



HAL
open science

Caractérisation bio-physico-chimique et traçage des sédiments et des polluants associés

O. Radakovitch, S. Gairoard, Doriane Delanghe-Sabatier, B Angeletti, P. Kerherve, C. Menniti, P. Raimbault, M. Fornier, F. Eyrolle-boyer, Cecile Antonelli, et al.

► **To cite this version:**

O. Radakovitch, S. Gairoard, Doriane Delanghe-Sabatier, B Angeletti, P. Kerherve, et al.. Caractérisation bio-physico-chimique et traçage des sédiments et des polluants associés. [Rapport de recherche] irstea. 2014, pp.38. hal-02601932

HAL Id: hal-02601932

<https://hal.inrae.fr/hal-02601932>

Submitted on 9 Aug 2022

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

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

Caractérisation bio-physico-chimique et traçage des sédiments et des polluants associés



Action 7

Version Finale Mars 2014



2
0
1
3
S
E
M
E
S
T
R
E
8



Caractérisation bio-physico-chimique et traçage des sédiments et des polluants associés

Personnes impliquées	Equipe de recherche
O. Radakovitch, S. Gairoard, D. Delanghe-Sabatier, B. Angeletti	CEREGE Aix
P. Kerhervé, C. Menniti	CEFREM – Perpignan
P. Raimbault, M. Fournier	MIO-Marseille
F. Eyrolle-Boyer, C. Antonelli, M. Zebracki	IRSN Cadarache
J. Le Coz, M. Coquery, M. Launay	Irstea Lyon

1. Objectif de l'action

Cette action vise à mieux connaître les caractéristiques des particules transportées dans le Rhône pour mieux comprendre les processus de transfert et leur lien avec les polluants.

2. Résultats marquants

- a) Caractérisation d'une signature géochimique de certains affluents (cèvenols, Durance, Arve, saône) à partir d'éléments chimiques, de radio-isotopes et/ou de minéraux.
- b) Détermination de la granulométrie moyenne des Matières en suspension. Intercomparaison des techniques granulométriques des laboratoires associés
- c) Traitement de l'ensemble des données radio-isotopes de la base de l'IRSN.
- d) Premières approches de caractérisation de la matière organique particulaire du Rhône.

3. Données disponibles

- Teneurs en éléments traces et majeurs des MeS à SORA et sur quelques affluents sur les 2011-2012 (2013 en attente de traitement). Fichiers Excel sur le site de l'OSR : Métaux_MES_OSR_CEREGE_2011_2012_2013.xlsx et Terresrares_MES_OSR_CEREGE_2011_2012_2013.xlsx)
- Granulométrie des MeS à la station SORA sur les années 2011 à 2013. Fichier excel sur le site de l'OSR (Granulo_MES_BC_OSR_CEREGE_2011_2012_2013.xlsx)
- Compilation des spectres minéralogiques sur la phase totale et argileuse : Fichiers Mineralo_argiles_MeS_OSR_CEREGE_2011_2012.pdf et Mineralo_argiles_MeS_OSR_CEREGE_2011_2012.pdf

1 CARACTÉRISATION GRANULOMÉTRIQUE

1.1 *Intercomparaison des appareils de mesure*

Plusieurs granulomètres Laser étant utilisés dans le cadre de l'OSR, un exercice d'intercomparaison a été mis en place afin de définir les variations sur les mesures obtenues pour chaque appareil. Les tests ont été réalisés à partir de poudres standardisées dont la nature minéralogique et la taille sont connues. Cette comparaison concerne la qualité (validité, reproductibilité) des analyses effectuées par les granulomètres et les effets des traitements apportés aux échantillons solides notamment (effet des centrifugeuses et effet des échantillonnages par trappe à sédiments). L'objectif principal est d'apporter un intervalle de confiance aux résultats obtenus dans les différents laboratoires sur les eaux et les sédiments naturels.

Six granulomètres étaient impliqués dans les mesures: Beckman Coulter LS 13 320 et LISST portable (CEREGE) ; LISST streamside (IRSN) ; Cilas et LISST portable (IRSTEA) ; Malvern Mastersizer (ENTPE). Huit standards ont été utilisés pour couvrir toutes les gammes de tailles analysables par les granulomètres. Au total ce sont plus de 400 analyses qui ont été effectuées par appareil (2000 analyses). Les concentrations en particules ont été identifiées comme influant sur la qualité des acquisitions. Plusieurs gammes d'obscurité ont été testées par appareil et par standard. Cinq gammes pour les LISST et trois pour les autres appareils, chaque mesure est répétée 10 fois par des échantillons distincts afin d'en évaluer la reproductibilité.

Ce rapport complète les précédents et présente les résultats du D50 obtenus par chaque appareil par rapport aux valeurs certifiées des poudres standardisées. La figure 1 reproduit les variations de D50 mesurées pour différentes tailles de particules standard.

Les analyses pour les silts fins (2-30 μm , standard à 15 μm) se dispersent peu autour de la moyenne (variances entre 0 et 0,5) pour un appareil donné. Les valeurs restent proches de la valeur certifiée pour les deux lasers Coulter et Malvern. Le Cilas surestime de 11% et le LisstPortable sous estime de 4%.

Les variances pour les silts grossiers (30-63 μm , standard à 32 μm) montrent une bonne reproductibilité des analyses par appareil. Les valeurs des D50 restent proches de la valeur certifiée pour les deux lasers Coulter et Malvern. Le Cilas surestime de 9% et le LisstPortable sous estime de 12% .

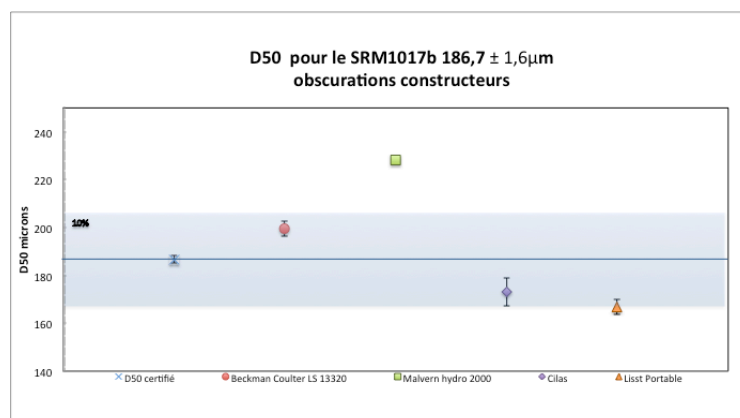
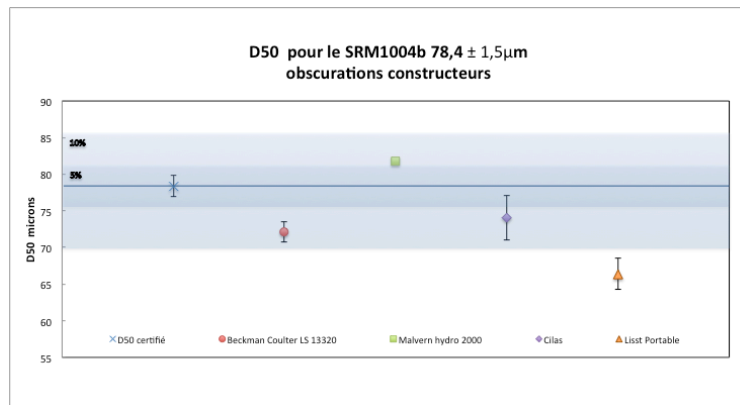
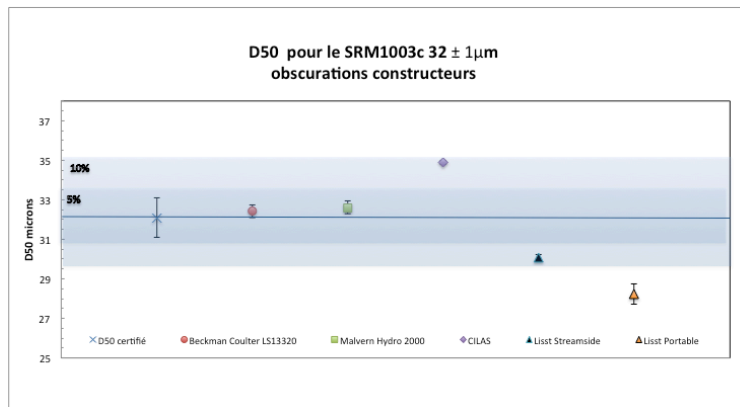
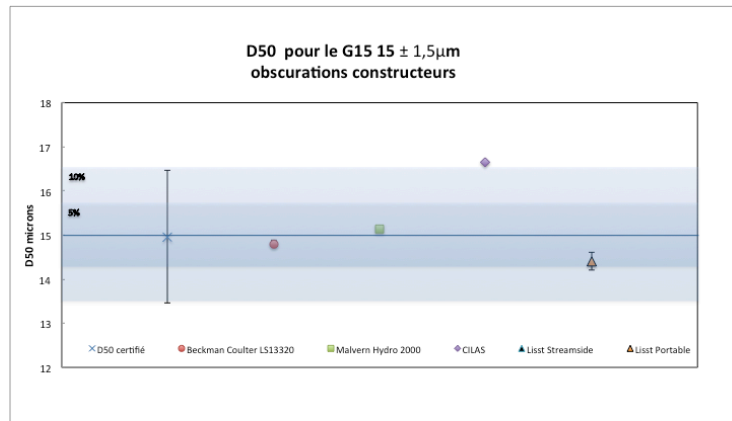


Figure 1 : valeurs des D50 et écart-type mesurées sur les différents granulomètres de l'OSR et pour différents standards de tailles (indiqués en titre).

Pour les sables fins (63-125 μm , standard 78 μm), les variances montrent une variabilité plus importante pour tous les appareils autour de la moyenne mesurée. Elle est de 3 μm pour le Malvern et le Coulter et grimpe à plus de 18 pour le Cilas et 33 pour le Lisst. Les valeurs des D50 restent proches de la valeur certifiée pour les lasers fixes (Coulter, Cilas et Malvern). Le LisstPortable sous-estime le D50 de 15%, une valeur encore plus grande que pour les tailles plus petites.

Enfin, pour les sables fins à moyens (125-250 μm , standard 187 μm), les variances restent dans quelques microns et les écarts autour des 5% pour le granulomètre laser Coulter. Les variances des Cilas (18) et Lisst (90) sont plus prononcées pour les sables moyens. Ils s'écartent en sous estimant le D50 alors que le Malvern s'écarte en sur estimant de plus de 20%. Cette surestimation est reproductible avec une variance proche de 0.

En résumé, les intervalles définis à partir des standards internationaux certifiés montrent **qu'il existe une tendance générale des granulomètres à s'éloigner des valeurs certifiées avec la croissance des tailles des particules**. Les granulomètres de laboratoire Beckman Coulter, Malvern et Cilas restent dans des gammes à $\pm 10\%$. Toutefois le granulomètre Cilas a tendance à rester dans cette fenêtre des 10% d'incertitude avec sur estimation des fines et sous estimation des particules sableuses. Le Malvern semble montrer une surestimation croissante avec leur taille. Le Coulter et le Malvern sont dans une fenêtre de 2 à 3% pour les argiles et les silts, et jusqu'à 5% pour les sables fins. Les deux Lisst sous-estiment systématiquement les D50, et ce d'autant plus que la taille des particules est grande. Jusque 20-30 microns on reste dans les 5%, puis 10% pour les silts et jusqu'à 15-20% pour les sables fins. Le granulomètre Beckman Coulter reste dans une fenêtre relativement constante pour les sables et reste à quelques pourcents pour les diamètres inférieurs.

En résumé, il faudra donner une attention particulière aux gammes de tailles mesurées et se référer à ce graphe pour les estimations des modes analysés par les appareils. Cet intervalle connu, il est possible de comparer les résultats pour les D50 entre les appareils.

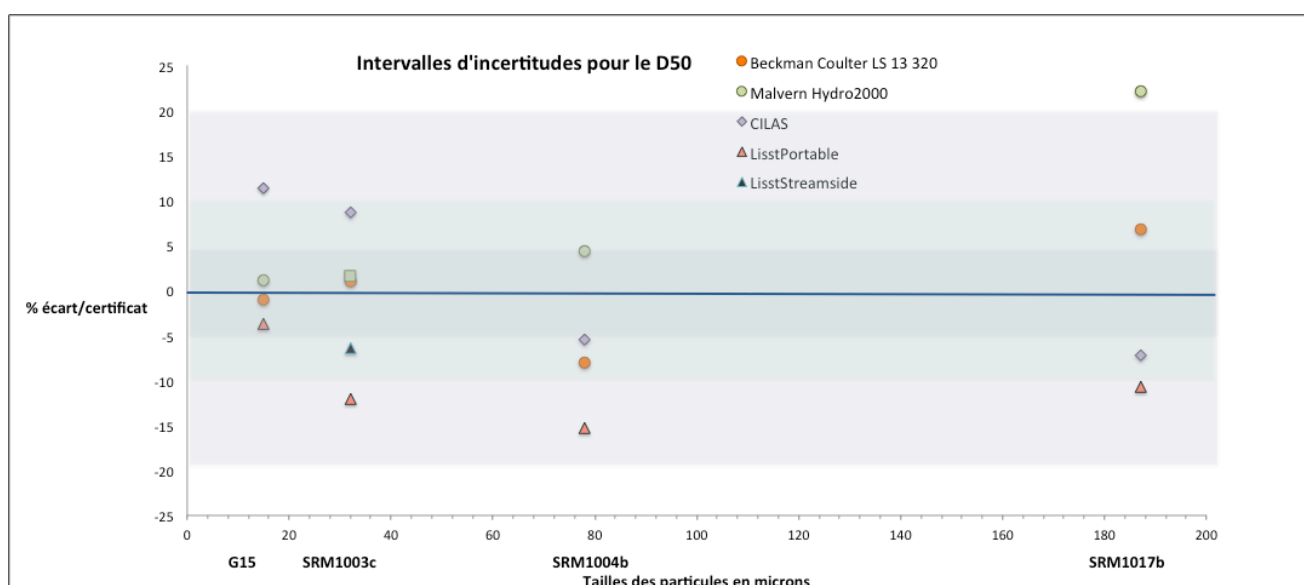


Figure 2 : écart mesure/certificat en pourcentage des appareils en fonction de la taille des particules.

Il faut noter que tous les appareils montrent un écart important pour le SRM1017b, mais ils sont à prendre avec mesure car ce standard a été validé par le NIST avec le tamisage et imagerie électronique et non par Laser. La valeur certifiée est donc toute relative.

L'ensemble de ces données est en traitement pour une publication. **On peut en retenir une bonne représentativité de tous les appareils pour des particules de l'ordre de 10-30 microns (SRM), proches de celles mesurées dans le Rhône (cf1.2). Un problème est notable toutefois pour les grosses particules, et il est recommandé pour l'instant de ne pas utiliser les LISST pour des mesures sur du sédiment grossier, type sable moyen et au-delà.**

1.2 Résultats granulométriques

Cent vingt-trois échantillons de Matières en Suspension (MeS) ont été mesurés sur la période 2011-2013 en Arles et sur des affluents du Sud (Ardèche, Durance, Ouvèze, Drôme, Gard, Cèze, Aigues). Prélevés manuellement en crues ou hors crue, ils donnent un aperçu des principales tailles de particules en transit dans ces eaux de surface. Sur la même période, 287 échantillons de MeS ont été prélevés à Jons et 247 échantillons sur les affluents du Nord (Arve, Valserine, Usses, Fier, Guiers, Ain, Bourbre et Saône).

En Arles, le mode dominant (pic principal) et la médiane des diamètres des particules se situent vers 12 μm . Lors des crues, ces deux paramètres tendent à diminuer à 10 μm ou en dessous (figure 3), une tendance que l'on retrouve sur les affluents alpins: Ouvèze, Aigues, Durance, Drôme. A l'opposé, l'Ardèche (seul affluent cévenol échantillonné hors crue et en crue) montre une évolution inverse, avec des particules plus grossières en crue (vers 30-35 μm en mode principal, avec deux modes secondaires sableux). Si les crues sont associées à des vitesses de courant plus élevées capables de transporter du matériel plus grossier (non observé réellement ici sur la période échantillonnée), elles ont pour effet principal de transporter en suspension plus de particules fines qu'en temps normal, de par une érosion du sol en nappes accentuée mais aussi une reprise par érosion dans le lit. Ces particules sont plus à même d'adsorber des contaminants dissous par leur plus grande surface spécifique disponible.

La figure 4 démontre que les particules autour de ce mode de 10 μm sont celles qui ont le plus faible coefficient de variation, que les crues soient prises en compte ou non. Ce mode représente donc bien une caractéristique majeure et stable des particules prélevées à la station SORA tout au long de l'année.

