



HAL
open science

Effets de la nature des particules sédimentaires (granulométrie et matière organique) sur la concentration des contaminants

Hugo Lepage, Matthieu Masson, Alexandra Gruat, Loïc Richard

► To cite this version:

Hugo Lepage, Matthieu Masson, Alexandra Gruat, Loïc Richard. Effets de la nature des particules sédimentaires (granulométrie et matière organique) sur la concentration des contaminants. [Rapport de recherche] IRSN; INRAE. 2024. hal-04228632v2

HAL Id: hal-04228632

<https://hal.science/hal-04228632v2>

Submitted on 26 Aug 2024

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

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



Observatoire
des Sédiments
du Rhône

Effets de la nature des particules, granulométrie et matière organique, sur la concentration des contaminants

Effets de la nature des particules, granulométrie et matière organique, sur la concentration des contaminants

Rapport scientifique final
Version du 24 avril 2024

Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action

Axe B – Comprendre les sources et la dynamique des MES et des contaminants particulaires dans le bassin du Rhône

Action B4 – Etude du comportement des contaminants pour déterminer leur persistance dans le système

Sous-Action B4.2 – Effets de la nature des particules (granulométrie et matière organique) sur la concentration des contaminants

Personnes impliquées

Hugo Lepage (IRSN, LRTA) ; Matthieu Masson (INRAE, UR RiverLy, LAMA) ; Alexandra Gruat (INRAE, UR RiverLy, LAMA) ; Loïc Richard (INRAE, UR RiverLy, LAMA)

Pour citer ce rapport

Lepage, H, Masson, M, Gruat, A, Richard, L (2024). *Effets de la nature des particules, granulométrie et matière organique, sur la concentration des contaminants*. Rapport final. Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action. Action B4.2. 36 p.

L'OSR est un programme animé par le Graie. Pour toute information vous pouvez contacter
Bertrand Morandi (bertrand.morandi@graie.org)

Résumé

Avec son réseau de suivi implanté le long du Rhône, l'Observatoire des sédiments du Rhône (OSR) mesure la taille des particules et la quantité (et qualité) de matière organique (MO) qui composent les matières en suspension (MES) du fleuve. L'objectif de cette étude vise à compiler l'ensemble des données acquises depuis la mise en place du réseau (Rhône et affluents) et à analyser s'il y a des relations entre la taille des particules ou la quantité de carbone organique particulaire (COP) et la concentration des contaminants. Ces travaux d'ensemble permettront également de mettre en évidence s'il y a des variations intra-station et inter-stations.

Si les données entre les stations sont très hétérogènes, les résultats montrent que la taille des particules ne diffère pas systématiquement le long du Rhône et dans les affluents suivis, avec une forte proportion de limons et une augmentation de la proportion des sables lors des crues. Ces travaux nous ont permis de proposer pour la première fois une estimation des flux mesurés d'argile/limon/sable aux stations de l'OSR. Pour la MO, selon les stations du Rhône et des affluents, les MES sont parfois enrichies (Gier, Bourbre, Ardèche, Guiers) ou appauvries (Arve, Durance, Isère, Rhône à Arles et Jons) en COP. Le rapport entre les concentrations en COP et celles en azote (C/N) est variable et renseigne sur l'origine de la MO entre apports terrigènes (principalement durant les crues) et apports autochtones.

Une tendance est observée entre l'augmentation de la granulométrie et la diminution des concentrations en métaux pour de nombreuses stations ; cependant, il ne semble pas y avoir une relation universelle entre la taille des particules ou la qualité de la MO et la concentration des contaminants ciblés (métaux, polychlorobiphényles, radionucléides). Des liens entre la granulométrie et les concentrations en COP rendent complexe l'établissement de relations significatives entre contaminants et nature des particules. Malgré cette complexité cette étude permet de mieux comprendre le transport des contaminants le long du Rhône et de mettre en lumière certaines particularités des affluents du Rhône.

Mots-clés

Rhône ; Observatoire ; Sédiments ; OSR ; Granulométrie ; Matière organique ; Argile ; Limon ; Sable ; Flux ; PCB ; métaux ; mercure ; radionucléide

Table des matières

1. Introduction.....	5
2. Méthodologie	5
2.1 Description des données.....	5
2.2 Paramètres retenus pour l'étude.....	7
3. Granulométrie des MES du Rhône et de ses affluents	8
3.1 Intercomparaison des méthodes à Jons	8
3.2 Variation du d50 entre les stations.....	10
3.3 Variation des classes granulométriques entre les stations	14
3.4 Flux annuels des argiles limons et sables.....	15
4. Matière organique dans les MES du Rhône et de ses affluents	16
4.1 Intercomparaison des méthodes à la station de Jons (Rhône).....	16
4.2 Variations des concentrations en COP entre les stations.....	17
4.3 Variations de la nature de la matière organique entre les stations	19
5. Relation entre la granulométrie et la matière organique.....	20
6. Relations avec les contaminants.....	21
6.1 Cas du mercure et des métaux	21
6.2 Cas des PCB	24
6.3 Cas des radionucléides.....	25
7. Fractionnement granulométrique.....	26
7.1 Méthodologie.....	26
7.2 Distribution granulométrique	27
7.3 Distribution des contaminants.....	30
8. Conclusion et perspectives	32
9. Bibliographie	33

1. Introduction

La nature des sédiments et des matières en suspension (MES), et en particulier la granulométrie (distribution de tailles des particules) et la composition en matière organique (MO), peut influencer les concentrations en contaminants. En effet, il est communément admis que les contaminants ont une forte affinité pour les particules les plus fines due à une augmentation de leur surface spécifique (Duinker, 1986; Olsen et al., 1982; Pierard et al., 1996), ou pour les particules riches en matière organique (Karickhoff et al., 1979; Olsen et al., 1982). Lors d'étude des tendances temporelles et des distributions spatiales des concentrations de contaminants dans les sédiments et les MES, il est essentiel d'évaluer les effets de la variation de ses deux paramètres (e.g. variations de granulométrie et de concentration en carbone organique particulaire (COP) dans différentes conditions hydrologiques) sur les concentrations en contaminants. Dans cette action, nous proposons de documenter les relations entre contaminants, granulométrie et composition en COP dans les MES du Rhône et de ses affluents. Ces relations pourraient permettre d'améliorer les comparaisons des concentrations en contaminants dans le temps et l'espace, grâce à la mise en place d'une méthodologie de normalisation des concentrations en contaminants pour s'affranchir des effets de la variabilité de granulométrie et de composition en MO dans les MES et les sédiments.

Pour cela, nous proposons d'étudier les relations entre les concentrations en contaminants (métaux, radionucléides, PCBi, HAP), la distribution granulométrique (au travers du grain médian d50, des volumes d'argile, limon et sable et du degré d'agrégation), et la concentration (via les analyses de carbone organique particulaire, COP) et la nature (via le rapport C/N entre carbone et azote dans les particules) de la MO présente dans les MES le long du Rhône (Jons, Andancette, Arles) et de chacun des principaux affluents (affluents du Haut-Rhône, Gier, Isère, Ardèche, Durance) (Gruat et al., 2022). Cette étude se base majoritairement sur les données bancarisées sur BDOH (Lepage et al., 2022), mais aussi sur des données non bancarisées dans BDOH comme l'azote particulaire analysé avec le COP.

La première partie de ce rapport traite (i) des effets des méthodes de prélèvement (pièges à particules, centrifugeuses fixe et mobile, et prélèvement manuel) sur la granulométrie et la composition en MO, et (ii) de la comparaison de granulométrie et de composition en MO entre les différentes stations du réseau OSR (chapitre 3 à 5). La deuxième partie explore les relations entre les concentrations en contaminants et les caractéristiques des particules au travers de la granulométrie et de la composition en MO (chapitre 6).

2. Méthodologie

2.1 Description des données

Depuis le début de l'OSR, des mesures de la distribution granulométrique sont réalisées sur les échantillons de MES prélevées dans les stations du réseau de suivi avec différentes méthodes de prélèvement : piège à particules (PAP), centrifugeuses fixe (CFI) et mobile (CMO), prélèvement manuel (MAN) (Gruat et al., 2022). Deux diffractomètres laser ont été

utilisés pour caractériser les distributions en taille de particules : un Beckman Coulter LS 13320 (CEREGE) pour les échantillons d'Arles collectés par prélèvement manuel et un Cilas 1190L (Riverly, INRAE) pour les autres échantillons. Un exercice d'intercomparaison des granulomètres utilisés dans l'OSR a eu lieu (Delanghe et al., 2017) et conduit à une publication scientifique (Lepage et al., 2019). Les résultats ont montré qu'il pouvait être difficile de comparer les mesures de deux appareils différents. Ainsi, depuis 2018, l'ensemble des analyses sont réalisées sur le Cilas et une partie des données de granulométrie est actuellement bancarisée dans BDOH.

De plus, des analyses de carbone organique particulaire (COP) sont réalisées sur les MES de l'OSR. Les données disponibles sont moins nombreuses que pour la granulométrie. Jusqu'en 2016, ces analyses ont été réalisées à INRA d'Arras. Depuis 2016 jusqu'à aujourd'hui, les analyses sont réalisées à RiverLy, INRAE (site de Lyon-Villeurbanne) et des analyses complémentaires d'azote total particulaire (NT) sont effectuées sur le même appareil (Gruat et al., 2022).

Le tableau 1 synthétise les données disponibles. On note une forte hétérogénéité entre les stations et les méthodes de prélèvements, sur les paramètres mesurés (granulométrie, COP, NT) et sur l'application des ultrasons pour les mesures de granulométrie, liée à l'évolution des pratiques. Pour faciliter l'interprétation des résultats, les données sont découpées en deux sous-jeux :

1. Les données issues des prélèvements de MES à la station du Rhône à Jons sont utilisés pour comparer les méthodes de prélèvement entre elles (CFI, CMO, MAN, PAP) et l'usage des ultrasons pour la mesure de la granulométrie.
2. Les données sur les échantillons de PAP sont utilisées pour comparer les stations entre elles.

Tableau 1. Nombre total de données granulométriques, de COP et de NT par station et par méthode (CFI : centrifugeuse fixe ; CMO : centrifugeuse mobile ; MAN : manuel ; PAP : piège à particules). Le nombre entre parenthèses indique le nombre de données obtenues après utilisation des ultrasons pour la granulométrie.

Station	Granulométrie sans US (avec US)					COP / NT			
	CFI	CMO	MAN	PAP	Total	CFI	CMO	PAP	Total
Ain	0	7 (7)	10 (6)	6 (6)	23 (19)	0 / 0	7 / 0	6 / 0	13 / 0
Andancette	0	0	1 (1)	48 (25)	49 (26)	0 / 0	0 / 0	25 / 24	25 / 24
Ardèche	0	2 (1)	4 (2)	51 (34)	57 (37)	0 / 0	0 / 0	34 / 32	34 / 32
Arles (Rhône)	0	1 (1)	181 (1)	43 (28)	225 (30)	0 / 0	0 / 0	28 / 28	28 / 28
Arve	0	3 (3)	23 (12)	8 (8)	34 (23)	0 / 0	3 / 0	8 / 0	11 / 0
Bourbre	0	11 (10)	12 (7)	11 (9)	34 (26)	0 / 0	6 / 0	7 / 0	13 / 0
Drome	0	0	0	41 (24)	41 (24)	0 / 0	0 / 0	24 / 24	24 / 24
Durance	0	0	10 (6)	32 (21)	42 (27)	0 / 0	0 / 0	21 / 20	21 / 20
Fier	0	1 (1)	0	133 (79)	134 (80)	0 / 0	1 / 0	79 / 72	80 / 72
Gardon	0	0	4 (2)	18 (12)	22 (14)	0 / 0	0 / 0	12 / 12	12 / 12
Gier	0	0	2 (2)	148 (94)	150 (96)	0 / 0	0 / 0	92 / 75	92 / 75
Guiers	0	8 (4)	8 (4)	0	16 (8)	0 / 0	4 / 4	0 / 0	4 / 4
Isère	0	0	0	94 (54)	94 (54)	0 / 0	0 / 0	54 / 54	54 / 54
Jons (Rhône)	234 (156)	82 (72)	157 (104)	245 (178)	718 (510)	144 / 96	62 / 1	173 / 113	379 / 210
Saône	0	16 (14)	30 (17)	183 (123)	229 (154)	0 / 0	14 / 0	123 / 81	137 / 81

Parmi ces données, certaines sont associées à un état hydrologique de base ou de (Gruat et al., 2022). Les tableaux 2 et 3 recensent le nombre de données conservées pour l'étude, en indiquant la proportion en crue de celles-ci. De manière générale, il y a plus de mesure sur les échantillons en hydrologie de base plutôt qu'en crue (du fait de la moindre fréquence de ces événements). Sur la Durance, il n'y a ainsi aucune mesure sur des échantillons de crues pour des raisons logistiques ; des efforts devront être portés pour compléter la base de données dans le futur.

Tableau 2. Nombre d'échantillons de MES prélevés à Jons mesurés pour la granulométrie, le COP et NT en fonction des différentes méthodes de prélèvement et selon les conditions hydrologiques. Le nombre entre parenthèses indique le nombre de données obtenues après utilisation des ultrasons (US).

Jons	Granulométrie sans US (avec US)				COP / NT		
	CFI	CMO	MAN	PAP	CFI	CMO	PAP
Base	175 (116)	53 (45)	41 (32)	138 (97)	110 / 75	39 / 1	95 / 70
Crue	49 (35)	29 (27)	54 (39)	97 (76)	34 / 21	23 / 0	78 / 43

Tableau 3. Nombre total d'échantillons de MES prélevés par piège à particules (PAP) pour l'ensemble des stations. Le nombre entre parenthèses indique le nombre de données obtenues après utilisation des ultrasons (US). * Pour le Guiers, en l'absence de données par PAP, la granulométrie, le COP et le NT sont brièvement présentés en utilisant les prélèvements par centrifugeuse mobile.

Station	Granulométrie sans US (avec US)		COP / NT	
	PAP Base	PAP Crue	PAP Base	PAP Crue
Ain	4 (4)	2 (2)	4 / 0	2 / 0
Andancette	28 (14)	12 (6)	16 / 16	7 / 7
Ardèche	41 (27)	8 (6)	28 / 26	6 / 6
Arles	31 (21)	6 (4)	24 / 24	4 / 4
Arve	6 (6)	2 (2)	6 / 0	2 / 0
Bourbre	4 (4)	7 (5)	4 / 0	3 / 0
Drome	37 (21)	4 (3)	21 / 21	3 / 3
Durance	30 (20)	0 (0)	20 / 19	0 / 0
Fier	104 (61)	23 (15)	63 / 57	16 / 16
Gardon	15 (10)	1 (1)	11 / 11	1 / 1
Gier	141 (88)	7 (6)	87 / 73	5 / 2
Guiers (CMO)*	4 (2)	2 (1)	2 / 2	1 / 1
Isère	74 (43)	15 (8)	45 / 45	9 / 9
Jons	138 (97)	97 (76)	95 / 70	78 / 43
Saône	117 (80)	57 (39)	82 / 54	52 / 26

2.2 Paramètres retenus pour l'étude

Pour interpréter les résultats des distributions granulométriques, nous avons regardé le diamètre médian d50 (exprimé en μm), ainsi que le volume (exprimé en %) d'argile ($< 1,95 \mu\text{m}$), de limon ($1,95 - 62,5 \mu\text{m}$) et de sable ($62,5 - 2000 \mu\text{m}$). Ces paramètres sont communément utilisés pour les études traitant de la granulométrie (Lepage et al., 2019). Dans BDOH, les données sont stockées sous la forme du d50.

