



HAL
open science

Identification de la signature géochimique des matières en suspension (MES) autochtones. Quelle contribution relative par rapport aux MES érodées ?

Aymeric Dabrin, Hervé Masson, Lysiane Dherret, Alexandra Gruat, Matthieu Masson

► To cite this version:

Aymeric Dabrin, Hervé Masson, Lysiane Dherret, Alexandra Gruat, Matthieu Masson. Identification de la signature géochimique des matières en suspension (MES) autochtones. Quelle contribution relative par rapport aux MES érodées ?. [Rapport de recherche] INRAE. 2024. hal-04652950

HAL Id: hal-04652950

<https://hal.science/hal-04652950v1>

Submitted on 28 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

**Identification de la signature
géochimique des matières en
suspension (MES) autochtones.**

**Quelle contribution relative par
rapport aux MES érodées ?**

Identification de la signature géochimique des matières en suspension (MES) autochtones. Quelle contribution relative par rapport aux MES érodées ?

Rapport scientifique final

Version du 21 mai 2024

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

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

Action B1 – Comprendre les sources et la dynamique des MES et des contaminants particuliers dans le bassin du Rhône

Sous Action B1.3 – Influence de la production autochtone de MES sur l'empreinte des MES

Personnes impliquées

Aymeric Dabrin, Hervé Masson, Lysiane Dherret, Alexandra Gruat, Matthieu Masson (INRAE, Unité RiverLy, Equipe LAMA)

Pour citer ce rapport

Dabrin, A., Masson, H., Dherret, L., Gruat, A., Masson, M. (2024). *Identification de la signature géochimique des matières en suspension (MES) autochtones. Quelle contribution relative par rapport aux MES érodées ?* Rapport scientifique. Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action. Action B1.3. 24 p.

L'OSR est un programme animé par le Graie. Pour toute information vous pouvez contacter

Bertrand Morandi (bertrand.morandi@graie.org)

Résumé

Le transport des matières en suspension (MES) par les rivières est un vecteur important de nutriments et de polluants vers les zones côtières. Pour développer des stratégies efficaces de gestion des sédiments, il est nécessaire d'obtenir des informations quantitatives sur les sources de ces MES. Les propriétés géochimiques des MES, comme les éléments traces et majeurs, sont communément utilisées comme traceurs pour discriminer et identifier les sources de MES.

Pour les grands bassins versants comme sur le Rhône, les nombreuses sources de MES et l'altération potentielle des concentrations de ces traceurs au cours de leur transit (e.g. désorption, précipitation...), suggèrent de travailler sur la fraction conservative des particules. De précédents travaux à l'échelle du Rhône ont montré l'intérêt de travailler sur cette fraction conservative en utilisant deux types d'extractions permettant d'utiliser des traceurs dans la fraction résiduelle des MES et de tracer de manière robuste l'origine des MES aux échelles spatiales et temporelles (Dabrin et al., 2021, Bégorre et al., 2021).

Or ces travaux ont suggéré que l'extraction des phases réactives (HCl 1M) ne permettait peut-être pas de s'affranchir des traceurs liés à la matière organique particulaire. Ceci peut être problématique lorsque les MES tracées ont été prélevées en période d'étiage, période à laquelle les particules sont potentiellement influencées par la production de matière liée à la production primaire.

Pour évaluer l'influence potentielle de cette fraction organique sur le traçage des particules, nous avons appliqué une extraction utilisant l'eau oxygénée (H_2O_2) consécutive à l'extraction HCl 1M, et visant à extraire les phases liées à la matière organique des MES afin d'obtenir une fraction résiduelle s'affranchissant de cette composante organique.

Les résultats ont montré que les concentrations en traceurs associés dans cette fraction organique particulaire étaient très faibles, représentant seulement 1 à 20% des concentrations totales en traceurs. De plus nous avons montré qu'il n'y avait pas de différence de ces concentrations en fonction des conditions hydrologiques, suggérant que les particules autochtones organiques représentaient une proportion négligeable par rapport au MES érodées circulant dans le Rhône. L'utilisation des traceurs de la fraction résiduelle initialement développée par Bégorre (2021) et de cette nouvelle fraction résiduelle sans matière organique dans les modèles de mélange ont montré que les contributions relatives des affluents donnaient des résultats très similaires à la station de Jons. Les résultats de cette action suggèrent ainsi que la méthode de traçage développée par Bégorre (2021) et utilisant les traceurs dans la fraction résiduelle (après extraction HCl 1M) était une méthode très robuste pour identifier l'origine des MES à l'échelle du fleuve Rhône.

Mots-clés

Rhône ; Observatoire ; Sédiments ; OSR ; Matières en Suspension (MES) ; Jons ; traçage géochimique ; sources de MES ; fraction organique ; métaux

Table des matières

1. Introduction.....	5
2. Matériel et méthodes	7
2.1 Zone d'étude et échantillons étudiés	7
2.2 Méthodes pour déterminer les concentrations en traceurs géochimiques dans les fractions réactives, organiques et résiduelles des particules.....	8
2.2.1 <i>Minéralisation totale des MES.....</i>	<i>8</i>
2.2.2 <i>Extraction des traceurs liés aux fractions réactives des MES</i>	<i>8</i>
2.2.3 <i>Extraction des traceurs associés à la fraction organique des MES.....</i>	<i>9</i>
2.2.3 <i>Analyse des traceurs dans les différents extraits</i>	<i>9</i>
2.2.4 <i>Identification des différentes fractions particulières utilisées pour le traçage des MES.....</i>	<i>9</i>
2.3 Traitement des données	10
3. Résultats et discussion	12
3.1 Concentrations en éléments traces et majeurs dans les fractions totales, réactives et organiques des MES du Haut-Rhône.....	12
3.2 Contribution des éléments trace et majeurs dans la fraction organique des MES à la station de mélange de Jons en fonction des conditions hydrologiques	15
3.3 Estimation des contributions relatives des affluents aux apports de MES à Jons en fonction des fractions particulières utilisées.....	17
4. Conclusions.....	21
5. Bibliographie	22

1. Introduction

L'altération et l'érosion naturelle à l'échelle des bassins versants sont responsables des apports de matières en suspension (MES) dans les rivières (Koiter et al., 2018), qui jouent un rôle essentiel dans les cycles biogéochimiques et le fonctionnement des milieux aquatiques, tel que le transport de nutriments et de matière organique (House et Warwick, 1999). Les MES peuvent cependant avoir un impact négatif sur l'écosystème, puisqu'en raison de leur importante surface spécifique et leur charge de surface, de nombreux contaminants hydrophobes comme les éléments traces métalliques ou les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) y sont associés, favorisant leur transport (Heemken et al., 2000). Dans ce contexte, la détermination des sources de MES à l'échelle d'un bassin versant représente un enjeu important pour proposer des actions pertinentes de gestion des rivières. Une des méthodes les plus robustes pour évaluer les sources de MES consiste à déployer un réseau de mesure en continu de la turbidité des principaux affluents qui, associé à une calibration robuste du signal et de l'acquisition de données journalières de débits, permet d'estimer des flux annuels de MES de chaque affluent et leurs contributions relatives. Cette méthode reste toutefois coûteuse en temps humain et compliquée à mettre en œuvre à l'échelle de grands bassins versants et sur des périodes temporelles identiques pour chacun des affluents potentiels (Collins et Walling, 2004). Une alternative à cette méthode et qui s'est notamment développée dans les années 1970, consiste à utiliser les caractéristiques propres des MES (e.g. éléments traces/majeurs, radioéléments...), afin d'identifier les empreintes de chacune des sources potentielles. Bien que cette méthode ne soit pas en mesure d'identifier les flux de chacun des affluents, elle permet en revanche de déterminer les contributions relatives des sources de MES dans une zone de mélange. Avec l'évolution des méthodes analytiques, de nombreux traceurs sont utilisés pour caractériser les empreintes des MES, que ce soient des paramètres physiques comme la couleur ou la granulométrie (Pulley et Collins 2021), des propriétés magnétiques (Haddadchi et al., 2013), des radionucléides (Vale et al., 2016), des éléments traces et majeurs (Koiter et al., 2013) ou des propriétés organiques (carbone, azote, biomarqueurs ; Chen et al., 2017).

La majorité des études de traçage utilise des traceurs géochimiques (éléments traces et majeurs) car ils reflètent la géologie et la pédologie des différents bassins versants/occupations de sols, et donc le signal des sources potentielles de MES. Pour accéder aux concentrations en éléments traces et majeurs dans les MES/sédiments, une étape de minéralisation est nécessaire avant analyse. Généralement, cette étape de minéralisation est réalisée au moyen de différents acides (chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique) qui permettent de minéraliser l'ensemble des phases porteuses particulières, qu'elles soient réactives comme les carbonates ou très réfractaires comme la matrice silicatée, et extraire ainsi les éléments qui y sont associés. En procédant ainsi, il est communément admis que les concentrations obtenues en éléments traces et majeurs représentent les concentrations « totales » dans des MES/sédiments. Or, durant le transport des MES, de leur zone d'émission jusqu'à leur zone de dépôt, les concentrations en éléments traces et majeurs sont susceptibles d'évoluer en réponse aux modifications physico-chimiques du milieu (conductivité/salinité, pH, conditions redox...), et ce à travers des processus de précipitation, de désorption ou de dégradation. Ces processus vont ainsi potentiellement modifier les concentrations de ces traceurs entre la source et la zone de mélange en aval, remettant en cause le principe fondamental de conservativité des traceurs dans les approches de « fingerprinting » (Collins et Walling, 2002).