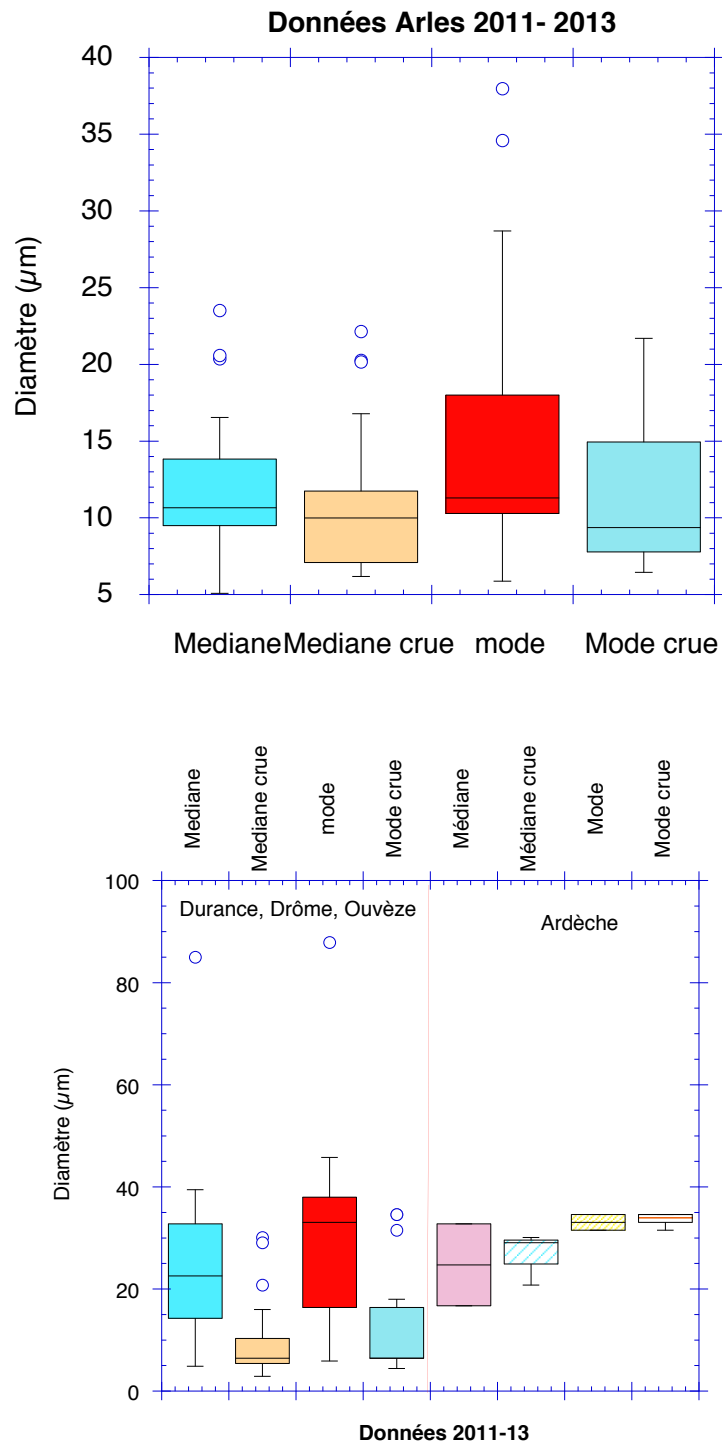


Figure 3 : Boîtes à moustaches des médianes et des modes granulométriques (pic principal) des MES mesurées en Arles (haut) et sur les affluents du Sud (bas). Le trait central de la boîte correspond à la médiane des données, les limites du rectangle au quartile inférieur et supérieur.

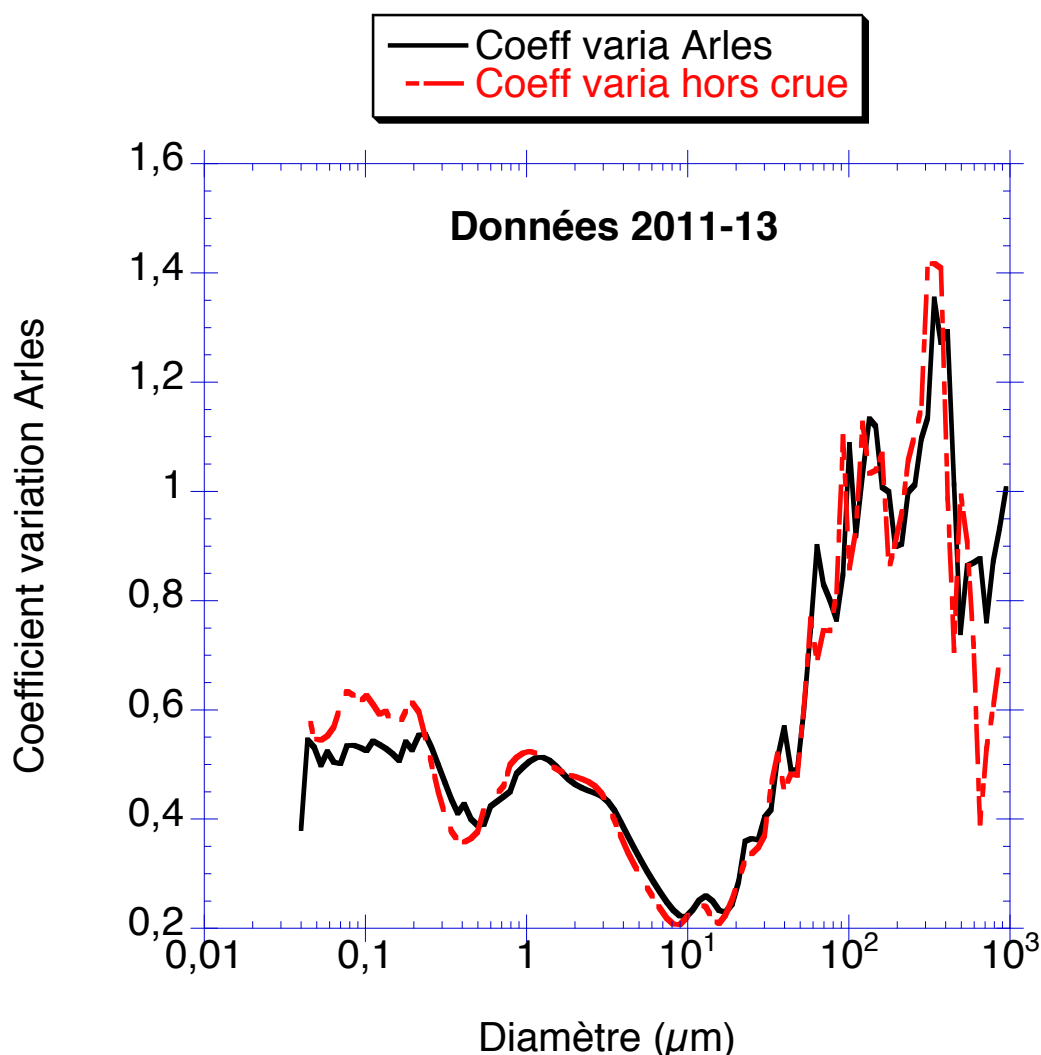
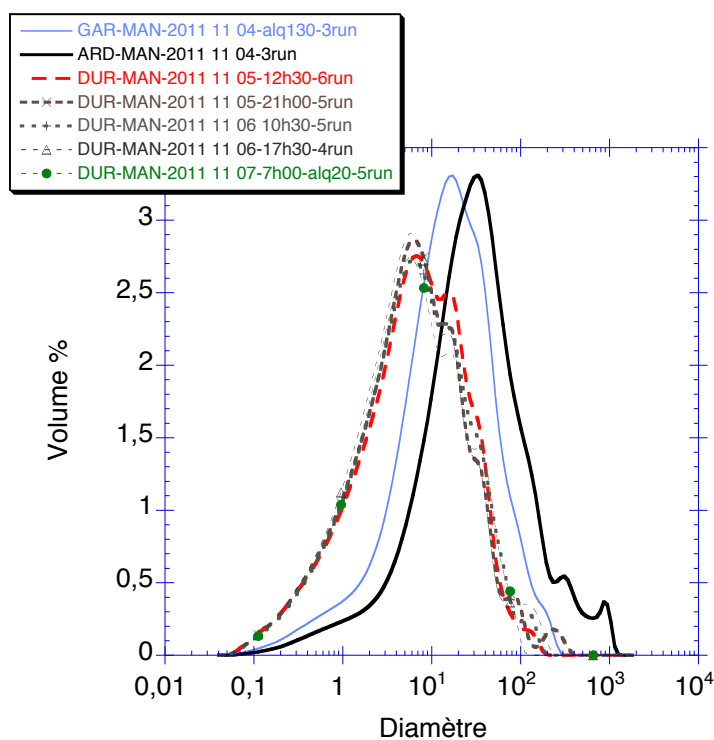
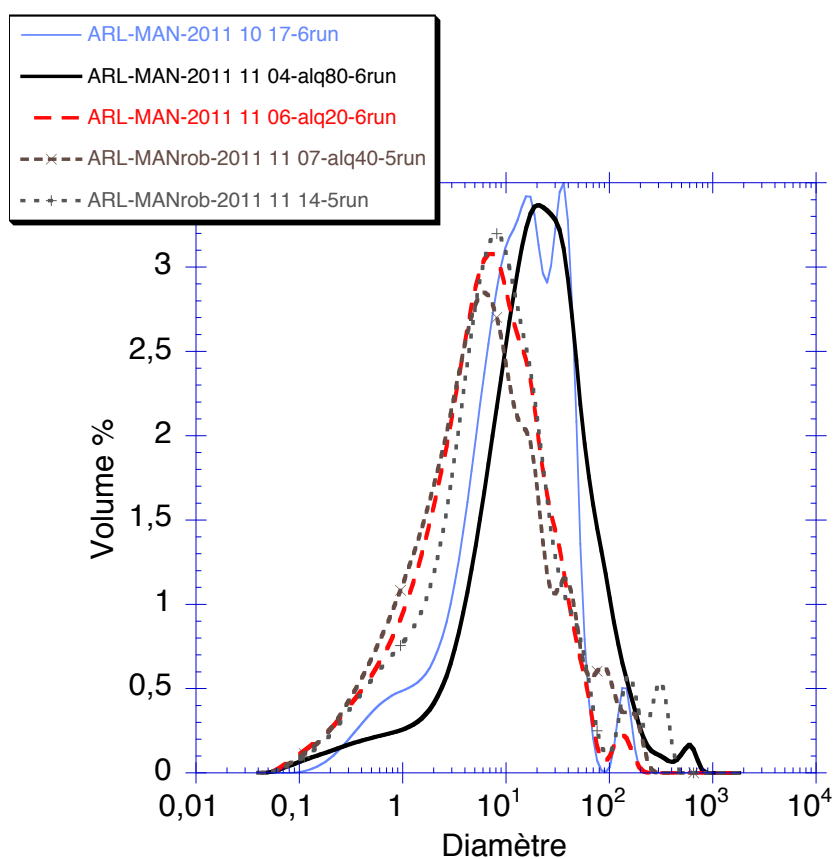


Figure 4: Coefficients de variations (écart-type/moyenne) des pourcentages volumiques des diamètres de particules prélevées en Arles de Janvier 2011 à Décembre 2013. Le trait noir concerne les valeurs en crue, le trait rouge hors crue. Plus ce coefficient est fort, plus la variabilité est élevée entre échantillon.

Lors des crues, ce mode est cependant fortement modifié par le matériel issu des affluents. Durant la crue de Novembre 2011 par exemple, les affluents cévenols (4-5 novembre) ont charrié des particules plus grosses (mode 17 à 30 μm) que celles transportées par la Durance (5 μm ; 5-6 novembre, Figure 5a). Cette évolution se retrouve en Arles (Fig 5b) où les premières particules correspondent directement à celles de l'Ardèche et du Gardon et sont peu à peu remplacées par celles de la Durance.



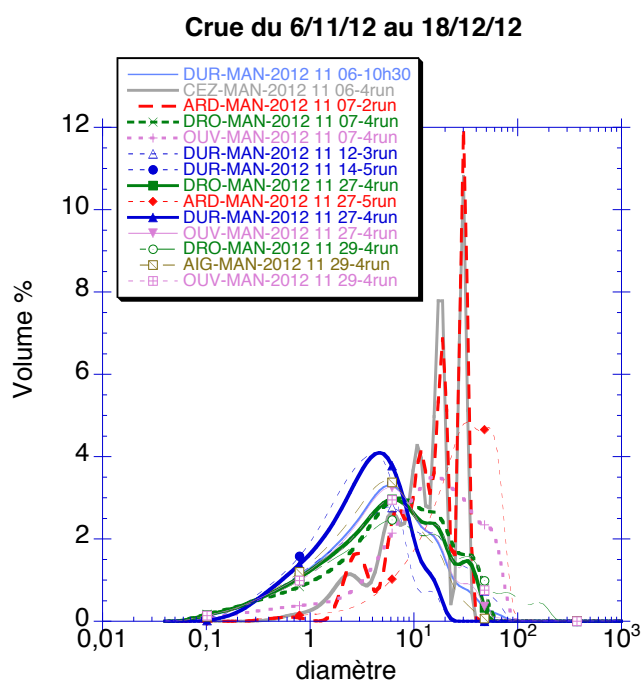
a)



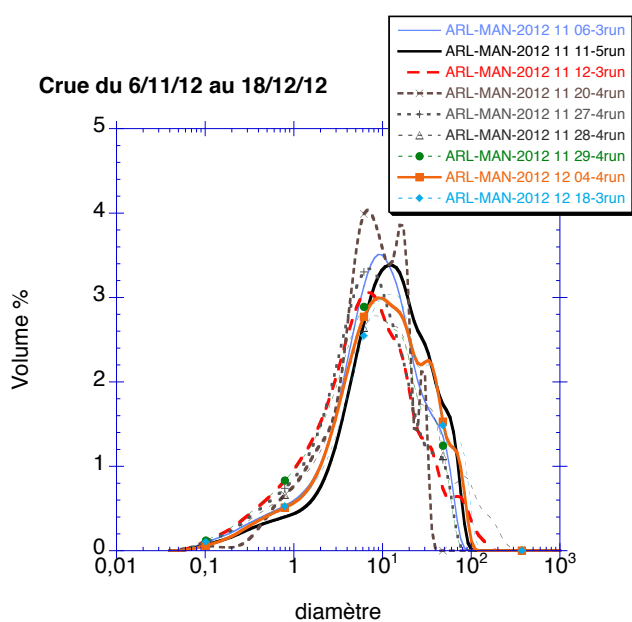
b)

Figure 5 : a) spectres granulométriques des particules des affluents cévenols et de la Durance durant la crue de Novembre 2011. b) Spectres granulométriques des particules en Arles durant cette crue (ainsi que le 17/10 et 14/11 pour comparaison). Les dates dans la légende sont indiquées en année-mois-jour.

Durant la crue de Novembre 2012 (Fig 6), les affluents cévenols charrient des particules plus grossières mais que nous n'avons pas pu observer en Arles. Ceci est peut être du à un temps de collecte inadapté vis-à-vis du temps de transfert, ou le signal est peut être faussé par l'importance des petites particules dont le volume augmente entre les affluents et Arles. La Durance par exemple se caractérise encore par des particules plus fines (inférieures à $10\mu\text{m}$) et qui représente un volume tellement important que les grosses particules (visibles par décantation très rapide dans les préleveurs) sont « noyées » et n'apparaissent pas sur le graphe.



a)



b)

Figure 6 : a) spectres granulométriques des particules des affluents cévenols et alpins durant la crue de Novembre 2012. b) Spectres des particules en Arles durant cette crue (et jusqu'en décembre). Les dates dans la légende sont indiquées en année-mois-jour.

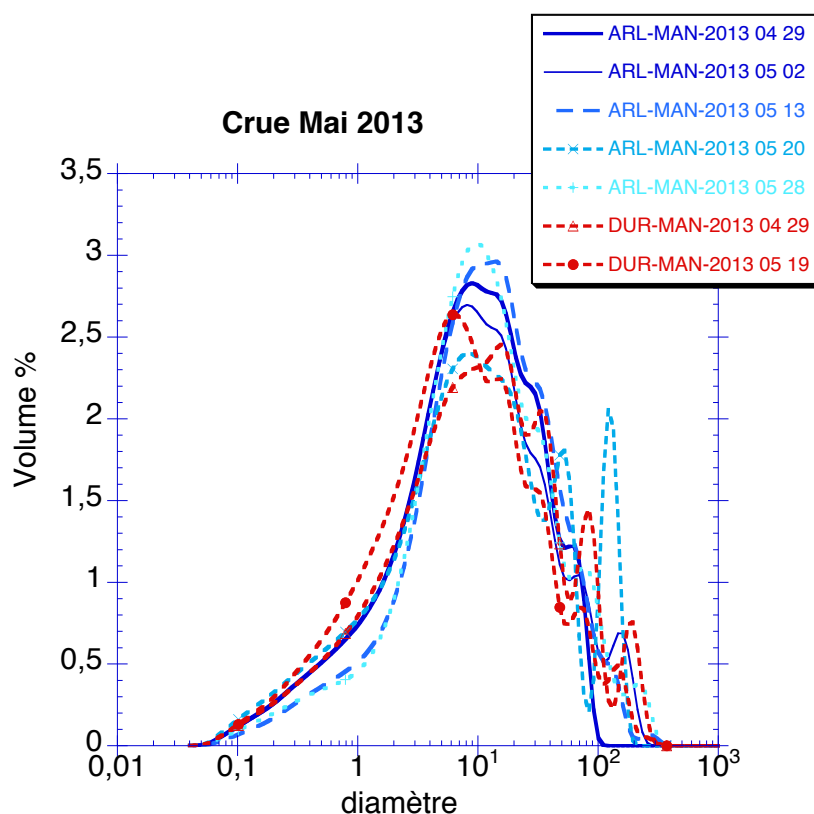


Figure 7 : spectres granulométriques des particules de la Durance et en Arles durant la crue de Mai 2013.

Durant la crue de mai 2013 (fig 7), les diamètres sont assez stables et proches là-encore du mode moyen de 10 μm . Les particules dans la Durance sont un peu plus grosses que pour les autres évènements.

