



HAL
open science

Évaluation des sources de contaminants métalliques. OSR4 | Action IV.2

Olivier Radakovitch, Julie Gattacecca, J. P. Ambrosi, Eléonore Resongles, A.
Véron, A. Guilhou

► To cite this version:

Olivier Radakovitch, Julie Gattacecca, J. P. Ambrosi, Eléonore Resongles, A. Véron, et al.. Évaluation des sources de contaminants métalliques. OSR4 | Action IV.2. [Rapport de recherche] Cerege. 2017. hal-03749323

HAL Id: hal-03749323

<https://hal.science/hal-03749323>

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

Évaluation des sources de
contaminants métalliques



Observatoire
des Sédiments
du Rhône

Action IV.2

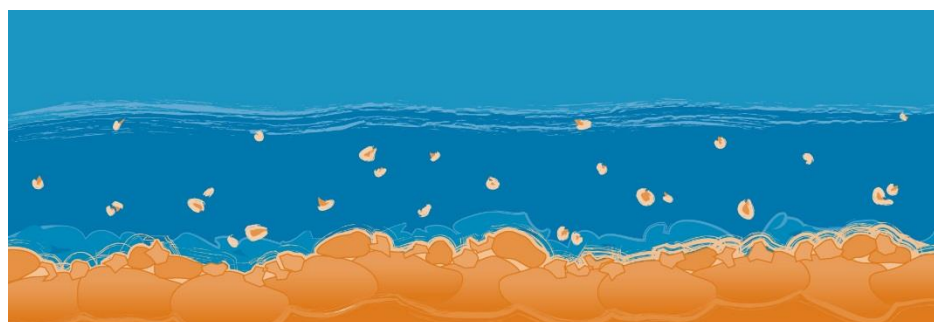
Rapport final – décembre 2017



2015 - 2020



Donnons un avenir à notre fleuve



Personnes impliquées	Equipe de recherche
O. Radakovitch, J Gattacceca, J.P. Ambrosi E. Resongles, A. Veron, A. Guilhou,	Cerege – Aix en Provence

Évaluation des sources de contaminants métalliques dans les matières en suspension du bassin du Rhône

Résumé

L'OSR s'est intéressé depuis ces débuts aux comportements et flux de divers éléments traces métalliques (ETM) associés aux particules. Les objectifs étaient de caractériser les valeurs actuelles de concentrations et de flux en complétant les suivis de l'Agence de l'Eau RMC, et de préciser autant que possible l'origine des éléments. Pour ceci, les travaux ont porté sur les possibilités d'utiliser les éléments constitutifs des particules pour définir les sources (cf. livrable IV.1), et sur l'utilisation de marqueurs isotopiques de certains ETM. Cette dernière approche a été initiée dans l'OSR 4.

Ce document présente les résultats majeurs obtenus à partir de ces différentes approches, et synthétise les documents précédents. La première partie propose une synthèse des apports de l'outil « isotopique ». La deuxième partie présente pour la première fois l'état de la contamination sur le corridor pour huit éléments métalliques et propose des interprétations sur son évolution historique et sur les sources actuelles. Le risque qu'ils peuvent présenter est mis en exergue de valeurs toxicologiques de référence. Les valeurs de flux d'ETM et leurs évolutions sont discutées dans le livrable III.3.

Mots-clés

Métaux, sources, contamination, outil « isotopique », évolution temporelle

1. Introduction

L'axe IV de l'OSR-4 vise à caractériser les sources de contaminants et de particules sur le Rhône et l'ensemble de ses affluents. Il s'appuie 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 en utilisant différents traceurs géochimiques. L'action IV.2 complète cette approche en proposant des travaux plus spécifiques et pointus sur l'origine des contaminants métalliques. Dans ce cadre, la mesure des rapports isotopiques de certains métaux peut se révéler pertinente, car elle peut apporter des informations nouvelles sur les particules mais aussi sur les sources mêmes de la contamination, en permettant par exemple de discriminer une origine naturelle d'apports anthropiques. De telles mesures n'ont jamais été réalisées sur les matières en suspension du Rhône, et l'analyse elle-même a du être développée dans le cadre de l'OSR4. Ce rapport fait état dans sa première partie des avancées obtenues sur cette technique analytique et interprète ces résultats. Il complète le rapport d'avancement présenté en Mars 2017 en intégrant les dernières données acquises.

L'OSR acquiert des données sur les éléments traces métalliques (ETM) depuis son démarrage avec deux principaux objectifs : 1) utiliser l'ensemble des éléments mesurés pour caractériser au mieux l'origine des particules en suspension et les apports par les bassins versants, 2) caractériser l'origine et l'ampleur des contaminations métalliques. Chacun de ces points a déjà été abordé dans des précédents livrables, mais une synthèse plus complète peut être maintenant faite grâce à 6 ans d'acquisition de données. Le premier de ces objectifs est discuté dans le livrable IV.1, tandis qu'une interprétation de l'état de contamination est proposée pour les huit éléments métalliques listés par la Directive Cadre sur l'Eau en deuxième partie de ce rapport. Leurs concentrations sont décrites spatialement et temporellement pour évaluer l'état de la contamination et la situer par rapport à celles d'autres fleuves et à l'évolution historique pour le Rhône.

2. Apport des analyses isotopiques d'éléments métalliques pour la caractérisation de leurs origines

2.1 Généralités sur les rapports isotopiques d'éléments métalliques.

Un élément chimique est formé par des atomes qui contiennent un nombre précis de protons dans leur noyau, et d'un nombre identique d'électrons gravitant autour du noyau, qui définissent les propriétés chimiques de l'élément. Le noyau contient également des neutrons, proche du nombre de protons mais variable. Cet élément peut alors posséder plusieurs isotopes, à savoir des atomes qui ont le même nombre de protons mais un nombre différent de neutrons. Cette différence de neutrons fait que les masses de ces isotopes sont légèrement différentes et présentent alors des comportements physiques différents, alors que leurs propriétés chimiques générales restent identiques de par le même nombre de protons et électrons. Des techniques analytiques permettent de différencier les isotopes et de mesurer exactement les quantités qu'ils représentent. Ainsi, l'abondance isotopique est le pourcentage, en nombre d'atomes pour un élément donné, de chacun des isotopes par rapport à l'ensemble des isotopes qui constituent cet élément. Le **rapport isotopique** est le rapport du nombre d'atomes d'un des isotopes sur celui d'un autre.

Ces rapports isotopiques sont utilisés comme traceurs depuis de nombreuses années en géochimie. Ils offrent des informations uniques qui ne peuvent pas être obtenues à partir des concentrations seules, car les différences de propriétés physiques des isotopes sont à l'origine de leur différence de comportements et ou de distribution au cours des processus physico-chimiques, tels que :

- l'élément mesuré est constitué d'atomes issus de plusieurs origines qui ont chacune des rapports isotopiques qui leur sont propres (diverses sources naturelles ou anthropiques par exemple)
- les atomes de l'élément ont subi un fractionnement durant leur parcours dans l'environnement, c'est-à-dire une modification dans leur abondance isotopique qui peut être due à des processus particuliers : processus industriel, échange avec la phase dissoute, transfert vers le biota...

Le plomb est un des éléments traces métalliques qui a été le plus étudié sur ces aspects et de très nombreux travaux ont démontré l'intérêt de ces mesures isotopiques. Les rapports isotopiques du Pb varient dans la nature en fonction de la composition chimique des roches et des sols, mais les apports anthropiques sont eux aussi marqués par des signatures isotopiques variées du Pb « industriel », des différences qui sont liées au type de minerai utilisé et aux procédés industriels. Une des utilisations les plus classiques des isotopes du Pb a été de démontrer la contamination majeure par le Pb présent dans les essences et qui s'est retrouvé répandu à l'échelle mondiale. Ce sont les signatures isotopiques caractéristiques de ces essences qui ont permis ceci, car le Pb utilisé provenait de minerais très différents du Pb naturel local. Ces différences d'origine sont mises en évidence à l'aide de diagrammes de rapports isotopiques sur lesquels chaque source, caractérisée par un rapport ou une gamme de rapports, est matérialisée sous forme d'un point ou d'une zone appelée « pôle ». Un exemple de ce type est donné dans la figure 1.

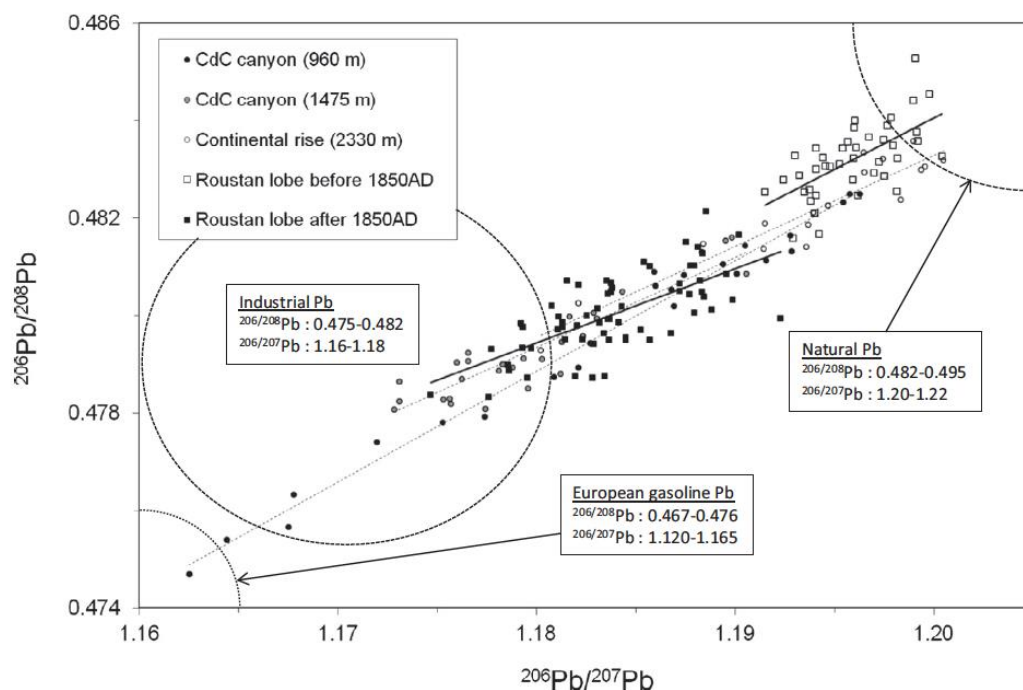


Figure 1 : Rapports $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ en fonction du $^{206}/^{207}\text{Pb}$ mesurés dans des carottes sédimentaires du Canyon de Cap de Creus (CdC) et du delta du Rhône (Roustan). Figure tirée de Cossa et al. 2017. Les échantillons des carottes du delta du Rhône montrent une répartition attestant d'un mélange entre trois pôles : le Pb naturel (en haut à droite), le Pb industriel et le Pb issu des essences européennes (en bas à gauche). Chacun de ces pôles est caractérisé par une gamme de rapports précisée dans les rectangles : il ne s'agit pas dans ce cas d'une valeur unique mais d'une zone approximative (délimitée ici par les ronds).

Lorsqu'on est en présence d'un mélange entre deux sources ou pôles, chacun étant caractérisé par un rapport isotopique qui lui est propre, les rapports qui résultent de ce mélange se situent sur une droite entre ces pôles. Une explication de la lecture de ces graphes est donnée en figure 2.

