Origine des matières en suspension et des sédiments déposés dans le bassin versant du Rhône : historique des apports et réactivité des traceurs

Céline Bégorre

▶ **To cite this version:**

Céline Bégorre. Origine des matières en suspension et des sédiments déposés dans le bassin versant du Rhône : historique des apports et réactivité des traceurs. Autre. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : . tel-03322601

HAL Id: tel-03322601
https://theses.hal.science/tel-03322601

Submitted on 19 Aug 2021

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.

N°d'ordre NNT :
2021LYSE1035

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°206
Ecole doctorale de chimie de Lyon (chimie, procédés, environnement)

Spécialité de doctorat : Chimie de l'Environnement

Soutenue publiquement le 23/02/2021 par :
Céline BEGORRE

Origine des matières en suspension et des sédiments déposés dans le bassin versant du Rhône : historique des apports et réactivité des traceurs

---

Devant le jury composé de :

Sophie AYRAULT	Directrice de recherche au LSCE – CEA Saclay	Rapporteure
Cédric LEGOUT	Maître de conférences à l'Université Grenoble-Alpes	Rapporteur
Oldrich NAVRATIL	Maître de conférences à l'Université Lumière Lyon 2	Examinateur
Jean-Marc CHOVELON	Professeur des Universités à IRCELYON – Univ. Lyon 1	Examinateur
Frédérique EYROLLE	Chargée de recherche à l'IRSN	Invitée
Marina COQUERY	Directrice de recherche à RiverLy, INRAE	Directrice de thèse
Aymeric DABRIN	Chargé de recherche à RiverLy, INRAE	Co-directeur de thèse

Travail réalisé au sein du laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA) de l'UR RiverLy, INRAE Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, 69616 Villeurbanne

Remerciements

Ce manuscrit n'aurait pas abouti sans la présence et le soutien des nombreuses personnes qui m'ont entouré.

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Marina Coquery, pour la rigueur et les conseils avisés tout au long de ces trois années. Merci aussi pour tes nombreuses corrections qui ont toujours amené un plus dans ma réflexion pour améliorer ce travail.

Je remercie également Aymeric Dabrin qui a co-encadré cette thèse et qui a répondu présent pour toutes les questions qui me passaient par la tête et les nombreuses relectures. Merci aussi pour tes encouragements, ce qui m'a aidé à reprendre confiance en moi.

Je remercie tout particulièrement Mme Sophie Ayrault et Mr Cédric Legoût pour avoir accepté d'évaluer le résultat de mes trois années de recherche. Merci aussi à Mr Oldrich Navratil, Mr Jean-Marc Chovelon et Mme Frédérique Eyrolle d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Merci aussi à Jérôme Le Coz, Matthieu Masson, Olivier Evrard et Hugo Lepage pour leur participation à mes comités de suivi, leur expertise et leurs conseils qui ont été très bénéfiques à la réalisation de ce manuscrit.

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai eu l'occasion de participé au projet ECOS-CONICYT et donc de partir au Chili, ce qui m'a permis de travailler sur un autre site que le Rhône, de me former à d'autres logiciels et de m'initier au traitement des spectres XRD. Donc je remercie Pablo Pastén, Alejandra Vega et Pablo Moya de l'Université pontificale catholique du Chili pour m'avoir accueillie parmi eux et m'avoir formé sur des logiciels que je ne connaissais pas.

Un grand merci aussi à Mickaël et Alexandra pour l'installation de pièges et les sorties terrain. Je tiens aussi à remercier Ruben Vera pour avoir compléter ma formation aux analyses XRD et pour avoir répondu aussi efficacement à toutes nos questions. Merci aussi à Benjamin Renard pour avoir pris le temps d'éclairer mes connaissances en stat. Je remercie aussi Matthieu pour le temps passé à m'aider sur les scripts R qui résistaient encore et toujours à l'envahisseur. Merci à Ghislaine pour ton aide pour les minéralisations ou encore pour les analyses au pays des pics sans noms. Merci à Lysiane pour l'analyse des innombrables échantillons sur le nouvel ICP, ta bonne humeur au quotidien et ton soutien. Merci aussi à Amandine qui a pris le temps de me transmettre les données, de répondre à mes questions et avec qui j'ai eu le plaisir de parler de la thèse mais surtout de lecture.