Le traitement des données acquises par le granulomètre LIIST Sreamside implanté à SORA sur la période de novembre 2011 à mars 2013 (5000 spectres granulométrique) a permis d'établir les valeurs des différents paramètres de l'analyse statistique (Tableau 1). Ces résultats indiquent un diamètre moyen des particules (D50) de 12 μm en accord avec les analyses issues des prélèvements ponctuels. Les proportions (en volume) de particules fines (D10) sont quasiment constantes au cours de l'augmentation du débit liquide (Figure 8) alors que celles de particules comprises entre 8 et 30 μm (D50) augmentent de manière exponentielle. Les particules les plus grossières (D90) montrent une occurrence plus aléatoire à mettre très probablement en relation avec l'hydrologie.

	Concentration volumique	D10	D25	D50	D75	D90
	$\mu\text{l/l}$	μm	μm	μm	μm	μm
Moyenne	21.56	4.63	6.34	11.99	36.15	80.75
Médiane	12.59	4.54	6.14	10.06	17.84	28.40
Écart-type	32.61	1.10	1.65	16.15	63.66	108.10
Coefficient d'aplatissement	34.18	3363	887	165	12	1.02
Coefficient d'asymétrie	4.82	53.62	23.98	12.40	3.59	1.62
Minimum	0.01	3.53	4.03	4.76	5.53	6.23
Maximum	437	75	76	288	346	370
Nombre de données	4826	4826	4826	4826	4826	4826

Tableau 1 : Statistiques descriptives de la granulométrie des MES (novembre 2011 - mars 2013 (= 5000 enregistrements, station SORA LIIST Streamside).

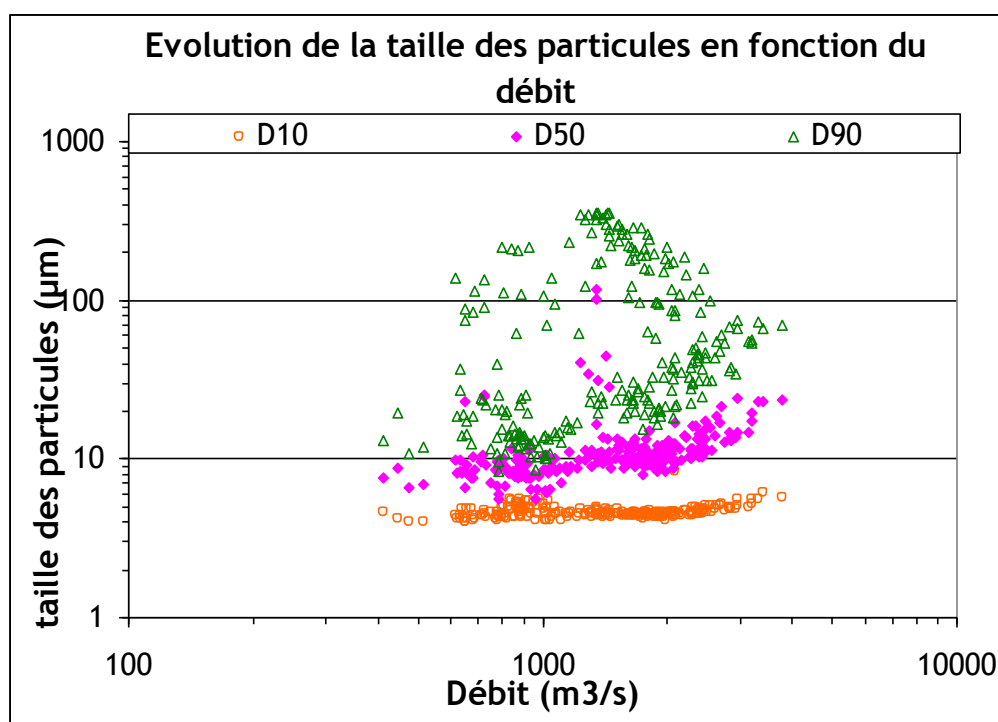


Figure 8 : Variabilité des distributions granulométriques en fonction du débit liquide mesurées en Arles (LIIST Stream-Side dans la station)

En conclusion, la **taille moyenne des particules collectées à la station SORA est relativement stable dans le temps. Des particules plus grossières peuvent être prélevées en crue, mais les variations restent ponctuelles.** Ce type de prélèvement ne permet sûrement pas d'attraper les particules grossières transportées près du fond, mais la stabilité observée ici indique que la comparaison dans le temps des teneurs en éléments et contaminants sur ces particules est relativement fiable.

2 MARQUEURS GÉOCHIMIQUES

Un travail de recherche de marqueurs géochimiques pertinents a été conduit sur tous les prélèvements de MES. Quelques éléments se révèlent maintenant très intéressants et adaptés pour remonter à l'origine de certains affluents.

Les éléments traces (comprenant les métaux à suivre pour la DCE) ont été mesurés par ICP-MS sur tous les échantillons récoltés jusqu'en décembre 2012. Depuis cette date, les échantillons sont stockés, le laboratoire servant à faire les analyses étant en travaux au CEREGE. Les analyses reprendront en Juin 2014. Toutes les unités des graphes ci-dessous sont en µg/g (ppm) sauf lorsque les valeurs sont normalisées (sans unités).

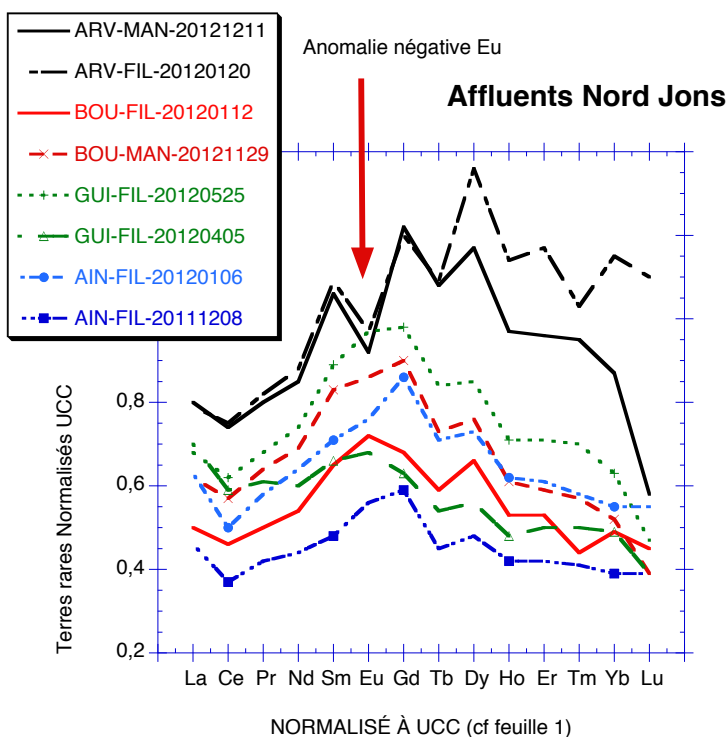
Les éléments majeurs ont été mesurés sur les premiers échantillons collectés en 2011. La mesure se faisant sur un autre appareil que celui utilisé pour les traces, la priorité budgétaire a été mise sur les mesures par ICP-MS. Ces premières données d'éléments majeurs ne sont pas discutées ici.

2.1 Les Terres Rares

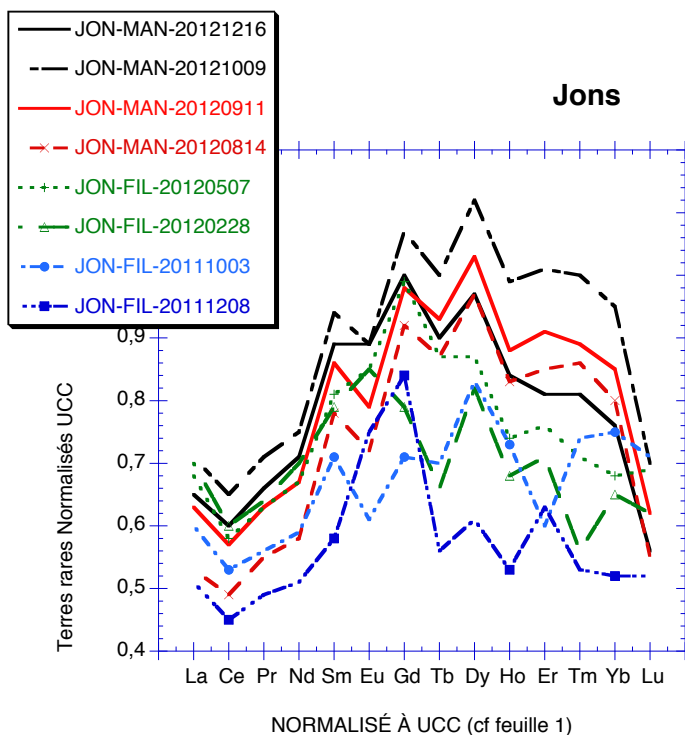
Les terres rares (TR) constituent un groupe particulier de 14 éléments métalliques qui se caractérisent par un comportement géochimique très similaire entre eux. Deux d'entre eux (Eu et Ce) peuvent toutefois montrer des différences car ils peuvent présenter une valence en plus ou en moins et, à cause de ceci, réagir différemment des autres lors de leur incorporation dans les minéraux qui cristallisent (roches magmatiques). On peut alors observer ce que l'on appelle une « anomalie ». Bien qu'ils soient maintenant très utilisés en électronique, les teneurs de ces TR doivent être encore peu affectées par des apports anthropiques. Ces traceurs se révèlent intéressants pour la partie Nord et Sud du Rhône.

La figure 9a reporte le spectre de tous les échantillons mesurés sur des affluents au Nord de Jons. Pour normaliser les valeurs entre elles, la teneur de chaque TR est divisée par celle de la croûte continentale terrestre (UCC pour *Upper Continental Crust*). La représentation de ces teneurs normalisées forme un « spectre », dont la position sur la verticale ainsi que la forme fournissent une *signature géochimique*. Il apparaît ainsi clairement que les MES de l'Arvese caractérisent par une anomalie en Europium (Eu), c'est-à-dire par une valeur plus basse créant un creux dans le spectre. Aucun des autres affluents Nord ne montre cette anomalie, qui est très probablement due au fond géochimique naturel particulier, associé aux roches du massif cristallin du Mont-Blanc (granites et gneiss). De telles signatures sont en effet typiques de granites ou granodiorites, roches que l'on ne retrouve pas (ou peu) sur les bassins versants des autres affluents Nord.

La figure 9b reproduit ces mêmes types de spectre mais pour quelques échantillons de Jons. L'anomalie Eu se retrouve dans quelques cas et confirme que les MES, passant à ce moment là, sont en partie (ou totalement) issues de l'Arve.



a)



b)

Figure 9 : a) spectres des Terres Rares normalisés aux teneurs de la croûte continentale sur les échantillons des affluents Nord de Jons. b) spectres des TR normalisés aux teneurs de la croûte continentale sur quelques échantillons de Jons. Les échantillons 2012-10-09, -09-11, -08-14 et 2011-10-03 montrent une anomalie pour l'Eu similaire à celle observée sur l'Arve.

La figure 10 reproduit la distribution des anomalies en Eu (calculée ici selon la formule : $Eu/Eu_{UCC} - Sm/Sm_{UCC}$), mesurés lors des Chasses de Juin 2012. Seuls les prélèvements manuels sont reportés, les prélèvements par trappes étant caractérisés par du matériel plus grossier (à Seyssel les prélèvements par trappes ou manuels faits en même temps montrent en effet une différence marquée, l'anomalie étant plus forte sur les trappes). Les MES sur Pougny (site le plus près de l'Arve) montrent une forte anomalie avec peu de dispersion. Le signal négatif reste marqué à Seyssel mais diminue indiquant un mélange avec d'autres apports. Il se retrouve à Creys et Jonsoù, bien que plus dilué, il reste présent sur toutes les mesures (aucun échantillon ne montre de valeurs positives à la différence de ce qu'on peut observer le reste de l'année à Jons, fig. 10). Le matériel passant à ce moment là est donc bien un mélange entre celui de Pougny et du matériel d'une autre signature, très probablement celle de sédiments issus des autres bassins versants amont et stockés dans le litet qui sont repris par le courant de chasse.

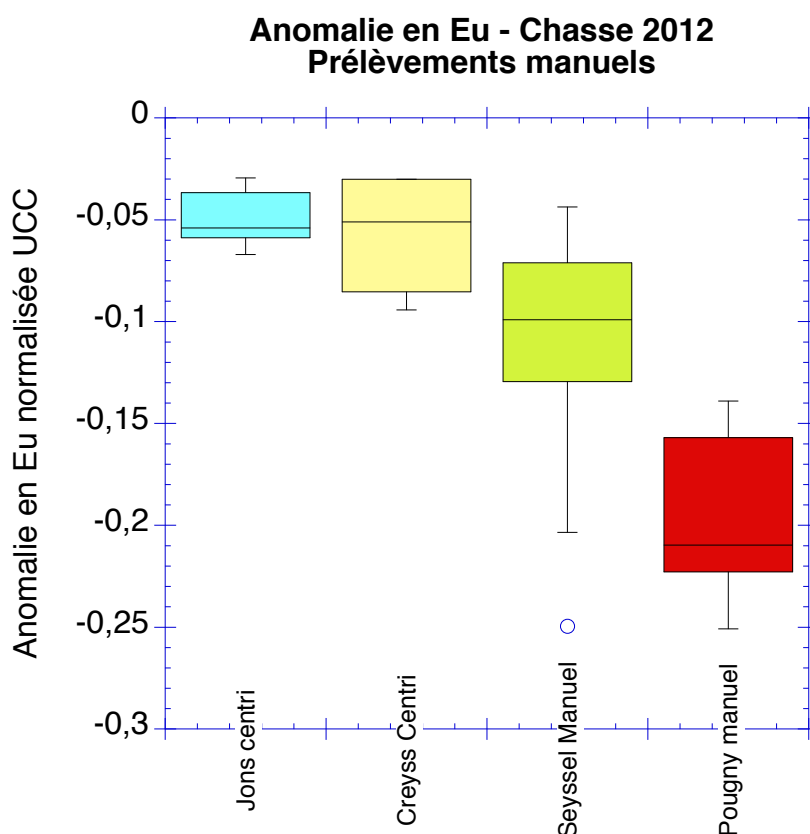


Figure 10 : Boîtes à moustaches de l'anomalie en Eu calculée pour les échantillons prélevés lors des Chasses du Haut Rhône en Juin 2012. 5 à 10 échantillons mesurés par site.

L'utilisation de ces TR est aussi adaptée pour la partie Sud du bassin. Le spectre des TR des prélèvements hors crue en Arles montre très peu d'évolution au cours du temps, mais quelques échantillons ressortent avec une anomalie en Eu marquée indiquant un apport direct de la partie la plus au Nord du bassin. La figure 11 reporte la distribution de cette anomalie pour tous les affluents échantillonnés en dessous de Jons, ainsi que sur Arles. Les affluents cévenols se distinguent par une anomalie positive, caractérisant dans ce cas une autre géologie des bassins versants. Ce type d'anomalie est sans doute associée à une plus

grande quantité de feldspaths plagioclases (minéral dans lequel l'Eu se retrouve en plus grande teneur lors de la cristallisation du magma), typique de magmas basaltiques tels que ceux des volcans de la région (Ardèche), ou bien à des teneurs spécifiques des schistes et des bassins houillers (Cèze et Gardon). L'anomalie négative apparaît régulièrement sur Jons (où la médiane est proche de 0) mais aussi sporadiquement sur Arles (points hors de la boîte), attestant qu'une partie des MES est bien issue de la zone Nord. Des calculs de proportions seront à terme réalisés à partir de ces données, bien qu'ils restent approximatifs. Il faut également noter que l'absence de mesure sur l'Isère est dommageable pour contraindre complètement le système.

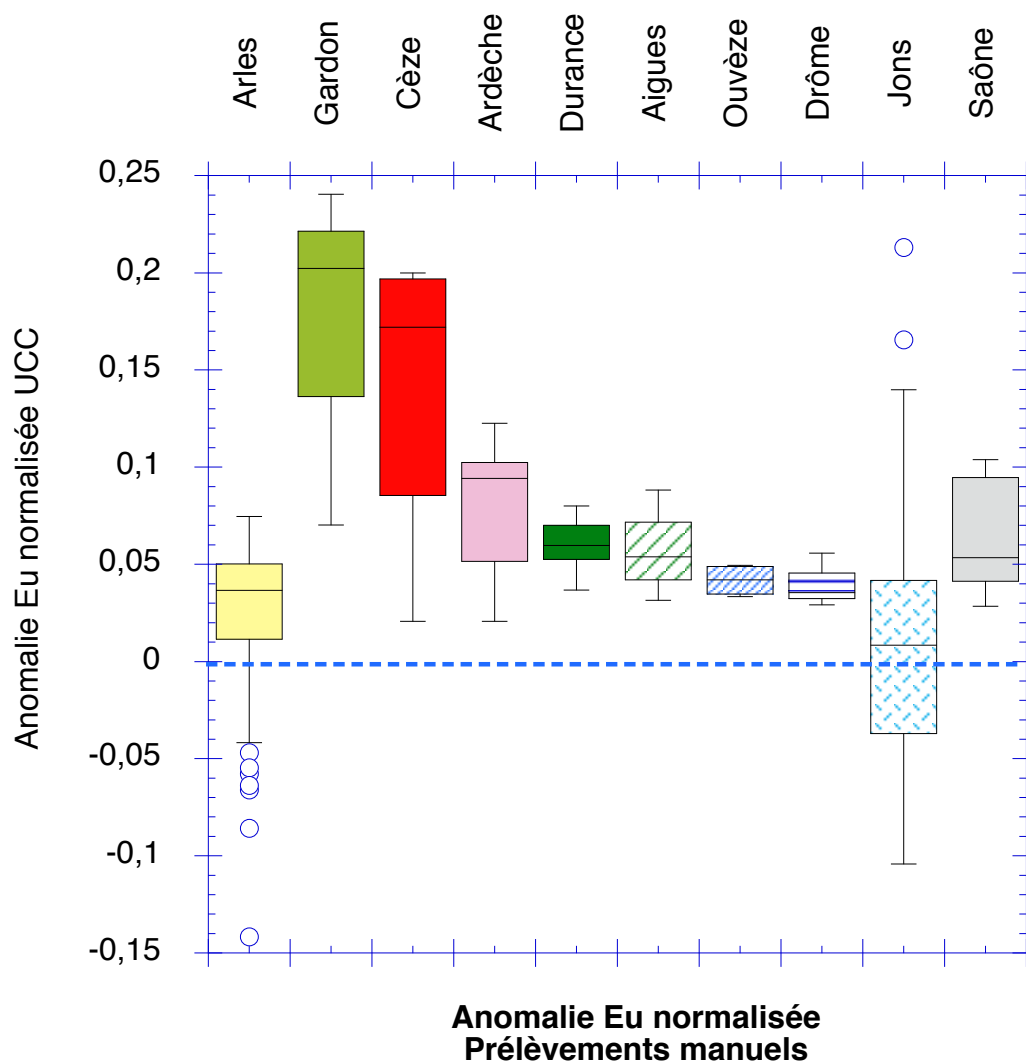


Figure 10: Boîtes à moustaches de l'anomalie en Eu calculée pour tous les échantillons prélevés à Jons, Arles et sur les affluents entre ces deux points.