Pour aller plus loin dans l'interprétation et pour évaluer l'impact des ultrasons, nous avons également calculé le degré d'agrégation qui correspond au pourcentage de réduction du d50 entre la distribution effective et absolue de la taille des particules (Phillips and Walling 2005,

Grangeon et al. 2012). On considère dans cette étude que la distribution effective correspond à la mesure réalisée sans ultrasons, et la distribution absolue comme la mesure réalisée après application des ultrasons (i.e. destruction des agrégats).

$$\text{Degré d'aggrégation DofA} = (D50_{\text{effective}} - D50_{\text{absolue}}) / D50_{\text{effective}}$$

Le paramètre principal pour quantifier la matière organique dans les MES est la concentration en carbone organique particulaire (COP). Il est possible d'avoir une information sur la qualité de la matière organique au travers du rapport entre le COP et l'azote total particulaire (principalement de l'azote organique, NT). Ce rapport C/N permet de différencier la MO en fonction de son origine et de son degré de décomposition. En effet, la MO terrigène est riche en substances humiques et appauvrie en acides aminés et protéines ; ce qui conduit à un rapport C/N élevé (rapport entre 20 et 100), comparé à la MO d'origine autochtone (rapport entre 5 et 20) (e.g. Kelso, 2018). Dans ce rapport, les échantillons de MES seront caractérisés par leurs concentrations en COP mais aussi par leur rapport C/N.

3. Granulométrie des MES du Rhône et de ses affluents

3.1 Intercomparaison des méthodes à Jons

Pour rappel, en raison de l'hétérogénéité des données, seules les données obtenues à la station de Jons ont été utilisées pour comparer les différentes méthodes de prélèvement et l'impact des ultrasons sur la mesure de la granulométrie.

A cette station, le d50 moyen est, respectivement pour les prélèvements par CFI, CMO, MAN et PAP, de $14.8 \pm 7.7 \mu\text{m}$, $25.6 \pm 12.5 \mu\text{m}$, $20.7 \pm 10.4 \mu\text{m}$ et $32.1 \pm 11.5 \mu\text{m}$ sans ultrasons ; et de $15.7 \pm 76.3 \mu\text{m}$, $22.8 \pm 112.2 \mu\text{m}$, $11.8 \pm 12.9 \mu\text{m}$, $36.7 \pm 147.4 \mu\text{m}$ après ultrasons. L'ensemble des données est synthétisé dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

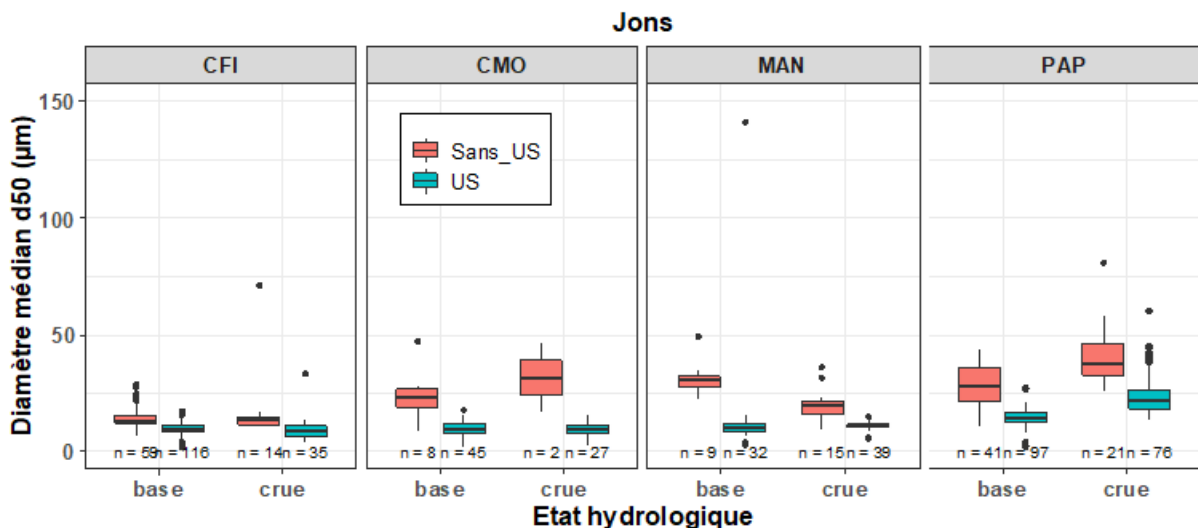


Figure 1. Boxplot des d50 mesurés dans les MES prélevées à la station de Jons sur le Rhône selon les différentes méthodes de prélèvement, de l'état hydrologique et de l'utilisation des ultrasons. CFI = centrifugeuse fixe, CMO = centrifugeuse mobile, MAN = prélèvement manuel et PAP = piège à particules. Les valeurs supérieures à 800 µm (5 sur 718 résultats) ne sont pas affichées sur ce graphique mais ont été prises en compte dans l'interprétation.

L'évolution du d50 entre les conditions hydrologiques et selon l'utilisation des ultrasons est contrastée. Ainsi, en l'absence d'utilisation des ultrasons, le d50 est plus élevé lors des crues pour les prélèvements par CMO et PAP, plus faible pour les prélèvements manuels (MAN) et constant par CFI. Avec ultrasons, les d50 sont similaires pour l'ensemble des méthodes, à l'exception des prélèvements par PAP où le d50 est plus élevé.

Si l'on compare les différentes méthodes, on remarque que la taille des particules des prélèvements par CMO, MAN et PAP sans ultrasons est plus grossière que par CFI, quel que soit l'hydrologie. Après application des ultrasons, les d50 sont similaires quel que soit la méthode de prélèvement et l'hydrologie, à l'exception des prélèvements par PAP. Cette différence a été mise en avant lors d'un test d'intercomparaison à la station de Jons (Masson et al., 2018) avec des particules plus grossières prélevées par les PAP. Toutefois, cette étude mettait en évidence que cette différence de granulométrie n'avait pas d'effet sur les concentrations de deux types de contaminants, le mercure et les polychlorobiphényles (PCB). Une nouvelle opération d'intercomparaison a eu lieu dans le cadre de l'OSR à la station SORA d'Arles et les résultats sont présentés dans le livrable de l'action B4.1 (Labille et al. 2024).

Au regard de l'utilisation des ultrasons, les résultats observés sont conformes à la littérature, avec des d50 plus faibles après application des ultrasons qui viennent casser les agrégats. Pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats, les taux d'agrégation ont été calculés et comparés (Figure 2). Ce taux d'agrégation est d'environ 50% à Jons, à l'exception des prélèvements par CFI où le taux est plus faible (autour de 25 %). Le taux d'agrégation semble constant selon l'hydrologie (légère diminution pour les prélèvements MAN). Les résultats semblent indiquer que les prélèvements par CFI peuvent casser des agrégats, mais il est difficile de l'affirmer avec certitude car les prélèvements par CMO ne le montrent pas. La différence pourrait s'expliquer par le faible nombre d'échantillons prélevés par CMO par rapport à ceux par CFI. Pour les prélèvements par PAP, les résultats montrent que les agrégats sont plus grossiers.

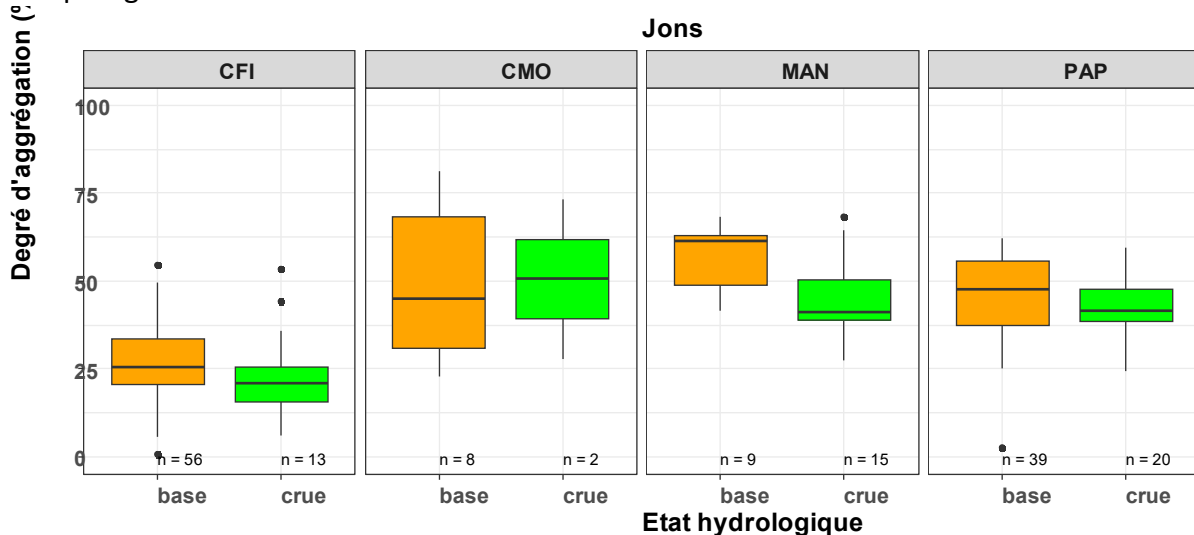


Figure 2. Boxplot des degrés d'agrégation calculés pour les MES prélevées à Jons selon les différentes méthodes de prélèvement et de l'état hydrologique. Le degré d'agrégation correspond au rapport entre la mesure sans ultrasons et avec ultrasons. CFI = centrifugeuse fixe, CMO = centrifugeuse mobile, MAN = prélèvement manuel et PAP = piège à particules.

La distribution des classes principales (argile, limon et sable) de particules montre que les limons prédominent quel que soient les méthodes et conditions hydrologiques (Figure 3). Les résultats confirment les observations précédentes avec :

- Diminution des particules grossières (sables) et augmentation des particules fines (limons et argiles) après application des ultrasons.
- Particules plus grossières lors des crues.
- Particules (et agrégats) plus fines pour les prélèvements par CFI et plus grossières pour les prélèvements par PAP.

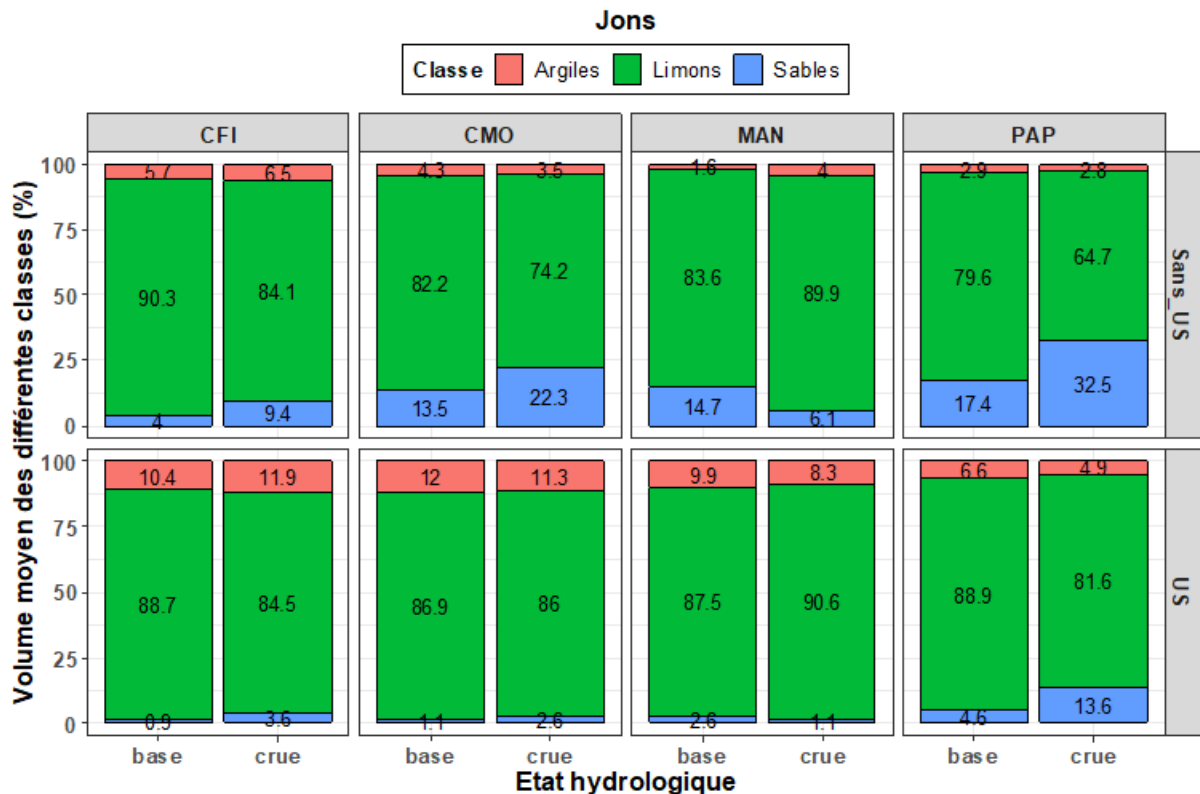


Figure 3. Volume moyen (%) des classes granulométriques mesurées dans les MES à Jons selon les différentes méthodes de prélèvement, de l'état hydrologique et de l'utilisation des ultrasons. CFI = centrifugeuse fixe, CMO = centrifugeuse mobile, MAN = prélèvement manuel et PAP = piège à particules.

3.2 Variation du d50 entre les stations

Les d50 moyens pour les prélèvements de MES par PAP dans chaque station sont présentés dans le Tableau 4. Pour la Bourbre et pour Jons, des d50 anormaux ont été mesurés ($d_{50} > 1000 \mu\text{m}$) et sont attribués à la formation de bulles dans la cuve du granulomètre lors de la mesure. Ces valeurs ont été retirées du jeu de données. Dans l'ensemble, les d50 moyens sont similaires entre les stations lors des périodes d'hydrologie de base, avec des valeurs autour de $30 \mu\text{m}$ sans US et de $20 \mu\text{m}$ avec US. Quelques exceptions sont toutefois notées pour les mesures sans US pour l'Ardèche ($50 \mu\text{m}$), le Gier ($47 \mu\text{m}$) et la Saône ($22 \mu\text{m}$), et avec US pour l'Arve ($35 \mu\text{m}$). En crue, hors Guiers (car prélèvement par CMO et non PAP), les valeurs de d50 sont plus étalées avec des valeurs comprises entre 20 et $72 \mu\text{m}$ sans US, et 12 et $45 \mu\text{m}$ avec US. Comme observé pour Jons dans le chapitre précédent (3.1), les d50 diminuent avec les US

et augmentent lors des crues. Cette augmentation lors des crues est plus marquée sur certains affluents (Bourbre, Drome, Fier) et sur le Rhône à Jons. On peut toutefois noter des exceptions avec la Saône (pas de différence base et crue) et Jons (augmentation avec les US). Cette augmentation à Jons peut s'expliquer par un nombre d'échantillon plus élevé (par exemple, 76 données avec US contre 21 données sans US lors des crues) et une étendue des d50 plus grandes (3 – 962 μm avec US contre 10 – 80 μm sans US). Si le d50 augmente généralement lors des crues, il n'y a cependant pas systématiquement une relation significative entre le d50 et le flux de MES associé au même prélèvement (Figure 4).

Tableau 4. D50 moyen (μm) pour les MES prélevées par piège à particules dans l'ensemble des stations, par condition hydrologique (base / crue) et par utilisation des ultrasons. L'absence d'écart type indique qu'un seul prélèvement était disponible. * Les prélèvements sur le Guiers ont été réalisés par CMO en l'absence de prélèvements par PAP.