C'est dans ce contexte et dans le cadre du précédent programme OSR (OSR-5) que Céline Bégorre a développé dans sa thèse (Bégorre, 2021) une méthode permettant de s'affranchir du comportement non conservatif des traceurs. Pour ce faire, elle a procédé à deux types de minéralisation des MES : la première consistant à réaliser ce qui se fait habituellement, à savoir une minéralisation totale utilisant 3 acides (nitrique, chlorhydrique et fluorhydrique), et une seconde minéralisation appelée « minéralisation douce » utilisant uniquement de l'acide chlorhydrique (1M), et ayant pour but de ne minéraliser que les phases porteuses les plus réactives. Après dosage des éléments traces et majeurs dans les extraits des deux minéralisations, il est alors possible d'accéder par différence aux concentrations dans la fraction dite « résiduelle », fraction sensée être beaucoup plus conservative que les concentrations issues d'une minéralisation totale, incluant l'ensemble des phases réactives et non réactives. Ces approches ont ainsi été appliquées avec succès sur les MES du Haut-Rhône pour déterminer l'origine des MES circulant à la station de Jons pour des périodes hydrologiques contrastées (étiage, crues, chasse de barrage ; Dabrin et al., 2021). Il a également été montré que cette méthodologie était tout à fait pertinente pour appliquer des approches de fingerprinting sur des carottes sédimentaires du Rhône, afin de déterminer les contributions historiques des affluents aux flux de MES, en s'affranchissant des concentrations historiques élevées en métaux (Bégorre et al., 2021 ; 2022). L'originalité de cette approche et de ces travaux menés dans le cadre du programme OSR-5 ont notamment été repris dans un article récent, synthétisant un ensemble de recommandations pour améliorer les approches de traçage des sédiments (Evrard et al., 2022).

Toutefois, les travaux menés dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre ont montré que les résultats des contributions relatives en crue et en étiage estimées par cette méthode n'étaient pas systématiquement en adéquation avec les sorties issues d'autres approches (modèle hydro-sédimentaire 1D, flux de MES mesurés à travers le réseau OSR). Lors des crues, il est attendu qu'une proportion non négligeable de sédiments soit remise en suspension comme le montrent les résultats de modélisation 1D. Des travaux sur l'évaluation de la remise en suspension comme source de MES sont présentés dans l'action B1.4 de l'OSR6 (Lepage et al., 2024). Une autre source potentielle « additionnelle » de MES non prise en compte et qui ne serait pas en lien avec l'érosion des particules, serait liée à la production autochtone de MES (bloom phytoplanctonique), notamment en période d'étiage. En effet, de précédentes études ont mis en évidence que la signature des MES prélevées en période de crue et en période d'étiage n'avaient clairement pas la même signature (Rose et al., 2018), suggérant que la production de phytoplancton est en mesure de constituer une source de MES majoritaire par rapport aux MES érodées en période d'étiage. Comme mentionné dans de nombreuses études (e.g. Bibi et al., 2020), ces particules autochtones présentent la particularité d'être riche en matière organique. C'est cette particularité des particules autochtones qui suggère que la méthode de traçage développée dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre peut trouver certaines limites. En effet, cette proportion importante des phases porteuses organiques est potentiellement peu ou pas minéralisée lors de l'extraction douce à l'acide chlorhydrique, puisque cette minéralisation n'extrait que les métaux adsorbés aux particules, associés aux carbonates et aux oxydes de fer et manganèse les plus réactifs (Audry et al., 2006). Cela suggère que la fraction résiduelle utilisée pour tracer les MES, n'est peut-être pas la plus adaptée lorsque les MES sont majoritairement constituées par des MES autochtones. En effet, la dégradation de la matière organique de ces particules dans le cours d'eau ou après leur dépôt serait susceptible d'affecter la conservativité des métaux liés à ces phases porteuses.

Pour s'affranchir de cette fraction organique des MES, il convient donc de mettre en œuvre une extraction permettant de la minéraliser pour libérer les traceurs associés. Pour se faire, différentes études suggèrent d'utiliser de l'eau oxygénée (Okoro et Fatoki, 2012) ou de l'hypochlorite de sodium (Shuman, 1983). Une étude récente a notamment appliqué une minéralisation à l'eau oxygénée pour s'affranchir de la fraction organique des MES avant analyse s'appuyant sur la couleur des sédiments pour en tracer l'origine (Pulley et Collins, 2022).

À la lumière de ces constatations, l'objectif de cette action était d'évaluer dans quelle mesure la fraction organique des particules présente une fraction non négligeable en termes de phases porteuses pour les éléments traces et majeurs, et dans quelle mesure cela peut affecter la méthode traçage actuelle (Bégorre, 2021). Pour tester cela, nous avons travaillé sur les MES ayant préalablement subi une extraction HCl 1 M, et sur lesquelles nous avons appliqué une extraction à l'eau oxygénée, de manière à extraire les phases porteuses organiques des traceurs. Nous avons réalisé cette approche sur les échantillons du Haut-Rhône traités dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre, et qui avaient permis de déterminer les contributions de l'Arve, de l'Ain, de la Bourbre, du Fier et du Guiers, aux flux de MES à la station de Jons sur le Rhône, pour différentes conditions hydrologiques (Dabrin et al., 2021).

2. Matériel et méthodes

2.1 Zone d'étude et échantillons étudiés

Pour aborder cette question de l'influence des particules autochtones sur le traçage des particules, nous avons focaliser notre travail sur les particules transportées sur le Haut-Rhône, à la station de Jons sur le Rhône. Nous nous sommes ainsi appuyés sur les mêmes échantillons utilisés dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre pour évaluer la contribution des 5 affluents localisés en amont de la station de Jons, à savoir l'Arve, le Guiers, la Bourbre, l'Ain et le Fier (Figure 1 ; Dabrin et al., 2021). Ces échantillons ont été collectés au début du programme OSR, entre 2012 et 2015 et ont été principalement collectés de manière intégrative par piège à particules ou de manière ponctuelle au moyen de la centrifugeuse mobile (Dabrin et al., 2021). Pour déterminer les empreintes géochimiques des termes sources, à savoir les 5 affluents, nous nous sommes appuyés sur 9 échantillons de MES pour l'Ain, 12 pour l'Arve, 10 pour la Bourbre, 16 pour le Fier et 12 pour le Guiers. A la station de Jons, station de mélange sur le Rhône qui permet de déterminer quelles sont les contributions de chaque affluent aux flux de MES, nous avons obtenus les empreintes géochimiques sur 16 échantillons couvrant des conditions hydrologiques contrastées. Pour finir, une campagne spécifique avait été menée en 2019 à Jons pour échantillonner des MES pendant une période d'étiage marquée (débit < 400 m³/s). Cette campagne a permis de collecter 7 échantillons sur cette période, du 03 au 20 septembre 2019.

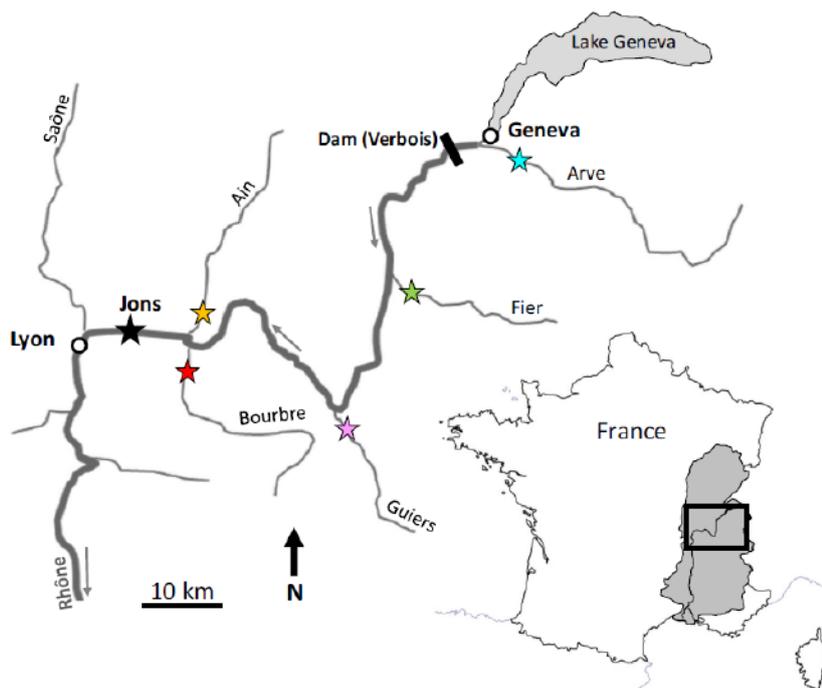


Figure 1 : Zone d'étude sur le Haut-Rhône avec la localisation de la station d'échantillonnage sur le Rhône à Jons et les stations d'échantillonnage sur les 5 principaux affluents (Arve, Fier, Guiers, Ain et Bourbre), d'après Dabrin et al., 2021.