Durant les crues en Arles, ces signaux permettent de contraindre les apports d'affluents marqués. Ainsi lors de la crue de Novembre 2011, les teneurs en TR sont nettement plus élevées sur les affluents cévenols ainsi que sur Arles en début de crue (Fig. 12), prouvant que les premières particules passant en Arles sont directement issues des Cévennes, avec une faible reprise d'anciens sédiments du lit (qui tendent toutefois à diluer le signal). Ces particules ont par ailleurs des teneurs en certains métaux élevées (notamment Pb, Zn, As, Sn, et Sb, qui peuvent être reliées au fond géochimique plus fort de cette zone, mais aussi à des pollutions locales associées aux anciens sites miniers (Resongles et al., 2014). Les teneurs en TR de la Durance sont plus faibles, et ce matériel arrive progressivement sur Arles, expliquant l'évolution progressive des spectres (diminution sur l'axe des Y) depuis le 4 jusqu'au 7 novembre. Ces évolutions sont clairement visibles sur la figure 13.

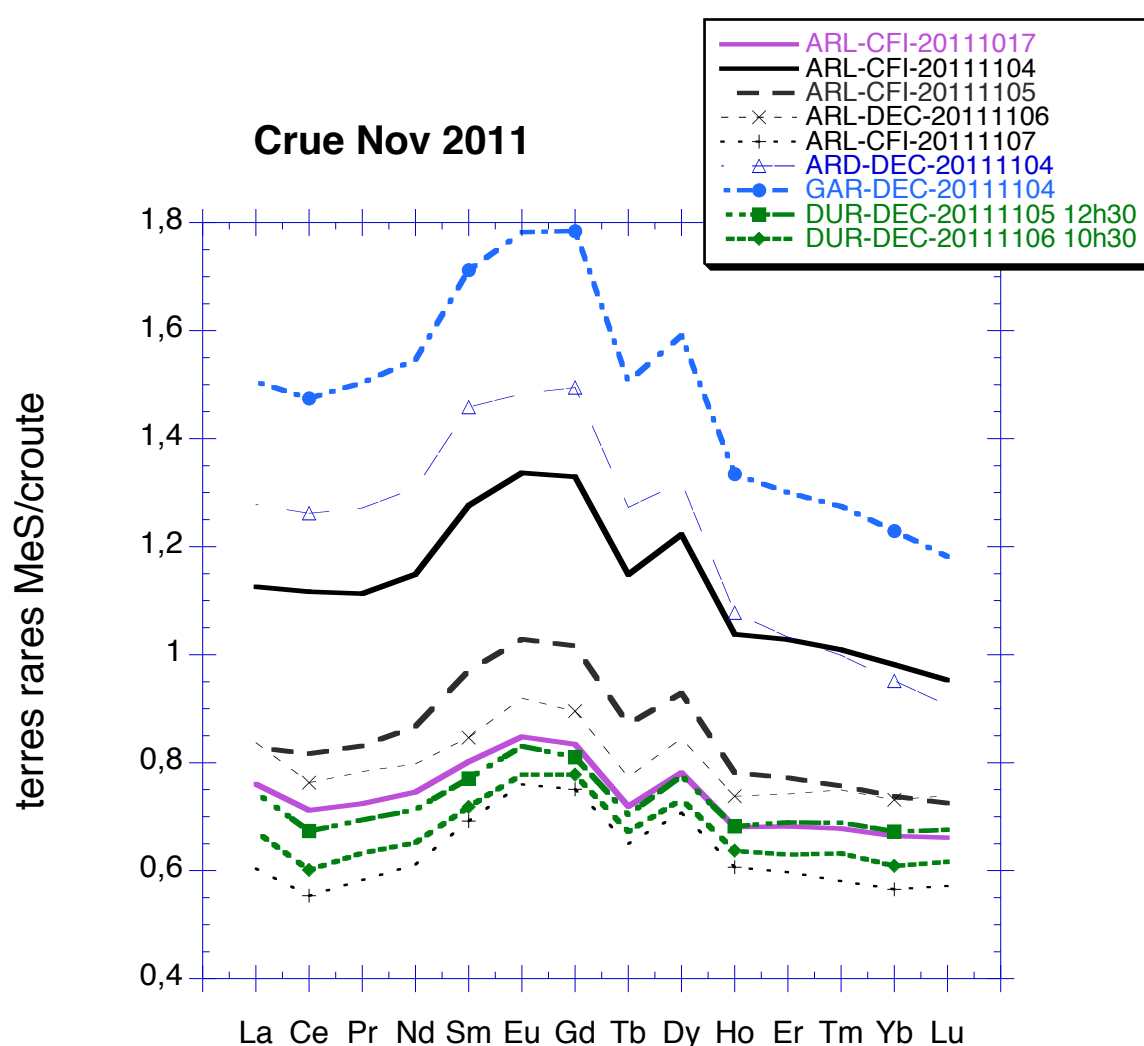


Figure 12: Spectres des terres rares (teneurs normalisées) durant la crue de novembre 2011. L'évolution en Arles est directement associée à la variation dans la proportion des particules issues des affluents cévenols (4 et 5/11, enrichis en terres rares) ou de la Durance (6 et 7/11, appauvris (trait vert)).

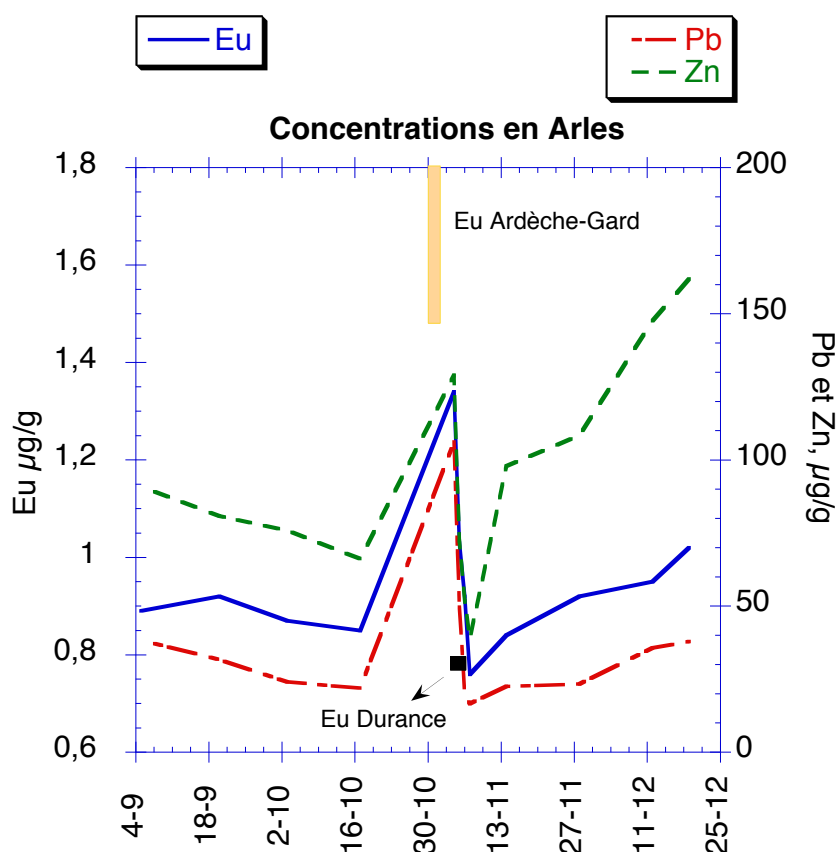


Figure 13 : Évolution des teneurs en Eu, Pb et Zn des MES en Arles durant la crue de Novembre 2011. Le pic de teneurs en Pb et Zn est directement relié à du matériel issu des Cévennes et du Gard, attesté par la signature en Eu de ces particules. La gamme de valeurs de Eu mesurées dans les affluents pour cette même période sont indiquées par le rectangle jaune et le carré noir. Dès que les particules de la Durance arrivent (Eu très faible), la contamination en Pb et Zn diminue. A noter que la plus forte teneur en Zn de la crue de décembre 2011 n'est pas associée elle à des apports cévenols.

2.2 Strontium et Barium

Les teneurs en strontium et barium peuvent aussi être utilisées comme marqueurs d'origine pour les MES. Comme pour les terres rares, ces éléments ne sont sans doute pas affectés par des apports anthropiques (excepté peut être le Barium) et servent à caractériser la minéralogie des particules. Cette caractérisation peut se faire à partir de diagramme de mélange. Dans un système binaire où deux pôles se mélangent (ex. 2 affluents), si chacun des pôles a des concentrations caractéristiques pour deux éléments (reportés en X et Y sur un graphique), les teneurs de ces éléments dans le mélange résultant seront forcément positionnées sur une ligne droite entre ces deux pôles. Dans un diagramme avec trois pôles, les teneurs du mélange seront forcément au centre du triangle formé par ces pôles.

Les concentrations en Ba et Sr à Jons s'expliquent ainsi relativement bien par un mélange binaire entre un pôle Ain+Bourbre+Guiers et les apports du Rhône plus au Nord (figure 14). Nous manquons toutefois d'échantillons pour confirmer ce dernier pôle qui ne nous est disponible pour l'instant que grâce aux prélèvements au Nord durant les chasses de Juin 2012. Des variations s'observent sur l'Ain et l'Arve mais le nombre d'échantillons reste trop limité.

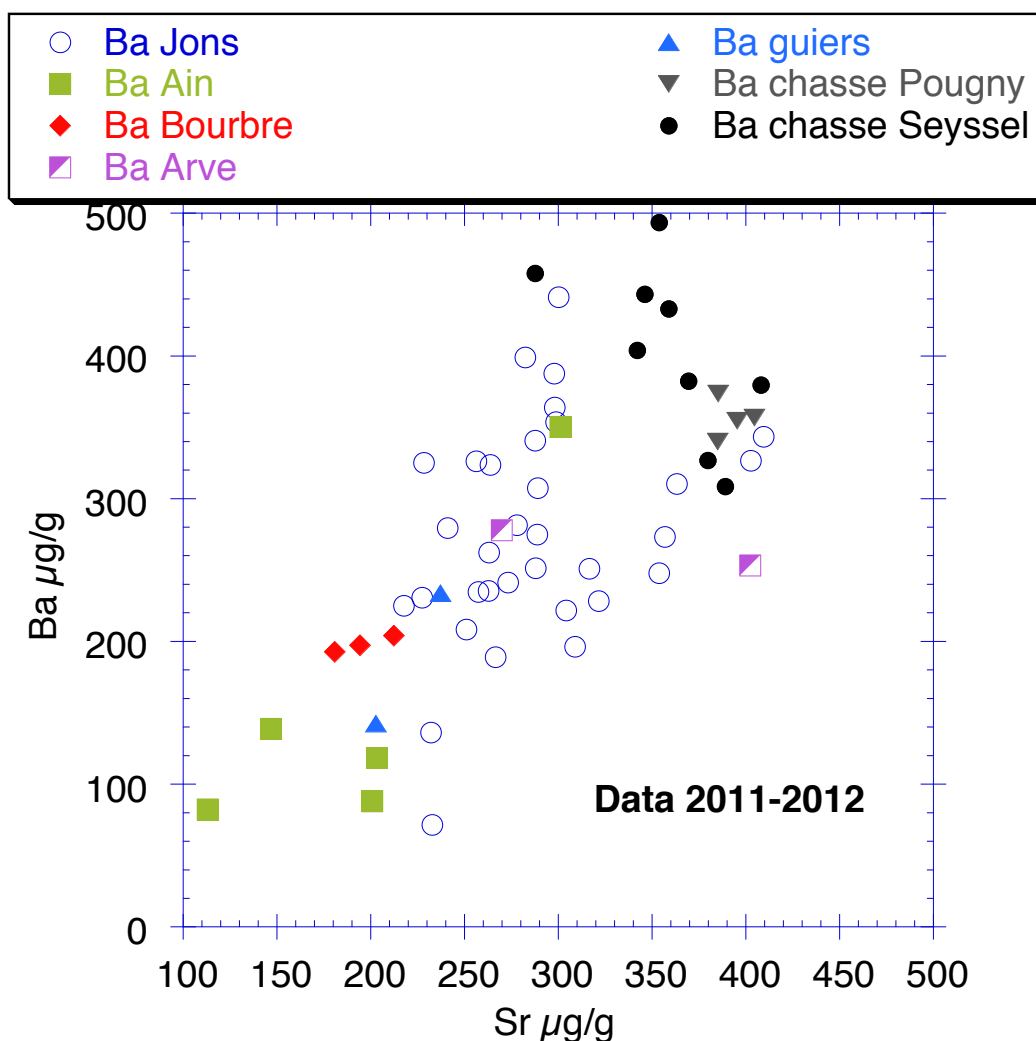


Figure 14 : Concentrations des MES en Ba et Sr à Jons et sur les affluents amonts. Mesures au cours des deux ans et durant les Chasses de Juin 2012.

En Arles (fig 15), ces mêmes concentrations s'expliquent pour l'essentiel par un mélange de trois pôles assez bien différenciés: MES des affluents alpins du Sud, MES des affluents cévenols et MES issues du Nord, dont les signatures peuvent être considérées équivalentes à celles mesurées à Jons. Si certains affluents montrent un signal relativement stable (Saône et Ardèche), la Cèze et le Gardon nécessitent d'être mieux contraints car la variabilité y semble plus grande (trop peu d'échantillons mesurés également).

Dans la plupart des cas, les signatures entre Arles et Jons sont différentes attestant sans conteste des apports entre ces deux points. Des données sur l'Isère seront nécessaires pour mieux contraindre le système.

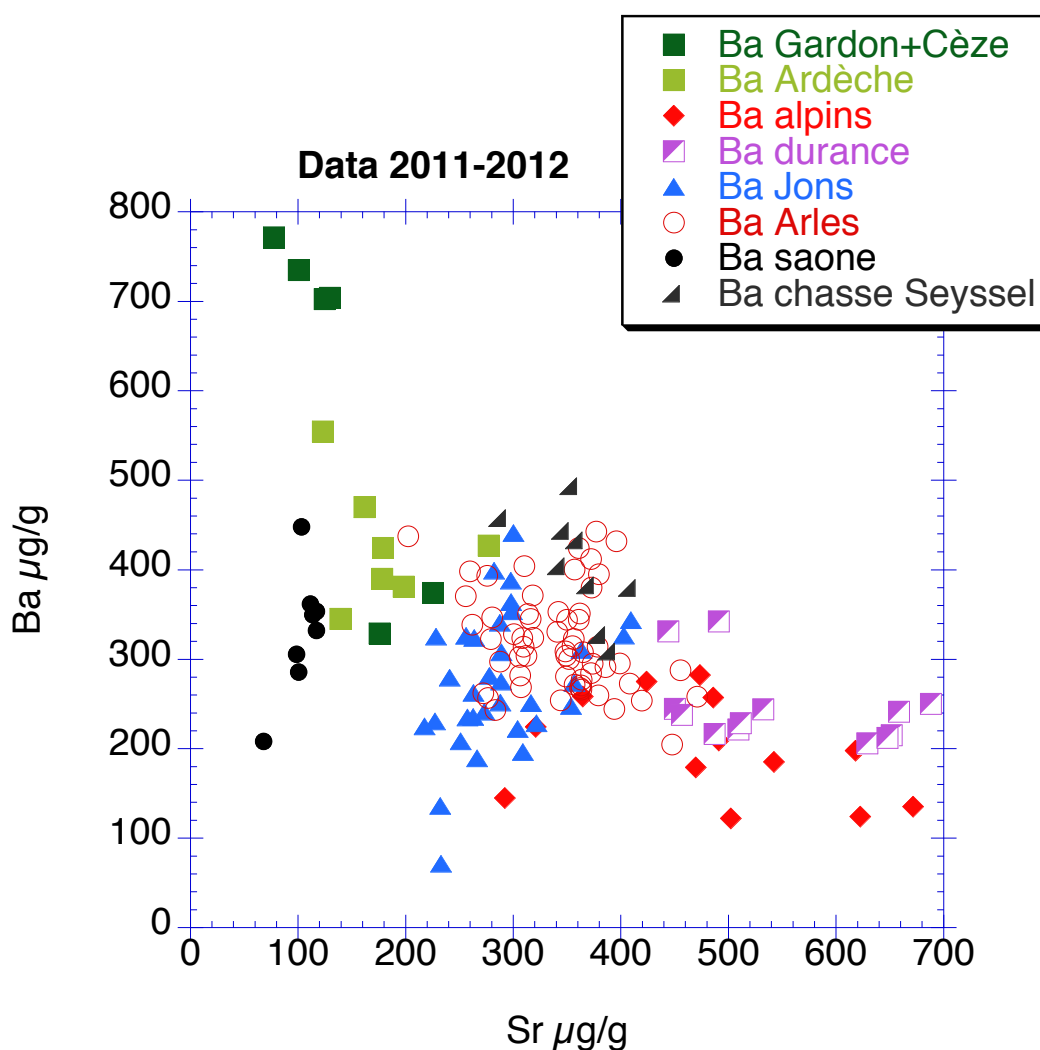


Figure 15 : Teneurs en Ba et Sr dans tous les échantillons de MES (2011- 2012). Dans ce type de diagramme, un mélange entre trois pôles (cévenols, alpin sud+ Durance et Jons) se traduit par des points se répartissant dans le triangle dont les extrémités correspondent aux signatures des pôles. Le pôle alpin Nord n'est donné qu'à titre indicatif, basé sur les mesures de métaux durant la chasse de Juin 2012 au Nord de Jons. Il explique toutefois la répartition des mesures à Jons.