En μm	Base		Crue	
	moyenne d50 sans US	moyenne d50 avec US	moyenne d50 sans US	moyenne d50 avec US
Ain		18.02 \pm 1.17		22.95 \pm 5.47
Andancette	30.07 \pm 7.68	14.58 \pm 3.13	29.63 \pm 9.29	16.71 \pm 4.14
Ardeche	49.95 \pm 7.55	25.85 \pm 5.58	54.92 \pm 0.11	29.79 \pm 3.04
Arles (Rhône)	29.14 \pm 9.75	18.84 \pm 5.56	38.93 \pm 20.51	25.74 \pm 7.42
Arve		34.7 \pm 10.74		39.22 \pm 15.17
Bourbre		13.69 \pm 10.07	56.58 \pm 2.71	24.42 \pm 10.07
Drome	37.44 \pm 13.68	20.28 \pm 6.88	55.94	33.61 \pm 4.13
Durance	35.03 \pm 24.82	19.26 \pm 10.97		
Fier	33.11 \pm 10.3	18.19 \pm 6.95	71.65 \pm 29.49	43.68 \pm 13.96
Gardon	34.98 \pm 7.48	23.4 \pm 2.86		25.34
Gier	46.67 \pm 10.34	27.42 \pm 8.93	53.97	29.99 \pm 5.79
Guiers*	28.32 \pm 3.47	19.16 \pm 1.7	10.48	9.1
Isère	27.84 \pm 20.91	19.1 \pm 9.23	33.25 \pm 17.74	25.08 \pm 6.37
Jons (Rhône)	27.73 \pm 8.43	30.85 \pm 161.47	40.89 \pm 12.58	45.14 \pm 133.27
Saône	21.74 \pm 5.83	11.98 \pm 3.08	19.78 \pm 3.8	12.42 \pm 1.53

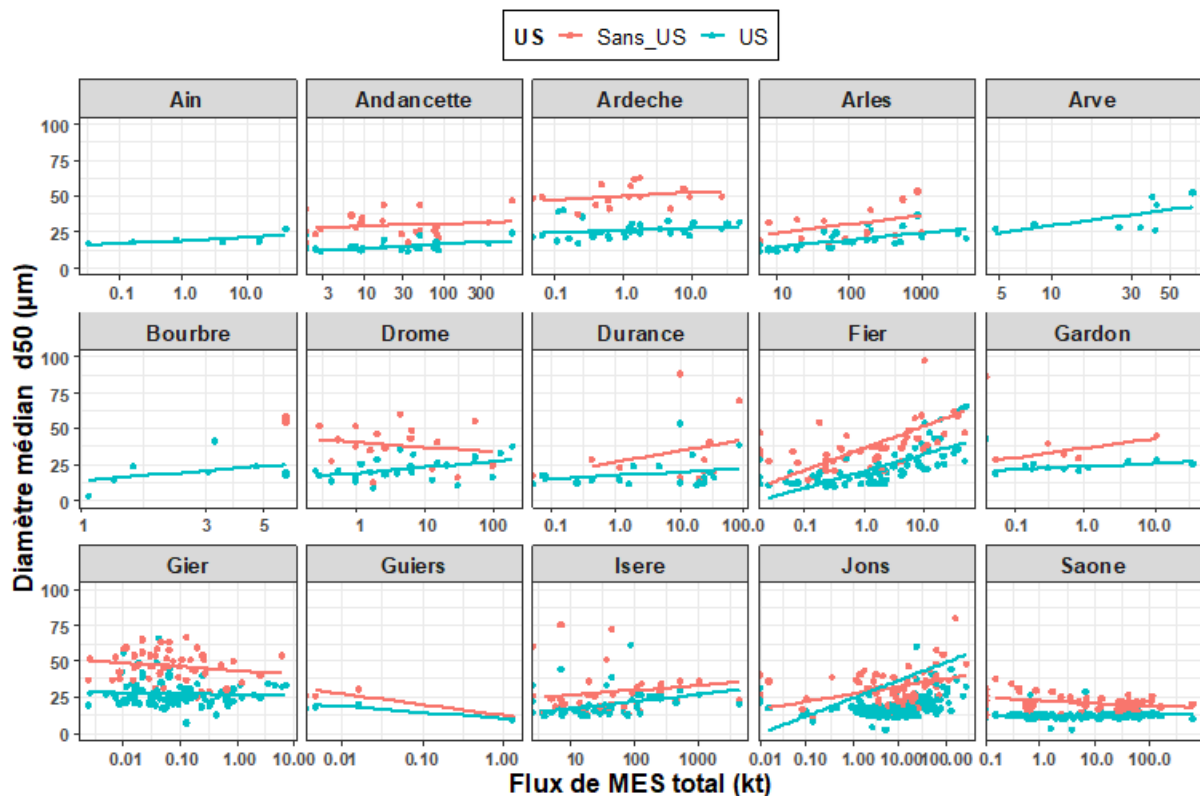


Figure 4. Variation du diamètre médian des particules en fonction du flux de MES total pour les prélèvements par PAP des différentes stations en fonction de l'utilisation des ultrasons (US). L'axe des flux est en logarithme base 10.

Si on regarde les degrés d'agrégation (Figure 5), on remarque à nouveau qu'ils sont supérieurs en hydrologie de base par rapport aux crues. Ils sont à nouveau proche de 50% comme observé à Jons précédemment, avec quelques stations plus faibles (Arles, Durance, Gardon et Isère). Pour la Bourbre, le degré d'agrégation semble élevé (env. 70%), mais il faudrait plus d'échantillons pour le confirmer ($n = 2$). Pour aller plus loin, le degré d'agrégation augmente avec l'augmentation du d_{50} effectif (Figure 6), comme on le trouve dans la littérature (Grangeon et al., 2012; Phillips and Walling, 2005), à l'exception du Fier.

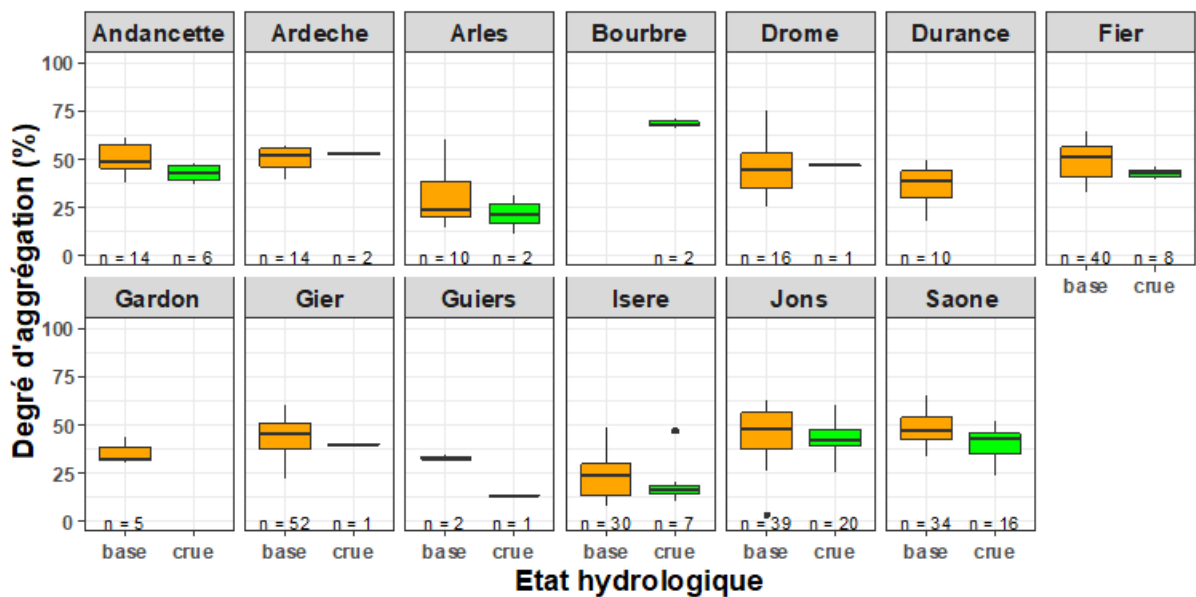


Figure 5. Boxplot des degrés d'agrégation calculés aux différentes stations pour les prélèvements par PAP selon l'état hydrologique. Pour le Guiers, il s'agit des prélèvements par centrifugeuse mobile.

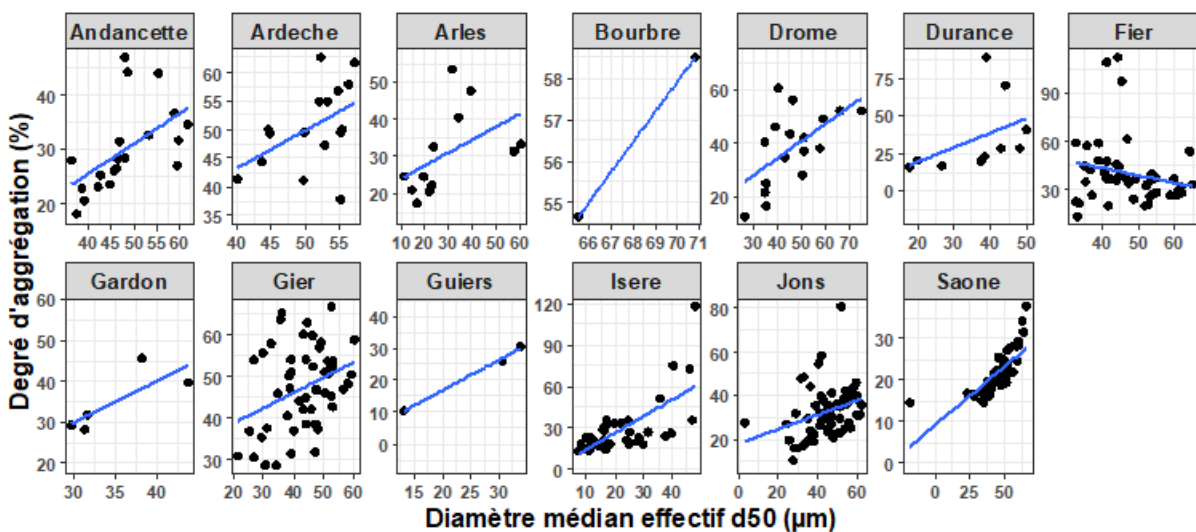


Figure 6. Relation entre le diamètre médian effectif (sans ultrason) des particules et le degré d'agrégation pour les différentes stations et les prélèvements par PAP. Pour le Guiers, il s'agit des prélèvements par centrifugeuse mobile.

Pour les stations avec une chronique suffisamment longue, il est possible d'étudier l'évolution du d50 dans le temps. C'est le cas pour les stations Fier, Gier, Isère, Jons et Saône (PAP, avec US, hors crue) et la station d'Arles (MAN, sans US, hors crue) (Figure 7). Il ne semble pas y avoir de tendance sur le moyen terme ; les d50 restent constants sur la période étudiée avec parfois des valeurs extrêmes (faibles ou fortes). Ces valeurs fortes pourraient être attribuées à un léger épisode de crue, insuffisant pour classer l'échantillon comme tel, mais suffisant pour remettre en suspension des sables.

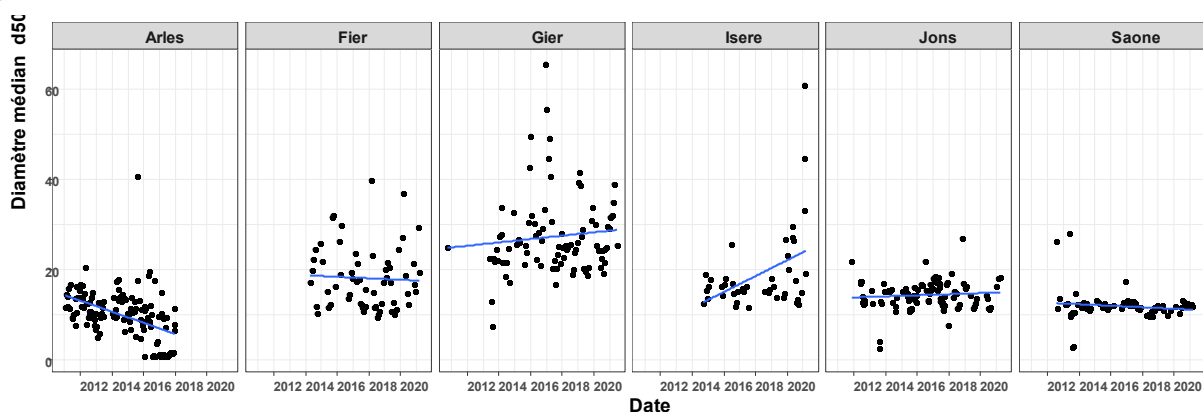


Figure 7. Variation au cours du temps du d50 des MES mesuré aux différentes stations pour des prélèvements par pièges à particules hors crue et après ultrason. Pour Arles, les prélèvements sont manuels et sans ultrasons.

3.3 Variation des classes granulométriques entre les stations

Les moyennes des classes granulométriques ont été calculées. Pour simplifier l'interprétation, un graphique a été réalisé pour les données avec utilisation des ultrasons (Figure 8). La répartition des classes est similaire à celle que nous avons vu pour Jons dans le chapitre 3.1. Les limons prédominent (>50% avec et sans US), suivis des sables (10-40%) et des argiles (<10%). Certaines stations sont plus sableuses quelles que soient les conditions hydrologiques (Ardèche, Arve, Drome, Gier), ou lors des crues (Fier). Quel que soit l'état hydrologique, la proportion d'argile reste constante, excepté pour la Bourbre (mais il y a peu d'échantillons disponibles).

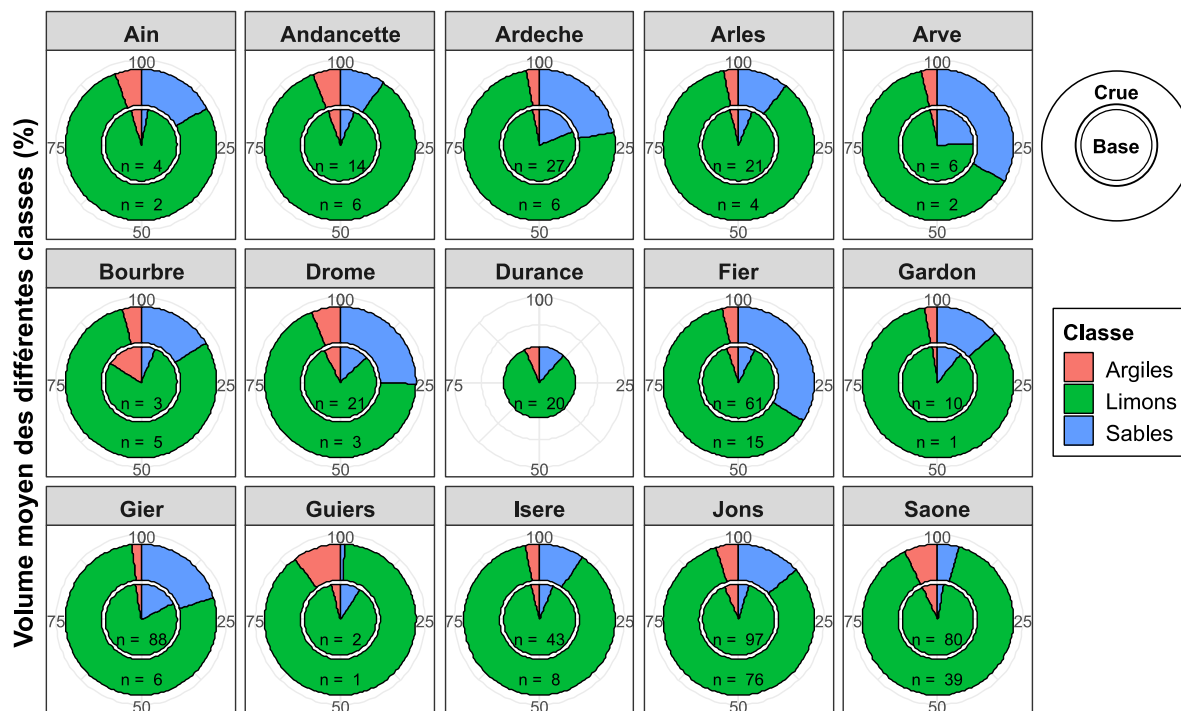


Figure 8. Volume moyen des classes granulométriques mesurées à toutes les stations en fonction des conditions hydrologiques pour les prélèvements de MES par piège à particules après utilisation des ultrasons. Pour le Guiers, il s'agit des prélèvements par centrifugeuse mobile.