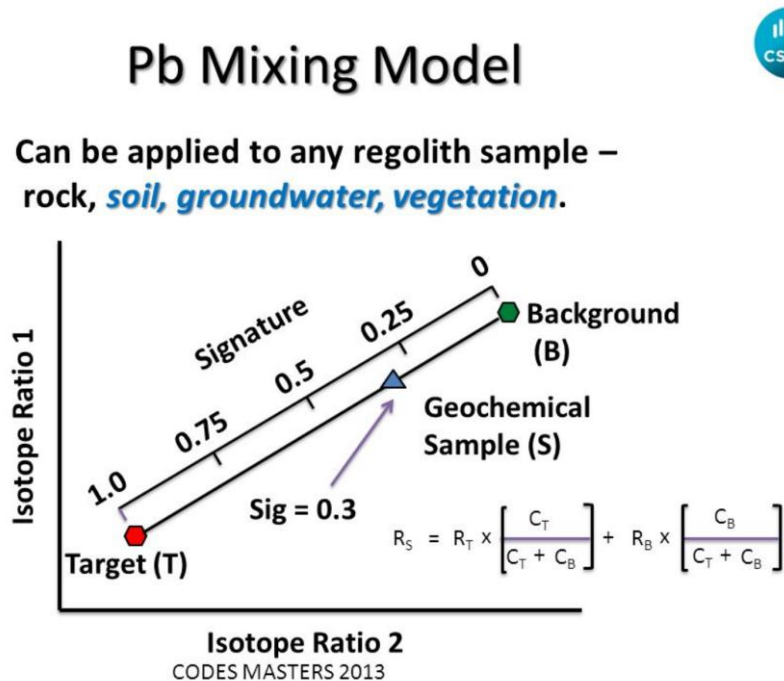


Figure 2 : Répartition des rapports isotopiques lors d'un mélange binaire. Les points B et T correspondent à deux pôles qui peuvent être mélangés en proportion différentes. Quelles que soient ces proportions, les rapports de ce mélange se situent sur la ligne droite entre ces deux pôles. Ces proportions peuvent être calculées en regardant la position du mélange sur cette droite : elles sont reportées sur la droite en pourcentage de la source T. A titre d'exemple, le mélange S proposé ici ne peut être obtenu qu'en prenant 30% de T et donc 70 % de S. <http://slideplayer.com/slide/4150694/>.

2.2 Informations sur les éléments étudiés : Pb et Zn

Nous avons proposé de développer ces analyses isotopiques sur les matières en suspension (MES) du Rhône pour voir si les variations de rapports apportent des informations supplémentaires sur l'origine des particules et/ou sur l'origine des éléments traces métalliques (ETM). Ces analyses ne peuvent pas être faites sur tous les ETM car certains ne possèdent qu'un isotope, d'autres ne montrent que de très faibles variations de rapports, et d'autres sont extrêmement difficiles à mesurer. La proposition a porté sur trois ETM : le Plomb (Pb), le Zinc (Zn) et le Cadmium (Cd). Ce choix a été dicté par les raisons suivantes :

- Le Pb, qui est une **substance prioritaire de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE)**, est un ETM pour lequel les analyses isotopiques sont très bien maîtrisées et qui a démontré depuis longtemps un fort intérêt comme traceur de sources. Dans les MES du Rhône, cet élément montre des teneurs variables dont certaines fortes, celles des affluents cévenols. Les valeurs de concentrations moyennes sur l'Ardèche, la Cèze et le Gardon sont respectivement de 29, 95 et 103 µg/g, nettement supérieures à celles d'Arles et Jons, respectivement 38 et 29 µg/g (Figure 3).

- Le Zn est un ETM dont les apports anthropiques sont devenus bien marqués à l'échelle mondiale. Il peut poser des problèmes toxicologiques mais à des concentrations assez élevées qui pour l'instant n'ont jamais été observées sur le Rhône. Les affluents du Rhône ont des concentrations très diverses, avec de fortes disparités entre les Cévennes ou la Saône (192 à 223 µg/g) et le sud des Alpes (66 µg/g en Durance et Drôme, figure 3). Les moyennes des Cévennes et de la Saône sont supérieures à celles des autres affluents. Les rapports isotopiques pourraient être intéressants pour comprendre l'évolution de cet ETM le long du fleuve, mais ces analyses sont encore très récentes et peu de travaux ont été publiés.

- Le Cd est une **substance dangereuse prioritaire de la DCE**. Les teneurs de cet élément dans le Rhône ne présentent pas de risque (cf. chapitre 2), mais là encore les affluents cévenols ont les plus fortes teneurs moyennes (0,8 à 0,83 µg/g) suivi de la Bourbre (0,64 µg/g).

Les figures 3 et 4 reportent les valeurs moyennes avec leur écart-type pour chacun des affluents. La différence est bien marquée pour ces 3 métaux entre les affluents cévenols et la Saône et les autres. Les valeurs de TEC (Threshold effect level, niveau à partir duquel un effet toxicologique peut être attendu) sont reportées. Le Zn et Pb sur ces affluents dépassent ces niveaux, mais la suite du texte et le chapitre 2 préciseront l'état de cette contamination, très probablement liée à un fond géochimique naturel élevé.

A noter : l'analyse des échantillons du Gier et du Fier a été faite mais doit être recommencée suite à un problème technique. L'historique des données disponibles sur les sédiments dans la base RNB de l'Agence de l'Eau révèle qu'il est très probable que les MES du Gier montrent une contamination marquée pour plusieurs ETM, dont Pb, Zn et Cd. Cette contamination sera vérifiée dès début 2018 avec une ré-analyse des échantillons.

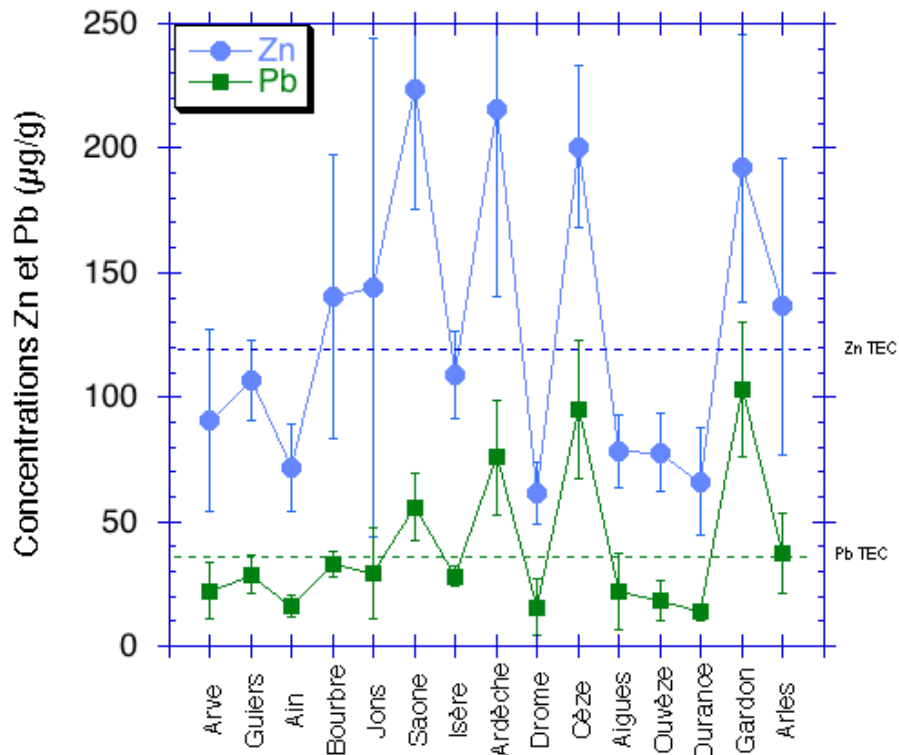


Figure 3 : Concentrations moyennes ($\mu\text{g/g}$) en Zn et Pb par affluent, évaluées à partir de la base de données OSR sur les matières en suspension. Tous les échantillons disponibles (2011-2016) sont pris en compte, qu'il s'agisse de crue ou pas. Les barres d'erreur correspondent à un écart-type. TEC : niveau à partir duquel un effet toxicologique est possible.

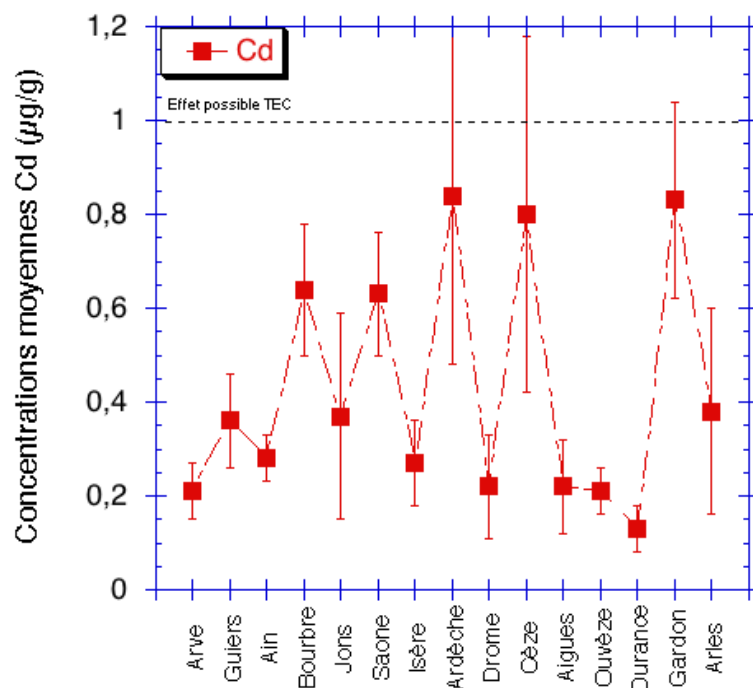


Figure 3 : Concentrations moyennes ($\mu\text{g/g}$) de Cd par affluent, évaluées à partir de la base de données OSR sur les matières en suspension. Tous les échantillons disponibles (2011-2016) sont pris en compte, qu'il s'agisse de crue ou pas. Les barres d'erreur correspondent à un écart-type. TEC : niveau à partir duquel un effet toxicologique est possible.

2.3 Développement analytique

A l'origine la mesure des isotopes du Pb, Zn et Cd devait être conduite en collaboration avec le Pr J. Viers du laboratoire GET de Toulouse (Géosciences Environnement Terre). Son équipe et laboratoire disposaient des compétences et capacités pour ces travaux, mais ils ont connu de gros problèmes d'appareillages au début de l'OSR-4 et n'ont pas pu assurer les analyses prévues.

Ces analyses ont donc été développées au CEREGE, et ce grâce au recrutement d'Éléonore Resongles qui a mis en place le protocole analytique de préparation et mesure des isotopes du Zinc, à Abel Guihou qui a pris en charge les mesures sur MC-ICP-MS et à Alain Véron qui a réalisé les préparations et mesures des isotopes du Pb. Une grande partie du temps a donc dû être consacrée au développement et le nombre d'analyses est inférieur à la prévision. De plus, les isotopes du Cadmium n'ont pas pu être mesurés sur l'appareil dont nous disposons, mais des tests ont été réalisés pour développer l'analyse des isotopes du Cuivre.

Le protocole de préparation des échantillons de MES pour la mesure des isotopes du Zinc et le protocole de traitement des résultats d'analyse isotopique ont été préparés sous la forme de fiche protocole et sont mis à disposition sur le site web de l'OSR-4.