Comme pour les TR là encore, le signal de certains affluents est très caractéristique, et les particules en Arles résultent principalement des apports des affluents cévenols et de la Durance puisqu'ils sont exactement sur une droite de mélange entre ces deux pôles (fig 16). Il faut noter qu'aucune crue concernant uniquement les affluents Nord n'a pu être échantillonnée.

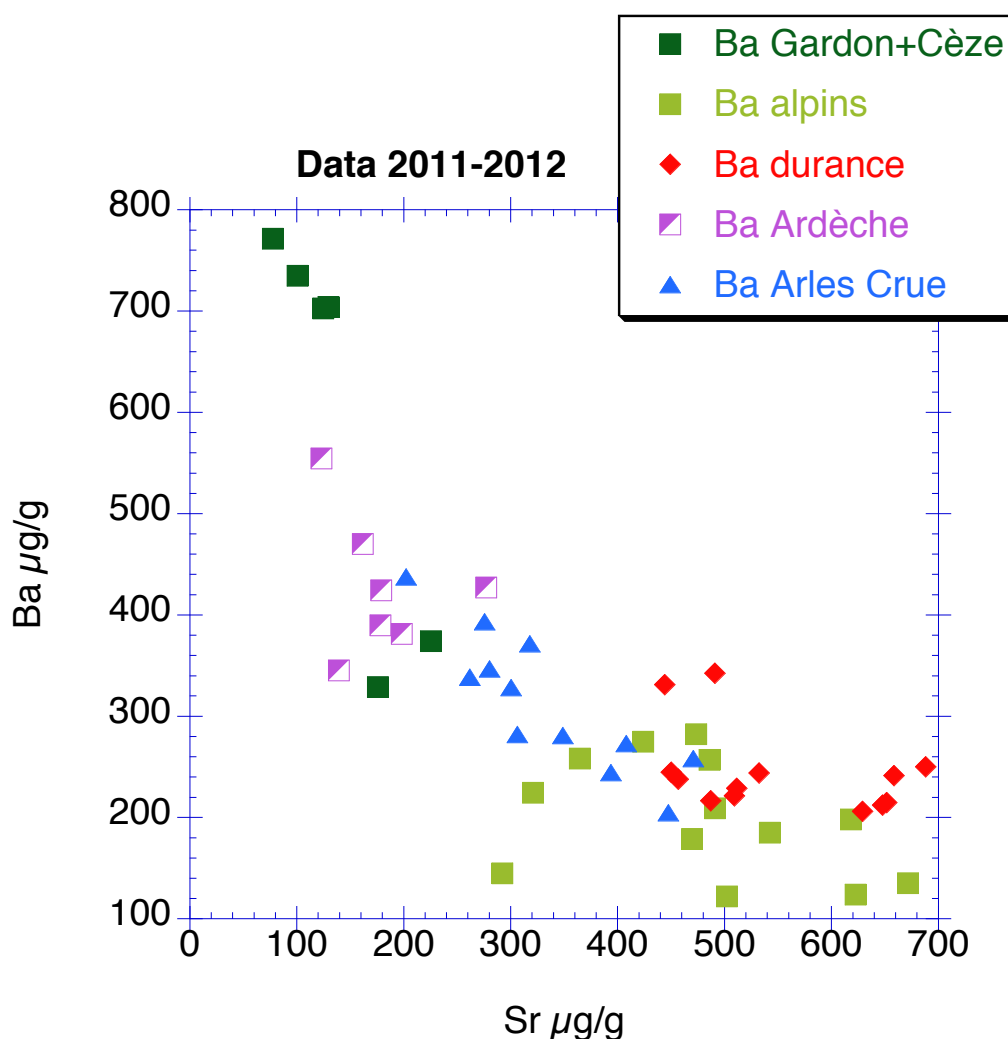


Figure 16 : Teneurs en Ba et Sr des échantillons collectés au Sud durant des crues (2011- 2012). L'essentiel des mesures en Arles s'expliquent par un mélange binaire entre l'Ardèche et les affluents type sud-alpins. A noter que la signature de l'Isère est inconnue. Il n'y a que peu d'influence des MeS du Nord dans ces cas.

Les laisses de crue montrent des teneurs assez proches de celles observées dans les MES, et ce type d'échantillon pourrait donc être représentatif des MES transitant lors des crues. Toutefois, ces comparaisons ne sont plus aussi valables dès que l'on regarde des éléments de plus faibles concentrations que Ba et Sr, et une correction granulométrique reste souhaitable afin de caler parfaitement les données, les modes et médianes mesurées sur ces laisses étant systématiquement supérieures à celles des MES (silt grossier en Durance à 30-40µm au lieu de <10 sur les MES, sables fins pour les affluents cévenols à 60-80 µm au lieu de 30-40 sur les MES). Une possibilité pourrait être de faire les analyses chimiques uniquement sur la fraction inférieure à 63µm des laisses de crue.

Pour la partie Nord, certains éléments montrent des teneurs nettement plus élevées dans la Saône (V, Cs, Zr, Hf, Terres rares, ex figure 17) qui traduisent là encore un fond géochimique naturel particulier à ce bassin versant. Ils devraient permettre d'évaluer la part des MES issues de cet affluent après sa confluence avec le Rhône, mais sans doute sur une distance restreinte avant que la dilution ne devienne trop importante.

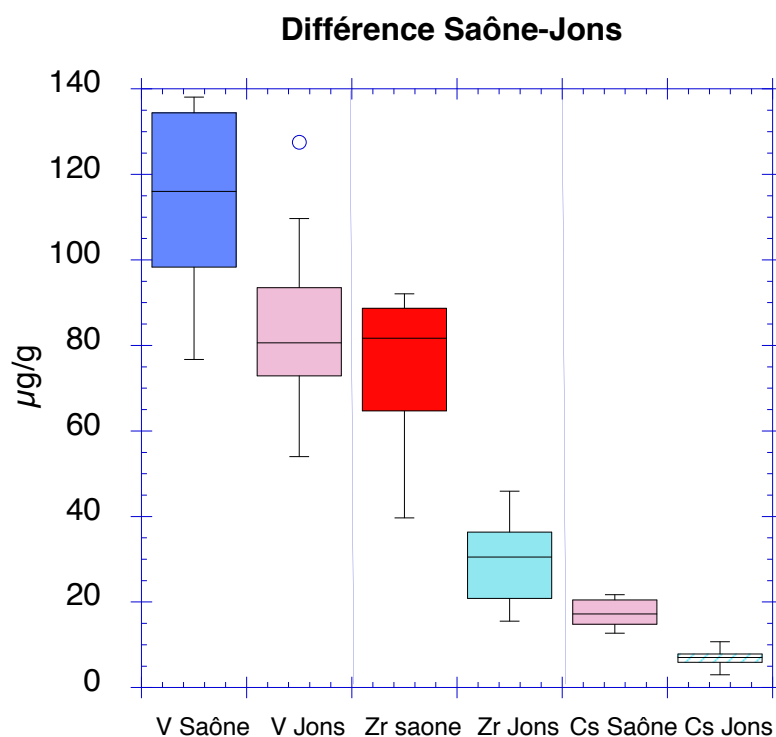


Figure 17 : Boîtes à moustaches des concentrations d'éléments (V, Zr, Cs) permettant de différencier les apports de la Saône et du Rhône Nord. A noter que des teneurs similaires à celles de la Saône s'observent sur l'Ardèche en crue, mais la géologie d'une partie du bassin versant (Massif Central) a des similitudes.

2.3 Éléments métalliques

L'ensemble de données obtenu permet tout particulièrement de dissocier les métaux « naturels » de ceux soumis à des apports anthropiques. A l'échelle du bassin, des métaux montrant des tendances similaires sont en effet très probablement associés au fond géochimique naturel. Au contraire, des métaux très mal corrélés entre eux traduisent soit des apports anthropiques, soit des fonds géochimiques particuliers sur plusieurs points.

Le groupe des métaux constitué du Cr, Ni, Co et V par exemple montre de très bonnes relations (figure 18) quel que soit le site de prélèvement ou la période. Ceci indique une origine commune non ou peu modifiée par des apports spécifiques de l'un ou l'autre de ces métaux.

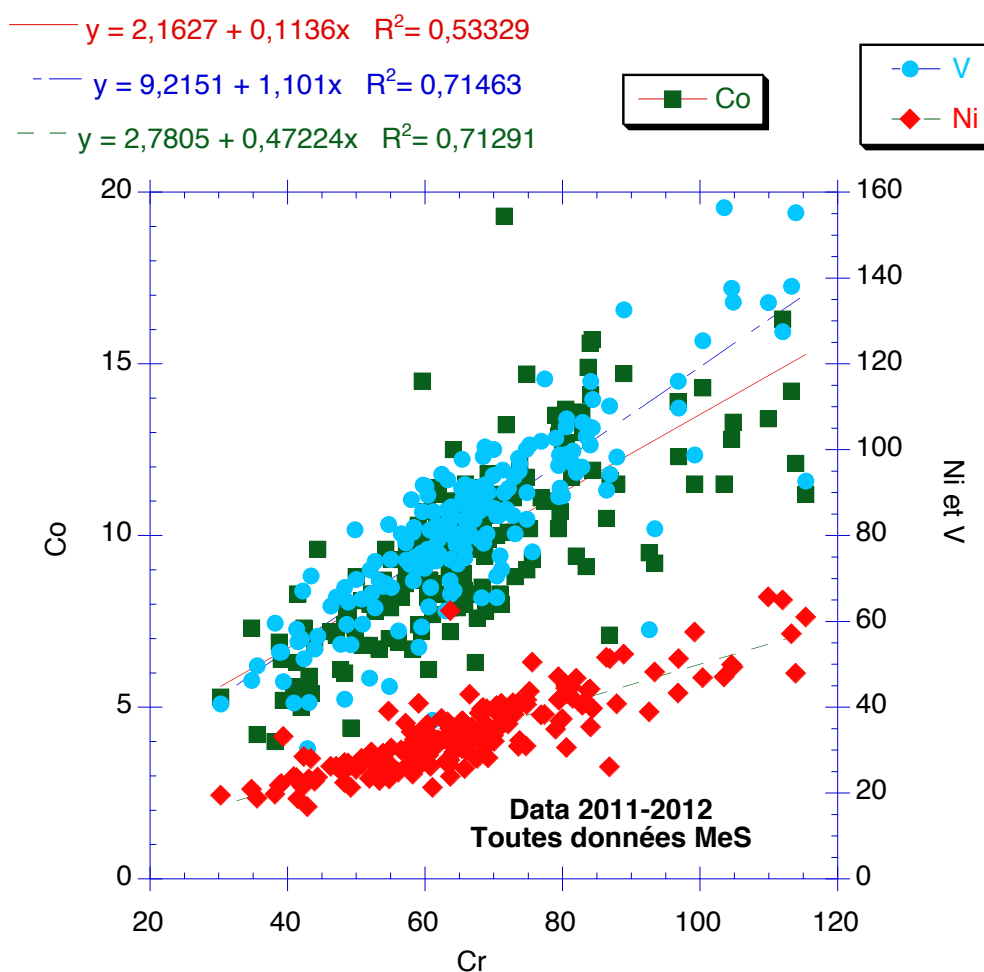


Figure 18 : Relations entre teneurs en Co, V et Ni et celles en Cr sur l'ensemble des analyses de l'OSR (MES et laisses de crue).

Au contraire, pour les ETM tels que Pb, Ag, Sn, Sb, Zn, Cu, Cd et Hg, ces relations n'existent plus et soulignent sûrement des apports anthropiques ou associés à des fonds géochimiques particuliers (Ex de l'Ag sur la partie Nord ou du Zn et Cu, cf rapport d'avancement Décembre 2012 et figure 19) Des traitements statistiques sur l'ensemble des données seront réalisés avant la fin de l'année 3 pour définir les marqueurs les plus adaptés à la caractérisation des sources. Par ailleurs, il faut mettre ces données en parallèle à celles de la granulométrie.

Les figures 20-A et 20-B montrent la répartition des mesures de métaux sélectionnés sur prélèvements manuels des affluents et en Arles. Il faut noter que ces tendances pour les affluents sont influencées par le fait que la plupart des prélèvements sont en crue. Les affluents alpins mesurés ne montrent que des concentrations faibles.

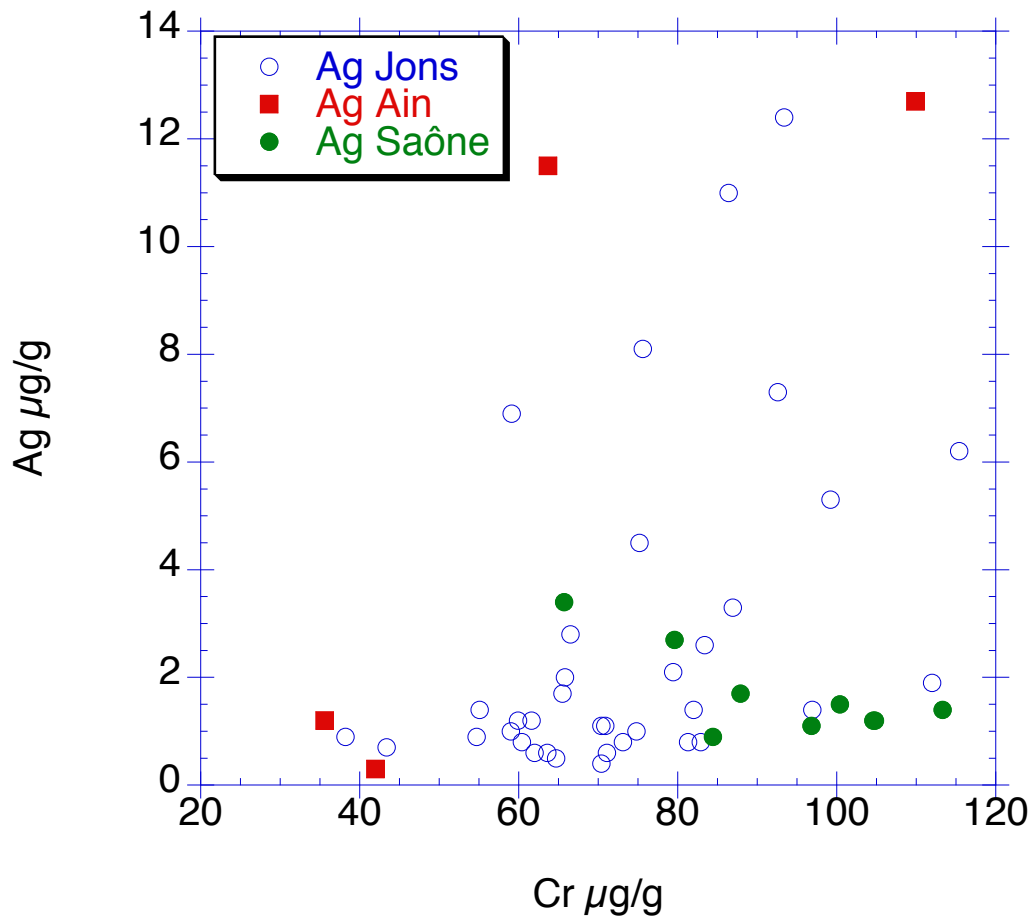


Figure 19 : Teneurs en Ag vs Cr pour les MES de la partie Nord. Une contamination anthropique par l'argent est mise en évidence sur certains échantillons à Jons et de l'Ain de par l'absence de relation entre Ag et Cr.