3.4 Flux annuels des argiles limons et sables

Les quantités d'argile, limon et sable qui transitent dans les stations de l'OSR ont été calculées en multipliant leur volume par le flux de MES. Les lacunes ont été comblées en utilisant la moyenne par condition hydrologique, comme déjà fait pour combler les lacunes de contaminants (Gruat et al., 2022). Pour simplifier l'interprétation et prendre en compte un maximum de données, seules les mesures après ultrasons ont été utilisées pour calculer les flux, et seules les années avec des mesures ont été conservées.

Tableau 5. Moyenne des flux annuels (Mt) d'argiles, limons et sables, calculée d'après les données de granulométrie des MES prélevées par piège à particules et mesures réalisées après application des ultrasons.

Station	Argiles (Mt)	Limons (Mt)	Sables (Mt)
Ain	0.52	7.90	1.43
Andancette	5.49 ± 3.84	83.73 ± 61.1	6.84 ± 4.27
Ardèche	0.13 ± 0.06	3.51 ± 1.52	1.00 ± 0.44
Arles (Rhône)	20.65 ± 21.01	439.35 ± 415.62	42.97 ± 33.46
Arve	2.38 ± 0.40	44.93 ± 8.30	21.04 ± 3.89
Bourbre	0.33 ± 0.14	2.62 ± 0.54	0.38 ± 0.18
Drome	2.10 ± 2.48	22.72 ± 27.05	6.86 ± 8.66
Durance	32.53 ± 36.6	386.07 ± 434.94	54.99 ± 62.43
Fier	0.55 ± 0.43	9.53 ± 6.87	2.67 ± 2.04
Gardon	0.17 ± 0.05	5.27 ± 1.93	0.79 ± 0.20
Gier	0.01 ± 0.01	0.45 ± 0.45	0.11 ± 0.11
Isère	5.63 ± 5.52	143.95 ± 127.88	10.78 ± 9.54
Jons (Rhône)	3.70 ± 1.37	57.06 ± 22.32	7.93 ± 5.32
Saône	2.43 ± 0.91	30.07 ± 10.55	1.24 ± 0.76

Comme vu précédemment, la granulométrie ne change pas significativement pour une même hydrologie (base ou crue). Le flux des argiles/limons/sables est donc conditionné par le flux de MES comme on peut l'observer à Jons sur la figure 9.

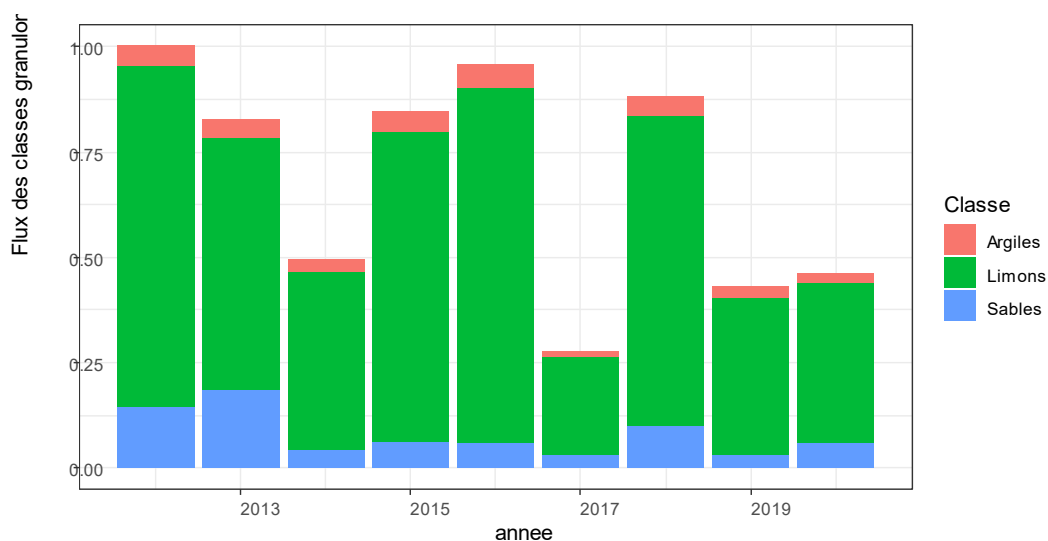


Figure 9. Évolution temporelle du flux annuel des classes granulométriques à Jons pour les prélèvements de MES par piège à particules et après utilisation des ultrasons.

4. Matière organique dans les MES du Rhône et de ses affluents

4.1 Intercomparaison des méthodes à la station de Jons (Rhône)

Comme pour la granulométrie, seules les données obtenues à la station de Jons ont été utilisées pour comparer les différentes méthodes de prélèvements sur les concentrations en COP et les rapports C/N des MES. La méthode de prélèvement manuelle (MAN) a été exclue de cette comparaison étant donné le peu de données de COP et NT pour ce type de prélèvement. A cette station, la concentration moyenne en COP est respectivement pour les prélèvements par CFI, CMO et PAP de 36.4 ± 16.5 g/kg (n=144), 32.8 ± 15.2 g/kg (n=62), 31.4 ± 7.7 µm et 29.8 ± 11.3 g/kg (n=175).

Contrairement à la granulométrie, il n'est pas observé de différences significatives de concentrations en COP dans les MES prélevées par centrifugation (mobile ou fixe) ou par PAP (Figure 10). Ceci avait déjà été montré par Masson et al. (2018) dans une étude où les concentrations en COP des MES prélevées à Jons par PAP avaient été comparées à celles mesurées dans les deux prélèvements ponctuels réalisés par centrifugation lors du déploiement et du retrait de chaque PAP. Toutefois, des concentrations plus faibles dans les PAP (par rapport à la référence que constitue l'échantillonnage par centrifugation) ont été observées en période estivale lors de déploiements d'un mois (Masson et al., 2021). Des études complémentaires vont permettre de mieux cerner cette éventuelle perte de matière organique dans ces conditions très particulières (périodes estivales avec faibles concentrations en MES et déploiement de MES d'un mois).

Les concentrations en COP sont significativement plus faibles en période de crue qu'en période de base (Figure 10). Ce phénomène, communément observé dans les rivières (e.g. Paolini, 1995 ; Veyssy et al., 1998) est expliqué par une dilution des particules autochtones riches en matière organique (algues, phytoplancton...) par des particules appauvries en matière organique issues de l'érosion des sols durant les crues (Meybeck, 1982).

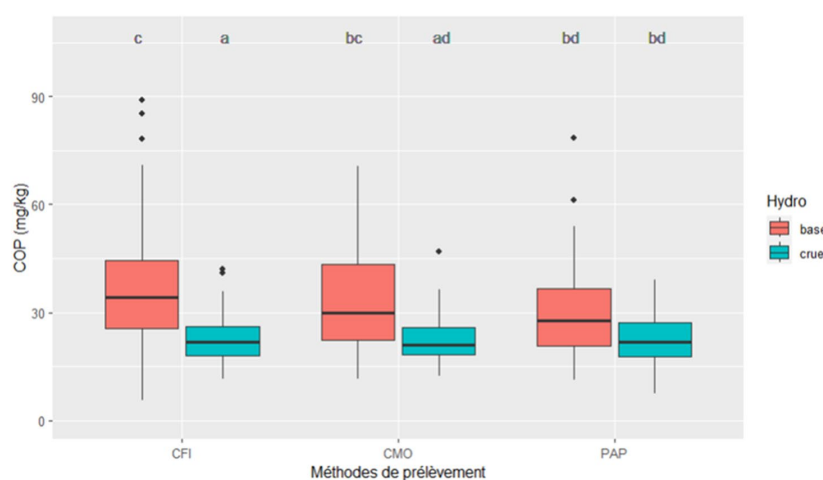


Figure 10. Boîtes à moustache des concentrations en COP mesurées dans les MES prélevées à la station de Jons par centrifugation fixe (CFI) et mobile (CMO) et par pièges à particules (PAP) lors de périodes hydrologiques de base (rose) ou crues (bleu).

Les rapports C/N mesurés dans les MES prélevées à Jons par CFI varient de 3.5 à 20.8 avec une moyenne de 8.9 (n=67). Les rapports C/N mesurés dans les MES prélevées par PAP varient de 4.0 à 26.4 avec une moyenne de 9.9 (n=115). Peu de différences sont observées entre les rapports C/N mesurés par les deux méthodes de prélèvement, CFI et PAP. Ces résultats montrent que l'influence de la méthode de prélèvement sur la nature des MES vis-à-vis de la matière organique est négligeable.

Une différence de rapport C/N est observée en fonction des conditions hydrologiques. Les rapports C/N semblent être légèrement plus élevés en période de crue qu'en hydrologie de base. Ce résultat préliminaire est en phase avec les deux hypothèses exprimées précédemment :

- les MES autochtones ont un rapport C/N plus faible que les MES terrigènes ;
- les MES terrigènes sont majoritairement prélevées en période de crue.

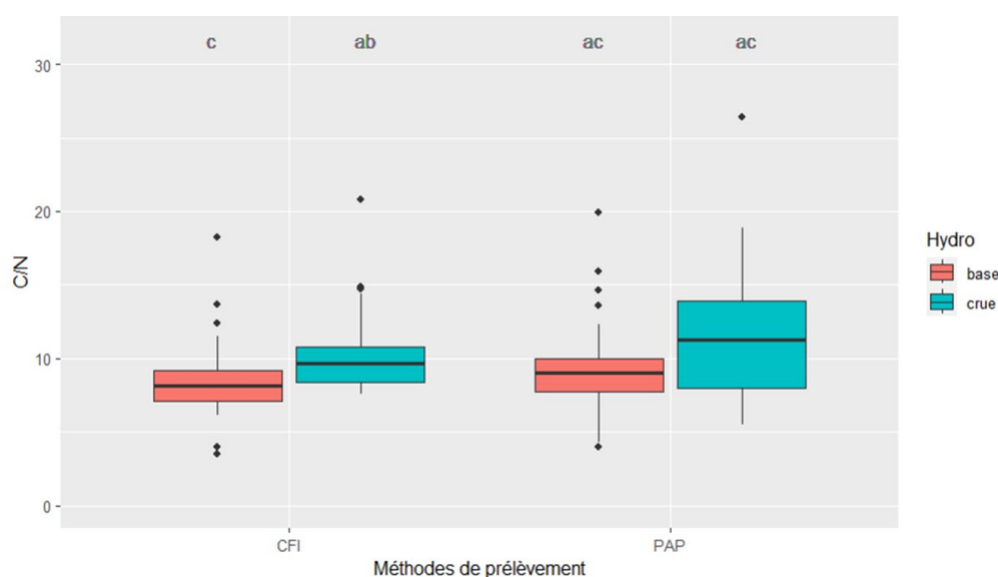


Figure 11. Boîtes à moustache des rapports en COP et NT (C/N) mesurés dans les MES prélevées à la station de Jons par centrifugation fixe (CFI) et par piège à particules (PAP) lors de périodes hydrologiques de base (rose) ou crues (bleu).

4.2 Variations des concentrations en COP entre les stations

Les concentrations en COP dans le Rhône et ses affluents varient de 3.2 à 284 g/kg. Indépendamment des conditions hydrologiques, les concentrations en COP sont les plus élevées dans le Gier, la Bourbre, l'Ardèche et le Guiers. Les concentrations les plus faibles sont mesurées dans l'Arve, la Durance, l'Isère, Le Rhône à Arles et à Jons.

Les concentrations en COP sont généralement plus faibles en période de crue qu'en période de base, excepté pour l'Ardèche, l'Arve et la Drôme.

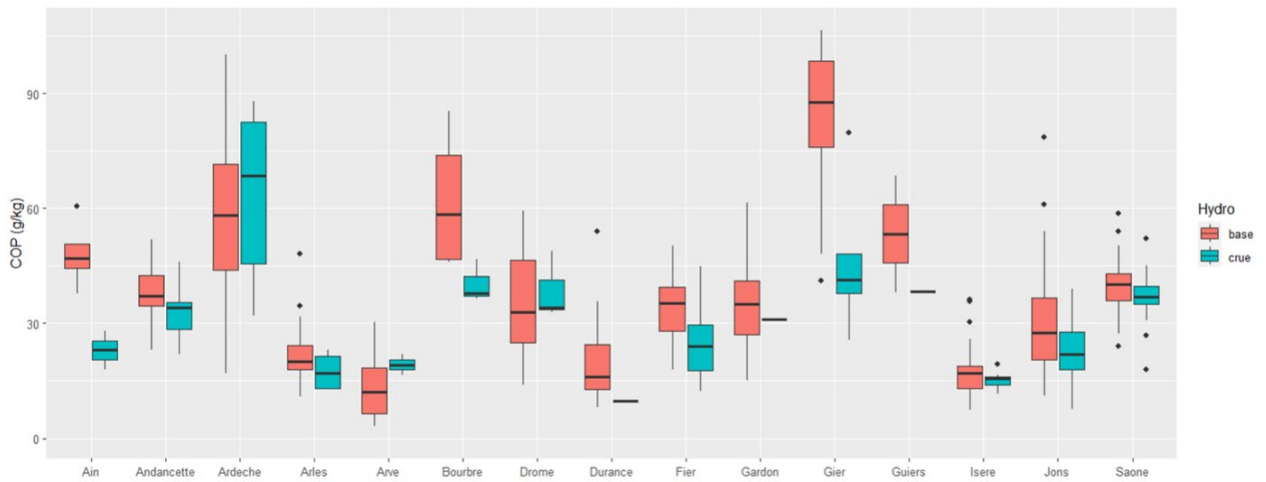


Figure 12. Boîtes à moustache des concentrations en COP des MES pour les différentes stations en fonction des conditions hydrologiques de base et de crue.

Des relations négatives plus ou moins fortes en fonction des stations sont observées entre les concentrations en COP mesurées dans les PAP et les flux de MES estimés durant la période de déploiement ; excepté pour 2 des 3 stations pour lesquelles les concentrations en base et crue n'étaient pas différentes (Ardèche et Drome). Comme discuté précédemment pour la station de Jons, ce phénomène de diminution de concentrations en COP en période de crue et quand les flux de MES sont importants est dû à la dilution des particules terrigènes plus faibles en COP pendant les périodes de crue. Pour l'instant, aucune explication ne peut expliquer le fait que ce phénomène de dilution ne soit pas visible pour l'Ardèche et la Drome.