2.4 Résultats sur les isotopes du Pb

Le plomb possède quatre isotopes stables de masse 204, 206, 207 et 208. Les trois derniers sont radiogéniques, c'est-à-dire qu'ils sont les produits finaux des chaînes de désintégration des isotopes radioactifs naturels de l'uranium et du thorium (^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th). On peut utiliser les variations isotopiques du plomb associées (1) aux minerais non ferreux utilisés dans l'industrie et (2) aux particules naturelles issues de l'érosion des roches. Ces variations sont acquises dans les minerais au cours de la ségrégation du plomb sous forme de sulfure, le plomb étant isolé chimiquement de ses isotopes pères (U-Th). L'abondance relative des isotopes du plomb dans les roches dépend principalement de la teneur initiale du système en U-Th ainsi que de l'âge de formation des objets géologiques. Les gisements métalliques et les roches sont ainsi caractérisés par des signatures isotopiques de plomb spécifiques que l'on retrouve dans les particules transportées par les rivières. Les rapports isotopiques des minerais et des roches sont généralement très différents.

Quarante-six échantillons ont été analysés sur la période 2011-2016. Une priorité a été donnée aux échantillons de crue qui sont supposés porter la signature du bassin versant plus que de l'anthropisation, et pour lesquels nous disposons aussi de suffisamment de matériel pour l'analyse.

La figure 5 reporte les rapports $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ en fonction du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, telle que dans la figure 1. Nous avons reporté en couleurs les valeurs des pôles : naturel, industriel et essence. Il s'agit de valeurs globales tirées de la littérature et qui s'appuient sur celles de la figure 1, sauf pour le pôle « Pb naturel » pour lequel des travaux précédents ont montré que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ peut descendre jusqu'à 1,19. Le domaine délimité par le rectangle en trait bleu définit la gamme de valeurs obtenues par Baron et al (2005) qui ont mesuré 35 échantillons de minerai de galène (sulfure de plomb) récoltés sur des sites miniers de l'Ardèche et du Gard. Enfin, Cossa et al (2017) ont étudié une carotte de sédiment au large du delta du Rhône dans laquelle ils ont pu reconstituer les dépôts de Pb au cours du temps et définir les rapports isotopiques. Ils proposent notamment deux valeurs correspondantes à des signatures moyennes pour la période préindustrielle (1600-1850) et industrielle (1850-2008). Ces valeurs sont reportées par des ovales orange sur le graphe.

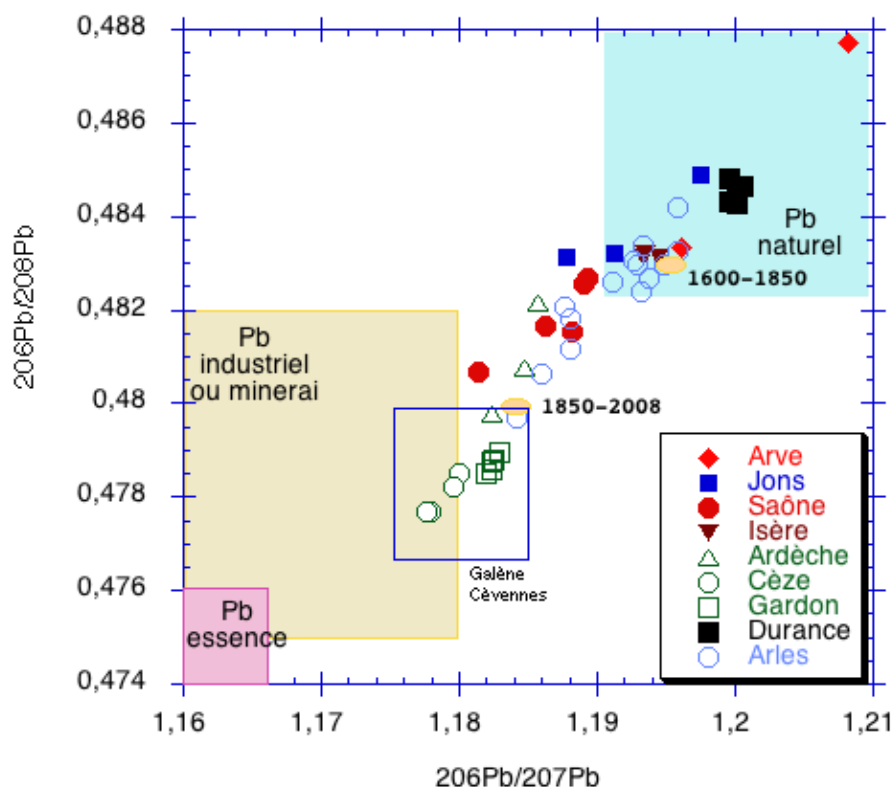


Figure 4 : Rapports isotopiques $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ en fonction du $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ sur les matières en suspension du Rhône. Les mesures ont été faites sur une sélection d'échantillons entre 2011 et 2016 dont plus de la moitié correspondent à des crues. Les rectangles et les ovales de couleurs correspondent à des valeurs attendues des différents pôles (cf. texte pour détail).

Ce graphique montre une répartition de droite de mélange linéaire entre les deux pôles « naturel » et « industriel » (cf. figure 2). Cette notion de pôle « industriel » n'est toutefois pas adaptée ici, car elle définit un domaine qui se caractérise par des signatures de Pb mesurés sur des échantillons ayant subi un processus industriel, mais pour lesquels le Pb original provient de minerais, type sulfure de plomb ou autre. Ces minéralisations existent dans les bassins versants des trois affluents cévenols et elles en constituent donc le fond « naturel ». Cette figure montre que quelles que soient les concentrations, ces rapports permettent de dissocier certains affluents. Les points suivants peuvent être soulignés :

1) le Pb issu des essences n'exerce plus de forte influence sur ces particules, les valeurs de ce pôle sont en effet très loin de ce que l'on observe contrairement à ce qui se passait à la fin du dernier siècle.

2) la Durance, l'Isère, le Haut-Rhône à Jons et l'Arve sont sur des valeurs « naturelles ». Cette signature est en accord avec les concentrations qui sont faibles et en moyenne respectivement de 14, 28, 29 et 22 $\mu\text{g/g}$ (cf. chapitre 2). A titre de comparaison, les données de l'Atlas Géochimique FOREGS permettent de proposer une valeur de bruit de fond naturelle du Pb de 25 à 30 $\mu\text{g/g}$ pour l'Europe, la valeur anthropique moyenne étant à 40 $\mu\text{g/g}$. Il faut noter également que les données sur l'Arve (18 échantillons) démontrent que la contamination au Pb n'est plus un problème pour cette rivière (période échantillonnée 2013-2014).

3) les affluents cévenols montrent eux des concentrations bien au-dessus de ce bruit de fond européen avec des moyennes de 76, 95 et 103 $\mu\text{g/g}$ pour l'Ardèche, la Cèze et la Gardon (cf. chapitre 3). Ces fortes valeurs sont associées à une composition isotopique qui se rapproche d'un pôle indiqué « industriel », mais cette notion est faussée. En effet, il ne s'agit probablement pas ici d'une source industrielle mais du bruit de fond géochimique de ces zones qui contiennent de nombreux sites et

terrains riches en Pb (massif granitiques et surtout schisteux). Ceci est démontré par les rapports isotopiques des MES qui sont en accord avec ceux de minerais issus de ces zones (rectangle trait bleu). La plupart de ces échantillons étant collectés en crue, ces MES résultent de l'érosion des sols et sans doute des terrils laissés à l'air libre, mais nous ne disposons pas de données sur le terrain qui permettent de différencier entre ces deux origines. Cette interprétation d'un fond naturel élevé est très probablement valable pour le zinc, l'arsenic, et l'antimoine, des éléments eux aussi enrichis sur ces affluents (cf. figure 3 et chapitre 3) et qui sont typiquement associés au Pb dans les minéralisations sulfurées. Ces affluents constituent la source principale pour ces éléments au Sud du Rhône. Si un effort doit être porté sur la réduction de leur transfert, il s'agira de définir la part qui provient de l'érosion de sites réhabilitables par rapport à celle issue de zones naturelles sur lesquelles on ne peut pas agir. A noter que les rapports sur l'Ardèche se retrouvent légèrement au dessus des autres, ce qui peut s'expliquer par une plus forte dilution par du Pb issus de sols non enrichis (expliquant aussi des concentrations plus basses).

4) La Saône se démarque des autres affluents. La concentration moyenne y est assez élevée (55 µg/g), et les rapports se répartissent sur un mélange entre du Pb « naturel » et « industriel ou minéral », mais la signature est bien différente des affluents cévenols. La droite regroupant les points Saône est en effet différente de celle des points cévenols, et la valeur d'interception sur l'axe des Y serait différente. Nous n'avons pas de références pour les rapports isotopiques des bassins versants pouvant affecter la Saône, notamment ceux des affluents en rive droite du Massif Central, et on ne peut pas à ce jour définir s'il s'agit là encore d'un bruit de fond géochimique élevé et spécifique ou s'il y a ici une contamination via des apports industriels. Le point qui se détache nettement pour cet affluent correspond à un prélèvement à très faible débit (85 m³/s). Sa teneur en Pb est proche des autres échantillons et n'est pas particulièrement forte, mais sa signature isotopique atteste d'une influence plus anthropique.

5) Les échantillons d'Arles se répartissent de manière normale entre les deux pôles « cévenols » et « naturels », puisqu'ils résultent tous d'un mélange des MES de ces affluents. Ils se répartissent aussi parfaitement par rapport à l'évaluation faite par Cossa et al (2017) des signatures passées. Certains échantillons sont très proches de la période préindustrielle 1650-1800. D'autres se rapprochent de celles de la période anthropique (1850-2008). Il faut souligner que cette dernière signature moyenne proposée par Cossa et al (2017) est fortement influencée par le Pb des essences, qui a impacté l'environnement de l'entre deux-guerres jusqu'à la fin du siècle, et qui tire la signature vers le coin inférieur gauche du graphe. L'intérêt des rapports isotopiques est qu'ils sont indépendants de la concentration en Pb, et peuvent donc être parfaitement comparés entre sédiment et MES.

La figure 5 reproduit pour ces mêmes échantillons le rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de celui du $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Ce rapport n'a été encore que peu utilisé à cause des difficultés analytiques pour mesurer précisément la quantité de ^{204}Pb , qui ne constitue que 1% en moyenne de tous les atomes de Pb. Il est reporté ici pour la première fois sur les MES, et cette figure démontre qu'il s'agit d'un traceur intéressant pour caractériser l'influence des affluents.

Les points importants sont :

1) les affluents cévenols sont très bien distingués et la Cèze se démarque par ailleurs de l'Ardèche et du Gardon. Les deux points en Arles les plus en haut à gauche (Cev) correspondent à des crues directement influencées par l'Ardèche (4/11/2011 et 5/11/2014).