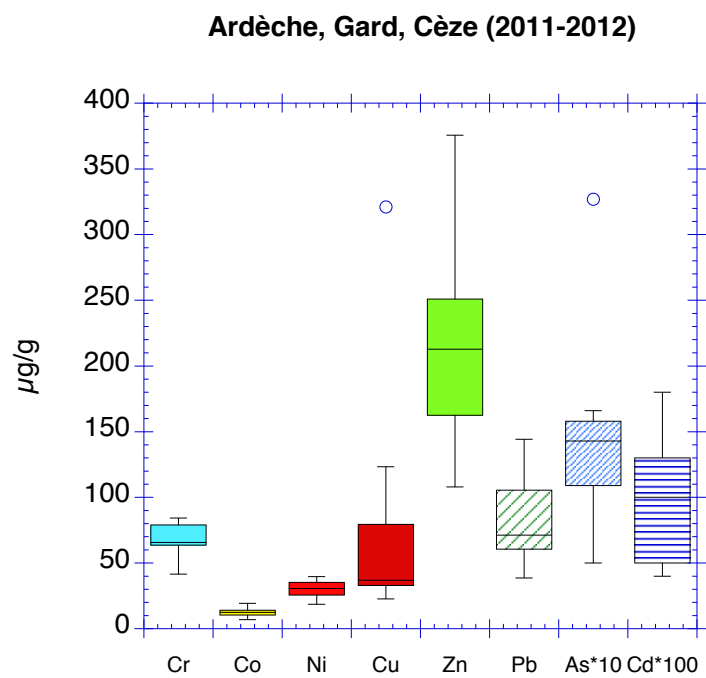
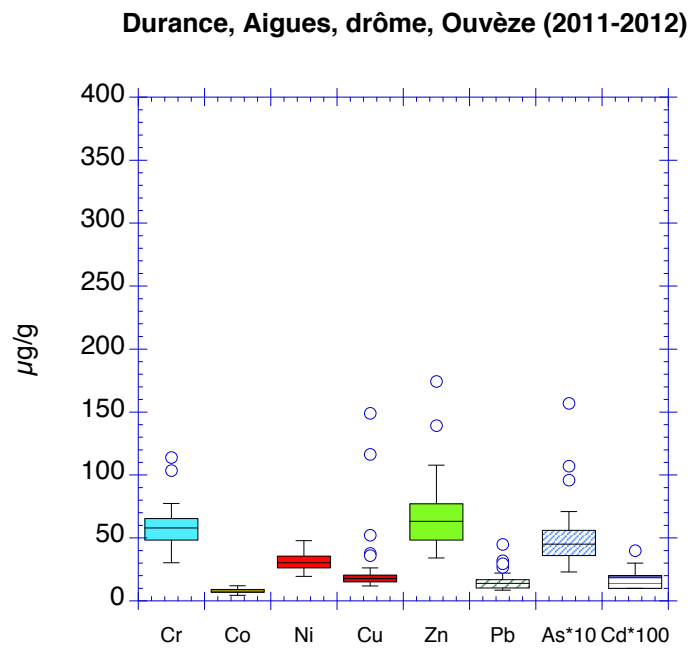


Figure 20-A : Répartition en box-plot des teneurs de 8 métaux mesurées dans les affluents alpins ou cévenols. Les concentrations en As et Cd sont multipliées par 10 et 100 pour permettre la lecture sur les graphiques.

Arles hors crue (2011-2012)

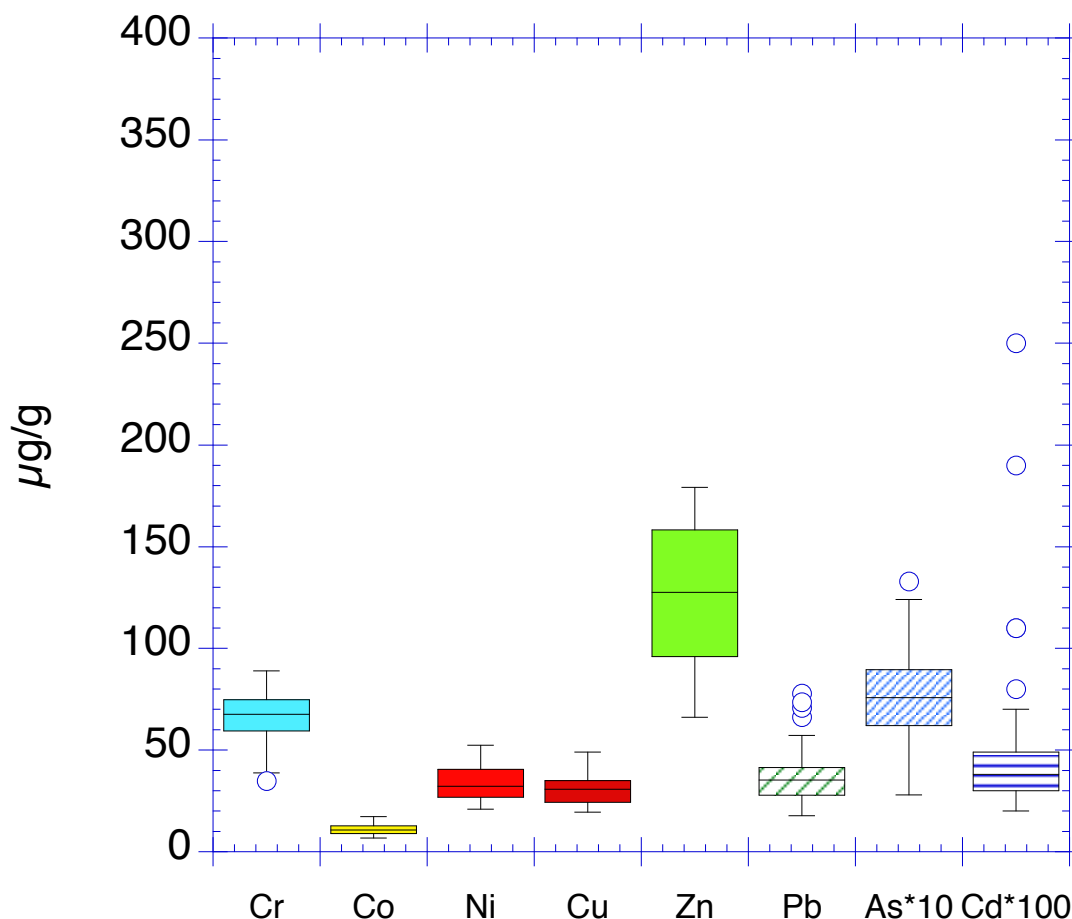


Figure 20-B : Répartition en box-plot des teneurs de 8 métaux mesurées en Arles en dehors des crues. Les concentrations en As et Cd sont multipliées par 10 et 100 pour permettre la lecture sur les graphiques.

2.4 Les radionucléides.

Les précédents travaux sur les radionucléides (RN) mesurés en Arles MES (station SORA) ont discuté la variabilité de leurs activités et des flux à l'échelle d'une ou plusieurs crues (Antonelli *et al.*, 2008 ; Eyrolle *et al.*, 2012). A partir de l'exploitation des données issues de la surveillance dans le Rhône (IRSN) et de celles acquises avec l'OSR, l'objectif est ici d'étudier la dynamique spatiale des sédiments exportés, en utilisant les radionucléides d'origine naturelle et artificielle en tant que traceurs de l'origine des sédiments.

Après avoir qualifié les crues enregistrées à Arles entre 2000 et 2012 (1) et l'influence du type de crue sur la variabilité des activités mesurées dans les MES à Arles (2). L'analyse des radionucléides dans les laisses de crue a permis de caractériser les signatures propres des affluents (3) et d'identifier un outil potentiel de traçage des MES (rapport d'activité

$^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$). Différentes méthodes de traçage de l'origine des sédiments ont ensuite été appliquées. La méthode de traçage basée sur l'utilisation des isotopes du plutonium (rapport d'activité $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$) a permis de quantifier la fraction des isotopes du plutonium issue de la remobilisation sédimentaire (4). La méthode de traçage basée sur l'utilisation des radionucléides naturels (^{238}U , ^{232}Th et ^{40}K) a permis de quantifier la contribution en MES des différentes sources à l'échelle du bassin versant rhodanien dans le mélange des MES exportées à Arles (5).

(1) Typologie des crues à Arles entre 2000 et 2012

Le bassin versant rhodanien présente une diversité géologique et climatique telle qu'il est possible d'y distinguer les quatre types de crue désormais classiques :

- *Océanique* : Les crues résultent de précipitations associées aux dépressions océaniques provenant de l'Océan Atlantique affectant le nord du BV rhodanien, c'est-à-dire les BVs de la Saône et des affluents situés au nord de Valence (Isère, Fier, Ain). La montée des eaux est généralement lente et régulière.
- *Méditerranéen* : Les crues sont associées à des précipitations d'origine méditerranéenne qui affectent les affluents cévenols (Eyrieux, Ardèche, Cèze, Gard). Les crues cévenoles se caractérisent par un régime torrentiel et une brusque montée des eaux.
- *Méditerranéen extensif* : Les crues sont liées à des précipitations d'origine méditerranéenne affectant les affluents cévenols, les affluents méridionaux situés à l'est (Drôme, Aigues, Ouvèze, Durance), et éventuellement le sud du BV de la Saône.
- *Généralisé* : Les crues résultent alors d'une combinaison des différents types de crue susmentionnés.

Entre 2000 et 2012, 37 épisodes de crues ont fait l'objet de prélèvement (221 échantillons) par l'IRSN à la station SORA en Arles, correspondant au suivi de 85 % des événements de crues enregistrées à Arles (débit supérieur à $3\,000\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Toutes les crues ont été qualifiées (tableau 2) hormis deux épisodes en 2010 (septembre et mars) pour lesquels le débit horaire est relativement faible ($< 3100\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, échantillons non pris en compte dans le traitement des données). Les crues de type généralisé, océanique, cévenol et méditerranéen extensif sont représentées respectivement par 40, 23, 23 et 11 % de l'ensemble des échantillons.

Tableau 2 : Qualification des crues échantillonnées à Arles et répartition des échantillons

Type de crue	Nombre de crues	Nombre d'échantillons	Crues (débit maximal, $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)
Océanique	11	51	2001: Mars(5828*), Avr(3401*); 2004: Jan(3900); 2005: Avr(3726); 2006: Mars(2978), Avr(3940,3922); 2007: Mars(3452); 2008: Avr(3473), Sept(3134); 2010: Juin(3122); 2012: Jan(3924)
Cévenol	8	50	2002: Sept(9019), 2006: Oct(3225), Nov(4529); 2008: Oct(4178), Nov(5621); 2009: Fév(5285); 2010: Mai(3540); 2011: Nov(4057)
Méditerranéen extensif	4	25	2003: Déc(9757); 2008: Jan(3318), Avr(3449), Déc(4128)
Généralisé	12	89	2000: Nov(3888*); 2002: Nov(9100); 2003: Nov(3577); 2004: Oct(4400); 2006: Déc(3533); 2007: Nov(3302); 2008: Mai(4310); 2009: Fév(4046), Déc(4401); 2010: Fév(3485), Mars(3670), Déc(3907)
Non défini	2	6	2010: Mars(3012), Sept(2190)

(2) Influence du type de crue sur les activités des RN naturels dans les MES à Arles

L'influence potentielle du type de crue sur la variabilité des activités des radionucléides naturels primaires (i.e. issus du lessivage des sols et des roches : ^{238}U , ^{232}Th et ^{40}K) est reproduite dans la figure 21. Elles varient de manière significative en fonction du type de crue. Ainsi, les crues cévenoles se distinguent par des activités plus élevées pour les 3 RN, associées comme pour les éléments cités aux chapitres précédents aux caractéristiques lithologiques du bassin versant.

En comparant les crues méditerranéennes extensives aux crues cévenoles (3 et 2 sur la Figure), la diminution des activités observée souligne l'influence des affluents préalpins (Durance typiquement). Les activités enregistrées lors des crues océaniques et généralisées sont du même ordre de grandeur et restent comprises dans l'intervalle des valeurs défini par les crues cévenoles et les crues méditerranéennes extensives.

En comparant les activités mesurées en période de crue ($> 3000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et en période de basses eaux ($< 3000 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), la diminution des activités en ^{238}U en période de crue pourrait être attribuée à une dilution par les carbonates (Eyrolle et al., 2012). Pour le ^{232}Th et le ^{40}K , une diminution des activités en période de crue est également observée, à l'exception des épisodes cévenols qui présentent des activités du même ordre de grandeur que celles rencontrées en régime de basses eaux.

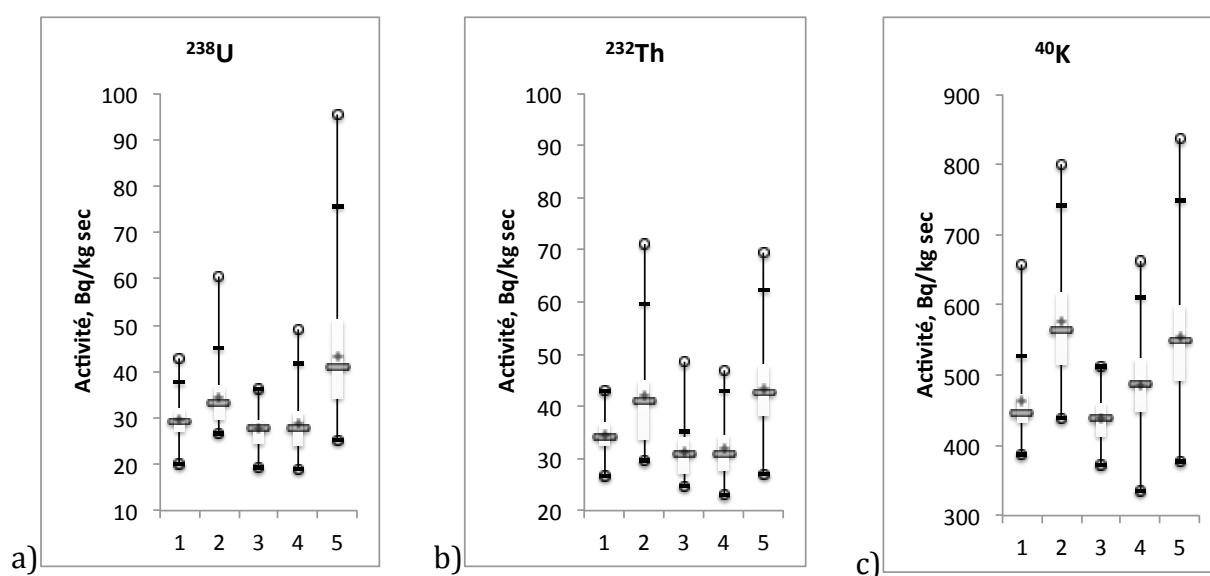


Figure 21 : Boîtes à moustaches des activités en $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{sec}$ en Arles de a) ^{238}U , b) ^{232}Th et c) ^{40}K en fonction du type de crue : 1 océanique, 2 cévenol, 3 méditerranéen extensif, 4 généralisé, et en régime de basses eaux 5.

(3) Signatures propres des affluents

- Radionucléides naturels ^{238}U , ^{232}Th et ^{40}K :

D'après les mesures effectuées dans les laisses de crue et reportées (figure 22), les affluents méridionaux au sud de Valence forment deux groupes distincts avec des valeurs plus élevées en ^{238}U , ^{232}Th et ^{40}K dans les affluents cévenols (Ardèche, Gard, Cèze, Eyrieux) que dans les pré-alpins (Durance, Ouvèze, Aigues, Drôme). Les affluents septentrionaux (amont de

Valence) présentent des activités hétérogènes selon l'affluent considéré, avec des valeurs plus élevées pour la Saône que l'Ain.

Les résultats obtenus dans les laisses de crue confirment ainsi les tendances observées pour les MES du Rhône à Arles et contribuent à mettre en évidence le contraste entre la signature des apports cévenols (ou plutôt associés au Massif Central au sens large, saône incluse) et pré-alpins. Ces tendances sont obligatoirement liée aux caractéristiques lithologiques des bassins versants.

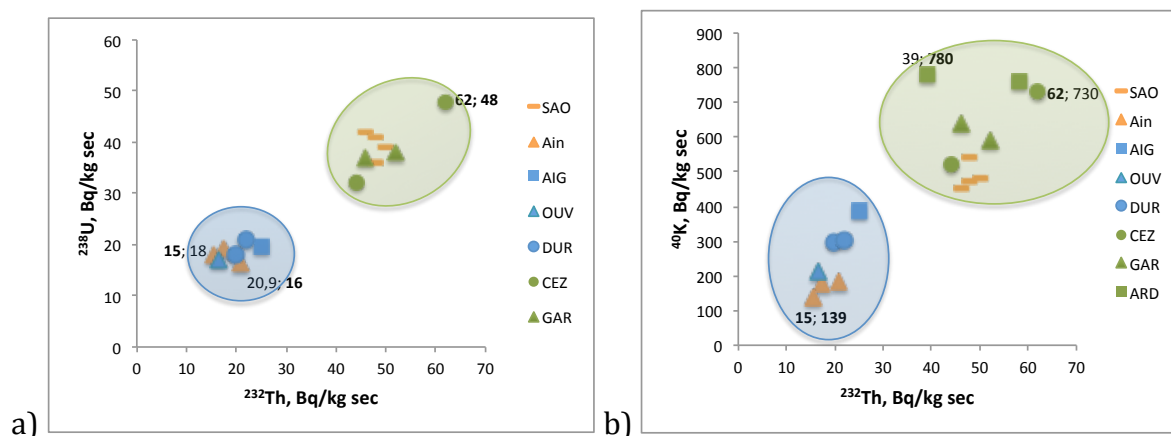


Figure 12 : Variations des activités, en Bq.kg⁻¹ sec, de ²³⁸U a) et de ⁴⁰K b) en fonction du ²³²Th dans les affluents du Rhône : SAO=Saône, Ain, AIG=Aigues, OUV=Ouvèze, DUR=Durance, CEZ : Cèze, GAR=Gard, ARD=Ardèche. Les activités extrêmes sont précisées en gras (X ; Y).