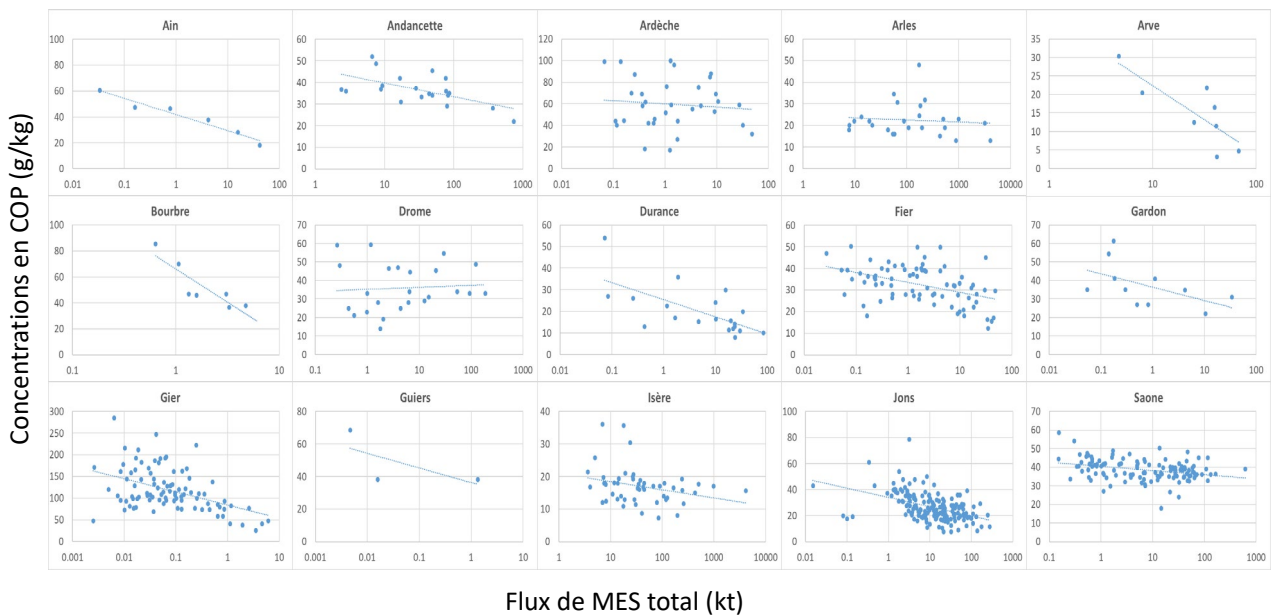


Figure 13. Variation des concentrations en COP des MES en fonction des flux de MES pour les prélèvements par PAP au niveau des différentes stations. L'axe des flux est en logarithme base 10.

4.3 Variations de la nature de la matière organique entre les stations

Les rapports C/N mesurés dans les MES du Rhône et de ses affluents varient de 4.0 à 59.4 (Figure 14). Pour chaque affluent, ces rapports sont similaires ou plus élevés en période de crue qu'en période de base. Cela traduit bien un apport de particules terrigènes appauvries en azote et donc avec des rapports C/N plus élevés en période de crue. Seul le Guiers présente des valeurs de C/N plus élevées en période de base ; mais devant le peu de valeurs collectées pour cet affluent (1 en crue et 2 en base), ce résultat reste à confirmer. Les valeurs les plus basses mesurées en période de base sont comprises entre 4 et 9 pour tous les affluents (excepté pour le Guiers avec une valeur minimale à 12.9), ce qui pourrait correspondre à une signature de matière organique autochtone. Ces rapports C/N pourraient être utilisés comme signature d'origine terrigène vs. autochtone dans l'étude du traçage de l'origine des MES du Rhône.

Enfin, parmi toutes les stations étudiées, la Drôme semble être un peu différente des autres avec les valeurs de C/N les plus élevées. Ces fortes valeurs, particulièrement en période de crue, pourraient être expliquées par un apport terrigène de matière organique très appauvri en azote et donc une matière organique très minéralisée et humifiée. La grande dispersion du rapport C/N observée durant le régime de base pour la Drôme pourrait être la conséquence de ce rapport C/N très élevé pour les particules terrigènes et une production de matière organique autochtone plus faible et variable que pour les autres affluents du Rhône. Cette particularité non expliquée à ce jour, pourrait provenir d'une occupation des sols et d'usages des sols (en particulier l'agriculture) sur le bassin de la Drôme différents des autres bassins du Rhône.

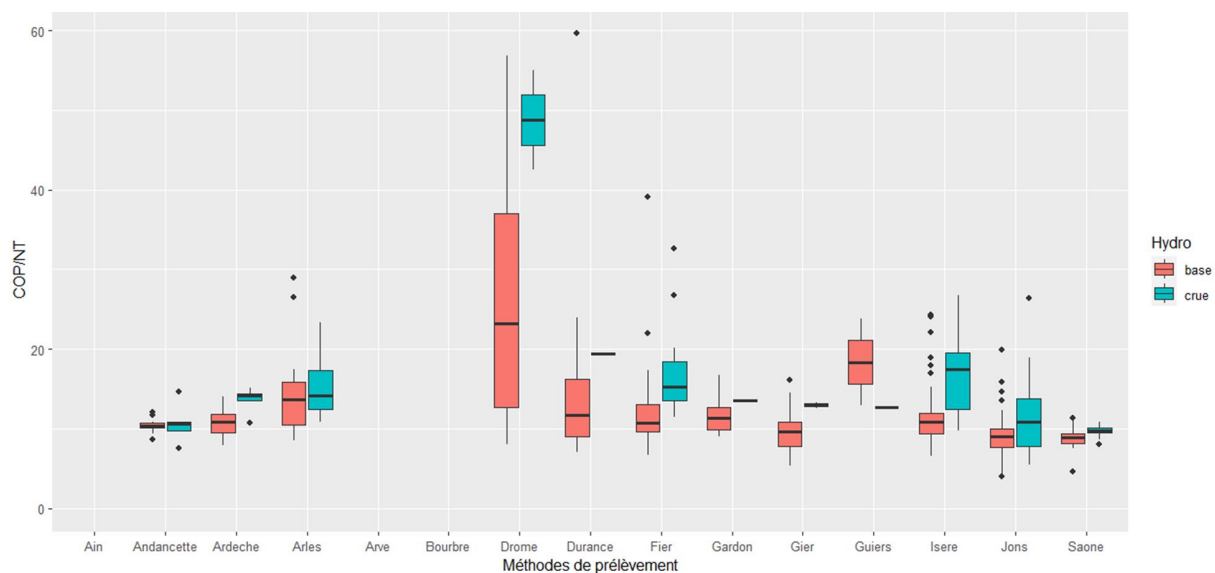


Figure 14. Boîtes à moustache des rapports C/N des MES pour les différentes stations en fonction des conditions hydrologiques de base et de crue.

5. Relation entre la granulométrie et la matière organique

Le carbone organique particulaire est un paramètre qui peut être affecté par la granulométrie mais qui peut également avoir une incidence sur les concentrations des contaminants. Il convient donc de regarder dans un premier temps sa relation avec la granulométrie (Figure 15). De manière générale, le COP semble diminuer avec l'augmentation du d50. Cette relation peut être expliquée par le fait que les granulométries les plus élevées sont observées lors des vitesses de courant les plus importantes, et donc pendant les plus forts débits. Dans ce cas, les particules proviennent principalement d'apports terrigènes et sont donc appauvries en COP. Ce phénomène est d'autant plus visible pendant les crues (principalement en saison hivernale et au début du printemps) en absence d'apport de matière organique autochtone. Néanmoins, le COP augmente également dans certains cas lors d'une hydrologie de base (Ardèche, Gier, et Saône). Sur l'Ardèche et le Gier, l'augmentation du d50 est corrélée à la concentration du COP, ce qui montre que cette variation de la taille des particules pourrait être liée à des apports de matière organique lors des périodes de faibles débits. Pour l'Ardèche il a en effet été observé la présence de nombreuses algues vertes en période estivales. Pour le Gier, la MO pourrait être d'origine domestique car issue des rejets d'une STEU en dysfonctionnement (STEU de Rive-de-Gier Tartaras en non-conformité pour DBO5 et DCO sur plusieurs années entre 2017 et 2021¹) ou de réseau d'assainissement. Pour la Saône, un pic de COP est observé pour un même d50 (entre 10 et 20 µm). Ceci est expliqué par la très faible variabilité de la granulométrie des particules entre les périodes de base et de crue, par rapport aux plus fortes variations observées pour le COP.

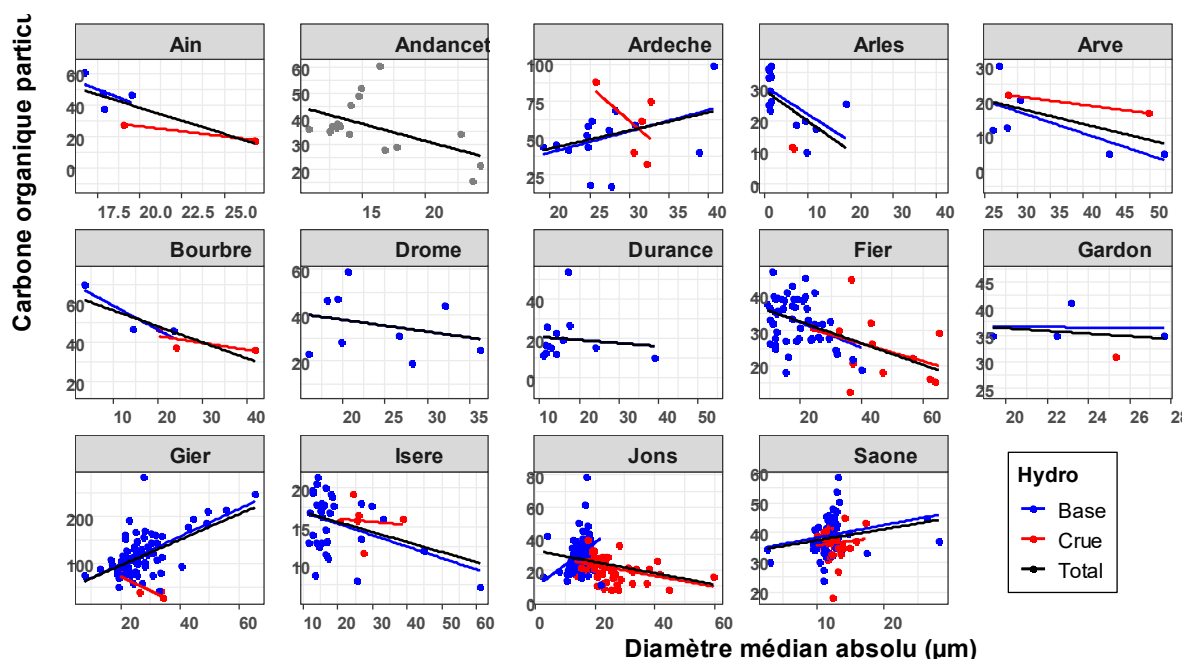


Figure 15. Relation entre diamètre médian (d50) absolu (après ultrason) et concentrations en COP pour toutes les stations sur les prélèvements par PAP selon les conditions hydrologiques.

¹ Site internet du ministère de la transition écologique et de la cohésion des territoires sur l'assainissement collectif ; <https://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/pages/data/fiche-060942307001>

6. Relations avec les contaminants

Tout comme les données granulométriques, la répartition entre les contaminants et les stations des échantillons de MES avec une mesure de la granulométrie (avec US) et d'un contaminant est très hétérogène (Tableau 6). Les métaux sont plus représentés sur la plupart des stations que les PCB et les radionucléides, généralement car ils ont été mesurés plus souvent. Pour interpréter les résultats, seules les couples granulométrie/contaminant avec 5 données ou plus par station sont conservées.

Tableau 6. Nombre de couples granulométrie et contaminant, et couples matière organique (données complètes COP, N et C/N) et contaminant disponibles, par contaminant ou famille de contaminants (pour les métaux : As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn ; PCB : somme des concentrations des PCB indicateurs) et par station. Les valeurs en bleu montrent les couples de données en nombre insuffisant (<5) pour interpréter correctement les résultats.

Parametre	AIN	AND	ARD	ARL	ARV	BOU	DRO	DUR	FIE	GAR	GIE	ISE	JON	SAO
Hg	6/0	21/21	29/27	26/26	8/0	6/0	22/22	19/19	77/70	12/12	89/72	46/46	174/114	117/75
Métaux	0/0	21/21	19/19	26/26	3/0	0/0	22/22	12/12	56/55	12/12	60/59	40/40	30/30	108/74
PCB	6/0	0/0	6/4	0/0	5/0	6/0	0/0	4/4	22/17	0/0/0	27/13	23/23	91/36	51/16
Ac228	2	2	21	0	0	1	12	9	22	8	14	80	18	2
C14	0	0	19	24	0	0	6	9	18	4	7	40	9	0
Cs137	2	2	21	0	0	1	13	9	23	8	14	80	19	2
K40	2	2	21	0	0	1	12	9	22	8	14	80	18	2
TOL	0	0	6	22	0	0	6	4	20	3	4	42	8	0

6.1 Cas du mercure et des métaux

Le mercure est un contaminant qui est mesuré dans la quasi-totalité des MES des échantillons de l'OSR. Les concentrations en Hg sont bancarisées dans BDOH. Le Tableau 7 recense les corrélations (test de Pearson) entre les concentrations en mercure et les caractéristiques des MES (d50, COP, NT et C/N) pour chaque station étudiée. Pour de nombreuses stations (Ardèche, Arve, Fier, Gier, Isère, Saône et le Rhône à Jons, Andancette et Arles), des corrélations positives sont observées entre les concentrations en mercure et les concentrations en COP et NT. Pour la plupart de ces stations, une corrélation négative est aussi observée entre les concentrations en Hg et le rapport C/N. Ceci peut s'expliquer par la forte affinité du mercure avec la matière organique particulaire. Les résultats suggèrent aussi que les concentrations en mercure sont plus élevées dans les particules avec un rapport C/N faible, ce qui pourrait montrer une plus grande affinité du mercure pour la matière organique autochtone par rapport à la matière organique terrigène.

Des corrélations négatives sont aussi observées entre les concentrations en mercure et les valeurs de d50 pour quelques stations (Fier, Gardon, Isère et Rhône à Jons). Une dépendance entre matière organique et granulométrie n'étant pas à exclure (diminution générale des concentrations en COP avec l'augmentation de la granulométrie ; Figure 15), il est difficile de conclure sur un effet réel de la taille des particules sur les concentrations en mercure de ces 4 stations.

Tableau 7. Coefficients de corrélation (test de Pearson) entre les concentrations en mercure dans les MES et les différents paramètres caractérisant les MES : d50, COP, NT et C/N. Seuls les coefficients pour les corrélations significatives (p -value < 0.05) sont indiqués (en bleu corrélation positive, en rouge négative) ; les cases remplies d'un tiret indiquent une absence de corrélation ; la mention N.D. indique un test non réalisé par manque de données.

Paramètre	AIN	AND	ARD	ARL	ARV	BOU	DRO
d50	-	-	-	-	-	-	-
COP	-	0.72	0.81	0.48	0.84	-	-
NT	N.D.	0.53	0.83	0.76	N.D.	N.D.	-
C/N	N.D.	-	-	-	N.D.	N.D.	-
Paramètre	DUR	FIE	GAR	GIE	ISE	JON	SAO
d50	-	-0.76	-0.58	-	-0.65	-0.31	-
COP	-	0.63	-	0.27	0.29	0.43	-
NT	-0.49	0.74	-	0.30	0.62	0.58	0.38
C/N	0.49	-0.36	-	-0.37	-0.58	-0.35	-0.47

Aucune corrélation entre les concentrations en Hg et celles en COP ou NT n'a été observée pour la Drôme et le Gardon. Pour la Drôme, ceci pourrait s'expliquer par le fait que les concentrations en mercure mesurées dans les MES font partie des concentrations les plus faibles mesurées dans les MES de l'OSR (entre 0.013 et 0.028 mg/kg) inférieures à la concentration médiane de Hg dans les sols en France métropolitaine (0.04 mg/kg), et que les rapports C/N des MES de la Drôme sont très élevés par rapport aux autres stations (Figure 14).

Enfin, la Durance apparaît elle aussi atypique car c'est une corrélation négative qui est observée entre Hg et NT et une corrélation positive entre Hg et le rapport C/N. Ceci est particulièrement étonnant et inexplicable à ce jour, d'autant plus que les MES de la Durance ont des caractéristiques similaires à celle de l'Isère (mêmes gammes de COP et C/N) où des relations Hg et COP plus classiques ont été observées.