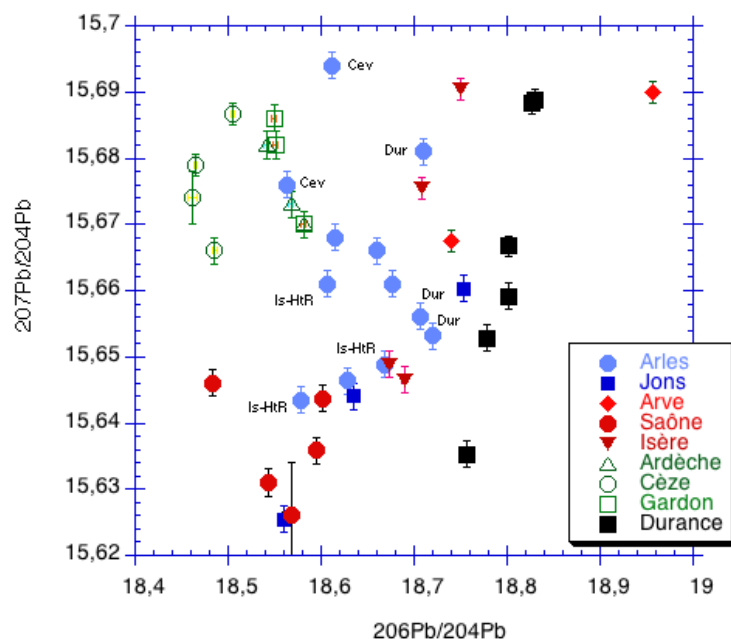


Figure 5 : Rapports isotopiques $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour les échantillons 2011-2015 analysés. Les indications textuelles (Cev=Cévennes ; Dur= Durance ; Is-HtR = Isère/Haut-Rhône) sont accolées au point d'Arles qui correspondent à des prélèvements de crue influencée par ces affluents.

2) la Durance conserve là encore une nette différence. Les 3 points en Arles les plus à droite sur la figure (Dur) sont des crues principalement issues de cet affluent.

3) La Saône et le Haut-Rhône restent difficiles à dissocier sur ce graphe. Sur les 3 échantillons de crues en Arles associés à ces affluents (Is-HtR), deux d'entre eux sont bien marqués, mais la position du troisième (en haut) ne peut s'expliquer que par un mélange avec des apports cévenols. Le point de Jons détaché en haut à droite est une crue principalement de l'Ain. Cet affluent se caractérise comme la Durance par des teneurs en Pb très faibles (figure 2) et sans doute par des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ élevés.

4) les points de l'Isère sont répartis en deux groupes bien séparés sur la verticale nous n'avons pas encore d'explication à cet éclatement. Il en va de même pour l'Arve.

Les quatre échantillons d'Arles non indexés (sans texte) sont des prélèvements hors crue. Ils confirment qu'en ce cas les MES résultent d'un mélange entre les 3 grandes sources que sont : 1) Haut-Rhône+Saône+Isère, 2) Durance et 3) les affluents cévenols (cf. livrable IV.1).

La figure 6 représente les valeurs du rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en Arles en fonction des teneurs en Pb. Ils sont dissociés selon les affluents d'origine pour les crues. Les affluents cévenols sont les seuls pourvoyeurs majeurs de cet élément, pouvant charrier des teneurs qui se rapprochent des valeurs de PEC à 128 ppm (PEC= concentration a effet toxicologique probable). Pour le reste, les autres valeurs sont au niveau de la TEC (36 ppm), c'est-à-dire juste au dessus du seuil où des effets toxiques pourraient être constatés.

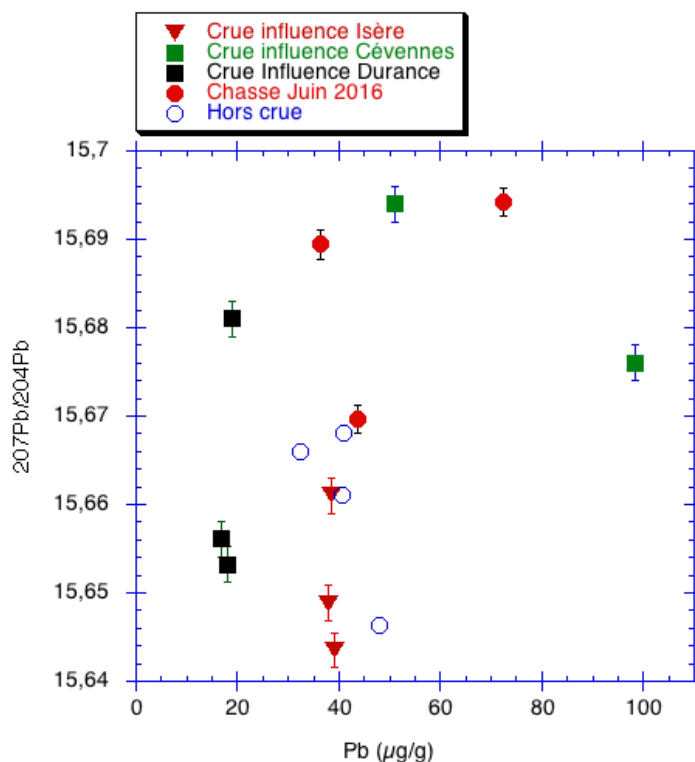


Figure 6 : Rapports isotopiques $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de la teneur en Pb ($\mu\text{g/g}$) pour les échantillons prélevés sur Arles en crue ou hors crue. Les rectangles de couleurs entourent les échantillons d'Arles prélevés en crue et indiquent l'origine principale de la crue.

2.5 Résultats sur les isotopes du Zn

Le Zinc possède cinq isotopes stables dont les variations sont exprimées par une unité particulière : $\delta^{66}\text{Zn}$ en ‰. Cette unité permet d'évaluer la différence mesurée entre le rapport isotopique $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ d'un échantillon et celui d'un échantillon de référence « universel » dénommé IRMM 3702. L'équation ci-dessous explique le calcul de ce $\delta^{66}\text{Zn}$.

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM 3702}} = \left[\frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{éch}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{IRMM 3702}}} - 1 \right] \times 1000$$

Les variations naturelles de cette signature en $\delta^{66}\text{Zn}$ peuvent atteindre des amplitudes de 2,5 ‰. Dans des environnements miniers, la composition des minerais de sulfure de Zn peut varier de -0,17 à +0,64‰, avec une moyenne de $0,16 \pm 0,20$ ‰. Les résidus de processus industriels ou d'extractions minières montrent eux des valeurs plus importantes pouvant monter à + 1,49 ‰ (Sivry et al, 2008). Très peu de travaux ont encore été réalisés pour utiliser ce traceur comme marqueur de sources de particules dans de grands fleuves. Chen et al (2009) ont montré que les matières en suspension dans la Seine variaient entre 0,3 et 0,1 ‰, deux pôles correspondant respectivement à une source naturelle (considérée comme du granit) et des apports anthropiques reliés aux stations d'épuration et/ou au lessivage des toits parisiens lors des pluies. A plus petite échelle, Resongles et al (2014) ont pu montrer que le Zn dans les sédiments du Gardon était principalement dû aux anciennes activités minières, avec une composition en $\delta^{66}\text{Zn}$ très uniforme de $0,23 \pm 0,03$ ‰. Ces auteurs ont constaté une faible diminution (de 0,23 à 0,18) de la signature d'amont en aval du Gardon.

Les données des MES du Rhône montrent que les teneurs en Zinc ont une forte variabilité de l'ordre d'un facteur 4 (figure 2). L'Ardèche, la Cèze et le Gardon ont des moyennes respectives de 215, 200 et 192 $\mu\text{g/g}$ (cf. chapitre 3). Il s'agit de teneurs potentiellement toxiques puisque la valeur de TEC est de 121 $\mu\text{g/g}$ pour le Zn. La Saône a aussi une moyenne élevée à 223 $\mu\text{g/g}$. Pour tous les autres affluents les teneurs sont plus basses et les moyennes à Arles et Jons sont très similaires autour de 125-130 ppm. Là encore, les affluents sud-alpins (Durance, Drôme) ont les teneurs les plus basses autour de 60 ppm environ.

Pour évaluer plus précisément le rôle des apports cévenols et confirmer l'origine du Zn dans le Rhône, nous avons réalisé les premières mesures de $\delta^{66}\text{Zn}$ sur des MES. Les échantillons sélectionnés sont les mêmes que ceux utilisés pour les isotopes du Pb afin de multiplier les informations.

La figure 5 reporte les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ en fonction de l'inverse de la concentration en Zn ($1/\text{Zn}$ en ppm). Pour rappel, plus de la moitié des échantillons sont des prélèvements de crue. L'erreur sur la mesure du $\delta^{66}\text{Zn}$ est de l'ordre de +0,06‰, et cette valeur élevée n'est pas représentée ici pour simplifier la lecture du graphe. Il faut toutefois noter qu'elle est importante puisqu'elle recouvre l'essentiel de la gamme (un échantillon à 0,2 est potentiellement entre 0,14 et 0,26‰). Bien qu'il soit donc statistiquement difficile de séparer des pôles ou tendance à cause de cette erreur, les points suivants peuvent être soulignés:

1) les valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ mesurées sur les affluents les plus riches en Zn (Gardon, Ardèche et Cèze) sont tout à fait similaires à celles reportées dans la littérature pour les sulfures de Zinc. Elles se dissocient légèrement (Gardon notamment) mais restent tout de même dans la marge d'erreur. Le fait que les deux points de la Cèze aient des teneurs différentes (186 et 255 ppm) mais des valeurs de $\delta^{66}\text{Zn}$ parfaitement similaires (0,15 et 0,16) démontre l'efficacité de ce marqueur. Le $\delta^{66}\text{Zn}$ moyen pour le Gardon (0,31) est supérieur à celui trouvé par Resongles et al (2014, valeur de 0,2 à 0,25), mais ces auteurs ont utilisé des échantillons de sédiment et pas de MES.

2) la Durance et l'Isère ont des signatures plus basses variant entre 0,1 et 0,2‰.

3) comme pour le Pb et d'autres éléments (cf. livrables OSR précédents), les signatures mesurées en Arles lors des crues se rapprochent des affluents alimentant ces crues, comme pour les 3 points les plus à gauche dans le graphique (de haut en bas crue du 6/11/11 associée à la Durance, crue du 20/1/14 de la Durance et crue du 20/5/2013 de la Durance+Saône+Haut-Rhône).

4) le point de Jons séparé à droite du graphe est un échantillon collecté lors d'un étiage particulièrement sévère. Il montre la teneur en Zn la plus importante de toutes les mesures sur cette station. Il s'agit peut être d'un processus de bioaccumulation par de la matière organique fraîche qui pourrait constituer l'essentiel des MES à cette période.

Malheureusement, ce traceur ne nous permet pas d'aller bien plus loin dans l'interprétation, à cause de l'erreur analytique élevée par rapport à la gamme de variation naturelle ainsi que de la faible variabilité du signal entre les affluents.

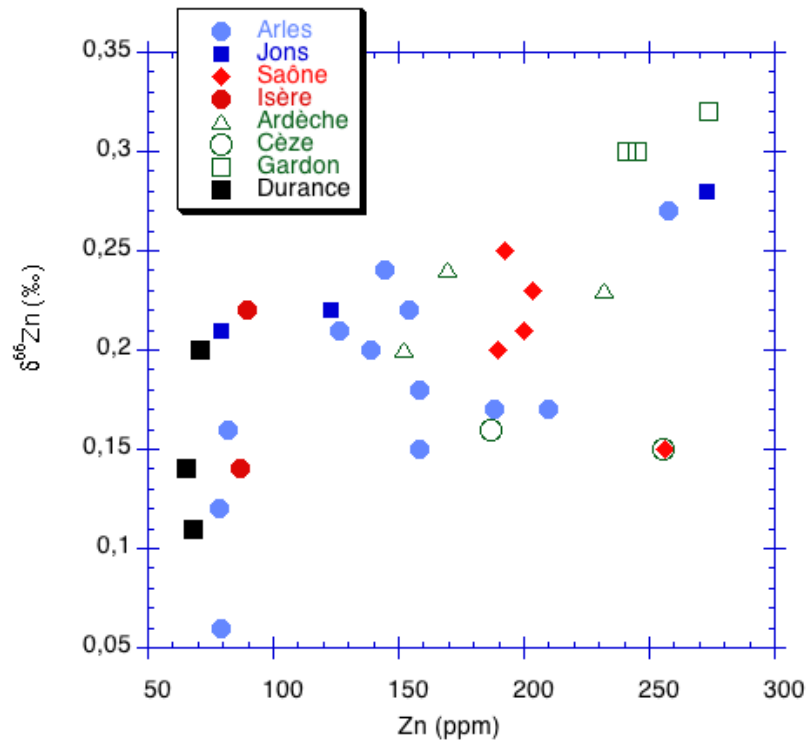


Figure 7 : Valeurs isotopiques du Zinc-66 mesurées sur les échantillons de matière en suspension du Rhône et de ses principaux affluents. Les données sont reportées en fonction des teneurs en Zn (ppm ou µg/g).