Pour tracer de manière quantitative les apports de sédiments en provenance de différentes sources potentielles dans un mélange, il faut caractériser les termes sources. Les caractéristiques de ces termes doivent « encadrer » les valeurs mesurées dans le mélange, c'est -à-dire que les valeurs des activités mesurées dans le mélange à Arles sont comprises dans l'intervalle de valeurs défini par les différents termes sources (cf chapitre 2.3). Or ce n'est pas le cas avec les laisses de crues : pour ²³⁸U, ²³²Th et ⁴⁰K, certaines MES prélevées à Arles ont des activités inférieures (ou supérieures) aux activités extrêmes inférieures (ou supérieures) mesurées dans les affluents. Les laisses de crue ne sont donc pas représentatives des concentrations des MES transitant à Arles en période de crue (résultat déjà évoqué ci-dessus). Toutefois, si les teneurs ne sont pas comparables elles permettent tout de même d'avoir un signal au moins qualitatif et potentiellement traçable.

- Utilisation du rapport d'activité ¹³⁷Cs/²³⁹⁺²⁴⁰Pu

Dans les sols du bassin versant rhodanien, le ¹³⁷Cs a pour origine les retombées globales des tirs atmosphériques (entre 1945 et le début des années 1980) et l'accident de Tchernobyl (1986). La présence de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu est principalement due aux retombées globales seules (pas de retombées associées à l'accident de Tchernobyl [Renaud et al. 2007]). Le rapport d'activité ¹³⁷Cs/²³⁹⁺²⁴⁰Pu dans les sols et sédiments de l'hémisphère nord dû aux retombées atmosphériques globales des essais d'armes nucléaires est compris entre 27 et 42 pour la période 2000-2012 (Cochran et al. 2000 ; Le Roux et al. 2010). Un écart par rapport à cette valeur de référence indique une contribution de ¹³⁷Cs ou de ²³⁹⁺²⁴⁰Pu par une autre source.

Le rapport d'activité $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ a été déterminé dans les affluents à partir des activités de ^{137}Cs et $^{239+240}\text{Pu}$ mesurées dans les laisses de crue et à partir des retombées théoriques de ^{137}Cs (Roussel-Debet et al., 2007) et de $^{239+240}\text{Pu}$ sur les sols des sous-bassins versants des affluents du Rhône (Figure 23).

Le rapport d'activité $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ montre des différences selon l'affluent considéré : il est plus élevé dans les affluents pré-alpins (56 pour la Durance, 79 pour l'Ouvèze, 95 pour l'Aigues) comparés aux cévenols (de 31 à 50 pour le Gard, la Cèze et l'Ardèche), les valeurs des affluents septentrionaux se situant dans l'intervalle.

Les rapports $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ des affluents pré-alpins et septentrionaux (62 - 64) sont supérieurs à la valeur caractéristique des retombées des tirs (*i.e.* 27-42), indiquant une contribution en ^{137}Cs associée à l'accident de Tchernobyl. Pour les affluents cévenols, cette contribution est moins marquée (RA Cs/Pu entre 31 et 50). Ces observations restent en accord avec le gradient positif Ouest-Est observé dans les sols dans la partie méridionale du bassin versant (Roussel-Debet et al., 2007).

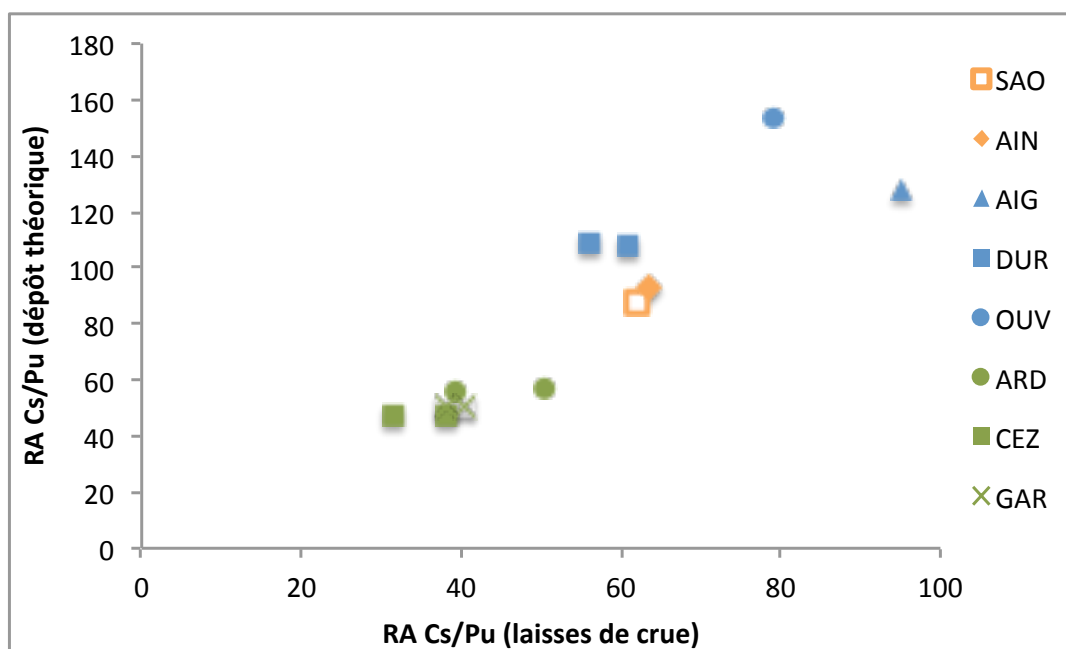


Figure 22 : Variation du rapport d'activité $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ théorique des sols des sous-bassins versants des affluents en fonction du rapport d'activité $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ déterminé dans les laisses de crues prélevées dans les affluents : SAO=Saône, AIN=Ain, AIG=Aigues, OUV=Ouvèze, DUR=Durance, CEZ : Cèze, GAR=Gard, ARD=Ardèche.

(4) Utilisation du rapport d'activité $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$

Dans les MES prélevées à Arles en crue, les isotopes du plutonium (^{238}Pu et $^{239+240}\text{Pu}$) ont deux origines principales qui se caractérisent par des rapports d'activité $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ (noté RA Pu) différents (Duffa 2001 ; Rolland 2006):

- Les sols du bassin versant marqués par les retombées atmosphériques globales des essais d'armes nucléaires, avec un RA Pu égal à $0,036 \pm 0,6$ (Eyrolle et al. 2008);

- Les effluents rejetés par Marcoule (en démantèlement depuis 1997), avec un RA Pu théorique de 0,3 (Lansard et al. 2007). Au delà de 4 000 m³.s⁻¹ à Arles, on considère qu'il n'y a plus de rejets issus de Marcoule (Rolland 2006).

A l'aval de Marcoule, une fraction des MES provient de l'érosion des sols du bassin versant (=BV) et une fraction provient de la remise en suspension des sédiments marqués et stockés à l'aval de Marcoule (Thomas 1997). Pour un RA Pu calculé dans les prélèvements à Arles, l'équation de mélange s'écrit :

$$\frac{{}^{238}\text{Pu}_{\text{Arles}}}{{}^{239+240}\text{Pu}_{\text{Arles}}} = \frac{{}^{238}\text{Pu}_{\text{Marcoule}} + {}^{238}\text{Pu}_{\text{BV}}}{{}^{239+240}\text{Pu}_{\text{Marcoule}} + {}^{239+240}\text{Pu}_{\text{BV}}}$$

La fraction (%) des isotopes de Pu issues de la remise en suspension (=RS) des sédiments marqués par Marcoule est donnée par :

$${}^{239+240}\text{Pu}_{\text{RS}} = (\text{RA Pu}_{\text{Arles}} - \text{RA Pu}_{\text{BV}}) / (\text{RA Pu}_{\text{Marcoule}} - \text{RA Pu}_{\text{BV}}) \times 100$$

$${}^{238}\text{Pu}_{\text{RS}} = {}^{239+240}\text{Pu}_{\text{RS}} \times \text{RA Pu}_{\text{Marcoule}} / \text{RA Pu}_{\text{Arles}}$$

Dans les MES transitant dans le Rhône à Arles, la fraction des isotopes de Pu issus de la remobilisation sédimentaire varie entre 26 et 88 % pour le ²³⁸Pu, et entre 4 et 47 % pour le ²³⁹⁺²⁴⁰Pu (Tableau 3). Les MES prélevées en mai 2008 sont remarquables avec des rapports d'activité ²³⁸Pu/²³⁹⁺²⁴⁰Pu très faibles. Lors de la crue de mai 2008, les apports sédimentaires sont atypiques en raison de la concomitance d'une crue de l'Isère et d'une ouverture de barrage sur la Durance qui a contribué à préserver la signature type bassin versant dans les MES (Eyrolle et al 2012).

Excepté en mai 2008, la remise en suspension des sédiments à l'aval de Marcoule a lieu quel que soit le type de crue (*i.e.* RA Pu supérieur à 0,036). Nos résultats ne montrent pas de relation entre le type de crue et la quantité de Pu issue de la remise en suspension. L'origine des masses d'eau n'exerce donc pas d'influence sur la fraction de Pu remobilisée.

Plus le débit augmente, plus la fraction de Pu remobilisée est importante (cas de la crue de décembre 2003). Le débit n'est pas le seul facteur permettant d'expliquer cette variation. Les autres facteurs susceptibles d'influencer la fraction de Pu remobilisée au moment des crues sont la quantité de Pu dans les sédiments remobilisés (marquage hétérogène des sédiments), et les propriétés physiques des sédiments telles que la contrainte de cisaillement des sédiments de surface.

Par ailleurs, nos résultats ne montrent pas de tendance au cours de la dernière décennie suggérant que le stock de sédiments marqués n'a pas diminué de manière significative (pour le ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, 24 % sont remobilisés en novembre 2002 et 23 % en novembre 2011).

Tableau 3 : Activités des isotopes de Pu, rapport d'activité (=RA Pu) et fraction des isotopes de Pu (en %) issues de la remise en suspension (=RS) des sédiments marqués et stockés à l'aval de Marcoule.

Date et heure de prélèvement	Type de crue	Débit m ³ .s ⁻¹	²³⁸ Pu Bq.kg ⁻¹	±	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu Bq.kg ⁻¹	±	RA Pu	±	²³⁸ Pu _{RS} %	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu _{RS} %
10/09/02 11:20		7822	0,0138	0,0020	0,200	0,012	0,069	0,014	54	12
10/09/02 12:25	Cévenol	7189	0,0112	0,0017	0,190	0,011	0,059	0,013	44	9
10/09/02 13:30		6493	0,0102	0,0016	0,168	0,010	0,061	0,013	46	9
19/11/02 15:25		7135	0,0305	0,0132	0,306	0,025	0,099	0,051	72	24
23/11/02 12:15	Généralisé	5313	0,0097	0,0050	0,208	0,013	0,047	0,027	26	4
26/11/02 15:55		9172	0,0339	0,0087	0,261	0,022	0,130	0,044	82	36
02/12/03 16:40		8060	0,0318	0,0037	0,203	0,011	0,157	0,027	88	46
03/12/03 11:05	Méditerranéen	10304	0,0488	0,0056	0,303	0,017	0,161	0,028	88	47
04/12/03 14:00	extensif	9164	0,0216	0,0029	0,200	0,011	0,108	0,021	76	27
05/12/03 16:25		4220	0,0062	0,0018	0,124	0,009	0,050	0,019	32	5
05/11/04 13:10	Généralisé	4185	0,0450	0,0060	0,353	0,020	0,127	0,024	82	35
31/05/08 15:00		4281	0,0031	0,0011	0,081	0,007	0,038	0,016	5	0,6
31/05/08 17:00	Généralisé	4264	0,0030	0,0010	0,079	0,006	0,037	0,015	4	0,5
02/11/08 17:22		4379	0,0099	0,0021	0,151	0,010	0,066	0,019	51	11
02/11/08 23:09		5373	0,0142	0,0022	0,195	0,011	0,073	0,015	57	14
03/11/08 06:47		5228	0,0132	0,0021	0,176	0,010	0,075	0,016	59	15
03/11/08 14:37	Cévenol	4759	0,0093	0,0017	0,136	0,009	0,068	0,017	54	12
03/11/08 23:55		4604	0,0113	0,0016	0,137	0,008	0,083	0,017	64	18
04/11/08 07:51		4233	0,0084	0,0015	0,124	0,009	0,068	0,017	54	12
04/11/08 15:51		4022	0,0055	0,0012	0,111	0,008	0,049	0,015	30	5
07/02/09 12:37	Généralisé	4777	0,0151	0,0022	0,134	0,009	0,113	0,023	77	29
05/11/11 11:36	Cévenol	4091	0,0216	0,0021	0,221	0,009	0,097	0,014	72	23

(5) *Utilisation des radionucléides naturels ²³⁸U, ²³²Th et ⁴⁰K*

L'étude de l'influence du type de crue sur la variabilité des radionucléides naturels dans les MES collectées à Arles a mis en évidence le potentiel d'utilisation des radionucléides primaires ²³⁸U, ²³²Th et ⁴⁰K comme marqueurs dans le traçage de l'origine des sédiments. En distinguant trois termes sources de sédiments à l'échelle du bassin versant (« Amont » = apports de sédiment par le Rhône à l'amont de Valence, « Cévenol » = apports de sédiment par les affluents cévenols, et « Pré-alpin » = apports de sédiment par les affluents pré-alpins), et à partir des données acquises dans les prélèvements représentatifs de ces trois termes sources (MES des affluents cévenols et carottes de sédiments dans la lône « Grange écrasée » du Rhône et un affluent de la Durance : la Bléone), la composition en ²³⁸U, ²³²Th et ⁴⁰K pour chaque terme source a été déterminée selon une méthode statistique (Evrard et al., 2011). Cette composition est reportée dans le tableau 4 Il est toutefois important que l'Isère n'a pas été échantillonnée. Compte tenu de sa lithologie, son signal doit être proche de celui des affluents pré-alpins.

Tableau 4: Composition moyenne en ^{232}Th et ^{40}K , en $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ sec}$, des trois termes sources de sédiments dans le Rhône Aval : « Amont », « Cévenol » et « Pré-alpin ».

Terme source		^{238}U	^{232}Th	^{40}K
Amont	N valeurs	12	12	12
	moyenne	36	37	512
	\pm	6	4	39
Cévenol	N valeurs	11	11	11
	moyenne	47	56	674
	\pm	12	15	87
Pré-alpin	N valeurs	21	21	21
	moyenne	25	30	486
	\pm	4	3	66

A partir de la qualification des crues et de la quantité de sédiment exporté en crue à Arles entre 2000 et 2011 (*i.e.* estimation basse de 19,5 Mt au total), la quantité de sédiment exporté à Arles a été déterminée pour chaque type de crue. Les crues généralisées, méditerranéennes extensives, cévenoles et océaniques ont respectivement apporté 11, 6,4, 1,4 et 0,7 Mt de sédiment au cours de la période 2000 – 2011 (Fig. 24a). Les crues généralisées, en raison de leur plus grande fréquence et de la durée plus longue des événements, conditionnent la quantité de sédiment exporté (56 % de l'apport total).

A partir des données de contribution de chaque terme source dans le mélange des MES à Arles (non présentées ici) et de la quantité de sédiment exporté à Arles en période de crue, la quantité de sédiments exporté a été déterminée pour chaque terme source ("Amont", "Cévenol" et "Pré-alpin").

Les termes sources "Pré-alpin", "Amont" et "Cévenol" ont apporté respectivement 10,3, 6,8 et 2,2 Mt de sédiment à Arles au cours de la période 2000 - 2011 (Fig 24b). En représentant le principal pourvoyeur de sédiment (53 % des apports sédimentaires totaux), les affluents pré-alpins (en particulier la Durance) exercent un rôle majeur sur le transport solide dans le Rhône Aval.

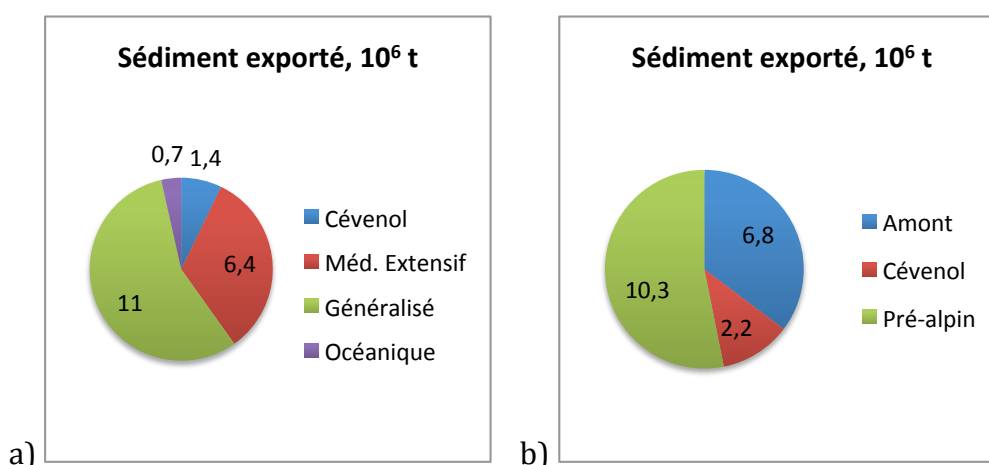


Figure 24 : Répartition de la quantité de sédiment exporté en période de crue à Arles entre 2000 et 2011, en 10⁶ tonnes, en fonction : a) du type de crue et b) du terme source (Amont, Cévenol et Pré-alpin).

3 Minéralogie.

La technique d'analyse par diffraction des rayons X permet de définir les phases minérales particulières. Elle a été réalisée sur 44 échantillons prélevés dans le Rhône et ses affluents à l'aval de l'Isère entre 2011 et 2012 (MES et laisses de crues). Deux méthodes ont été utilisées : une analyse sur échantillon brut qui permet de définir les phases majeures et une analyse sur fraction inférieure à 2 microns pour caractériser les phases argileuses (avec trois manipulations : dépôt normal, glycolé et chauffé pour différencier certaines espèces). L'ensemble des diffractogrammes a été compilé sous forme de deux documents pdf pour la base de données de l'OSR.