Pour les métaux, les relations avec la granulométrie ont été étudiées au travers des corrélations (test de Pearson) obtenues entre le d50 et les concentrations en métaux pour chaque station de l'OSR (Figure 16). Pour l'Isère, le Fier, l'Ardèche, le Rhône à Arles, la plupart des métaux étudiés ont des concentrations significativement corrélées négativement aux valeurs de d50. Cette diminution des concentrations métalliques avec l'augmentation de la granulométrie est classiquement interprétée par une affinité plus importante des métaux pour les particules les plus fines due à l'augmentation de leur surfaces spécifiques (Duinker, 1986 ; Olsen et al., 1982). Ce phénomène n'est visible que pour certains métaux pour la Drôme (pour Co, Cr, Ni et Zn) et du Gardon (Cd, Cu et Zn). En ce qui concerne le Gier, seulement 3 métaux (Pb, Co, As) sont corrélés avec le d50 et les coefficients de corrélation sont beaucoup plus faibles que pour les stations précédentes. Ceci pourrait être expliqué par des apports importants en matière organique anthropique (encore une fois, rejet de STEU en dysfonctionnement et rejets de réseau d'assainissement) qui augmentent la granulométrie des particules (formation de floccs et d'agrégats organiques) et qui modifient alors les relations entre métaux et granulométrie classiquement observées. Enfin, aucune relation significative entre d50 et concentrations en métaux n'a été observée pour la Durance et la Saône. Encore une fois, la très faible variabilité de granulométrie observée pour la Saône est certainement à l'origine de cette absence de corrélation.

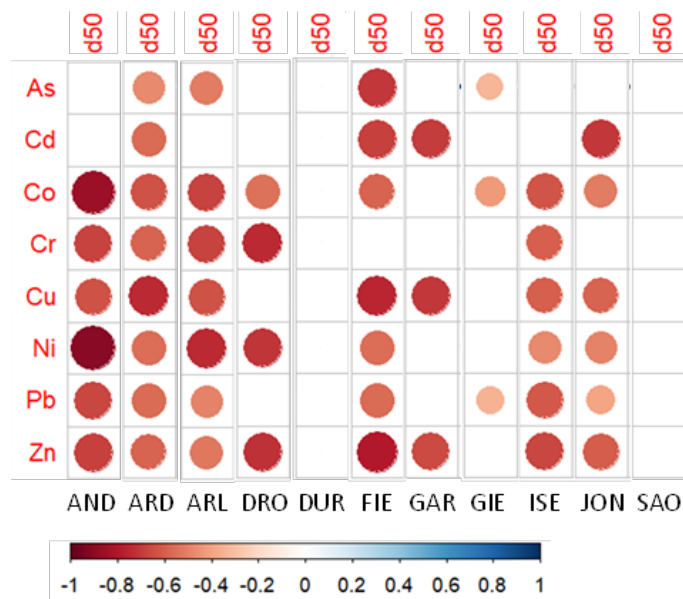


Figure 16. Corrélations (test de Pearson) obtenues entre la granulométrie (d50) et les concentrations en métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) pour les principaux affluents du Rhône (Ardèche, Drôme, Durance, Fier, Gardon, Gier, Isère et Saône). Les corrélations significatives ($p < 0.05$) sont représentées par des ronds dont la couleur dépend du coefficient de corrélation (entre -1 pour la couleur rouge et +1 pour la couleur bleue).

Les relations entre les concentrations en métaux et la matière organique (au travers des concentrations en COP, NT et rapport C/N) sont plus hétérogènes que celles observées avec le mercure. Deux stations présentent de fortes corrélations positives entre les concentrations en métaux et celles en COP et NT : le Rhône à Andancette et le Fier. Ces relations sont un peu moins marquées (et pour une partie seulement des métaux) pour la Saône et l'Isère, l'Ardèche et le Rhône à Arles. Les MES de l'Isère, le Fier et le Rhône à Arles présentent des corrélations négatives entre la plupart des métaux et le rapport C/N. Encore une fois, il est difficile d'évaluer le rôle de la matière organique dans les variations des concentrations en métaux étant donné les relations qui peuvent être observées entre la granulométrie et la teneur en matière organique dans les MES (diminution générale des concentrations en COP avec l'augmentation de la granulométrie ; Figure 15).

Quasiment aucune relation entre les métaux et la matière organique n'est observée pour la Drôme, la Durance, le Gardon et le Rhône à Jons.

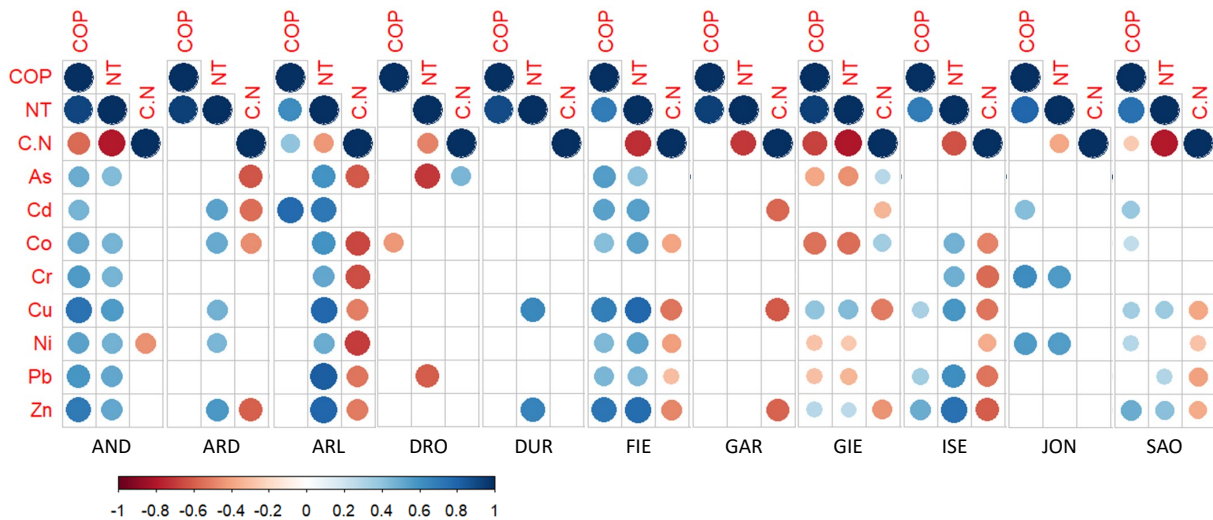


Figure 17. Corrélations (test de Pearson) obtenues entre les concentrations en COP, NT et rapport C/N (noté C.N) et les concentrations en métaux (Hg, As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) pour des affluents du Rhône (Gier, Drôme, Isère et Saône) et le Rhône à Jons et Arles. Les corrélations significatives ($p < 0.05$) sont représentées par des ronds dont la couleur dépend du coefficient de corrélation (entre -1 pour la couleur rouge et +1 pour la couleur bleue).

6.2 Cas des PCB

Les données en PCB ne sont disponibles que pour les affluents du Haut-Rhône, l'Isère et le Gier. Etant donné les faibles niveaux de quantification des PCB les plus légers, l'étude de comparaison entre concentrations en PCB et granulométrie a été réalisée sur la somme des concentrations des 7 PCB indicateurs (PCBi) : PCB28, PCB52, PCB101, PCB118, PCB138, PCB153 et PCB180.

De façon générale, la concentration en PCBi n'est pas corrélée aux caractéristiques des MES (d_{50} , COP, NT et C/N). Ceci est cohérent avec les résultats de l'étude de Masson et al. (2018) dans laquelle les concentrations en PCB mesurées dans les MES collectées par PAP à Jons ne semblaient pas être influencées par une augmentation de la granulométrie lors des crues par rapport aux MES collectées par CFI.

Une corrélation négative avec la granulométrie (d_{50}) est observée pour le Fier, le Gier et la Saône. Pour le Fier et le Gier, une corrélation positive avec les concentrations en COP est aussi observée. Pour l'Isère, une corrélation est observée entre les concentrations en PCBi et celles en NT. Enfin une forte corrélation (mais seulement 6 mesures) est observée pour les MES de la Durance entre les concentrations en PCBi et le rapport C/N. Ceci avait aussi été observé pour le mercure. Les concentrations en PCBi dans les MES de la Durance sont très faibles comparées aux autres stations.

Si la granulométrie a une influence claire sur les concentrations de la plupart des métaux, aucune relation claire n'est observée entre concentrations en PCBi et nature des MES. Pourtant, les concentrations en PCBi varient généralement plus au sein de chaque station que les concentrations en métaux. Ceci pourrait être dû à une hétérogénéité spatiale importante des concentrations en PCBi sur les bassins versants des affluents du Rhône. Les concentrations

en PCBi pourraient être fortement influencées par l'origine des MES au sein de chaque bassin versant. Bien entendu, plusieurs facteurs peuvent contrôler ces concentrations en PCBi (granulométrie, MO et contributions de sources de MES plus ou moins contaminées en PCB). Il n'a pas été possible, pour l'instant, de différencier l'influence de tous ces facteurs sur les concentrations en PCB.

Tableau 8. Coefficients de corrélation (test de Pearson) entre les concentrations en PCBi dans les MES et les différents paramètres caractérisant les MES : d50, COP, NT et C/N. Seuls les coefficients pour les corrélations significatives (p -value < 0.05) sont indiqués ; les cases remplies d'un tiret indiquent une absence de corrélation ; la mention N.D. indique un test non réalisé par manque de données.

Paramètre	AIN	ARD	ARV	BOU	DUR	FIE	GIE	ISE	JON	SAO
d50	-	-	-	-	-	-0.76	-0.39	-	-	-0.34
COP	-	-	-	-	-	0.63	0.40	-	-	-
NT	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	-	-	-	0.52	-	-
C/N	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.99	-	-	-	-	-

6.3 Cas des radionucléides

Pour cette étude, 4 radionucléides (Ac228, C14, Cs137, K40) ont été considérés car leur fréquence de quantification était suffisante pour étudier les tendances. A Arles, seules les mesures de C14 ont été associées à des mesures granulométriques et de COP. Dans l'ensemble, si une diminution des concentrations est observée sur plusieurs stations avec l'augmentation de la taille de particules (Arles, Drome, Durance, Fier, Gier), celle-ci est faible et rarement significative (p -value < 0.01) pour l'ensemble des radionucléides (Figure 18). A Jons, les concentrations diminuent significativement avec l'augmentation du d50 à l'exception du C14. Pour ce radionucléide, les concentrations sont uniquement significativement corrélées avec le d50 à Arles. Sur l'Ardèche, le Gardon, l'Isère et la Saône aucune corrélation n'est observée. Concernant le COP, seules deux relations significatives sont observées : dans le Fier pour le Cs137 et à Jons pour le K40. Ces résultats montrent qu'il ne semble pas y avoir une relation générale entre la nature des particules (granulométrie et COP) et la concentration des radionucléides.

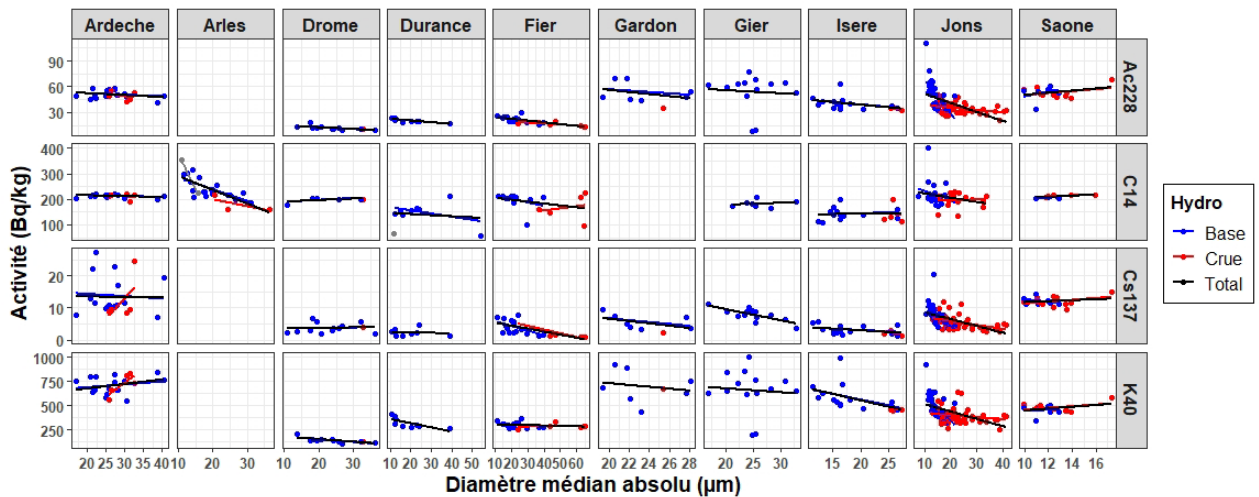


Figure 18. Variation de la concentration des radionucléides dans les MES en fonction du d50 et des conditions hydrologiques, sur les prélèvements par PAP et après ultrasons.

7. Fractionnement granulométrique

Pour aller plus loin dans l'interprétation de la relation entre la taille des particules et les contaminants, des travaux ont été réalisés pour quantifier les concentrations des contaminants sur des fractions tamisées d'échantillons de MES prélevés en crues. Comme expliqué dans les chapitres précédents, il est attendu que les concentrations de certains contaminants soient plus élevées dans les fractions les plus fines ; c'est le cas par exemple des métaux (Yao et al., 2015) et du césium-137 (Lepage et al., 2014). Pour les contaminants organiques et le Hg, on s'attend à ce que les concentrations suivent celles de la matière organique.

7.1 Méthodologie

Pour avoir suffisamment de matière pour l'analyse des contaminants, seuls des échantillons de crues ont pu être utilisés. Les conditions hydrologiques particulières du Rhône entre 2021 et 2023 n'ont malheureusement permis d'obtenir des échantillons de crue que pour les stations de Jons, Andancette et de la Saône (deux par station). Des échantillons de MES ont été collectés fin 2023 à Arles, sur l'Isère, le Gier, le Fier, la Durance, l'Ardèche et le Gardon ; les résultats ne pourront être obtenus pour la publication de ce rapport. Ils seront intégrés au prochain livrable sur le réseau E1.

Pour séparer les différentes fractions granulométriques, les échantillons frais (= humides) ont été passés dans un arbre à tamis vibrant (puissance à 50%) par voie humide, c'est-à-dire alimenté en eau du robinet pour faciliter le passage dans les tamis (Figure 19). La durée du tamisage a été adaptée de manière à ce que le tamisage soit stoppé lorsque l'eau en sortie des tamis semblait parfaitement limpide. La maille des tamis a été sélectionnée en fonction des modes granulométriques que l'on observe sur le Rhône, dans la limite métrologique : 20 µm, 63 µm, 100 µm, 200 µm et 1000 µm. En effet, les tamis de faibles mailles sont difficiles à utiliser car très vite colmatés, et ce malgré l'utilisation de la vibration de l'arbre à tamis et

l'apport d'eau. Le filtrat en sortie du tamis 20 μm a été en partie récupéré pour analyser les particules < 20 μm après évaporation de l'eau.