2.6 Isotopes du Cd et Cu

Les isotopes du cadmium devaient être mesurés à Toulouse (cf 2.3) mais ceci n'a pas pu être fait à cause d'un problème technique. L'appareil MC-ICP-MS du CEREGE ne permet pas de les mesurer, mais en contre partie nous avons travaillé au développement de l'analyse des isotopes du Cuivre. Malheureusement, les premières données ont montré un problème dans la technique d'extraction utilisé. Le nickel reste en trop grande quantité dans les fractions extraites pour le Cuivre (mal purifiées) et il crée des problèmes d'interférence sur la machine. Ces résultats seront toutefois retravaillés en 2018 pour essayer d'en sortir des données.

2.7. Conclusions et perspectives

Cette approche de traçage des contaminants métalliques donne des résultats mitigés. Pour le Plomb le traçage se révèle pertinent et pourra très probablement permettre de remonter aux origines du Pb selon les affluents, alors que ce ne sera pas le cas pour le Zinc dont les variations spatiales ne sont pas assez contrastées. Les données sur le Pb pourront être aussi utilisées pour mieux retracer l'histoire de la contamination du Rhône par les métaux, un point qui a fait polémique dans les années 1970-1980 et qui reste important à préciser.

Cependant, ces nouvelles données et l'interprétation présentée au chapitre suivant démontrent que la contamination chimique par le Pb n'est plus d'actualité pour le Rhône. Les valeurs actuelles en

Arles et Jons ne sont qu'un facteur 2 au maximum au dessus du bruit de fond naturel européen, et tout à fait similaires à celles du bruit de fond anthropique général. Les affluents cévenols et la Saône restent les pourvoyeurs principaux de Pb avec des teneurs élevées, mais associées aux bruits de fond spécifiques de ces zones. Il reste si nécessaire à préciser si ces affluents sont encore impactés par de l'érosion de terrils abandonnés (et donc pouvant être limitée) ou simplement celle des sols enrichis. Une reconstitution fine des apports historiques à partir d'enregistrements sédimentaires apportera peut-être la confirmation de cette évolution (projet ArchéoRhône financé depuis 2017 par l'Agence de l'Eau).

3. État des lieux des teneurs en éléments traces métalliques dans le corridor

L'OSR acquiert des données sur les éléments traces métalliques (ETM) depuis son démarrage avec deux principaux objectifs : 1) utiliser l'ensemble des éléments mesurés pour caractériser au mieux l'origine des particules en suspension et les apports par les bassins versants, 2) caractériser l'origine et l'ampleur des contaminations métalliques. Chacun de ces points a déjà été abordé dans des précédents livrables, et le premier de ces objectifs est discuté dans le livrable IV.1, qui utilise l'ensemble des données obtenues pour étudier les processus de transferts actuels des MES sur le bassin.

Grâce au recul obtenu par l'OSR avec 6 ans de données, ce chapitre propose une synthèse de l'état de contamination des MES pour huit de ces ETM :

- Cd, Ni et Pb, listés comme « Substances prioritaires » par la Directive Européenne Cadre sur l'Eau depuis 2010 pour évaluer l'état chimique des masses d'eaux. Le Mercure (Hg) est traité dans un autre livrable (cf. livrable IV.3).

- As, Cu, Zn et Cr, listés comme « Polluants spécifiques de l'état écologique des eaux de surface » par l'arrêté du 7 août 2015 sur le programme de surveillance de l'état des eaux.

- Co, listé comme « Substances pertinentes à surveiller » par l'arrêté du 7 Août 2015 sur le programme de surveillance de l'état des eaux.

L'arrêté du 7 août 2015 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux comprend d'autres ETM qui sont suivis par l'OSR. Cependant, seuls les 8 ci-dessus seront présentés ici, pour la raison principale qu'ils ont été mesurés depuis plusieurs années et par diverses études sur le Rhône ou d'autres fleuves européens, et qu'ils peuvent ainsi servir de base de comparaison. Cet état des lieux est focalisé sur le corridor et les stations d'Arles et Jons où le plus grand nombre de données est disponible. Pour les affluents, seules des valeurs moyennes sont présentées, et plus d'informations sont fournies dans le livrable IV.1.

Rappel : les travaux précédents de l'OSR ont souligné les points suivants :

a) Cr, Ni et Co ont une origine naturelle sur tout le corridor.

b) les affluents cévenols ont les teneurs les plus élevées en Cd, As et Pb et influencent les teneurs en Arles.

c) Cu et Zn sont généralement liés, sans doute à cause d'une affinité pour la matière organique. Ils montrent parfois des teneurs élevées en étiage.

3.1. État des lieux sur Arles et Jons

Les prélèvements de MES pour l'analyse des ETM sont réalisés sur ces deux stations depuis 2011. Ils sont fait de manière bihebdomadaire et irrégulièrement lors des crues. Les précédents travaux de l'OSR ont décrit le fonctionnement de ces stations de mesure et les méthodologies de prélèvements qui ont un peu évoluée dans le temps en fonction des développements d'appareils et/ou de problèmes matériels. De manière générale, les MES collectées sur ces stations sont obtenues par centrifugation, celles des autres affluents proviennent de prélèvements manuels (suivis de centrifugation en laboratoire) ou de piège à sédiments.

Le tableau 1 présente les moyennes et médianes pour l'ensemble des données et séparées en deux régimes de débit: crue annuelle et hors crue. Les valeurs de débits utilisées pour cette coupure sont de 3000 et 800 m³/s pour Arles et Jons.

		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Arles									
Moyenne totale	n=177	81,6	13,0	40,7	33,3	136,5	16,5	0,38	37,3
Écart-type		± 20,8	± 3,5	± 9,3	± 15,5	± 59,6	± 8,8	± 0,28	± 16,4
Médiane		81,4	12,9	41,2	30,5	129,2	16,3	0,34	36,5
Moyenne crue (>3000 m ³ /s)	n=46	75	12	38	29	115	16	0,32	36
Écart-type		± 20,0	± 3,7	± 9,6	± 15,1	± 63,8	± 10,3	± 0,15	± 21,7
Médiane		73	11	37	25	101	13	0,28	28
Moyenne Hors crue	n=138	84	13	42	34	144	17	0,41	38
Écart-type		± 20,6	± 3,4	± 9,0	± 15,4	± 56,5	± 8,2	± 0,31	± 14,2
Médiane		84	13	43	32	137	18	0,35	38
Jons									
Moyenne totale	n=143	72,1	9,8	39,0	56,6	144,1	11,8	0,37	29,3
Écart-type		± 14,0	± 1,7	± 8,0	± 76,2	± 100,4	± 3,6	± 0,22	± 18,0
Médiane		69,4	9,7	37,7	37,7	123,6	12,1	0,33	27,0
Moyenne crue (>800 m ³ /s)	n=46	76,2	9,9	41,5	31,1	108,0	11,5	0,33	24,6
Écart-type		± 15,0	± 2,0	± 8,1	± 9,4	± 27,9	± 3,5	± 0,07	± 4,9
Médiane		73,2	9,6	40,3	29,5	106,8	11,7	0,33	23,8
Moyenne Hors crue	n=97	70,1	9,8	37,8	69,2	162,0	11,9	0,39	31,7
Écart-type		± 20,2	± 3,7	± 9,7	± 15,2	± 64,4	± 10,4	± 0,15	± 21,8
Médiane		67,1	9,7	36,2	44,8	136,9	12,3	0,33	28,7

Tableau 1 : Moyennes et médianes obtenues sur les MES récoltées an Arles et Jons entre 2011 et 2016. Pour chaque station les valeurs totales sont reportées, ainsi que celles séparées en régime de crue et hors crue.

On constate une très faible différence sur chaque station entre les moyennes et médianes, excepté pour le Cu et le Zn à Jons. Sur cette station, quelques échantillons collectés hors crue montrent des valeurs particulièrement élevées qui tirent la moyenne vers le haut. Il reste encore difficile de préciser s'il s'agit d'un problème analytique ou d'une contamination réelle mais sporadique. En effet, ces ETM peuvent être associés à des rejets agricoles (rejets d'élevage par exemple), et de tels rejets lors de périodes très peu chargées en MES pourraient engendrer de fortes teneurs. Ces échantillons sont pour l'instant conservés dans les calculs.

Bien que les différences entre moyennes et médianes soient faibles, il existe une assez grande dispersion des données qui se caractérise par des écart-types importants et des coefficients de variations de l'ordre de 25 à 50 % (écart-type/moyenne).

Les différences entre régime de crue et hors-crue sont elles aussi minimes, mais Cu, Zn et Cd (et Pb sur Jons) montrent tout de même une moyenne plus élevée en hors crue. Cette tendance peut s'expliquer par le fait que les crues charrient du matériel issu de zone peu contaminées (sols de subsurface, sols de montagne peu contaminés) et/ou par le fait que l'adsorption de ces métaux de la phase dissoute sur les particules va favoriser de plus fortes teneurs lorsque la quantité de particules est limitée.

Les différences spatiales entre Jons et Arles sont faibles là encore et dans la barre de l'écart-type, et les quelques différences observées s'expliquent par l'influence des affluents entre ces deux stations (tableau 2). Ces derniers participent toutefois autant à un apport d'ETM (affluents cévenols et Saône) qu'à une dilution par des MES pauvres en ETM (Durance notamment). Ainsi, les teneurs en Co, As et Pb plus élevées sur Arles s'expliquent par les apports des affluents cévenols, celles du Cr par les apports de la Cèze, du Gardon et de l'Isère. Les moyennes de Cu et Zn plus élevées sur Jons sont influencées par les nombreuses valeurs extrêmes (figure 9) qui y sont mesurées périodiquement. Il n'y a aucune différence spatiale marquée pour Cd et Ni, soit deux sur trois des substances prioritaires de la DCE. Enfin, il faut noter que la Saône se caractérise par des teneurs plus élevées pour presque tous ces ETM, tandis que la Durance et les autres affluents des Alpes du Sud charrient des particules à teneurs très faibles.

L'influence respective de chacun de ces affluents reste à valider précisément en prenant en compte les flux de MES, puisque c'est au final la quantité totale de MES qui va jouer sur l'effet d'augmentation ou de dilution des teneurs (un affluent à très forte teneur mais très peu de MES aura peu d'influence).

