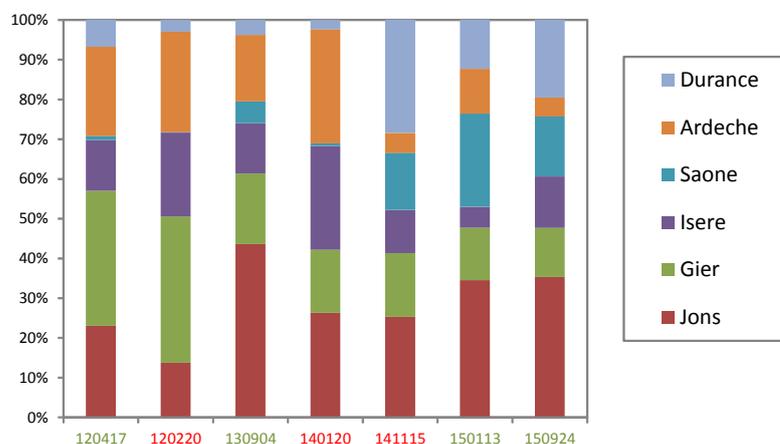


Figure 19 : Estimation des contributions relatives des différents affluents au flux de MES à la station de Arles à partir du modèle géochimique de mélange

Les résultats du Gier paraissent aberrants puisque les premières estimations de flux de MES sur ce cours d'eau semblent montrer que les flux de MES annuels sont négligeables à l'échelle du Rhône (e.g. en 2015 les flux cumulés de MES du Gier étaient de 2400 tonnes, soit 0,2% du flux à Jons cette même année). Même si la totalité des échantillons ont été correctement classés suite à l'analyse factorielle discriminante (Sr, Mg, V, Ba, Fe, Mn, Cu, Ti, Al, Co, Cr, P, Ni, Zn), il se peut que des termes sources manquant à ce stade dans le modèle de mélange comme le Gardon, la Drôme ou l'Ouvèze soient à l'origine d'estimations erronées. Par exemple, si la signature géochimique du Gardon est proche de celle du Gier, alors le modèle de mélange va donner du poids au Gier en raison de l'absence du Gardon dans le modèle de mélange. Il convient donc de déterminer avec précisions l'ensemble des signatures géochimiques des différentes sources pour estimer avec précision l'origine des MES à la station de Arles.

#### 4. Conclusions et perspectives

L'approche pour remonter à l'origine des particules à partir des concentrations en éléments traces métalliques est intéressante et faisable à l'échelle du Rhône. Cette possibilité est due aux forts contrastes géologiques entre bassin versant, à la mesure de plusieurs éléments suffisants pour discriminer les affluents, et au grand nombre de données obtenus sur 5 années. Cette échelle temporelle a permis de « lisser » les effets de crue qui peuvent être très variable d'une année à l'autre et d'un affluent à l'autre. A l'aide d'une approche mathématique bayésienne, ces données ont permis de calculer la contribution des différents affluents (Tableau 3).

Ces résultats s'accordent avec d'autres au moins sur les contributions globales suivantes : 30% de la Durance (et affluents préalpains), 30 % de l'Isère, 10 % du Haut-Rhône et 10% des Cévennes. Ces chiffres sont précisés dans le texte. Cette approche reste à valider pleinement par des statistiques poussées, mais il s'agira aussi d'évaluer le rôle de la resuspension de matériel déstocké. Ce matériel

resuspendu, non pris en compte dans notre calcul, ne doit toutefois pas dépasser les 10 % du flux total en Arles. Au besoin, des calculs d'évaluation « rétrospectifs » peuvent maintenant être proposés sur les échantillons ponctuels prélevés à Arles.