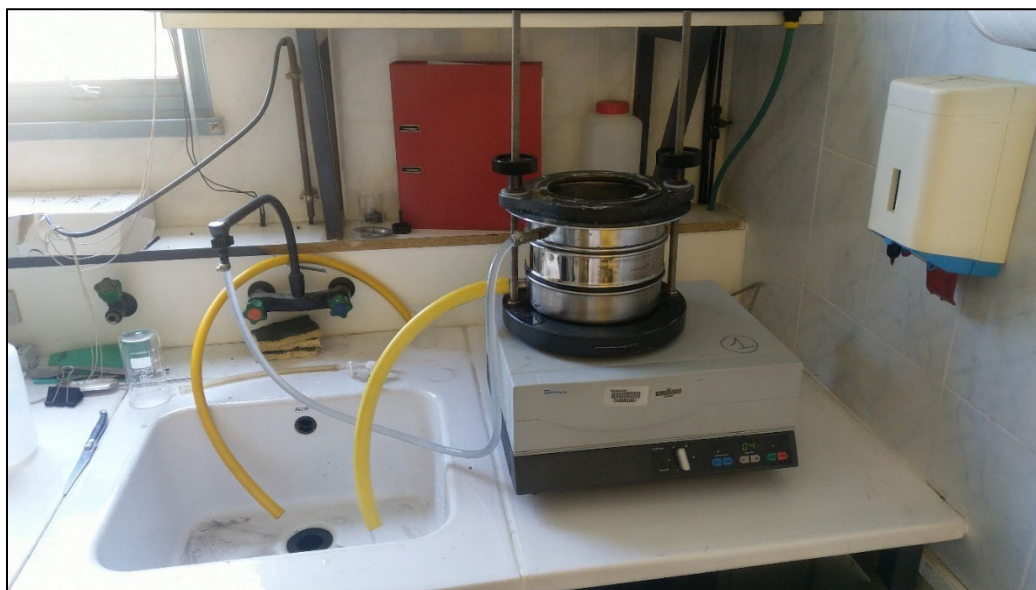


Figure 19. Exemple de l'arbre à tamis utilisé pour cette étude, alimenté en eau.

7.2 Distribution granulométrique

Le Tableau 9 montre les diamètres d'intérêt (d10, d50 et d90) des différentes fractions des 6 échantillons étudiés. Les résultats montrent que dans l'ensemble le d50 est cohérent avec le diamètre des fractions. Cependant, la présence systématique de particules plus fines et plus grossières que celles attendues montre que cette méthode n'est pas exempte de biais. On remarque ainsi que les distributions se chevauchent malgré le tamisage (Figure 20).

Tableau 9. Diamètres D10, D50 et D90 des différentes fractions des échantillons de MES tamisés pour les trois stations étudiées.

Station	Ech	Fraction (d10 – d50 – d90)				
		0-20 μm	20-63 μm	63-100 μm	100-200 μm	200-1000 μm
Andancette 24/11/21 – 16/12/21	2	1.6 - 9.2 - 33.8	9.9 - 44.1 - 78.8	40.8 - 87.9 - 145.5	91.7 - 163.6 - 242.7	99.2 - 299.5 - 687.1
Andancette 16/12/21- 12/01/22	1	1.7 - 8.9 - 32.3	15.3 - 43.9 - 83.5	38.2 - 94.3 - 154.2	47.2 - 146.3 - 249.4	48.8 - 273.7 - 819.3
Jons 16/12/21- 10/01/22	2	1.6 - 8.2 - 25.9	13.2 - 42.7 - 77.6	48.9 - 92.6 - 142.8	41.6 - 141.3 - 222.8	181.6 - 403.3 - 1003.6
Jons 22/11/21- 16/12/21	1	1.7 - 11.6 - 39.3	15.2 - 43.5 - 80.9	32.1 - 82.5 - 144.5	69 - 162.7 - 247	89.7 - 353.9 - 1000.9
Saone 16/12/21- 10/01/22	2	1.9 - 10 - 35.8	9.3 - 39 - 87	48.3 - 106.2 - 186.9	38 - 158.6 - 353	42.4 - 366 - 1060.8
Saone 22/11/21- 16/12/21	1	3 - 12.8 - 43.2	8.2 - 37.2 - 80.2	28.5 - 83.4 - 161.6	32.2 - 146.5 - 315.8	58 - 386.2 - 1187.1

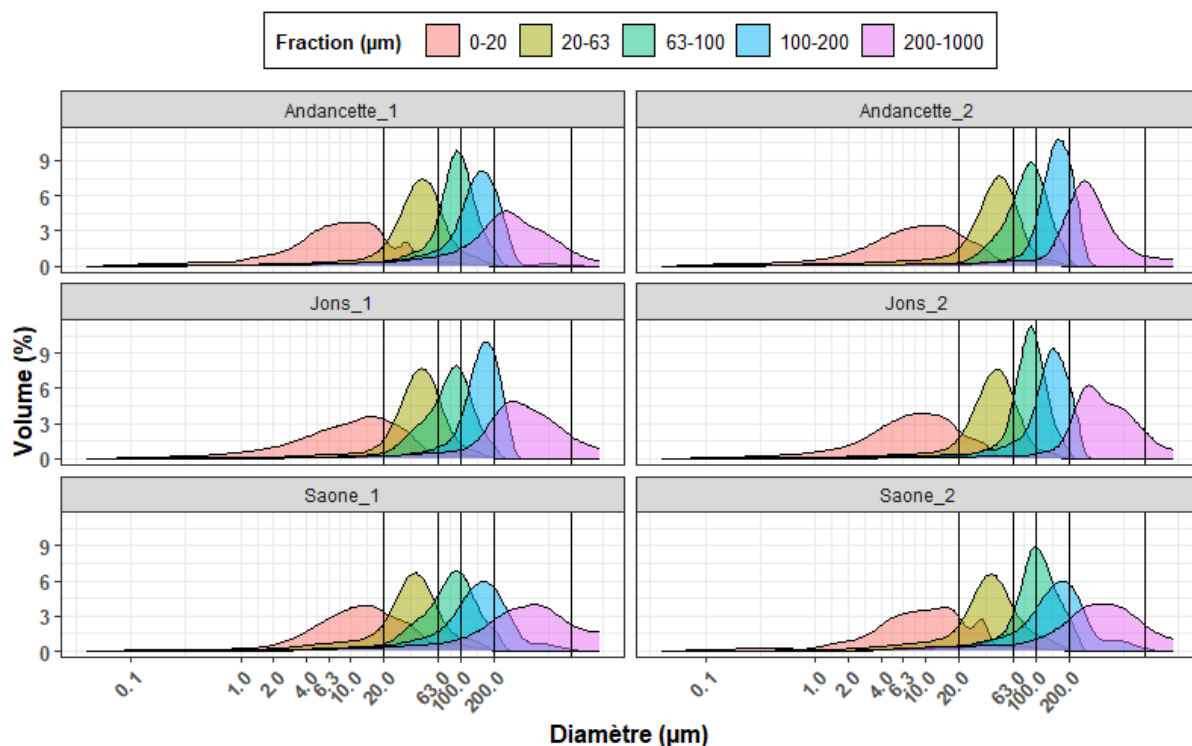


Figure 20. Distribution de la taille des particules dans les différentes fractions tamisées pour les 6 échantillons.

La présence de particules plus fines peut s'expliquer par la création d'agrégats lors du tamisage. En effet, et ce malgré les différentes puissances de vibration testées, les particules ont tendance à s'agréger sur les tamis, rendant difficile leur passage dans les mailles (Figure 21). Si l'apport d'eau permet de casser une partie des agrégats, il n'est pas suffisant et des particules fines agrégées sont retenues par les tamis. Lors de la mesure granulométrique, une partie de ces particules immergées dans l'eau de l'appareil se désagrège naturellement (ou artificiellement après utilisation des ultrasons), ce qui conduit à une mesure de particules aux diamètres inférieurs à ceux attendus ; mais une autre partie reste agrégée conduisant à une mesure de particules aux diamètres supérieurs à ceux attendus.



Figure 21. Exemple d'agrégats de matières formés lors du tamisage par voie humide.

Des distributions reconstruites à partir des mesures granulométriques des fractions ont été calculées. Pour y parvenir, la proportion attendue des différentes fractions a été calculée à partir de la mesure granulométrique de l'échantillon brut. La distribution reconstruite correspond à la somme des distributions de chaque fraction (Figure 20) au prorata de leur

proportion définie dans l'échantillon brut. Les résultats montrent que les distributions ainsi reconstruites ont des tendances similaires, même si certains pics sont décalés par rapport aux distributions des échantillons bruts (Figure 22) ; mais les d50 sont systématiquement surestimés (Figure 23), probablement en lien avec les problèmes d'agrégation évoqués précédemment.

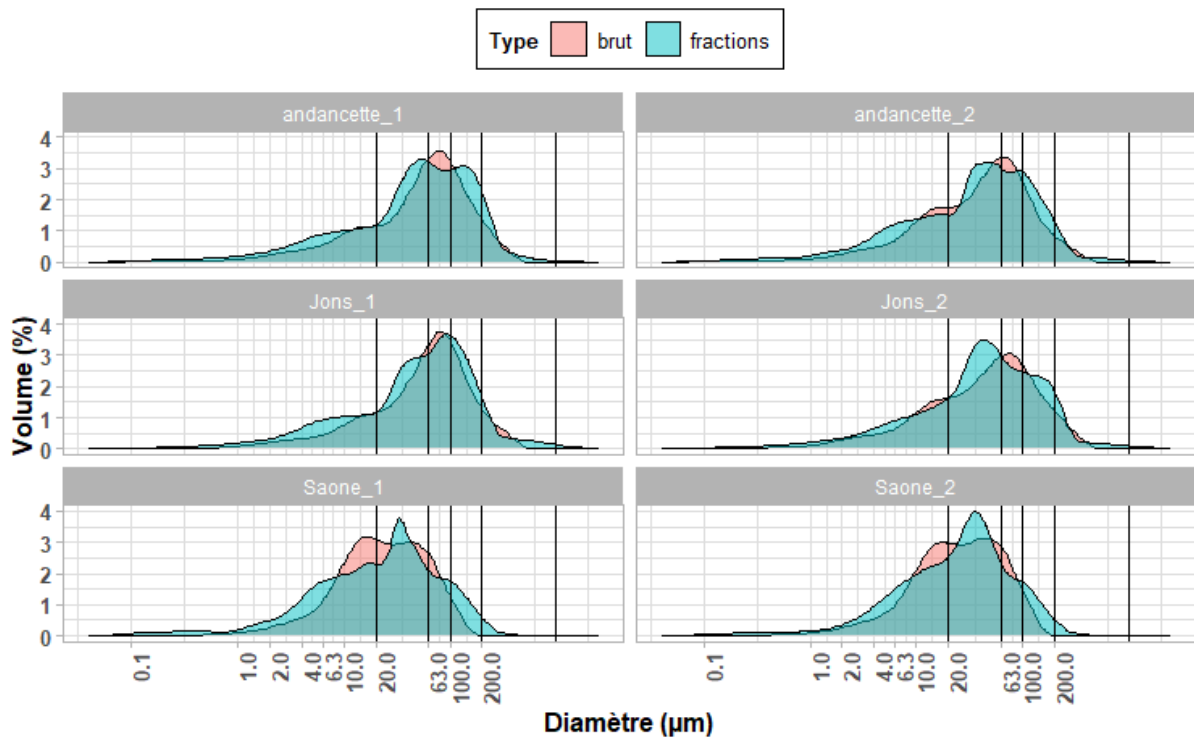


Figure 22. Distributions granulométriques des échantillons de MES tamisées (brut) et reconstruction des distributions à partir des mesures dans les fractions (fractions) pour les 3 stations échantillonnées (2echs/station).

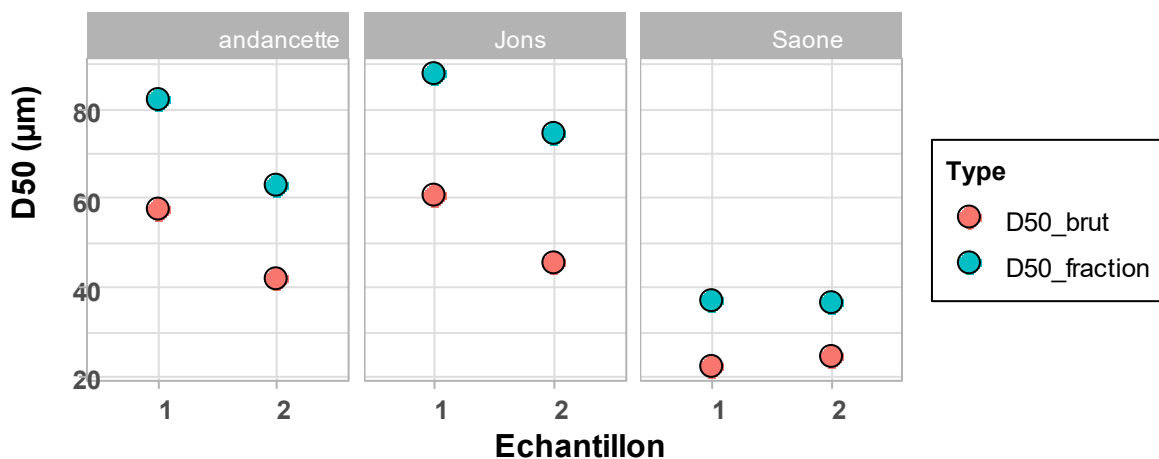


Figure 23. Comparaison des d50 mesurés dans les échantillons bruts (d50_raw) et des d50 reconstruits à partir des mesures dans les fractions (D50_fraction) pour les 3 stations échantillonnées (2echs/station).

7.3 Distribution des contaminants

Au moment de rédiger ce rapport, seules les mesures de mercure (Hg) et de césium-137 sont disponibles, en plus des mesures de carbone organique particulaire (COP) et d'azote total particulaire (NT). La distribution des concentrations est présentée dans la figure suivante (Figure 24). Pour le césium-137, les résultats sont conformes à la littérature (He and Walling, 1996), avec une prédominance de ce contaminant dans la fraction la plus fine (0-20 μm) pour l'ensemble des échantillons. Pour le Hg, la concentration est généralement plus élevée dans la fraction la plus fine, mais on retrouve également une forte concentration dans la fraction la plus grossière, notamment dans l'échantillon Andancette_1. Pour la Saône il n'y a pas de tendance mais l'absence de matière pour certaines fractions rend l'interprétation difficile.

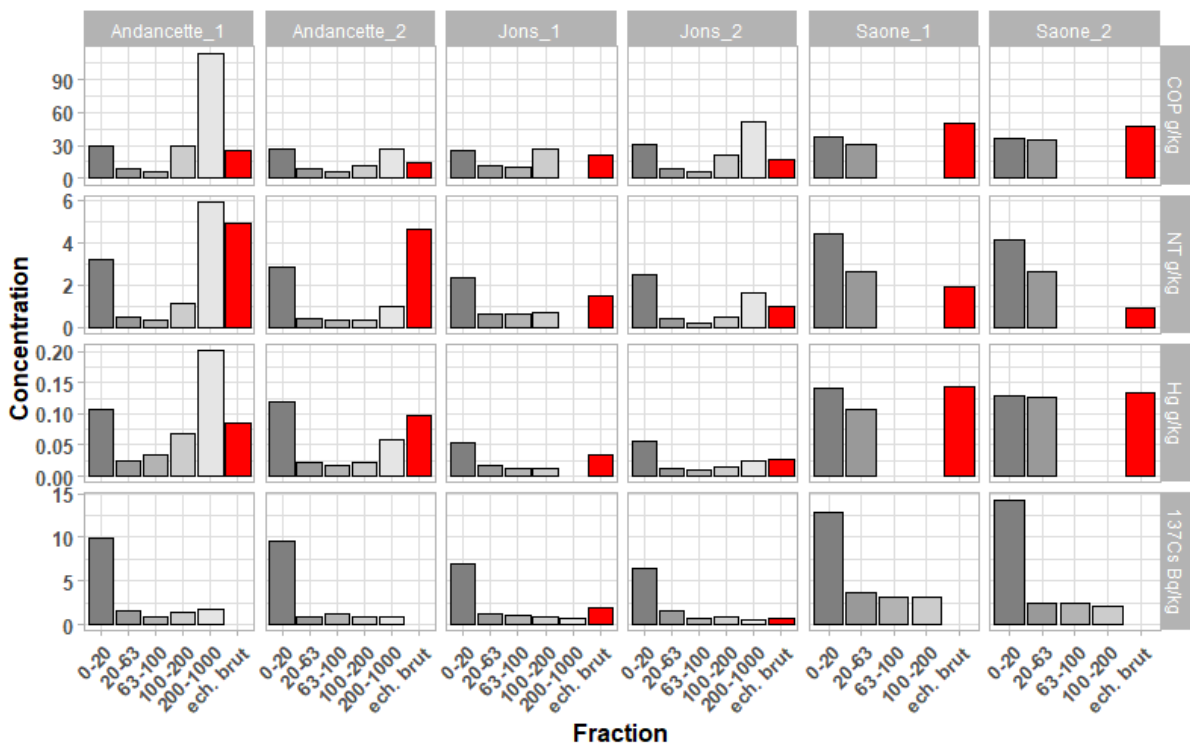


Figure 24. Variation de la concentration du COP et NT et des éléments mesurés (Hg et ^{137}Cs) dans les différents échantillons, selon les fractions (en μm), et dans l'échantillon brut (en rouge).