		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
		µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
Arve	Moyenne	60	8	27	30	91	12	0,21	22
	Écart type	19	1	8	53	37	4	0,06	11
Guiers	Moyenne	79	9	31	30	107	6	0,36	29
	Écart type	12	2	7	1	16	4	0,10	7
Ain	Moyenne	39	4	20	29	72	6	0,28	16
	Écart type	3	0	1	16	18	2	0,05	5
Bourbre	Moyenne	56	7	23	47	141	11	0,64	33
	Écart type	11	1	3	16	57	7	0,14	5
Saone	Moyenne	97	14	45	48	224	27	0,63	56
	Écart type	17	3	7	12	48	7	0,13	13
Isère	Moyenne	84	14	43	27	109	24	0,21	28
	Écart type	6	1	6	7	18	6	0,03	4
Ardèche	Moyenne	72	12	33	51	215	19	0,84	76
	Écart type	15	4	8	70	75	8	0,36	23
Drome	Moyenne	48	6	25	14	61	4	0,22	16
	Écart type	9	1	3	2	12	1	0,11	11
Cèze	Moyenne	77	14	33	47	201	41	0,80	95
	Écart type	26	5	11	22	33	22	0,38	28
Aigues	Moyenne	70	9	34	23	78	9	0,22	22
	Écart type	5	1	4	3	14	5	0,10	15
Durance	Moyenne	63	9	34	22	66	6	0,13	14
	Écart type	17	1	6	21	22	2	0,05	4
Ouvèze	Moyenne	59	6	26	32	78	4	0,21	18
	Écart type	9	2	4	17	16	1	0,05	8
Gardon	Moyenne	84	16	38	41	192	59	0,83	103
	Écart type	24	5	13	10	54	21	0,31	27

Tableau 2 : moyennes et écart-type des métaux mesurées sur les MES collectées sur les affluents dans le cadre de l'OSR (2011-2016). Les valeurs indiquées en gras sont celles supérieures aux moyennes sur Arles (tableau 1).

3.2. Comparaison avec des valeurs toxicologiques

Ces 8 ETM font l'objet d'une surveillance à différents niveaux selon les arrêtés et directives nationales en cours, mais il est important de noter qu'il n'y a **pas de valeurs officielles en France ou en Europe** (Brack et al 2017) **pour décrire le risque que les ETM associés au sédiment peuvent poser pour l'écosystème** (excepté deux niveaux de référence N1 et N2 qui sont à respecter en cas de dragage de sédiments).

Il existe cependant plusieurs types de valeurs seuils qui ont été proposées dans la littérature scientifique ou par des organismes extérieurs à la France. Ces valeurs résultent de diverses formes d'études : tests écotoxicologiques de type dose-réponse, évaluation écologique sur le terrain et/ou traitements statistiques. Elles font généralement référence à deux seuils ; un seuil bas au-delà duquel un effet toxique commence à apparaître (TE figure 8) un seuil haut au-delà duquel l'effet toxicologique est quasiment certain (PE, figure 8). Entre ces deux valeurs, la probabilité d'effet augmente selon une courbe en S, mais l'effet ne peut pas être validé sans étude spécifique.

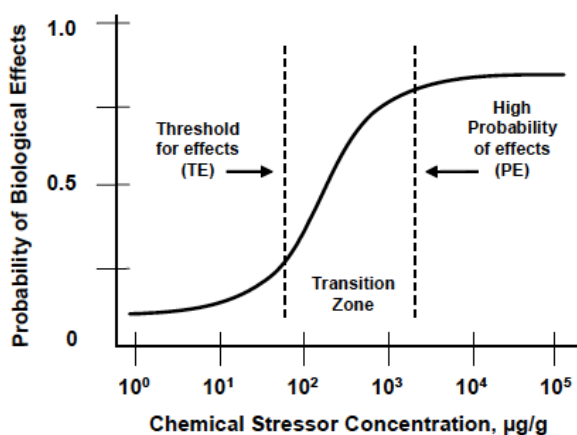


Figure 8 : exemple de courbe dose-réponse qui montre les deux seuils classiquement définis en écotoxicologie pour évaluer l'effet biologique en fonction de la quantité de contaminant chimique étudié. Simpson et al 2013.

Ces seuils sont à considérer avec précaution. D'une part, le mélange de contaminants auquel sont soumis les organismes peut avoir un effet plus important que lorsqu'on considère chacun des contaminants et de leur seuils séparément (effet cocktail). D'autre part, l'effet toxique d'un ETM peut être fortement modifié en fonction de sa biodisponibilité, sa capacité à être assimilé par les organismes. On peut ainsi avoir des concentrations élevées en ETM au sein de certains minéraux mais qui ne seront pas disponibles pour les organismes. Enfin, il faut noter que ces seuils ont été définis pour des communautés benthiques, i.e. des espèces qui vivent dans le sédiment. Les particules en suspension étaient et sont du sédiment en devenir (au sens de matière déposée), mais il n'existe à ce jour aucune étude qui ait vérifié si ces seuils proposés pour les sédiments sont adaptés à la colonne d'eau.

Malgré ces limites, ces valeurs seuils restent très utiles pour évaluer l'état global de la contamination. La figure 9 reporte les valeurs moyennes mesurées à Arles et Jons pour les 8 ETM ciblés ici sur l'ensemble des données de matières en suspension depuis 2011.

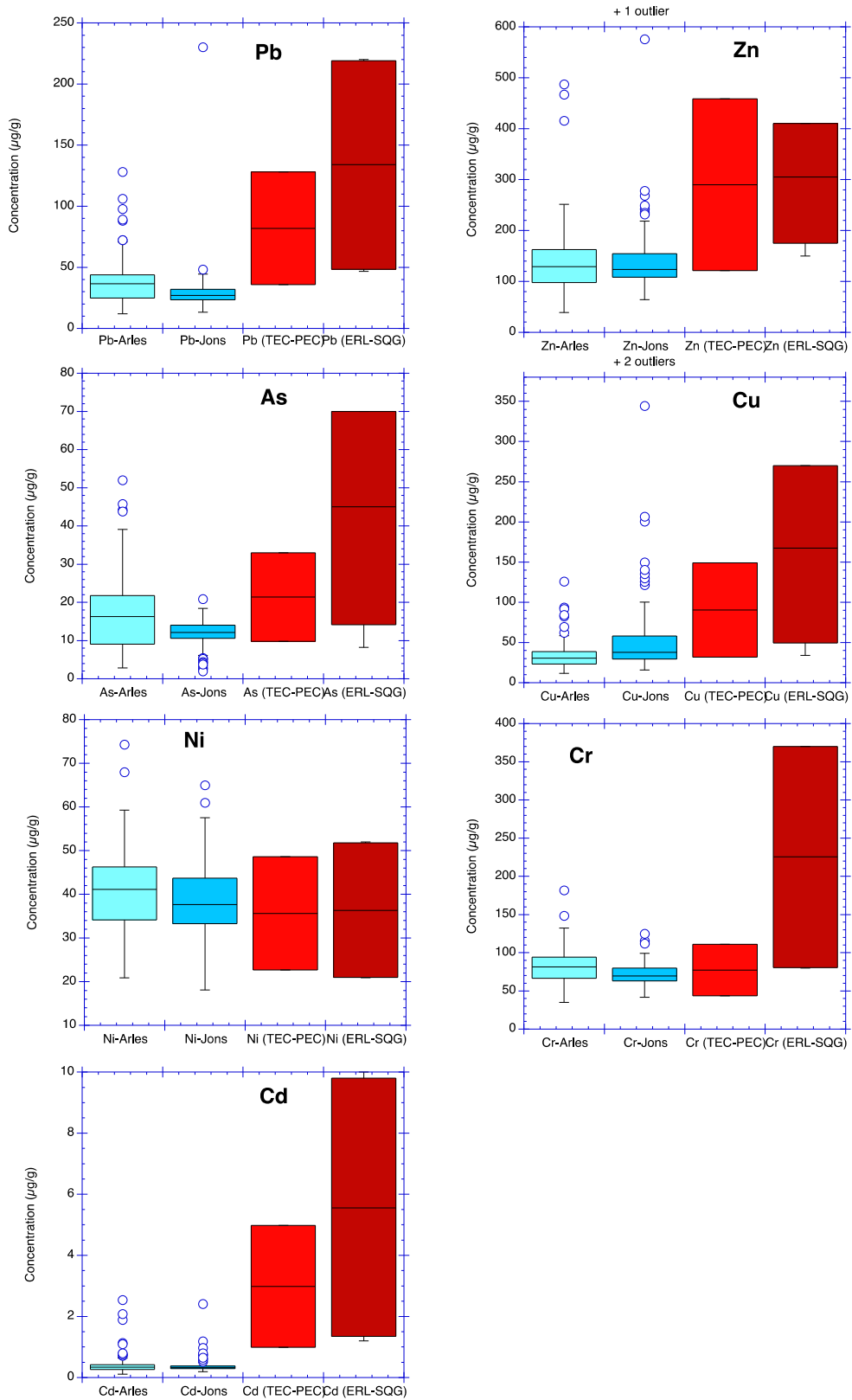


Figure 9 : Comparaison entre les concentrations mesurées en Arles et Jons sur les MES (2011-2016) et des valeurs seuils de qualité chimique reportées pour les sédiments dans la littérature. Le trait central de la boîte correspond à la médiane des données, les limites inférieure et supérieure du rectangle au quartile inférieur et supérieur (de 25 à 75% des données). Les cercles sont des valeurs dites extrêmes, qui sortent significativement de la distribution. Les limites de la boîte TEC-PEC sont les seuils « sans effet » et « effet très probable » proposés par MacDonald et al (2000). Celles de la boîte ERL-SQG sont les seuils équivalents proposés par Long & Morgan (1995) et Simpson et al (2013).

Ces moyennes sont comparées à trois grandes classes de valeurs seuils. En 1995, Long & Morgan ont proposé les seuils ERL (Effect Range Low, seuil en dessous duquel il n’y a pas d’effet) et ERM (Effect Range Medium, seuil au dessus duquel l’effet est quasi sûr). En 2000, Mac Donald *et al* ont repris ce travail et proposé deux nouvelles valeurs : TEC (Threshold effect concentration) et PEC (Probable effect concentration) qui font référence aux Etats-Unis et au Canada. Enfin, une grande synthèse de données écotoxicologiques a été récemment produite par Simpson et al (2013) afin de définir des valeurs similaires comme référence pour l’Australie et la Nouvelle-Zélande. Ils ont proposés deux seuils dénommés : SQG (Sediment quality guideline value) et SQG-High (sediment quality guideline, high). Ces seuils étant très proches de ceux de Long & Morgan (1995), ils sont représentés ici ensemble. Chacune de ces deux gammes (TEC-PEC et ERL-SQG) délimitent donc la zone en dessous de laquelle l’effet toxique est inexistant et au-dessus de laquelle il est quasi-sûr. Entre les deux, l’effet est probable mais il reste difficile de se prononcer sur l’impact réel sans mener des études spécifiques. Les deux gammes sont reportées car dans certains cas les seuils maximums diffèrent largement.

Pour tous les métaux, la gamme totale couverte par les données recouvre généralement celles des seuils, mais l’essentiel des données se trouvent en dessous. Ceci se traduit par le fait que presque toutes les valeurs médianes sur Arles et Jons sont en dessous ou dans la gamme basse de ces valeurs seuils, sauf pour le Ni. Si l’on ne peut pas rejeter complètement le risque toxique potentiellement associé à ces ETM, il est très probablement mineur ou négligeable. Cependant, il existe un grand nombre de données qui apparaissent comme valeurs extrêmes, certaines étant dans la gamme haute de ces seuils toxicologiques. Il s’agit comme évoqué précédemment soit de valeurs en étiage (Cu et Zn notamment), soit d’apports des affluents cévenols (pour Pb, Zn et As sur Arles).