2.2 Méthodes pour déterminer les concentrations en traceurs géochimiques dans les fractions réactives, organiques et résiduelles des particules

2.2.1 Minéralisation totale des MES

Les concentrations totales en éléments traces et majeurs dans le MES ont été obtenues en réalisant une minéralisation totale des MES, consistant à faire réagir 30 mg de MES dans des réacteurs en téflon dans un mélange tri-acide : 1,5 mL de HCl (12 M, Suprapur), 0,5 mL de HNO₃ (14 M, Suprapur) et 2 mL de HF (22 M, Suprapur). Cette minéralisation est réalisée à 110 °C pendant 2 h, à l'aide d'un bloc chauffant automatique (SC154 HotBlock, Environmental Express). Après refroidissement, les minéralisats sont évaporés à sec. Les résidus secs sont ensuite dissous avec 0,250 mL de HNO₃ (14 M, Suprapur) et 5 mL d'eau ultrapure (Elga, Veolia) et chauffés pendant 30 min à 100 °C. Exactement 3,5 mL de la solution sont ensuite récupérés et complétés à 10 mL avec 6,5 mL d'eau ultrapure (Elga, Veolia) et stockés à 4 °C jusqu'à leur analyse.

2.2.2 Extraction des traceurs liés aux fractions réactives des MES

Pour déterminer les concentrations en traceurs dans les phases les plus réactives des MES, les MES (~200 mg) ont été soumises à une extraction utilisant une solution d'HCl (1 M, Suprapur ; 12,5 mL) pendant 24h, sous agitation et à température ambiante dans des tubes en polypropylène (PP, 50 mL, Starstedt). Les échantillons ont ensuite été centrifugés (Heraeus

Multifuge, X1R) pendant 20 min à 3000 tr/min afin de récupérer 10 mL du surnageant, qui ont été transférées dans des tubes PP (15 mL, Starstedt) et stockés à 4 °C jusqu'à leur analyse.

2.2.3 Extraction des traceurs associés à la fraction organique des MES

Pour accéder aux traceurs qui sont liés aux fractions organiques particulières (autochtone ou allochtone) des MES et qui n'auraient pas été extraites lors de l'extraction visant les phases réactives, nous avons procédé à une extraction supplémentaire. Cette minéralisation a été effectuée sur le résidu de MES suite à l'extraction à l'HCl 1M, et a été réalisée au moyen de 12,5 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène (30%, Suprapur) sous agitation et à température ambiante pendant 24 heures. Comme pour l'extraction HCl 1M, les tubes ont été ensuite centrifugés pour récupérer 10 ml des extraits, qui ont ensuite été conservés à 4°C avant analyse.

2.2.3 Analyse des traceurs dans les différents extraits

L'analyse des traceurs géochimiques (Al, Li, Ti, V, Cr, Mn, Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Ba, P, Cd, Pb) dans les extraits des trois minéralisations ont été analysés soit par spectrométrie d'émission optique à couplage inductif (ICP-OES ; modèle 720-ES n°2013-X-001, Agilent Technologies) soit par spectrométrie de masse à triple quadripôle à couplage inductif (iCAP-TQ-MS, Thermo Electron) en fonction de leur niveau de concentrations. Ces techniques analytiques permettent de doser simultanément plusieurs éléments : l'ICP-OES permettant de quantifier l'Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, P, Sr, Ti, V, et le Zn (Norme NF EN ISO 11885) ; alors que l'ICP-TQ-MS permet de quantifier l'As, Cd, Li, le Ni et le Pb (Norme NF EN ISO 17294-2). Lors des différentes extractions, nous avons utilisés différents matériaux de référence certifiés (CRM : IAEA-158 et LGC-6187) et des blancs de minéralisation pour contrôler la justesse et la reproductibilité des résultats et pour confirmer l'absence de contamination des échantillons pendant l'ensemble du processus de minéralisation et d'analyse. Il est important de noter que le CRM IAEA-158 est un échantillon de sédiment marin dont les concentrations de référence fournies sont valides pour une minéralisation totale et qui permettent de valider la minéralisation totale de nos échantillons, tandis que le CRM LGC-6187 est un de sédiment de rivière certifié pour une minéralisation à l'eau régale c'est-à-dire que les concentrations fournies doivent être inférieures ou égales à celles obtenues après notre minéralisation totale.

2.2.4 Identification des différentes fractions particulières utilisées pour le traçage des MES

Suite à l'analyse des traceurs géochimiques dans les 3 différents extraits, il est alors possible d'accéder à trois niveaux de concentrations qui peuvent être utilisées pour tracer les MES. La première série de concentrations en traceurs utilisables, et qui est la plus communément utilisée dans la communauté scientifique, est la concentration totale (Figure 2). Cette concentration reflète la concentration totale (**T**) en éléments associés à la totalité des phases porteuses des MES à savoir : éléments adsorbés, éléments associés aux carbonates, aux oxyhydroxides de fer et manganèse, à la matière organique et à la matrice silicatée.

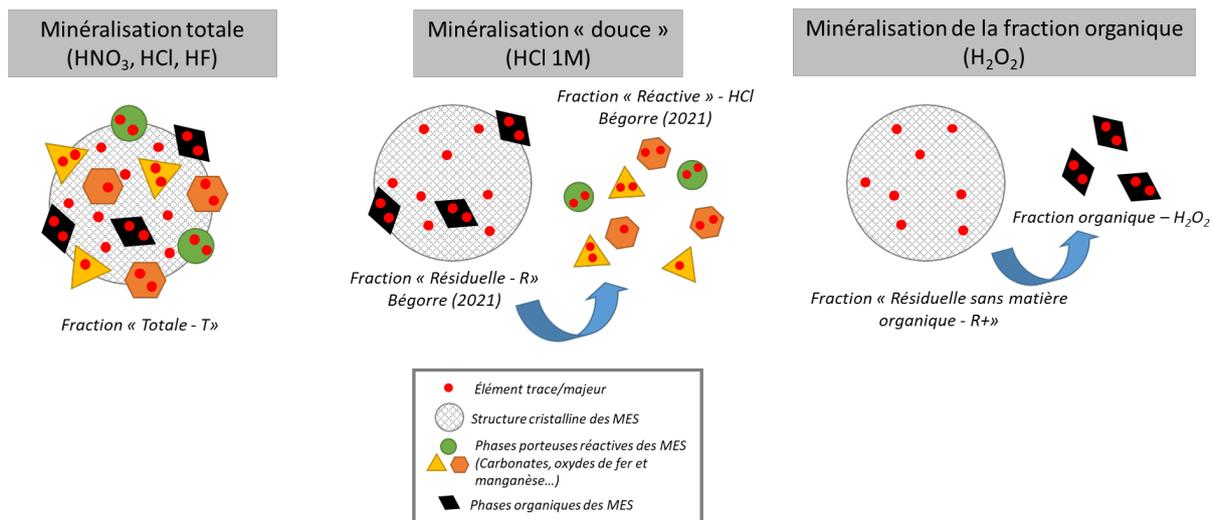


Figure 2 : Schématisation de l'ensemble de la procédure d'extraction appliquée sur les MES pour identifier les traceurs dans la fraction résiduelle des particules en s'affranchissant ou non de la matière organique particulaire.

La seconde extraction permet d'accéder aux éléments liés aux fractions les plus réactives des particules comme les carbonates et une partie des oxy-hydroxydes de fer et manganèse (Figure 2). Avec cette concentration il est alors possible d'accéder à la fraction que nous appelons « résiduelle – R ». Cette concentration est obtenue en soustrayant la concentration « réactive » à la fraction totale (T). C'est cette fraction qui a été mise en avant dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre (2021) pour utiliser cette fraction conservative des particules pour tracer les MES sur le Haut-Rhône à Jons (Dabrin et al., 2021) et les historiques de dépôts de sédiments sur le Haut-Rhône (Bégorre et al., 2021) et à son embouchure (Bégorre et al., 2022). Suite à la troisième extraction que nous avons mis en œuvre dans le cadre de cette action, et qui visait à extraire les fractions organiques des MES au moyen d'une solution d'eau oxygénée (H₂O₂), nous avons pu accéder à la fraction organique des particules (Figure 2). Cette extraction a été appliquée sur les particules ayant déjà été soumises à l'extraction douce HCl 1M. En soustrayant les concentrations en traceurs de cette fraction organique à la fraction résiduelle « R », nous avons alors été en mesure d'accéder à une nouvelle fraction résiduelle, et que nous appellerons « résiduelle sans matière organique ou R+ ».