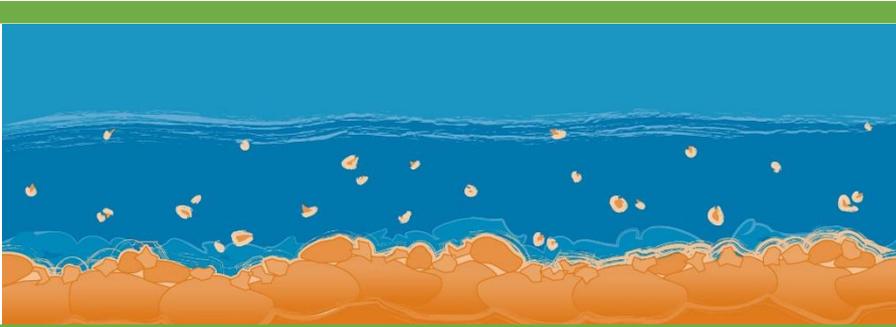
L'approche utilisant les signatures géochimiques de la fraction résiduelle et conservative des particules du Rhône et de ses affluents semble prometteuse pour déterminer leur origine à l'échelle d'un échantillon ponctuel. Nous avons montré que cette approche permettait de distinguer les contributions relatives des affluents du Rhône à la station de Jons en période de crue, régime de base ou bien même lors de chasses hydrosédimentaires. La comparaison avec des approches couplant des modèles hydrologiques et de transport a permis de conforter nos résultats et de montrer leur complémentarité. Cette approche a également montré qu'elle pouvait permettre de distinguer l'origine de MES entre deux sources, notamment au niveau de confluences comme le Rhône et la Saône. Nous avons ainsi montré via cette approche que les MES étaient homogènes à la station de Ternay entre la rive droite et la rive gauche. Ces résultats ont notamment pu être validés à partir des données de débit et de MES obtenus sur le Rhône et la Saône pour les mêmes périodes de prélèvements. L'application de cette méthode plus en aval sur le Rhône à Andancette et à Arles a montré qu'il était encore difficile de tracer l'origine des MES jusqu'à l'exutoire du fleuve Rhône via cette méthode. Cette limitation est très certainement due au fait que nous n'avons pas encore caractérisé de façon robuste un certain nombre d'affluents (Gardon, Drôme, Ouvèze...) ce qui tend à donner des résultats erronés via le modèle de mélange. Il convient donc de finaliser dans le prochain programme OSR la caractérisation des différentes sources via cette approche, pour affiner nos modèles de mélange à l'échelle de l'échantillon ponctuel à l'exutoire. L'une des perspectives est de transposer cette méthodologie à des carottes sédimentaires afin de retracer l'historique des apports des MES en fonction de leur origine. Ce sera aussi un moyen de retracer l'origine des historiques de contamination et de retracer l'évolution du transit sédimentaire sur le fleuve Rhône, en lien avec la mise en place des différents aménagements sur le fleuve lors du siècle dernier.

## 5. Références

- Dabrin, A., J. Schäfer, et al. (2014). Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. *Continental Shelf Research* 72: 119-130.
- Morse, J.W., Luther III, G.W., (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 3373–3378.
- Sadaoui, M. et al., 2016. Controls and budgets of riverine sediment fluxes to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Journal of Hydrology*, 540, pp.1002–1015.
- Slomberg, D.L., Ollivier, P., Radakovitch O., Baran, N., Sani-Kast, N., Miche, H., Borschneck, D., Garby, O., Bruchet, A., Scheringer, M., Labille, J. Characterisation of suspended particulate matter in the Rhpne River: insights into analogue selection. *Environmental Chemistry*, DOI: 10.1071/EN15065.
- Sogreah 2001. Étude globale pour une stratégie de réduction des risques liés dus aux crues du Rhône. 5 rapports.
- Walling, D. E. (2013). The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. *Journal of Soils and Sediments* 13(10): 1658-1675.
- Zebracki, M. et al., 2014. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. *The Science of the total environment*, 502C, pp.122–132.







**O**bservatoire  
**S**édiments  
**R**hône



Provence-Alpes-Côte d'Azur



**Observatoire des Sédiments du Rhône**

GRAIE – OHM Vallée du Rhône

66 bd Niels Bohr – CS 52132

69603 Villeurbanne Cedex

[www.graie.org/osr/](http://www.graie.org/osr/)

Contact : [dad.roux@graie.org](mailto:dad.roux@graie.org)