Selon cette comparaison, le Cr et le Ni se situent à peu près au milieu des seuils toxicologiques et auraient donc un impact potentiel plus fort que les autres. Cependant, les travaux précédents et les conclusions du livrable IV.2 démontrent que ces deux ETM sont totalement naturels sur le Rhône, et que leurs concentrations sont associées au bruit de fond géochimique. Il n’y a donc pas de moyen de diminuer ces teneurs, et leur biodisponibilité doit être en plus limitée.

3.2. Évolution temporelle

Pour évaluer l’évolution temporelle de la contamination il est nécessaire de disposer de données anciennes. Les données acquises sur les MES en Arles dans le cadre du Réseau National de Bassin (RNB) de l’Agence de l’eau sont disponibles sur la période 1991-2016 et elles peuvent être utilisées en comparaison directe (notamment sur la période couverte par l’OSR, à des fins de validation). Sur la période de recouvrement 2011-2016, plusieurs échantillons analysés via l’OSR et via le RNB ont été récoltés par le même prélèvement (centrifugation). Il y a donc redondance pour une partie, mais les analyses sont totalement indépendantes, et les prélèvements de l’OSR contiennent plusieurs données de crue tandis que le suivi du RNB est basé sur un prélèvement bihebdomadaire. Les données sont reportées sous forme de boîtes à moustaches en figure 10 et des statistiques simples sont fournies dans le tableau 3.

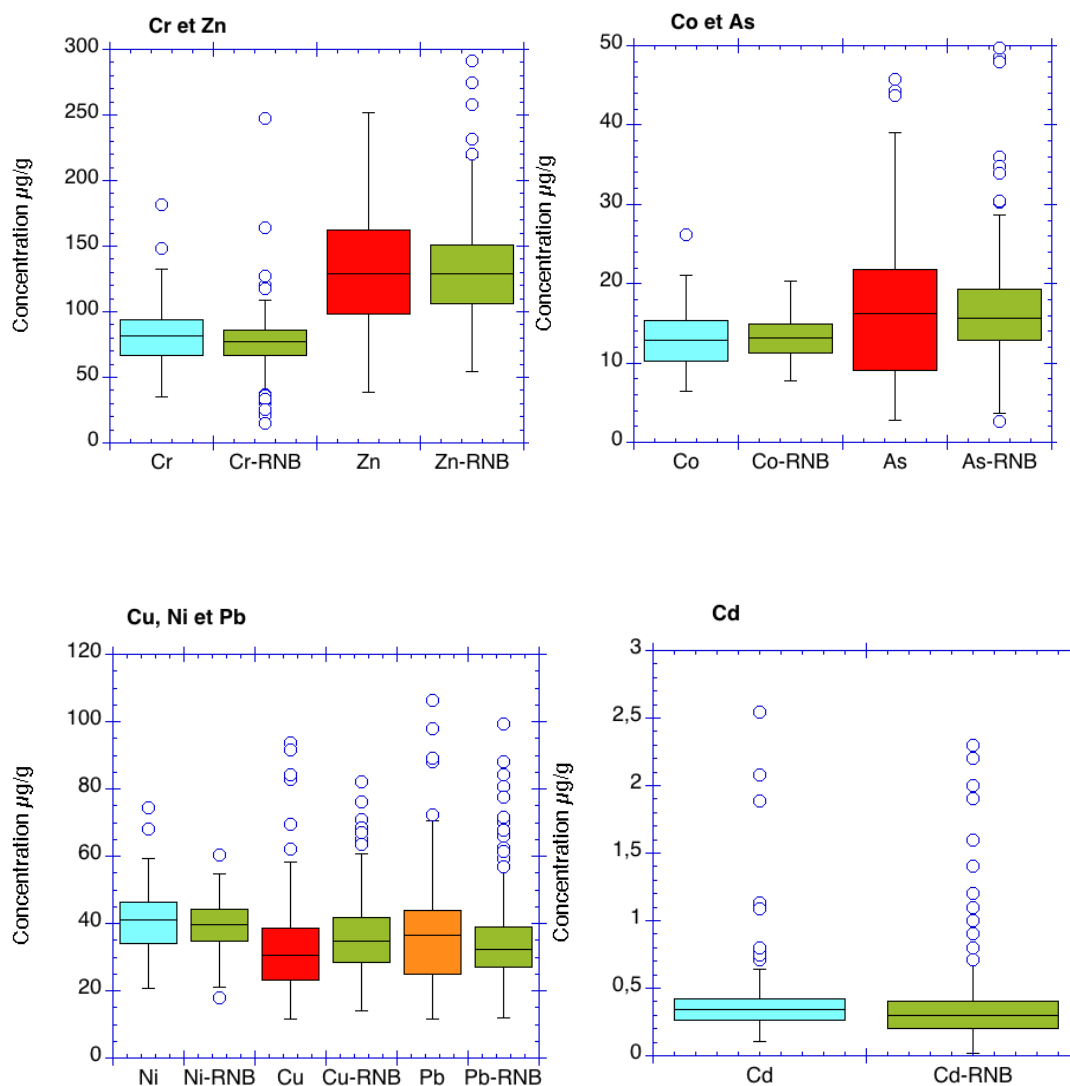


Figure 10 : Représentations en boîtes à moustaches des concentrations de métaux sur les MES récoltées en Arles dans le cadre du suivi OSR (2011-2016) et du suivi RNB, piloté par l'Agence de l'Eau (1991-2016). Le trait central de la boîte correspond à la médiane des données, les limites du rectangle au quartile inférieur et supérieur, les cercles sont des valeurs extrêmes hors de ces limites.

	As		Cd		Cr		Co	
	OSR	RNB	OSR	RNB	OSR	RNB	OSR	RNB
Moyenne	16,5	16,7	0,38	0,40	81,6	78,8	13,0	13,0
Médiane	16,3	15,7	0,34	0,30	81,4	77,3	12,9	13,1
<i>Écart type</i>	<i>8,8</i>	<i>6,6</i>	<i>0,28</i>	<i>0,30</i>	<i>20,8</i>	<i>58,3</i>	<i>3,5</i>	<i>2,5</i>
Valeur minimale	2,8	2,7	0,11	0,02	34,8	15,0	6,4	7,8
Valeur maximale	52,0	54,7	2,54	2,30	181,8	1010,0	26,1	20,3
Nombre de données	176	293	182	293	182	293	185	243

	Cu		Ni		Pb		Zn	
	OSR	RNB	OSR	RNB	OSR	RNB	OSR	RNB
Moyenne	33,2	35,4	40,7	39,5	37,3	35,2	136,5	130,5
Médiane	30,6	34,7	41,2	39,8	36,5	32,4	129,2	129,0
<i>Écart type</i>	<i>14,8</i>	<i>11,1</i>	<i>9,3</i>	<i>6,9</i>	<i>16,4</i>	<i>22,9</i>	<i>59,6</i>	<i>37,8</i>
Valeur minimale	11,7	14,0	20,9	18,0	11,8	12,0	38,9	54,0
Valeur maximale	125,8	82,2	74,3	60,4	128,2	362,0	487,1	290,9
Nombre de données	176	293	182	293	182	293	182	293

Tableau 3 : statistiques descriptives des données de concentrations en métaux mesurées sur les MES d'Arles dans le cadre du suivi OSR (2011-2016) et du réseau RNB piloté par l'Agence de l'Eau (1991-2016).

Une étude statistique plus détaillée sera réalisée sur ces données en 2018, notamment sur les tendances temporelles qui sont difficiles à étudier car la qualité des mesures doit être mise en parallèle. Cependant, les moyennes OSR (2011-2016) et RNB (1991-2016) sont très proches et attestent d'une forte stabilité de ces contaminants au cours des 25 dernières années.

Les problèmes de contamination métallique dans le Rhône ont été tout particulièrement marqués et soulevés dans le domaine public à la fin des années 1980. A cette période, des travaux attestent d'un « secteur particulièrement pollué entre Lyon et l'Isère » (Andre & Lacombe, 1988), où les briophytes sont marqués par Cd, Cu et Cr. Pour les sédiments, c'est le mercure qui pose un souci particulier selon ces auteurs ainsi que le Pb, mais ils parlent de « pollution sporadique ». L'étude de Massiani et al (1980) montre que les sédiments récoltés entre Viviers et Arles en 1979 ont de fortes valeurs de Cd (1,4 à 4 µg/g) et de Cr (55 à 150 µg/g, avec des teneurs très fortes en face de l'Usine de l'Ardoise : 5500 à 11920 µg/g). Il est malheureusement difficile de comparer ces données issues du sédiment avec celles des MES car elles n'ont pas toutes été mesurées sur la fraction inférieure à 63 µm, et par ailleurs ne sont pas toutes reportées dans ces deux rapports.

Il n'existe malheureusement que peu de données utilisables sur le Rhône pour réaliser une étude de l'évolution sur des périodes antérieures au RNB (avant 1990). En l'absence de mesures directes sur des MES, on est obligé de rechercher des valeurs obtenues à partir de sédiments déposés et datés, avec le risque d'y observer des variations plutôt influencées par la taille de grain variable que par une

évolution temporelle réelle. Ferrand *et al* (2011) ont reporté des données de Cu, Pb, Zn et Cd à partir de trois carottes sédimentaires prélevées au niveau d'Arles et pour lesquelles une reconstitution temporelle a pu être faite en dissociant trois périodes: 1950, 1970, 1990. Ces carottes ont accumulé du sédiment de manière discontinu, avec des tailles de grain variables depuis des argiles jusqu'à du sable fin. Plus récemment, Cossa *et al* (2017) ont étudié une carotte prélevée sur le pro-delta du Rhône vers 70 m de profondeur, pour laquelle ils ont pu reconstituer des concentrations moyennes en métaux couvrant la période préindustrielle (1600-1850) et industrielle (1850-2008). Le taux de sédimentation sur cette zone est constant et la taille des particules déposées y est très proche de celle des MES (silt fin), ce qui laisse présager que cette carotte pourrait être une bonne référence.

La figure 11 propose une normalisation des teneurs en métaux en regroupant les données sous forme de référentiel temporel. Les données de la carotte Cossa *et al* (2017) pour la période 1600-1850 sont considérées comme étant les valeurs de référence préindustrielle, et toutes les autres sont divisées par cette référence. Une valeur de 1 sur ce graphique indique donc que les teneurs considérées sont identiques à celles préindustrielles.

Le fait que les éléments Co, Ni et Cr soient totalement naturels sur le Rhône est encore conforté ici puisqu'il n'y a aucune variation notable entre les MES actuelles ou le sédiment post-industriel (delta 1850-2008) et préindustriel.

L'élément qui a connu la plus forte contamination est le Cd. Les concentrations actuelles sont deux fois supérieures au bruit de fond préindustriel, après avoir connu un maximum d'un facteur 4 dans les années 1970 (les concentrations mesurées par Massiani *et al* 1980 non reportées ici sont même supérieures d'un facteur 10 à 15 aux préindustrielles).

Le Plomb et le zinc sont 1,5 fois plus forts qu'à la période préindustrielle. Ce facteur pour le Zn a peu évolué dans le temps, tandis que les teneurs en Pb auraient été 2 à 3 fois plus fortes dans les années 1970. A cette période, cet élément était fortement aussi associé aux apports atmosphériques via les essences plombées, et de nombreux articles attestent de l'influence de cette source, qui a connu un maximum sur la zone au milieu des années 1970 (Miralles *et al.*, 2006).