2.3 Traitement des données

2.3.1 Sélection des traceurs

Pour discriminer les cinq sources potentielles de MES (l'Arve, le Fier, le Guiers, la Bourbe et l'Ain), nous avons appliqué une procédure permettant de sélectionner les éléments (appelés traceurs) qui permettent de discriminer de manière la plus robuste les 5 sources, et qui se déroule en 3 étapes : un test de « gamme » et plus communément appelé « range test » dans la littérature, suivi par un test de Kruskal-Wallis et enfin une AFD (analyse factorielle discriminante, Collins et Walling (2004). Cette procédure a ainsi été appliquée sur les concentrations en traceurs pour les 3 fractions étudiées : fraction T, fraction résiduelle R et la fraction résiduelle sans matière organique R+. Pour le « range test », la concentration du traceur des MES cibles dans la zone de mélange (station de Jons sur le Rhône dans notre cas)

doit se situer dans la gamme des concentrations de ce même traceur des 5 sources potentielles (Arve, Ain, Bourbre, Fier, Guiers) ; (Manjoro et al. (2017 ; Pulley et Collins 2018). Ce range test a été défini à partir des valeurs minimales et maximales des concentrations de chaque source (C_{is}) (équation 1). Pour valider ce range test, les concentrations dans les échantillons de la zone cible (JONS) (C_i) doivent être dans ces limites. Ce test permet d'éliminer les éléments pour lesquels la concentration dans les échantillons de sédiments est en dehors de la plage de concentration des sources de MES.

$$[\min(C_{is})] < C_i < [\max(C_{is})]$$

Ensuite, pour discriminer les cinq sources potentielles identifiées, nous avons sélectionné les traceurs sur la base d'un test de Kruskal-Wallis pour mettre en évidence et éliminer les éléments redondants entre les sources (Collins et al. 2017). Ensuite, les traceurs retenus ont été testés par une analyse factorielle discriminante (AFD) afin d'assurer une combinaison optimale de traceurs et choisir les traceurs qui permettent de discriminer au mieux les sources potentielles dans la zone de mélange.

2.3.2 Estimation des contributions des sources et des incertitudes associées

Les concentrations des traceurs géochimiques sélectionnés après l'AFD ont été intégrées au modèle de mélange combiné avec une analyse de Monte Carlo. Pour chaque traceur retenu, le modèle résout une équation linéaire (équation 2).

$$C_i = \sum_{l=1}^{100} \sum_{s=1}^j \frac{P_s * C_{is}}{100} \quad \text{Equation 2}$$

où C_i est la concentration du traceur i dans les échantillons de la zone de mélange, P_s , la proportion inconnue de chaque source s et C_{is} la concentrations du traceur « i » dans la source « s » (Haddadchi et al. 2013). Cette équation est résolue pour 100 répétitions, avec un tirage aléatoire des concentrations en traceurs dans les différents échantillons « source » analysés. L'ensemble de ces équations permet alors de déterminer les contributions moyennes relatives (P_s) avec son écart-type associé. La résolution de ces modèles de mélange a été réalisé à l'aide du package R-fingerpro (Lizaga et al. 2020).

3. Résultats et discussion

3.1 Concentrations en éléments traces et majeurs dans les fractions totales, réactives et organiques des MES du Haut-Rhône

La répartition des concentrations moyennes en éléments traces et majeurs obtenues sur l'ensemble des MES échantillonnées et pour les trois différentes fractions (fraction réactive « HCl », fraction organique « H₂O₂ » et fraction résiduelle « R+ ») est représentée sur la figure 3. Comme déjà évoqué dans les précédents travaux de l'OSR (Bégorre, 2021), des métaux tels que Mn, Sr, Cu, Zn ou P présentent des concentrations dans la fraction réactive des particules du Haut-Rhône qui représentent plus de 50% des concentrations totales. A l'inverse, des métaux comme Ti, Al, V et Cr présentent des concentrations relativement faibles dans la fraction réactive avec des contributions inférieures à 20% de leurs concentrations totales respectives.

La contribution des concentrations en éléments traces et majeurs obtenues dans la fraction organique des particules est beaucoup plus homogène, puisque les contributions sont comprises entre 1% (Al) et 23% (P) de la fraction totale. Parmi les éléments analysés, ce sont les éléments P, Cu, Mn, Zn et Co qui présentent les contributions les plus importantes dans cette fraction organique (Figure 3 : vert), avec des contributions respectives de 41%, 31%, 22%, 19% et 18% par rapport la fraction résiduelle – R (Figure 3 : vert + noir), et utilisée dans l'OSR-5 pour tracer l'origine des MES du Rhône (Bégorre, 2021). Inversement, les éléments tels que Al, Ba, V ou Li présentent des contributions dans cette fraction organique qui représentent moins de 6% de la fraction résiduelle « R ». Plus détail, nous pouvons constater que les contributions de la fraction organique sont très homogènes entre les différents affluents, que ce soit pour un élément peu réactif comme V ou pour un élément beaucoup plus réactif comme Cu (Figure 4). En effet, les résultats montrent que les concentrations en V dans les MES des 5 affluents et du Rhône à Jons, représentent entre 2% et 4% des concentrations totale en V. Pour Cu, cette contribution des concentrations de la fraction organique est relativement plus élevée, mais varie entre 6% pour le Guiers et 16% pour l'Arve (Figure 4).

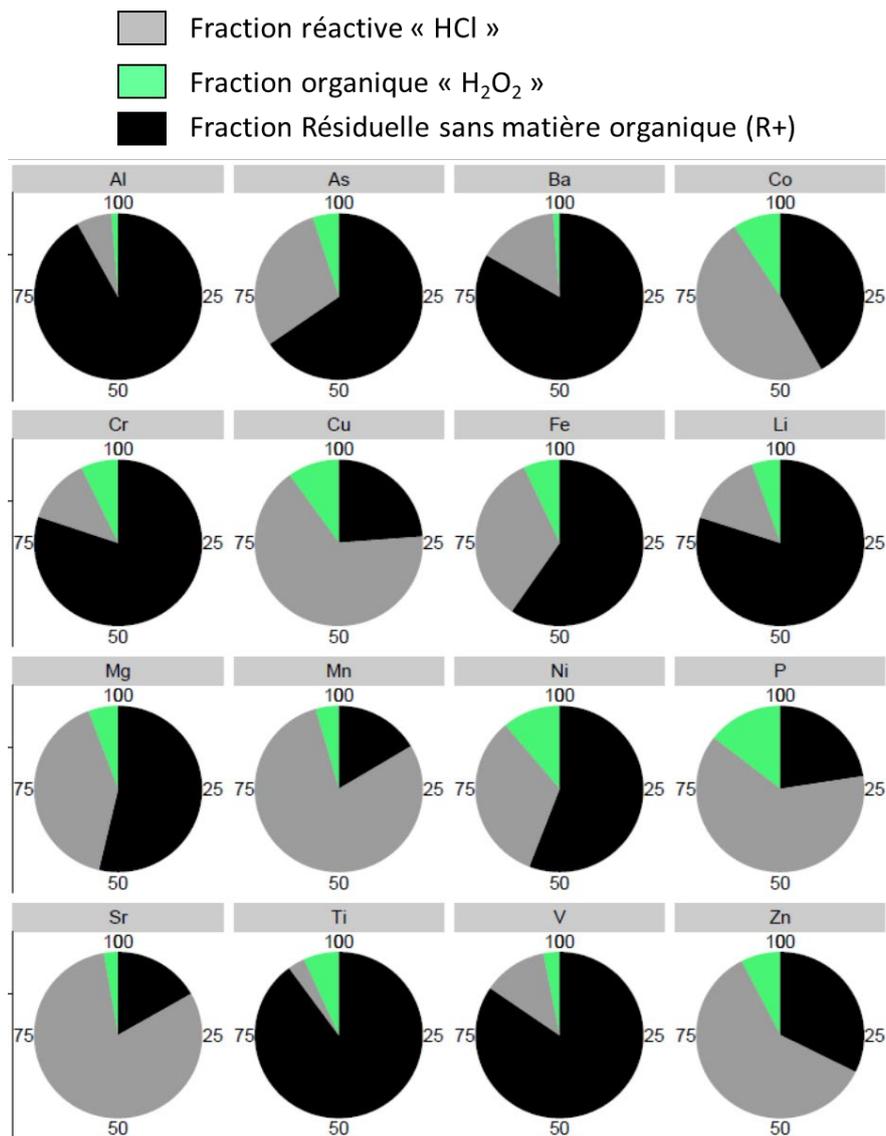


Figure 3 : Répartition des concentrations en éléments majeurs et traces sur les 3 différentes fractions opérationnellement définies des MES (fraction réactive, fraction organique et fraction résiduelle « R+ »). Cette représentation utilise les moyennes des concentrations obtenues pour l'ensemble des échantillons de MES (échantillonnées à Jons et sur les différents affluents).

Ces résultats indiquent que cette minéralisation H₂O₂ consécutive à une minéralisation HCl permet bien de s'affranchir d'une phase porteuse supplémentaire des MES. Toutefois, il semble qu'à l'échelle des MES du Haut-Rhône, cette fraction organique particulière ne représente qu'une fraction minoritaire de la concentration totale en éléments trace et majeurs, avec une contribution inférieure à 23%. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus par Audry et al. (2004) sur les MES du continuum Lot-Garonne, et qui avaient montré que les concentrations en métaux dans la fraction extraite par H₂O₂ ne contribuaient pas à plus de 20% des concentrations totales. Pour les éléments tels que P, Cu, Mn, Zn et Co, et présentant les contributions les plus importantes dans cette fraction organique, ces résultats sont en adéquation avec de précédentes études qui ont montré une forte affinité de ces éléments pour la matière organique particulière (e.g. Cu, et Zn ; Okoro et Fatoki, 2012), et

du fait que P est un constituant de la matière organique. Aussi, Audry et al. (2004) ont précisé que, pour le Cu par exemple, une extraction utilisant H₂O₂ permettait de solubiliser les complexes constitués de Cu et de matières organiques labiles et, dont les apports seraient anthropiques et non en lien avec la production de matière organique autochtone. Ainsi, ces résultats acquis sur les MES du Haut-Rhône confrontés à des éléments de la littérature suggèrent d'une part que la fraction organique particulaire des MES représente une faible part en terme de phase porteuses des éléments traces et majeurs, et que d'autre part que cette fraction serait principalement en lien avec une matière organique issue de l'érosion et/ou des apports anthropiques et non en lien avec la production de matière organique autochtone.