Cette tendance a aussi été observée pour le Hg (et aussi pour les PCBi) dans une expérimentation de fractionnement réalisée par Launay (2014) sur un échantillon de MES de Jons (Figure 25) récupéré et fractionné par pompage/centrifugation (dépôt des MES sur la feuille en téflon de la centrifugeuse qui montrent un gradient de taille des particules).

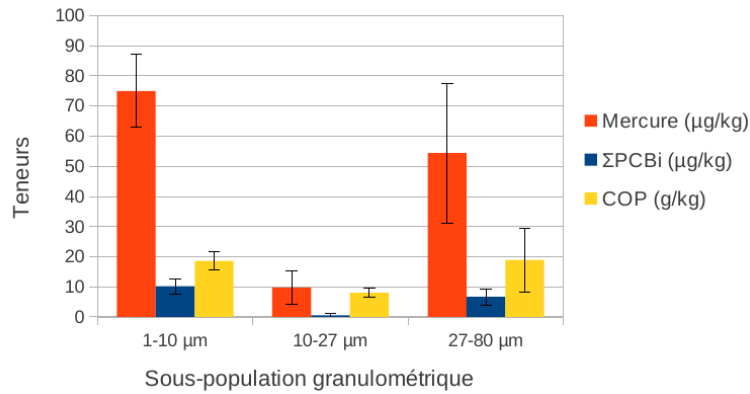


Figure 25. Distribution du mercure, des PCB et du COP selon la granulométrie des MES prélevées par centrifugeuse fixe (Launay, 2014).

De manière générale, les concentrations de Hg sont corrélées avec les concentrations de COP (Figure 26), ce qui est en phase avec les résultats de l'étude des relations entre concentrations de Hg et COP dans les échantillons de MES du Rhône et de ses affluents (Cf. chapitre 6.1). La forte présence de COP dans la fraction la plus grossière s'explique par la présence de débris organiques (végétaux, algues) observée lors du traitement des échantillons. De plus, la comparaison des concentrations de Hg et du rapport C/N confirme les observations des chapitres précédents avec une diminution des concentrations de Hg lorsque le rapport augmente, et confirme la plus grande affinité du Hg pour la matière organique autochtone.

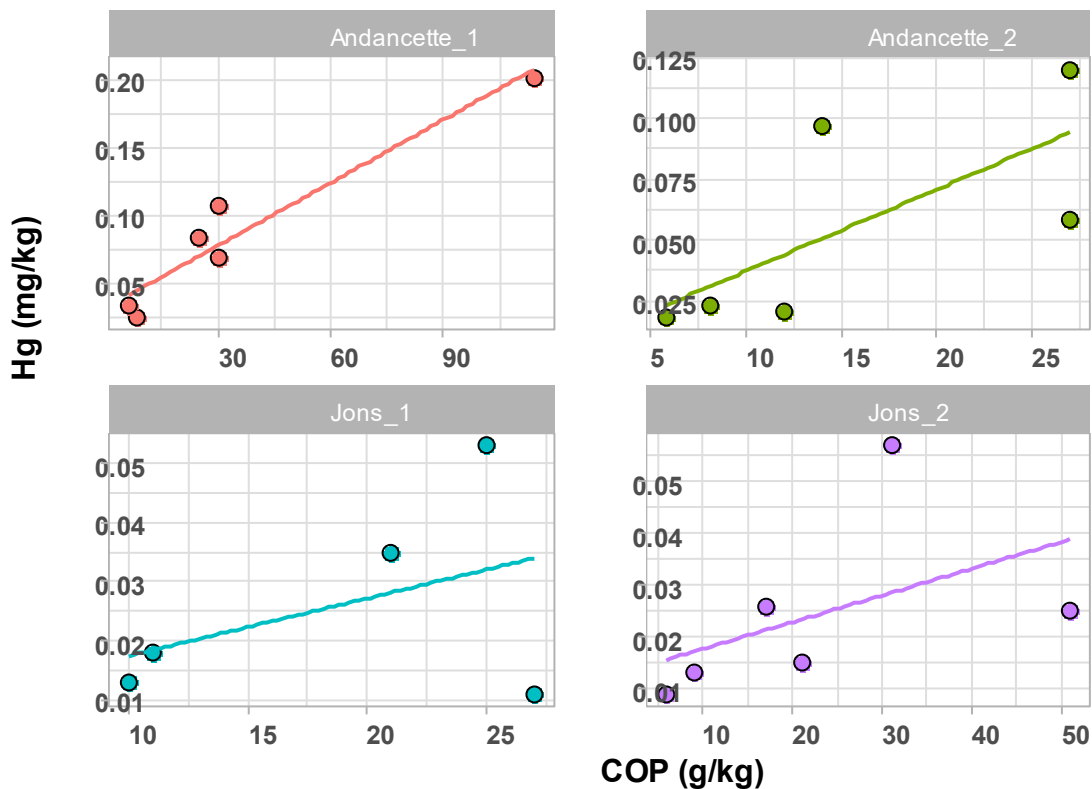


Figure 26. Relation entre les concentrations de COP et de Hg dans les fractions tamisées des MES prélevées dans le Rhône à Jons et à Andancette (2echs/station).

8. Conclusion et perspectives

Les nombreuses données recueillies dans le cadre de l'OSR sur les MES du Rhône et de ses affluents ont permis d'étudier les variations de granulométrie et de matière organique des MES à l'échelle du Rhône :

- Les différentes techniques de prélèvement des MES mises en œuvre à la station de Jons permettent de confirmer les résultats précédemment obtenus : les pièges à particules tendent à collecter des MES plus grossières que les autres types de prélèvement (centrifugation ou prélèvement manuel).
- De façon générale, la granulométrie des MES du Rhône et de ses affluents est homogène avec une prédominance de limons quel que soit le régime hydrologique. Lors des crues, la part des sables tend à augmenter alors que la proportion en argile reste constante.
- Le degré d'agrégation des MES tend à diminuer en crue pour tous les affluents. De manière générale, il augmente avec l'augmentation du grain médian (d_{50}) effectif.
- Pour la première fois, des flux de MES par classe de taille de particules ont été calculés à la station de Jons. Les flux sont majoritairement dominés par les limons au détriment des sables et des argiles.
- Les concentrations en COP des MES sont variables en fonction des stations. Les concentrations les plus élevées sont observées pour le Gier, la Bourbre, l'Ardèche et le Guiers, et les concentrations les plus faibles sont mesurées dans l'Arve, la Durance, l'Isère, Le Rhône à Arles et à Jons.
- Les concentrations en COP diminuent généralement lors des crues où les rapports C/N sont les plus élevés. Le rapport C/N semble être un très bon traceur de l'origine terrigène (rapports C/N > 10) ou autochtone (C/N < 10) de la matière organique.
- Globalement, on peut observer une diminution des concentrations en COP avec l'augmentation de la granulométrie qui peut s'expliquer par un apport plus important de particules terrigène appauvries en matière organique durant les crues.

Les relations entre contaminants (Hg, métaux, PCB et radionucléide) et les caractéristiques des MES (granulométrie au travers du d_{50} , concentration en COP et nature de la matière organique au travers du rapport C/N) ont été étudiées :

- Les concentrations en mercure semble plus influencées par les concentrations en COP et NT que par la granulométrie, ce qui est cohérent avec la forte affinité du mercure pour la matière organique généralement observée dans la littérature.
- Les concentrations en métaux sont généralement plus influencées par la granulométrie que par la matière organique : une diminution de la granulométrie tend à augmenter les concentrations en métaux, ce qui s'explique par l'augmentation de la surface spécifique des particules les plus fines. La très faible variation de granulométrie observée pour la Saône est à l'origine de l'absence de corrélation entre métaux et granulométrie.
- Les concentrations en PCB et contaminants radioactifs sont très peu influencées par la granulométrie ou la matière organique. Les variations des concentrations de ces

contaminants pourraient être plus liées à l'origine des MES sur le bassin versant qu'à la nature des particules.

- Les relations globales entre granulométrie et matière organique observées sur les stations de l'OSR peuvent être complexes et rendent compliquées l'établissement de relations claires entre les concentrations en contaminants et la granulométrie ou la matière organique. Il apparaît pertinent de poursuivre ce travail en utilisant des outils statistiques et mathématiques plus performants. L'utilisation des outils d'intelligence artificiel (déjà utilisés pour explorer les relations entre débit et turbidité) permettrait d'améliorer nos connaissances sur la variabilité des concentrations en contaminants dans les MES du Rhône et de ses affluents.
- L'expérimentation de fractionnement granulométrique confirme la plus forte présence de certains contaminants (césium-137) sur les fractions granulométriques les plus fines, et la relation entre Hg et COP. Des échantillons sont en cours d'analyse sur les affluents non présentés et permettront d'avoir une vision globale sur le bassin du Rhône.

9. Bibliographie

Delanghe, D., Gairoard, S., Lepage, H., Masson, M., Le Bescond, C. (2017). Synthèse sur les techniques granulométriques utilisées dans le cadre de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR4). <https://hal.science/OSR/hal-03414575v1>

Duinker, J.C. (1986). The role of small, low-density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North-Sea area). *Netherlands Journal of Sea Research* 20, 229-238. [https://doi.org/10.1016/0077-7579\(86\)90045-14](https://doi.org/10.1016/0077-7579(86)90045-14)

Grangeon, T., Legout, C., Esteves, M., Gratiot, N., Vavratil, O. (2012). Variability of the particle size of suspended sediment during highly concentrated flood events in a small mountainous catchment. *Journal of Soils and Sediments* 12(10), 1549-1558. <https://doi.org/10.1007/s11368-012-0562-5>

Gruat, A., Coquery, M., Coz, J.L., Thollet, F., Lagouy, M., Dabrin, A., Masson, M., Grisot, G., Richard, L., Bonnefoy, A., Dur, G., Ambrosi, J.P., Labille, J., Borschneck, D., Vidal, V., Lepage, H., Giner, F., Mourier, D., Raimbault, P., Fournier, M., Paireaud, I., Ravel, C., Répécaud, M., Herlory, O. (2022). Fonctionnement du réseau d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particulaires (OSR 6 – année 2022). OSR6 | Axe E - Action E1 | Rapport scientifique final. <https://hal.science/OSR/hal-04228357v1>

He, Q., Walling, D.E (1996). Interpreting particle size effects in the adsorption of ¹³⁷Cs and unsupported ²¹⁰Pb by mineral soils and sediments. *Journal of Environmental Radioactivity* 30, 117-137. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(96\)89275-7](https://doi.org/10.1016/0265-931X(96)89275-7)

Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13(3), 241-248. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(79\)90201-X](https://doi.org/10.1016/0043-1354(79)90201-X)

Kelso, J.E. (2018). Organic Matter Sources, Composition, and Quality in Rivers and Experimental Streams. Graduate These, Ecology, Utah State University.

<https://digitalcommons.usu.edu/etd/7354>

Labille, J., Martelet, A., Dur, G., Angeletti, B., Borschneck, D., Vidal, V. (2024) Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale. Rapport final. Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action. Action B4.1.

<https://hal.science/OSR/hal-04653248v1>

Launay, M. (2014). Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulières dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Thèse de l'Université de Lyon, 432 pp.

<https://theses.hal.science/OSR/tel-01128294>

Lepage, H., Evrard, O., Onda, Y., Patin, J., Chartin, C., Lefèvre, I., Bonté, P., Ayrault, S. (2014). Environmental mobility of 110mAg: Lessons learnt from Fukushima accident (Japan) and potential use for tracking the dispersion of contamination within coastal catchments. *J. Environ. Radioact.* 130, 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.011>

Lepage, H., Gruat, A., Thollet, F., Le Coz, J., Coquery, M., Masson, M., Dabrin, A., Radakovitch, O., Labille, J., Ambrosi, J.-P., Delanghe, D., Raimbault, P. (2022). Concentrations and fluxes of suspended particulate matter and associated contaminants in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Earth Syst. Sci. Data* 14, 2369–2384. <https://doi.org/10.5194/essd-14-2369-2022>

<https://hal.science/OSR/insu-03690609v1>

Lepage, H., Masson, M., Delanghe, D., and Le Bescond, C. (2019). Grain size analyzers: results of an intercomparison study. *SN Applied Sciences*, 1(9), 1100.

<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1133-9>

<https://hal.science/OSR/hal-02454916v1>

Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J., Coquery, M. (2018). Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Science of the Total Environment* 637-638, 538-549.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.343>

<https://hal.science/OSR/hal-02015899v1>

Masson, M., Dabrin, A., Dieudé, P., Gruat, A., Richard, L., Dherret, L., Grisot, G., Le Coz, J., Radakovitch, O., Coquery, M. (2021). Représentativité de l'échantillonnage intégré des matières en suspension dans les rivières à l'aide de pièges à particules. 27^e Réunion des Sciences de la Terre, Lyon, France.

<https://hal.science/OSR/hal-03588180v1>

Meybeck, M. (1982). Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science* 282, 401-450.

<https://doi.org/10.2475/ajs.282.4.401>

Olsen, C.R., Cutshall, N.H., Larsen, I.L. (1982). Pollutant particle associations and dynamics in coastal marine environments - a review. *Marine Chemistry* 11(6), 501-533.

[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(82\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(82)90001-9)

Paolini, J. (1995). Particulate organic-carbon and nitrogen in the Orinoco River (Venezuela). *Biogeochemistry* 29, 59-70.

<https://doi.org/10.1007/BF00002594>

Pierard, C., Budzinski, H., Garrigues, P. (1996). Grain-size distribution of polychlorobiphenyls in coastal sediments. *Environmental Science and Technology* 30(9), 2776-2783.

[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(82\)90001-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(82)90001-9)

Phillips, J.M., Walling, D.E. (1995). An assessment of the effects of sample collection, storage and resuspension on the representativeness of measurements of the effective particle size distribution of fluvial suspended sediment. *Water Research* 29(11), 2498-2508.

[https://doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00087-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00087-2)

Veyssy, E., Etcheber, H., Lin, R.G., Buat-Menard, P., Maneux, E. (1998). Seasonal variation and origin of particulate organic carbon in the lower Garonne river at La Reole (southwestern France). *Hydrobiologia* 391, 113-126.

<https://doi.org/10.1023/A:1003520907962>

Yao, Q., Wang, X., Jian, H., Chen, H., Yu, Z., 2015. Characterization of the particle size fraction associated with heavy metals in suspended sediments of the yellow river. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 12, 6725–6744. <https://doi.org/10.3390/ijerph120606725>



Observatoire des Sédiments du Rhône

Dispositifs scientifiques cadres



Partenaires scientifiques



Partenaires techniques et financiers