L'étude de la fraction totale démontre la différence de minéralogie entre les affluents directement associée à la géologie des bassins versants. Quartz et calcite se retrouvent dans tous les échantillons. Globalement les proportions de quartz sont supérieures à la calcite pour les affluents cévenols, l'inverse s'observant sur Durance et Aigues. Ceci est tout à fait en accord avec la géologie des bassins versants et les remarques précédentes. L'intérêt de cette méthode se révèle plutôt pour les minéraux *secondaires*. Les affluents cévenols contiennent en effet des minéraux clairement issus des roches magmatiques et métamorphiques : Albite, Pyroxène, Muscovite (mica blanc) qui ne se retrouvent pas dans la Durance ou l'Aigues. Lors de la crue de Novembre 2011, cette diversité de phase minérale affecte très clairement les particules en transit à Arles. Les affluents cévenols peuvent apporter, en plus de ceux cités ci-dessus, des minéraux spécifiques durant les crues, mais la détermination reste difficile à cause de fortes teneurs en Cl dans ces échantillons. Ainsi aux premiers jours de la crue de novembre 2011, les particules en Arles tracent cette signature avec là encore des minéraux très particuliers tels que l'Augite (pyroxène) et la Nimitite (Figure 25). Ces minéraux disparaissent totalement du signal lorsque les apports de la Durance arrivent (7 Novembre). Cette évolution est à mettre en parallèle de celles des éléments chimiques présentée ci-dessus.

L'évolution des phases minérales en Arles en dehors des crues transcrit l'importance des minéraux primaires quartz, calcite, muscovite et chlorite qui ne permettent pas de dissocier spécifiquement les apports des affluents. Au final, les informations tirées de ces analyses n'apparaissent pas pertinentes pour discriminer correctement les sources, mais elles permettent de vérifier le type de phases porteuses. Cette technique peut être utilisée temporairement dans des cas de caractérisation spécifique d'échantillons (origine de crue à définir par exemple).

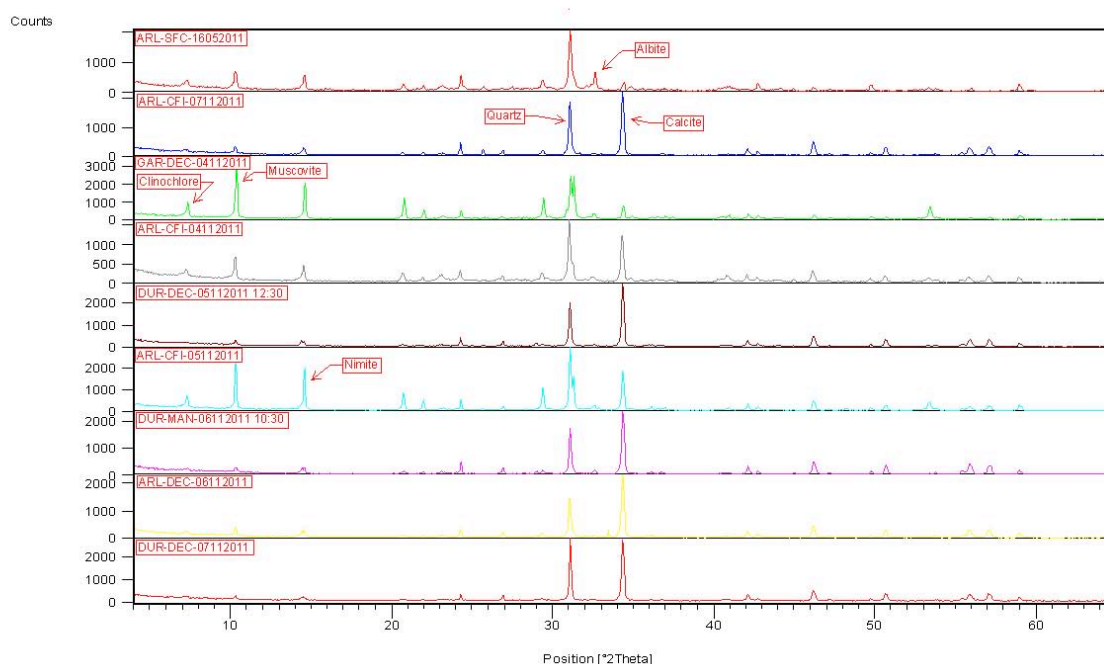


Figure 25: Diffractogrammes de différents échantillons de la crue de Novembre 2011. La position des pics sur l'axe des X permet de caractériser les phases minérales présentes. La figure n'est donnée qu'à titre d'exemple et le lecteur est encouragé à regarder les spectres en pdf directement à partir des fichiers de données de la base OSR.

4 Caractérisation de la matière organique particulaire

La caractérisation de la matière organique particulaire (MOP) était un des défis techniques de l'OSR. Elle était destinée à affiner ou développer des techniques pour mieux comprendre la forme chimique de cette MOP en parallèle des relations avec les contaminants ou la taille des particules. D'autres travaux ont en effet montré l'importance de cette MOP pour le transfert et le besoin de caractériser les teneurs en Carbone Organique Particulaire pour s'affranchir de problèmes de dilution par du matériel inorganique (thèse Marina Launay). Deux méthodes de caractérisation ont été testées avec plus ou moins de succès. Les principaux résultats sont repris ci-dessous.

4.1 Résonance Magnétique Nucléaire

Cette méthode permet d'obtenir les proportions de différentes fonctions organiques selon le type et le nombre d'atomes de Carbone observés (alkyl, insaturés, alcool, acide carboxylique). Une dizaine d'échantillons ont été prélevés sur le Rhône en crue et hors crue ainsi que sur les affluents hors crue. Les mesures de RMN ont été réalisées à l'université de Provence sur ces échantillons bruts, mais aucun spectre interprétable n'a pu être obtenu. Nous pensons que, malgré les évaluations que nous avons faites, la quantité de minéraux paramagnétiques présents dans ces particules perturbe trop fortement le signal de l'appareil. Si de nouveaux

tests sont réalisés, ils devront être fait après un traitement chimique sur les échantillons afin de conserver ces minéraux (Fer notamment) sans altérer la matière organique.

4.2 Signatures isotopiques

Les signatures isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ ont été mesurés spécifiquement sur les échantillons de la crue 2011 et les affluents (ainsi que sur d'autres prélèvements du Rhône).

Durant la crue, la proportion de carbone organique particulaire (COP) en Arles augmente de 3,5 à 4,2% les deux premiers jours (apports cévenols) puis diminue à 2% lorsque les apports de la Durance arrivent (Fig. 26). Cette rivière transporte effectivement du matériel moins riche en COP que les affluents cévenols : 1,5% en moyenne contre 3,3 à 6,7%. La signature en $\delta^{13}\text{C}$ montre elle une évolution sensiblement différente avec des valeurs hautes pour tous les affluents (-26‰) comparées aux valeurs habituelles du Rhône avant ou après la crue (-26,5 à -28‰). Une MOP différente circule donc pendant la crue, et ce pour tous les affluents. Il doit s'agir d'une matière plus dégradée issue des sols et de leur lessivage, cette MOP pouvant être enrichie (ou au contraire appauvrie) en contaminants. Les analyses de contaminants organiques devront notamment être comparées à ces données.

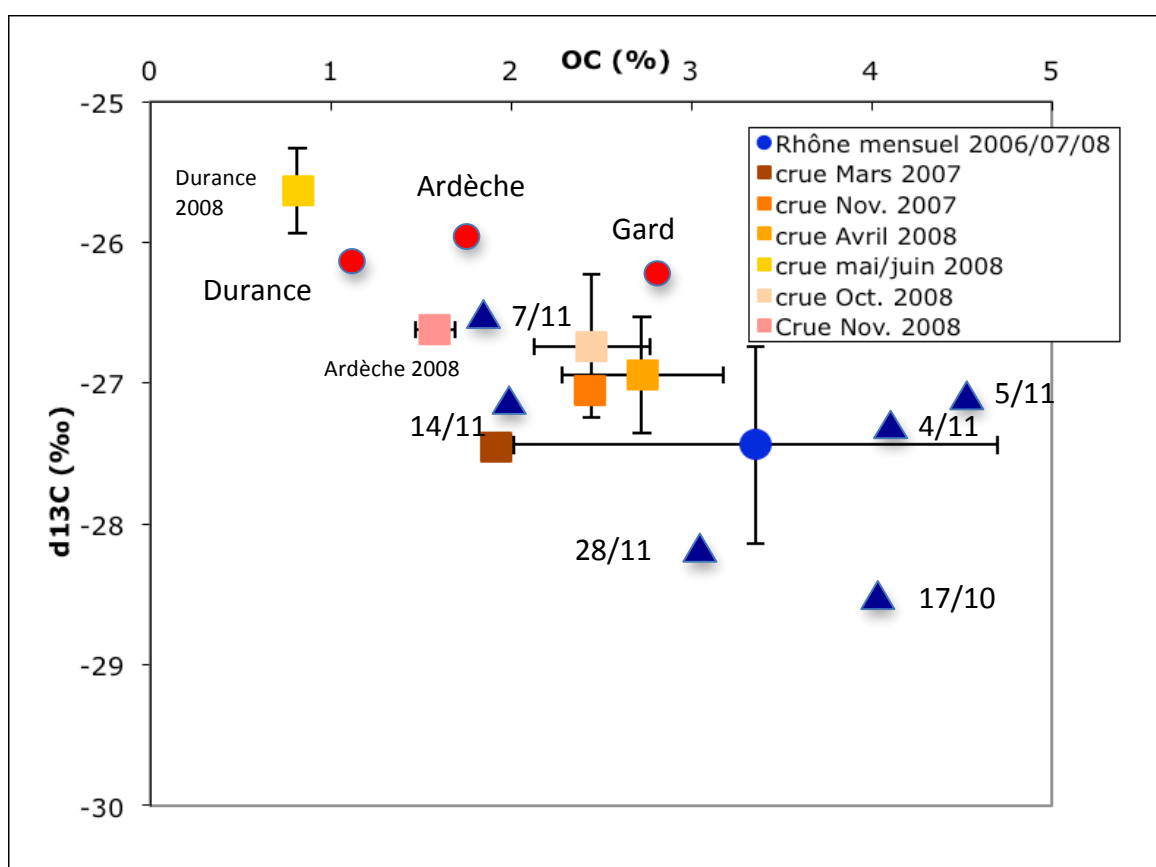


Figure 26: Évolution des teneurs en carbone organique et signature $\delta^{13}\text{C}$ de la MOP du Rhône. Les cercles rouges correspondent aux prélèvements dans les affluents durant la crue de Novembre 2011. Les triangles bleus sont les échantillons prélevés en Arles avant, pendant et après la crue (dates de prélèvement reportées à côté)

Le Tritium (^3H) et le ^{14}C sont deux radionucléides d'origines naturelle et anthropique. Ils sont présents dans l'environnement sous forme minérale ou organique, de la même manière que le carbone et l'hydrogène stable. Le ^{14}C est pour sa forme minérale intimement associé à la géochimie des carbonates, et au cycle de la matière vivante pour sa composante organique. Le tritium se rencontre quant à lui sous forme gazeuse (HT ou hydrogène tritié), sous forme HTO (molécule d'eau tritiée) ou bien associé aux molécules organiques d'origine biologique de manière plus ou moins échangeable. Les formes non échangeables sont notamment celles générées lors de la photosynthèse et perdurent dans l'environnement en suivant le cycle de biodégradation de la matière organique, à l'instar du ^{14}C . Les formes organiques du tritium et du ^{14}C produites lors de la photosynthèse persistent au sein de la matière organique vivante ou détritique que ce soit en milieu terrestre ou en milieu aquatique au gré des processus de croissance et de dégradation de la matière végétale (biomasse). A l'heure actuelle, le tritium et le ^{14}C sont en France les radionucléides les plus rejetés par les installations nucléaires. Dans les eaux du Rhône aval par exemple, plus de 80% de l'activité en ^3H libre et 30 à 50% du ^{14}C proviendraient des rejets de l'industrie nucléaire (Eyrolle et al., 2012 ; Eyrolle-Boyer et al., 2013).

Les mesures de ces éléments réalisés lors de l'épisode de crue de novembre 2011 soulignent l'importante dilution de leurs activités massiques à partir du 6 novembre, en lien avec les apports de particules de la Durance qui présentent des niveaux d'activité relativement bas (en rose sur la Figure 27). Il est attendu que les MES des différents affluents du Rhône présentent des activités contrastées notamment en fonction de la qualité de la matière organique, et conduisent à une dilution plus ou moins marquée des MES en transit dans les eaux du fleuve. Ces premiers résultats présagent que ces deux éléments pourraient s'avérer être des traceurs efficaces de l'origine de la matière organique particulaire véhiculée par les matières en suspension du Rhône.

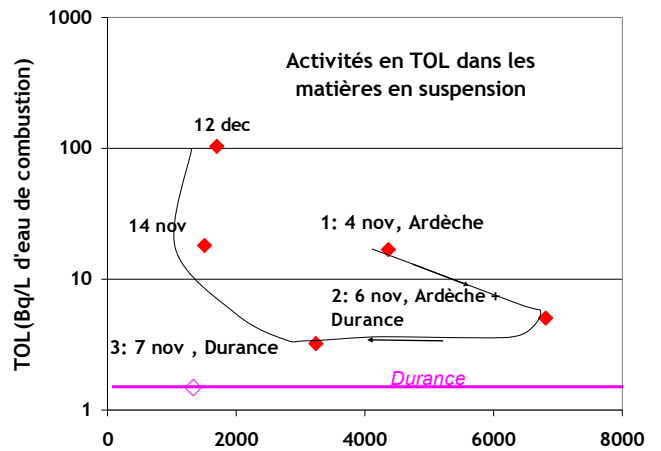
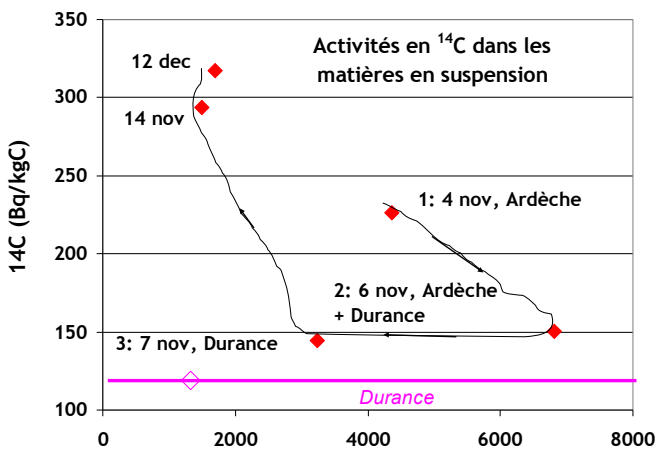
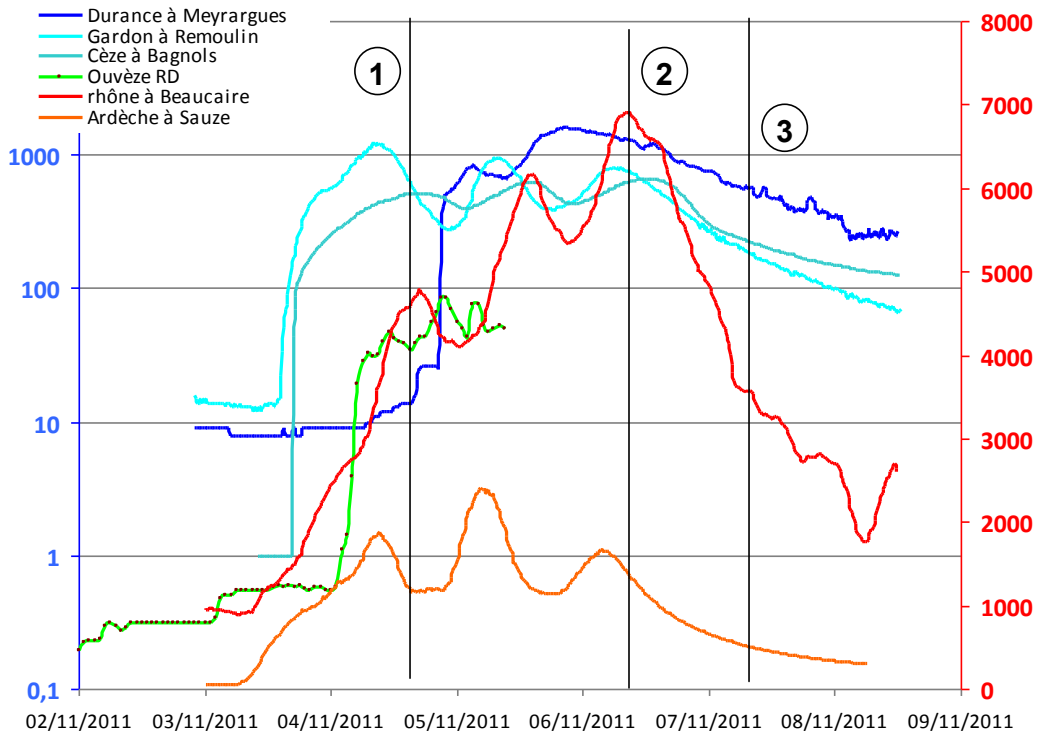


Figure 27 : Évolution des teneurs en ^{14}C et Tritium Organiquement Lié (TOL) au cours de l'épisode de crue de novembre 2011.