Figure 4 : Contributions des concentrations en vanadium (a) et en cuivre (b) dans la fraction réactive (HCl), la fraction organique et la fraction résiduelle sans matière organique « R+ » dans les MES de l'Ain, de l'Arve, de la Bourbre, du Fier, du Guiers et du Rhône à Jons.

3.2 Contribution des éléments trace et majeurs dans la fraction organique des MES à la station de mélange de Jons en fonction des conditions hydrologiques

Bien que la fraction organique particulaire ne représente qu'une faible part de l'ensemble des phases porteuses des éléments traces et majeurs dans les MES du Haut-Rhône, un des objectifs de cette action était d'évaluer si cette fraction présentait des variations en fonction des régimes hydrologiques. En effet, l'hypothèse est que cette fraction organique pourrait présenter une contribution beaucoup plus importante à l'étiage en termes de phase porteuse pour les éléments traces et majeurs. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que la production autochtone de MES (blooms planctoniques) est beaucoup plus marquée en cette période, et qui serait concomitant à de faibles apports en MES « érodées ». Si tel était le cas, cela suggérerait de prendre en compte la production de MES autochtone comme une source potentielle supplémentaire de MES, en plus des sources de MES érodées et identifiées à l'échelle des affluents.

Pour aborder cette hypothèse, nous avons centré notre approche à la station de mélange de Jons sur le Haut Rhône, puisqu'une campagne spécifique avait été menée en août/septembre 2019 pour prélever des MES lors d'une période d'étiage prononcée ($< 400 \text{ m}^3/\text{s}$). Comme les concentrations moyennes en éléments traces et majeurs dans cette fraction organique des particules ne représentent pas plus de 20% des concentrations totales, et que nous voulions avoir une indication sur l'importance de cette fraction par rapport à la fraction résiduelle « R » utilisée pour tracer les MES du Rhône dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre (2021), nous avons représenté la contribution des concentrations en éléments traces et majeurs dans cette fraction organique par rapport à cette fraction résiduelle « R » (Figure 5). Ces contributions sont représentées pour trois types de conditions : les MES collectées lors de la période d'étiage de l'été 2019 ($< 400 \text{ m}^3/\text{s}$), en régime de base ($< 800 \text{ m}^3/\text{s}$) et en période de crue ($> 800 \text{ m}^3/\text{s}$).

De manière comparable à ce que nous avons pu noter pour la contribution de la fraction organique par rapport aux concentrations totales sur les MES du Haut-Rhône (Figure 3), la contribution des concentrations en éléments traces et majeurs à la station de Jons, de la fraction organique ramenée à la fraction résiduelle « R » est très faible. Nous observons ainsi que cette contribution moyenne toutes conditions hydrologiques confondues à Jons est comprise entre 1,6% et 7,5% pour Al, Ba, V et Cr, et entre 7,5% et 12% pour Fe, Li, Mg, Ti et As. Ces contributions sont un peu plus importantes pour Zn, Ni, Sr et Co et sont comprises en moyenne entre 18% et 23% (Figure 5). Pour finir, ce sont les éléments P, Cu et Mn qui représentent la plus grande contribution dans cette fraction organique par rapport à la fraction résiduelle, contribuant de manière respective à 31%, 44% et 30%. Ces résultats confirment que cette fraction organique extraite par H_2O_2 représente une fraction très négligeable en termes de phase porteuse particulaire pour les éléments traces et majeurs. Ce résultat suggère donc que l'extraction douce (HCl 1M) permet de s'affranchir de la majorité des fractions particulaires potentiellement réactives, et que cette extraction supplémentaire des phases organiques permet d'aller chercher qu'une part très faible des concentrations en éléments traces et majeurs.

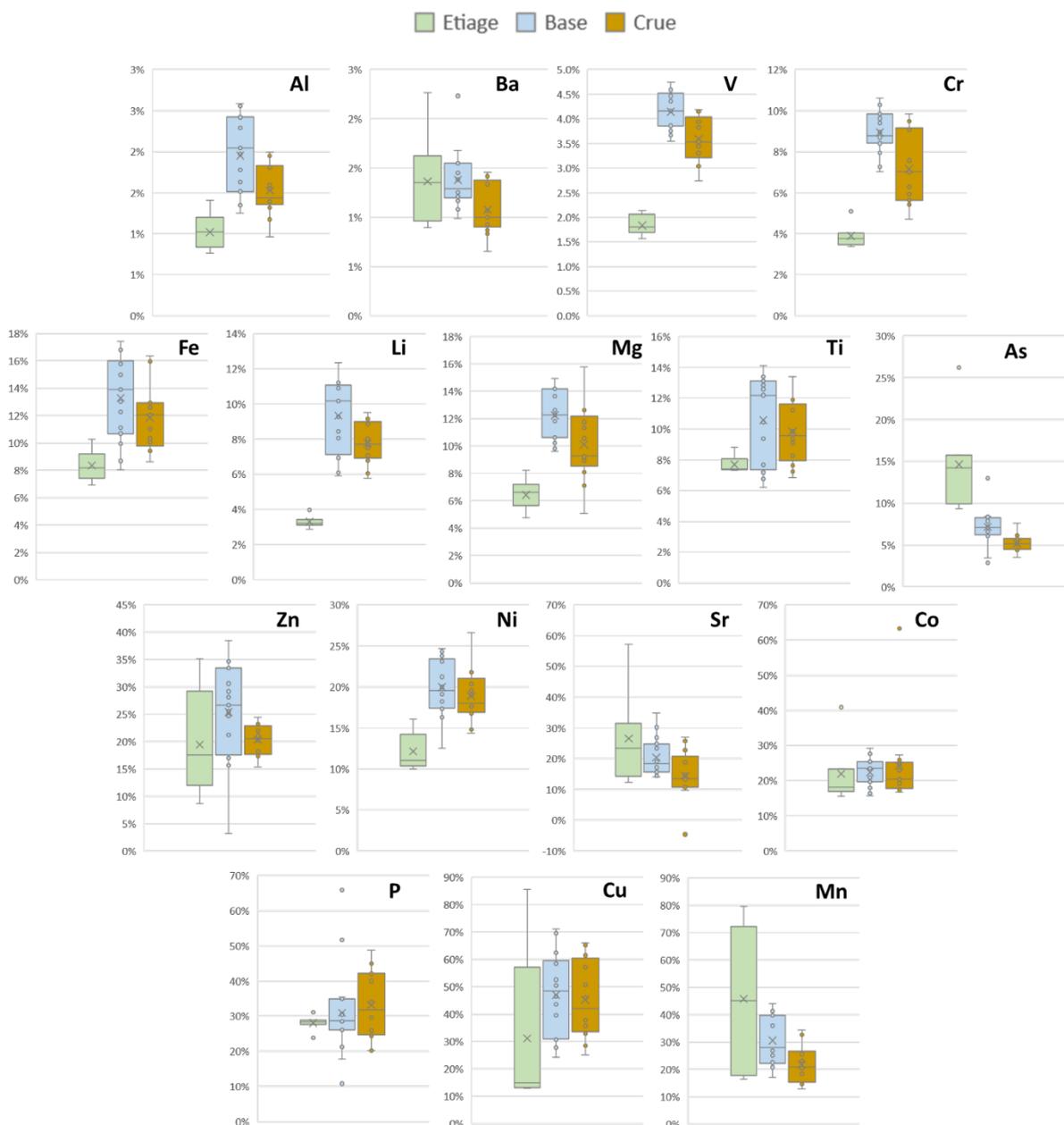


Figure 5 : Représentation box-plots de la contribution des concentrations en éléments traces et majeurs de la fraction organique des particules par rapport aux concentrations dans la fraction résiduelle « R », en fonction des conditions hydrologiques (étiage, base, et crue) à la station de Jons sur le Rhône.

En regardant plus en détail les résultats, et notamment en fonction des conditions hydrologiques (étiage, base et crue), nous constatons que les éléments les plus fortement liés aux phases porteuses organiques (P, Cu et Mn), ne présentent pas de différences significatives entre les trois conditions hydrologiques. En plus de ne contribuer en moyenne qu'à 31 %, 44% et 30% des concentrations résiduelles « R », cette homogénéité des résultats suggère que la contribution des phases porteuses organiques particulières n'est clairement pas différente en période d'étiage. Pour les éléments Zn, Ni, Sr et Co, présentant une proportion organique un peu moins importante par rapport à la fraction résiduelle (moyenne de 18 % à 23%), seul le Ni

présente une proportion des concentrations dans la fraction résiduelle qui est légèrement différente entre les conditions d'étiage (12%) et les conditions de base (20%) ou de crue (19%).