Cette figure montre que l'état de contamination des MES du Rhône s'est améliorée après avoir connu une dégradation dans les années 1950-1970. Si les sources actuelles sont principalement naturelles ou généralisées, des améliorations sont encore possibles si l'on souhaite diminuer les teneurs. Elles sont à rechercher sur la limitation des apports des affluents les plus contributeurs : Saône et Cévennes notamment (à confirmer par les calculs de flux). Il serait cependant nécessaire de mener une étude spécifique pour savoir si les apports enrichis de ces affluents sont dus à l'érosion généralisée des sols ou s'ils résultent plutôt de rejets localisés, tels que le lessivage de sites miniers abandonnés dans les Cévennes. Dans ce dernier cas, ces sites pourraient être réhabilités à des échelles locales.

La comparaison des figures 11 et 9 montre que les valeurs seuils maximales de toxicité n'ont sans doute jamais été dépassées à l'échelle moyenne, mais des valeurs extrêmes ont sûrement été atteintes localement et temporairement.

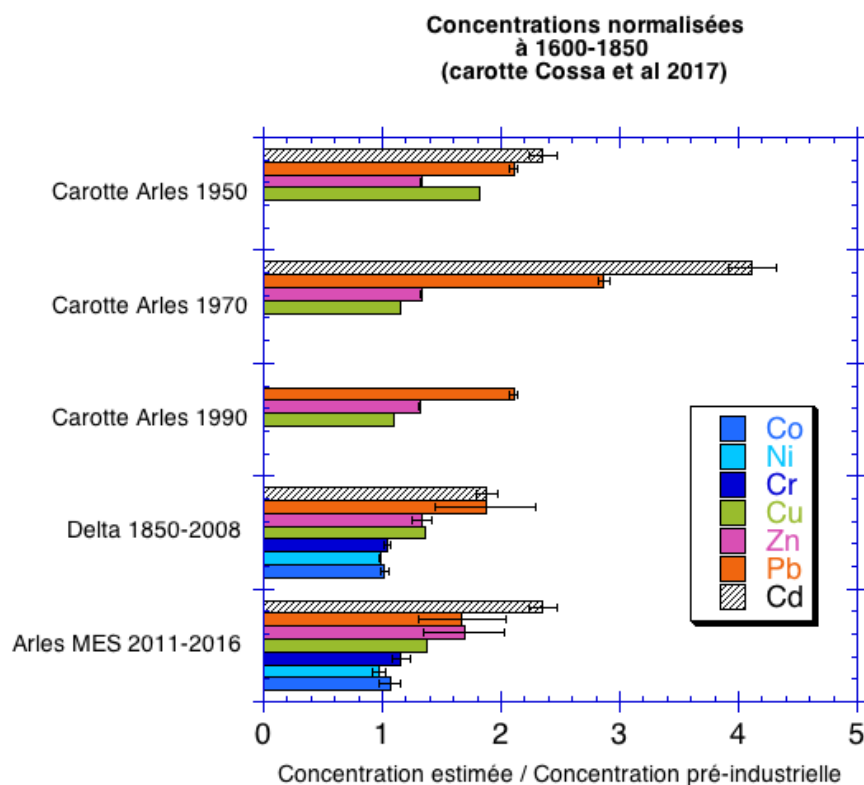


Figure 11 : Concentrations en métaux des MES d'Arles ou des sédiments utilisés comme référentiel temporel, normalisées au bruit de fond préindustriel des années 1600-1850 (Cossa et al., 2017). Une valeur de 1 indique que les teneurs sont identiques entre ce bruit de fond et le référentiel étudié (axe Y). Cf texte pour détail.

3.3. Comparaison avec des fleuves français et européens

La figure 12 propose une comparaison avec d'autres fleuves français et européens. Les données pour ces autres fleuves ne sont pas faciles à obtenir, et cette comparaison pourra être améliorée par la suite si de nouvelles données sont trouvées. Les données pour la Seine (2000 à 2003), la Garonne (1999 à 2002) et les fleuves européens (sans référence de date) ont été obtenues sur des MES et sont tirées de Meybeck et al (2007), Masson et al (2006) et Viers et al (2009). Les valeurs pour la Loire sont tirées des mesures faites sur les sédiments superficiels par Coynel et al (2016). La référence utilisée pour normaliser correspond aux teneurs moyennes en Arles sur l'ensemble des données (tableau 2).

Pour les éléments clairement affectés par des apports anthropiques (Pb, Cd, Cu et Zn), le Rhône est le fleuve qui montre les plus faibles contaminations, avec des teneurs proches de la Loire. La Seine et l'estuaire de la Garonne sont beaucoup plus impactés, avec notamment le problème du Cd et du Zn sur la Garonne associés aux apports des anciens sites contaminés sur la Dordogne et le Lot et des apports diffus des zones agricoles selon Masson et al (2006).

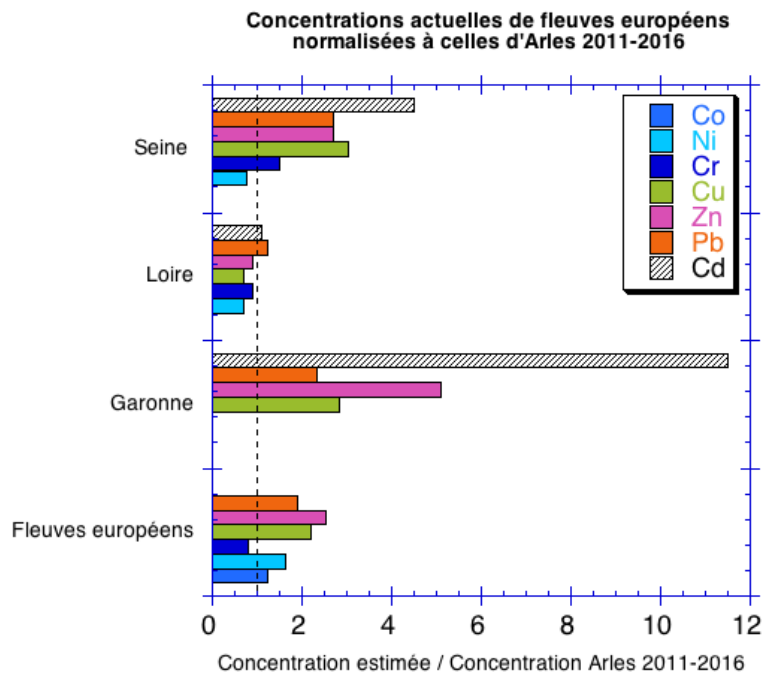


Figure 12 : Concentrations en métaux normalisées des MES ou sédiment superficiels sur des fleuves français et européens (cf. texte). La référence utilisée correspond aux teneurs de métaux sur les MES en Arles mesurées par l'OSR (Tableau 2). Une valeur de 1 indique que les teneurs sont identiques entre ces MES et le référentiel étudié (axe Y).

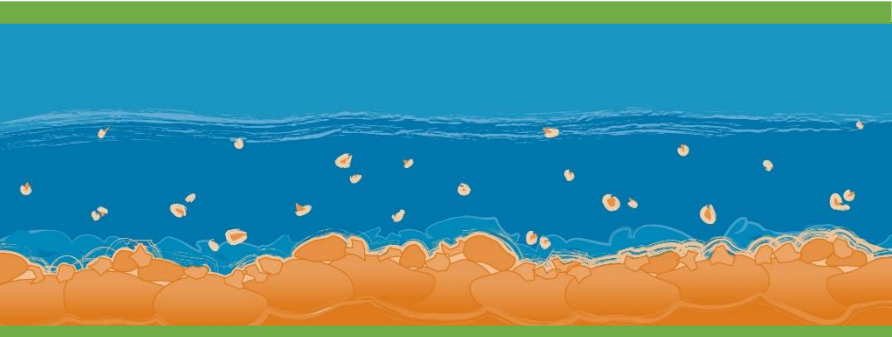
3.4. Conclusion

L'ensemble des données obtenues sur les éléments traces métalliques à l'échelle du bassin versant est désormais utilisable pour tirer des premières conclusions, à grande échelle, sur l'état de la contamination. Les points les plus importants sont :

- Les apports de Cr, Co et Ni sont uniquement naturels.
- Pb, Zn, Cd et Cu ont des teneurs moyennes encore supérieures au bruit de fond de la période préindustrielle, mais d'un facteur 2 au maximum.
- Les variations spatiales de teneurs entre Jons et Arles sont limitées et probablement dues à l'influence des apports par les affluents plus qu'à celui d'une contamination au sein du Rhône (cf. livrable IV.1). Les calculs de flux restent à réaliser pour vérifier ceci.
- Les variations de teneurs entre régime de crue et hors-crue sont minimes. Certaines teneurs élevées observées en phase d'étiage doivent être confirmées pour définir si elles sont réelles ou du à une très faible quantité de MES disponible. Les MES transportées en crue ne sont pas spécifiquement plus enrichies, hormis pour celles des rivières cévenoles ou de la Saône (Pb, Zn, Cd et As).
- L'état de la contamination pour les ETM ayant été affectés par des apports anthropiques (Cd, Cu, Pb, Zn, As) montre une amélioration notable par rapport aux années 1950-1970.
- Les concentrations actuelles sont en moyenne dans la gamme basse de valeurs toxicologiques de référence, ou au dessous de cette gamme. Quelques valeurs extrêmes ressortent avec des teneurs parfois élevées lors d'étiage (Cu et Zn sur Jons) ou de crue (Pb, Zn et As sur les Cévennes). Des évaluations de biodisponibilité devraient être faites sur ces derniers, afin d'évaluer s'ils représentent un risque ou non.
- Le Rhône est, avec la Loire, le fleuve français le moins contaminé en ETM sur les MES.

4. Bibliographie

- Andre B. & Lascombe C., 1988. Qualité du Fleuve Rhône, synthèse des connaissances. Agence de bassin RMC et Ministère de l'Environnement.
- Baron, S. et al, 2006. Medieval lead making on Mont-Lozère Massif (Cévennes-France): tracing ore sources using Pb isotopes. *Applied geochemistry*, 21, 241-252.
- Brack, W. et al, 2017. Towards the review of the European Union Water framework management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of the Total environment*, 576, 720-737.
- determination. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(14), pp.4060–4076.
- Cossa, D. et al., 2017. Chronology and sources of trace elements accumulation in the Rhône pro-delta sediments (Northwestern Mediterranean) during the last 400years. *Progress in Oceanography*, pp.1–11.
- Coyne, A. et al., 2016. Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire estuary, France) : source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *Journal of Sea Research*. 118. 77-91.
- Long, E., et al., 1995. Incidence of adverse effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manag.*, 19, 81- 97.
- MacDonald, D.D. et al., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), pp.20–31.
- Masson, M. et al., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde estuary via its major tributaries. *Science of the Total Environment*. 370. 133-146.
- Massiani et al., 1980. Première approche physico-chimique de la pollution du bas-Rhône. Laboratoire de chimie générale/Université de Provence. 119 pp.
- Meybeck, M. et al., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). *The Science of the total environment*, 375(1–3), pp.204–31.
- Miralles J., et al., 2006. Atmospheric lead fallout over the last century recorded in Gulf of Lions sediments (Mediterranean Sea). *Marine Pollution Bulletin*. 52, 11, 1364-1371.
- metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *The Science of the total environment*, 481C, pp.509–521.
- Sivry, Y. et al., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters The Riou Mort-Lot River system. *Chemical Geology*, 255(3–4), pp.295–304.
- Simpson et al 2013. Revision of the ANZECC/ARMECANZ sediment quality guidelines. 132 pp. www.csiro.au
- Viers, J., Dupré, B. & Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *The Science of the total environment*, 407(2), pp.853–68.



Observatoire des Sédiments du Rhône



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/

Contact : dad.roux@graie.org