Pour les éléments Fe, Li, Mg, Ti et As, présentant une contribution encore plus faible (< 12%) de la fraction organique par rapport aux concentrations résiduelles « R », nous notons que cette contribution est significativement plus faible en période d'étiage pour Fe, Li et Mg. Seul As présente des contributions plus importantes en période d'étiage avec une médiane de 15% en régime de base contre une contribution médiane de 7% et 5% en période de base et de crue respectivement. Ce résultat suggérerait que les concentrations en As dans la fraction organique des particules est légèrement plus importante en période d'étiage et irait dans le sens de notre hypothèse initiale. Cette constatation est corroborée par les travaux de Meneguelli-Souza et al. (2021), qui ont montré que les concentrations en As dans les MES de la rivière Paraíba Do Sul au Brésil étaient plus importantes pendant la saison sèche par rapport à la saison estivale et que les concentrations en As étaient en partie corrélées à la concentration en carbone organique particulaire.

Pour les éléments Al, Ba, V et Cr, qui présentent la plus faible contribution de la fraction organique ramenée à la fraction résiduelle « R » des particules (<7%), nous pouvons constater des différences significatives des contributions entre les périodes d'étiage et les conditions de base ou de crue pour Al, V et Cr. Ainsi, pour ces éléments, et de manière similaire à ce que nous avons constaté pour Ni, Fe, Li ou Mg, les contributions de cette fraction organique à l'étiage est généralement inférieure aux périodes de base ou de crue.

Bien que les contributions de ces phases organiques soient très faibles, ces résultats suggèrent que les fractions organiques liées à de la matière organique allochtone (particules organiques érodées) présentent une affinité et/ou une proportion plus importante que la matière organique autochtone (production primaire) pour des éléments comme Al, V, Cr, Ni, Fe, Li ou Mg. Aussi, ces résultats suggèrent que la minéralisation douce utilisant HCl 1M est en mesure d'extraire les phases organiques les plus réactives de la matière organique particulaire, ce qui va dans le sens des travaux de Mikutta et al. (2005) qui ont montré qu'une minéralisation HCl permettait de solubiliser les phases organiques les plus réactives, comme la matière organique autochtone. Cela suggère aussi que nous sommes en mesure d'extraire une matière organique beaucoup plus réfractaire en utilisant une extraction H₂O₂, dont la contribution est légèrement supérieure en terme de phases porteuse pour Al, V, Cr, Ni, Fe ou Mg en période de base/crue.

3.3 Estimation des contributions relatives des affluents aux apports de MES à Jons en fonction des fractions particulaires utilisées

En appliquant la méthodologie de sélection des traceurs (cf. section 2.3) sur les concentrations en éléments traces et majeurs des fractions totale (T), résiduelle (R) et résiduelle sans matière organique (R+), nous constatons que les traceurs sélectionnés sont très similaires entre les trois fractions. De manière systématique As, Ba, P, Ni et Sr sont les éléments qui sont toujours utilisés pour discriminer les sources dans les MES à la station de mélange à Jons. Les résultats de cette analyse factorielle discriminante confirment bien les constatations précédentes, à savoir que les traceurs liés à cette fraction particulaire organique ne représentent qu'une faible proportion des concentrations totales, ce qui n'influe pas sur les contrastes de concentrations entre les affluents et donc sur le choix des traceurs après l'extraction des

phases les plus réactives. En revanche, nous pouvons noter que le V est uniquement sélectionné pour les fractions totale (T) et résiduelles (R), alors que le Li est uniquement sélectionné pour la fraction organique sans matière organique (R+). Ces divergences sur ces quelques traceurs sélectionnés sont difficilement explicables, puisque nous avons vu que des éléments comme V ou Li étaient les éléments qui présentaient les plus faibles proportions dans la fraction particulaire organique. Sur l'ensemble des traceurs sélectionnés, 5 traceurs sont identiques entre les différentes fractions utilisées, suggérant que les traceurs qui permettent de discriminer les différentes sources présentent des contrastes relativement similaires dans les trois fractions utilisées.

Suite à cette sélection des traceurs pour les trois différentes fractions, nous avons appliqué le modèle de mélange pour différents échantillons de MES prélevés à la station de mélange de Jons. Pour les débits de conditions hydrologique de base à la station de mélange de Jons (Figure 6), nous constatons que les sorties des modèles de mélange sont similaires entre les modèles utilisant les concentrations dans la fraction résiduelle (R) ou dans la fraction résiduelle sans matière organique (R+), avec des pourcentages de contributions et écarts-types associés qui se recouvrent de manière systématique. Pour ces débits en régime de base, la contribution de l'Arve est généralement le contributeur principal au flux de MES avec des contributions similaires entre les trois fractions utilisées pour tracer l'origine des particules. Ces résultats rejoignent les constatations réalisées dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre (Bégorre, 2021) et les sorties des modèles hydro-sédimentaires 1D (Dabrin et al., 2021). Pour les échantillons pour lesquels les affluents avaient présenté des pics de débits pendant la période d'échantillonnage, nous avons des résultats qui sont généralement concordant pour les trois fractions utilisées. A titre d'exemple, nous pouvons citer l'échantillon « JON CMO 121216 » pour lequel le pic de débit du Fier ($Q_{\max} = 322 \text{ m}^3/\text{s}$) semble bien être reflété par les sorties du modèle de mélange, quelle que soit la fraction utilisée. En revanche, pour un certain nombre d'échantillons cibles à la station de Jons, nous pouvons constater des différences notables entre les contributions relatives estimées à partir des concentrations totales (T) en comparaison au contributions relatives utilisant les concentrations dans les fractions résiduelle (R) et résiduelle sans matière organique (R+). A titre d'exemple, pour l'échantillon « JON CMO 120216 », les fractions résiduelles (R) et (R+) identifient une contribution majeure de l'Ain (~50%) alors que la fraction totale (T) estime une contribution nulle de l'Ain et une contribution majeure de la Bourbre (40%) et du Fier (40%). Pour l'échantillon « JON TAS 121204 121217 », période à laquelle le Guiers avait présenté deux crues successives (Q_{\max} de $142 \text{ m}^3/\text{s}$ et $114 \text{ m}^3/\text{s}$ les 05/12/2012 et 15/12/2012, respectivement) lors de cette période d'échantillonnage à Jons, les contributions relatives utilisant les fraction résiduelle (R) et résiduelle sans matière organique (R+) estiment bien une contribution majeure du Guiers (~50%) alors que la fraction totale (T) n'identifie qu'une faible contribution de ce cours d'eau (~10%).

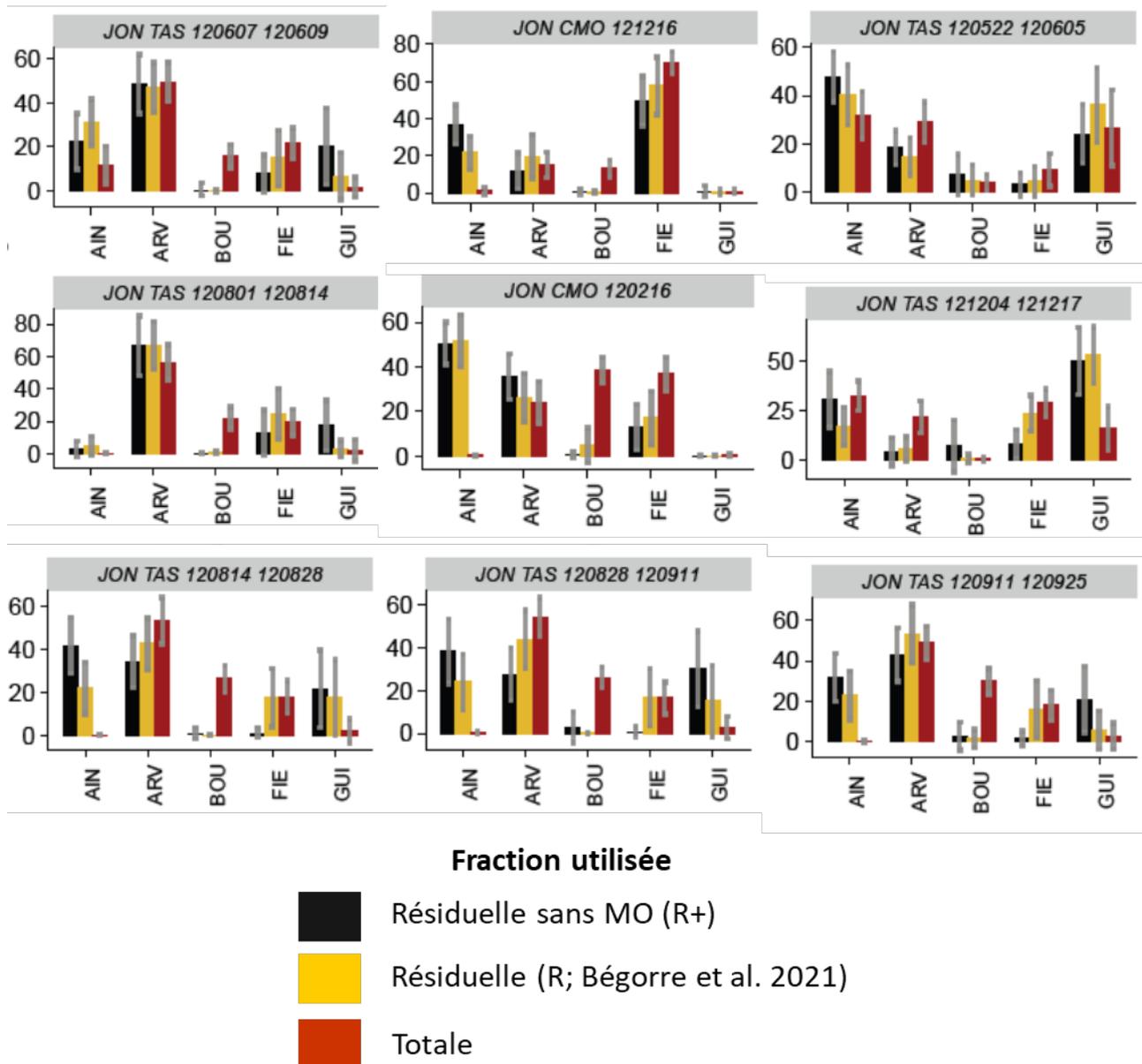


Figure 6 : Contributions relatives (%) des affluents (AIN : Ain ; ARV : Arve ; BOU : Bourbre ; FIE : Fier ; GUI : Guiers) aux flux de MES à la station de Jons sur le Rhône, pour des MES collectées en régime de base (<800 m³/s), et estimées à partir des concentrations en traceurs dans les fractions totale (T), résiduelle (R) et résiduelle sans matière organique (R+).

Pour les MES collectées à Jons et pour lesquelles les conditions de débits étaient plus importantes, les différences sont beaucoup moins marquées entre les contributions estimées. Pour la majorité des échantillons, l'Arve apparaît comme le principal tributaire de MES, avec des contributions relatives généralement supérieures ou égales à 70% (Figure 7). Pour les échantillons collectés lorsque le débit était lié à une crue sur un autre affluent que sur l'Arve, nous pouvons constater que les trois approches permettent d'obtenir des résultats similaires avec par exemple : une contribution majoritaire du Fier pour l'échantillon « JON CMO 121112 », en lien avec un Q_{max} de 414 m³/s le 11/11/2012 ; une contribution majeure du Guiers pour l'échantillon « JON TAS 120611 120614 » en lien avec un Q_{max} de 98 m³/s le 12/06/2012. En revanche, nous pouvons noter que pour l'échantillon « JON TAS 120609

120611 », collecté lors d'une crue sur l'Ain (Q_{\max} atteint le 13/06/2012 avec $520 \text{ m}^3/\text{s}$) les deux modèles utilisant la fraction résiduelle (R) et la fraction résiduelle sans matière organique (R+) mettent en avant une contribution majeure de l'Ain avec des contributions relatives au flux de MES de $\sim 70\%$, alors que le modèle utilisant la fraction totale (T) estime une contribution majeure de la part de l'Arve.

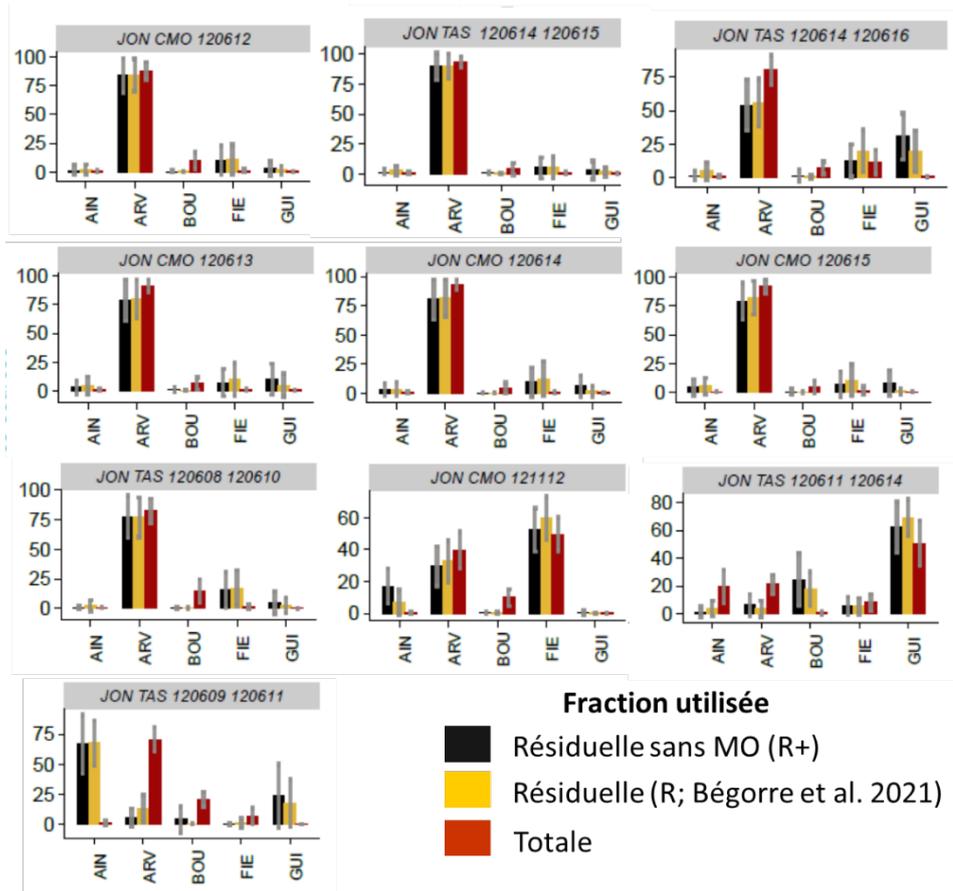


Figure 7 : Contributions relatives (%) des affluents (AIN : Ain ; ARV : Arve ; BOU : Bourbre ; FIE : Fier ; GUI : Guiers) aux flux de MES à la station de Jons sur le Rhône, pour des MES collectées en régime de crue ($>800 \text{ m}^3/\text{s}$), et estimées à partir des concentrations en traceurs dans les fractions totale (T), résiduelle (R) et résiduelle sans matière organique (R+).

Pour conclure sur les sorties des modèles de mélange utilisant les traceurs dans trois fractions particulières différentes, il apparaît clairement que les modèles utilisant les traceurs dans la fraction résiduelle (R) et résiduelle sans matière organique (R+) donnent des résultats très souvent similaires et en adéquation avec les conditions hydrologiques échantillonnées. Ce résultat suggère bien qu'il n'y a pas de gain à tenter de s'affranchir des traceurs qui sont liés à la fraction organique des particules et que l'utilisation de la fraction résiduelle est une approche très robuste de traçage permettant de s'affranchir de la réactivité potentielle des traceurs. Ces résultats sont adéquation avec les concentrations en traceurs que nous avons obtenus dans les MES du Haut-Rhône, puisque ces concentrations ne représentent jamais plus de 20% des concentrations totales. La deuxième constatation concerne les résultats obtenus avec les traceurs utilisés dans la fraction totale des particules et qui aboutit pour certains

échantillons (notamment lorsque les débits sont faibles) à des contributions relatives des affluents très différentes de celles obtenues avec les concentrations dans les fractions résiduelles. Ces constatations rejoignent les résultats de la thèse de Céline Bégorre (Bégorre, 2021) qui avait précédemment mis en avant la puissance de l'utilisation des traceurs dans la fraction résiduelle (R) par rapport à l'utilisation des traceurs dans la fraction totale pour estimer les contributions relatives des affluents aux flux actuels et passés de MES en s'affranchissant de la réactivité des traceurs.

4. Conclusions

L'objectif de cette action était d'évaluer dans quelle mesure les particules riches en matière organique (et qui seraient principalement représentées par des MES autochtones) pouvaient représenter une source potentielle non négligeable de MES/de phases porteuses pour les éléments traces et majeurs, et dans quelle mesure cela pouvait affecter la méthode traçage actuelle des MES, s'appuyant sur la fraction résiduelle des particules (Bégorre, 2021).

Pour cela, nous avons appliqué une seconde minéralisation sur la fraction résiduelle des particules pour s'affranchir de la matière organique particulaire. Nous avons utilisé une extraction utilisant de l'eau oxygénée (H_2O_2) que nous avons appliquée sur les MES des affluents du Haut-Rhône (Arve, Bourbre, Ain, Fier et Guiers) ainsi que sur les MES collectées au niveau de la zone de mélange de Jons sur le Rhône.

Les résultats ont montré que cette extraction H_2O_2 consécutive à une extraction douce permettait de déterminer les concentrations en traceurs dans cette fraction organique particulaire. Toutefois ces concentrations sont faibles et ne représentent que 1 à 20% des concentrations totales.

En accord avec la littérature ce sont les éléments tels que Mn, Zn, Co, P ou Cu qui présentaient les plus fortes proportions dans cette fraction organique alors que les éléments tels que Al, Ba, V et Li présentaient les plus faibles contributions dans cette fraction organique.

Aussi, nous avons montré que les éléments traces et majeurs associés à la matière organique particulaire des MES sur le Rhône à Jons et extraits par H_2O_2 ne présentaient pas de concentrations plus importantes en période d'étiage. Comme il a été mis en avant dans le rapport B4.2 de l'OSR-7 (Lepage et al., 2024b) que les concentrations en carbone organique particulaire (COP) étaient systématiquement plus importantes à l'étiage et notamment à la station de Jons, cela permet d'émettre plusieurs hypothèses. La première hypothèse suggère que l'extraction des phases réactives (via HCl) qui permet d'extraire les éléments traces et majeurs des phases les plus réactives, permet très probablement de désorber les éléments qui seraient associés à la matière organique particulaire. La seconde hypothèse serait que les éléments traces et majeurs ne sont que peu liés à la matière organique particulaire en comparaison à d'autres phases comme les oxydes de fer/manganèse. Cette seconde hypothèse rejoindrait les résultats du rapport B4.2 (Lepage et al., 2024), qui montrent qu'à la station de Jons, il n'y a pas de relation significative entre les concentrations en COP et les concentrations en éléments traces et majeurs. Ainsi, à l'échelle du Rhône à la station de Jons, l'utilisation des éléments traces et majeurs dans les fraction totales, résiduelles ou résiduelles sans la matière organique particulaire ne permet pas de déceler l'influence des particules autochtones riches en matière organique.

L'ensemble des résultats ont été confortés par les sorties des modèles de mélange utilisant les traceurs dans la fraction résiduelle (R) développée par Bégorre (2021) et la fraction résiduelle sans matière organique (R+). En effet, que ce soit pour des conditions hydrologiques de base ou en crue, les sorties des modèles de mélange ont montré des résultats identiques pour les deux fractions résiduelles utilisées, suggérant la robustesse de la méthode développée par Bégorre (2021) pour tracer les particules sur la Rhône en s'affranchissant de la réactivité des particules. Ce résultat confirme aussi qu'à l'échelle du Rhône et notamment de la station de Jons, qu'il n'y a pas besoin de s'affranchir de cette fraction organique des particules pour tracer l'origine des MES, probablement parce que la méthode actuelle permet déjà de s'en affranchir et/ou parce que la contribution des MES organiques autochtones est clairement infime et négligeable par rapport aux particules érodées et transportées dans le fleuve Rhône.

5. Bibliographie

Audry, S., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Solid state partitioning of trace metals in suspended particulate matter from a river system affected by smelting-waste drainage. *Science of the Total Environment* 363, 216-236. DOI:10.1016/j.scitotenv.2005.05.035

Bégorre, C. (2021). Origine des matières en suspension et des sédiments déposés dans le bassin versant du Rhône : historique des apports et réactivité des traceurs. Thèse de doctorat Chimie de l'environnement Lyon.

<https://hal.science/OSR/tel-03662410v2>

Bégorre, C., Dabrin, A., Masson, M., Mourier, B., Eyrolle, F., Lepage, H., Morereau, A., Coquery, M. 2022. Reconstruction of Historical Suspended Particulate Matter Contributions of Rhône River Tributaries to the Mediterranean Sea. *Geomorphology* 417.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.geomorph.2022.108445>

<https://hal.science/OSR/hal-03816201v1>

Bégorre, C., Dabrin, A., Morereau, A., Lepage, H., Mourier, B., Masson, M., Eyrolle, F., Coquery, M. 2021. Relevance of using the non-reactive geochemical signature in sediment core to estimate historical tributary contributions. *Journal of Environmental Management* 292 : 112775. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112775>

<https://hal.science/OSR/hal-03256295v1>

Bibi, R., Hee Yoon K., Dongyoung K., Jaebin J., Goutam Kumar K., Young Kyun K., et Chang-Keun K. 2020. Dominance of Autochthonous Phytoplankton-Derived Particulate Organic Matter in a Low-Turbidity Temperate Estuarine Embayment, Gwangyang Bay, Korea . *Frontiers in Marine Science* 7 : 580260. <https://doi.org/10.3389/fmars.2020.580260>

Chen, F. X., Fang, N. F., Wang, Y. X., Tong, L. S., Shi, Z. H., 2017. Biomarkers in sedimentary sequences: Indicators to track sediment sources over decadal timescales. *Geomorphology* 278, 1-11. DOI:10.1016/j.geomorph.2016.10.027

Collins, A. L., Walling, D. E. 2004. Documenting catchment suspended sediment sources: problems, approaches and prospects. *Progress in Physical Geography: Earth and Environment* 28 (2): 159-96. <https://doi.org/10.1191/0309133304pp409ra>

Collins, A. L., Walling, D. E., 2002. Selecting fingerprint properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins. *Journal of Hydrology* 261, 218-244. DOI: 10.1016/S0022-1694(02)00011-2

Dabrin, A., Bégorre, C., Bretier, M., Dugué, V., Masson, M., Le Bescond, C., Le Coz, J., Coquery, M. (2021). Reactivity of Particulate Element Concentrations: Apportionment Assessment of Suspended Particulate Matter Sources in the Upper Rhône River, France. *Journal of Soils and Sediments* 21, no. 2: 1256-74. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-020-02856-0>.
<https://hal.science/OSR/hal-03487104v1>

Evrard, O., Batista, P. V. G., Company, J., Dabrin, A., Foucher, A., Frankl, A., García-Comendador, J., Huguet, A., Lake, N., Lizaga, I., Martínez-Carreras, N., Navratil, O., Pignol, C., Sellier, V. Improving the Design and Implementation of Sediment Fingerprinting Studies: Summary and Outcomes of the Tracing 2021 Scientific School. *Journal of Soils and Sediments* 22, no. 6 (2022): 1648-61. <http://dx.doi.org/10.1007/s11368-022-03203-1>.

Haddadchi, A., Ryder, D.S., Evrard, O., Olley, J., 2013. Sediment fingerprinting in fluvial systems: review of tracers, sediment sources and mixing models. *International Journal of Sediment Research* 28, 560–578. DOI: 10.1016/S1001-6279(14)60013-5

Heemken, O. P., B. Stachel, N. Theobald, et B. W. Wenclawiak. 2000. Temporal Variability of Organic Micropollutants in Suspended Particulate Matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany . *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 38 (1): 11-31. <https://doi.org/10.1007/s002449910003>.

House, W. A., Warwick, M.S. 1999. Interactions of phosphorus with sediments in the River Swale, Yorkshire, UK . *Hydrological Processes* 13 (7): 1103-15.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199905\)13:7%3C1103::AID-HYP792%3E3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199905)13:7%3C1103::AID-HYP792%3E3.0.CO;2-6).

Koiter, A. J., Owens, P. N., Petticrew, E. L., Lobb, D. A., 2013. The behavioural characteristics of sediment properties and their implications for sediment fingerprinting as an approach for identifying sediment sources in river basins. *Earth-Science Reviews* 125, 24-42. DOI: 10.1016/j.earscirev.2013.05.009

Koiter, A.J., Owens, P.N., Petticrew, E.L., Lobb, D.A. 2018. Assessment of particle size and organic matter correction factors in sediment source fingerprinting investigations: An example of two contrasting watersheds in Canada. *Geoderma* 325 (septembre): 195-207. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.044>.

Lepage, H., Garcia Sanchez, L., Mourier, D., Giner, F., Guillory, F. (2024a). Discrimination entre les particules érodées et resuspendues. Rapport final. Observatoire des Sédiments du Rhône – 6ème programme d’action. 17 p. <https://hal.science/OSR/hal-04653008v1>

Lepage, H, Masson, M, Gruat, A, Richard, L (2024b). Effets de la nature des particules, granulométrie et matière organique, sur la concentration des contaminants. Rapport final. Observatoire des Sédiments du Rhône – 6ème programme d’action. Action B4.2. 36 p. <https://hal.science/OSR/hal-04228632v1>

Okoro, H.K., Fatoki, O.S. 2012. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments . *Journal of Environmental & Analytical Toxicology* 01 (S1). <https://doi.org/10.4172/scientificreports.181>

Pulley, S., Collins, A.L. The Potential for Colour to Provide a Robust Alternative to High-Cost Sediment Source Fingerprinting: Assessment Using Eight Catchments in England. *Science of the Total Environment* 792 (2021). <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148416>.

Pulley, S., Collins, A.L. 2022. A rapid and inexpensive colour-based sediment tracing method incorporating hydrogen peroxide sample treatment as an alternative to quantitative source fingerprinting for catchment management ». *Journal of Environmental Management* 311 : 114780. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114780>.

Rose, L. A., Karwan, D. L., Aufdenkampe, A. K., 2018. Sediment Fingerprinting Suggests Differential Suspended Particulate Matter Formation and Transport Processes Across Hydrologic Regimes. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 123, 1213-1229. DOI: 10.1002/2017JG004210

Shuman, L. M. 1983. Sodium Hypochlorite Methods for Extracting Microelements Associated with Soil Organic Matter ». *Soil Science Society of America Journal* 47 (4): 656-60. <https://doi.org/10.2136/sssaj1983.03615995004700040010x>.

Vale, S. S., Fuller, I. C., Procter, J. N., Basher, L. R., Smith, I. E., 2016. Application of a confluence-based sediment fingerprinting approach to a dynamic sedimentary catchment, New Zealand. *Hydrological Processes* 30, 812-829. DOI: 10.1002/hyp.10611



Observatoire des Sédiments du Rhône

Dispositifs scientifiques cadres



Partenaires scientifiques



Partenaires techniques et financiers