Je remercie également les personnes du LAMA pour m'avoir accueillie et soutenue au cours de ces trois années avec les pauses café et les évènements occasionnels qui m'ont permis de mieux vous connaitre. Merci à tous mes voisins de bureau qui se sont succédés, Bénilde, Marie, Joanne, Kévin et Amine, vous avez le mérite de supporter mes blagues pourries ! Merci à Bénilde qui m'a accompagné dès le début de ma thèse depuis le bureau voisin, merci pour les conseils et les nombreux fous rires. Merci aussi à Alexandra, Anice, Amine et Kevin, l'équipe billard, avec qui les parties pouvaient durer des heures mais parmi lesquelles on peut compter une victoire contre l'extérieur ! Merci encore à Alexandra pour le courage chocolaté, pour les campagnes d'échantillonnage des crues souvent prévues au dernier moment et accompagnées de longues discussion et suivies d'idées de découvertes culinaires. Encore merci à Bénilde, Alexandra, Anice, Kévin et Amine pour leur bonne humeur au quotidien et leur soutien. Merci aussi à Claire, Amine, Kevin et Pierre, l'équipe « rando du dimanche » pour les randonnées et les instants sportifs qui m'ont aidé à faire le vide, très utile en période de rédaction !

Je remercie aussi ma famille et mes amis, tout particulièrement Gaëlle, Emilie, Kevin et Célia, pour m'avoir supporté dans les moments de panique, pour m'avoir soutenue et me changer les idées quand il le fallait.

Enfin, je voudrais remercier ma sœur qui m'a soutenue ces trois années et qui m'a accompagné dans des aventures au bout du monde et mes parents, qui sont au top, pour m'avoir supporté dans mes périodes de stress, pour avoir fait 8h de route pour venir me changer les idées et pour avoir toujours cru en moi!

Table des matières

Table des matières

Remerciements i

Table des matières iii

Résumé viii

Abstract ix

Liste des figures x

Liste des tableaux xv

Liste des abréviations xvii

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Etat de l'art 9

I. Introduction 10

II. Les types de bassins versants étudiés 12

III. Stratégies d'échantillonnage 13

III.1 Echantillonnage des sources contemporaines 15

III.1.1 Echantillonnage des sources pour des bassins versants petits et méso-échelle (< 1000 km²) 15

III.1.2 Echantillonnage des sources pour des grands bassins versants (> 1000 km²) et des échantillons de MES/sédiments cibles 17

III.2 Echantillonnage pour l'étude des historiques des sources de MES/sédiments 21

III.3 Verrous liés à l'échantillonnage des MES/sédiments sources et cibles : quelles alternatives ? 21

III.3.1 Choix et identification des groupes de sources 22

III.3.2 La représentativité des échantillons 24

III.3.3 La connectivité des zones sources : 28

III.3.4 Le nombre d'échantillons : 29

IV. Les différents types de propriétés utilisées pour tracer les sources 31

IV.1 Les propriétés physiques 31

IV.2 L'utilisation des spectres spectroscopiques 32

IV.3 Les propriétés magnétiques 34

IV.4 Les radionucléides 34

IV.5 Les propriétés géochimiques inorganiques 35
IV.6 Les propriétés organiques 36
V. Notion de conservativité des traceurs 38
V.1 Processus biogéochimiques 39
V.2 Les processus physiques : la sélection granulométrique 41
V.3 Effets de la teneur naturelle en MO 43
V.4 Quelles méthodes et alternatives pour vérifier et s'affranchir de la non-conservativité des propriétés ? 44
V.4.1 Etude de la conservativité des propriétés 44
V.4.2 Correction des données 47
V.4.3 Utilisation de la fraction résiduelle des particules 50
VI. Etape de sélection des traceurs pour tracer les sources 51
VI.1 Généralités 51
VI.2 Evolution et présentation des méthodes de sélection des traceurs 52
VI.3 Quelle méthode de sélection est la plus adaptée ? 54
VI.4 Intégration de l'étude de la conservativité des traceurs : le range-test 56
VII. Estimation des contributions des sources et des incertitudes associées 58
VII.1 L'approche fréquentiste : les modèles de mélange multivariés 60
VII.2 L'approche bayésienne : modèle de mélange empirique ou complet 64
VII.3 L'approche spectroscopique : modèle de régression des moindres carrés partiels 66
VII.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes 67
VII.4.1 L'approche fréquentiste : les modèles de mélange multivariés 67
VII.4.2 L'approche bayésienne : modèles de mélanges empiriques ou complet 68
VII.4.3 L'approche spectroscopique : le modèle PLSR 69
VII.4.4 Représentation des résultats des estimations des contributions des sources 69
VII.4.5 Les incertitudes liées à la procédure de traçage 69
VIII. Procédures de validation des modèles 71
VIII.1 Les mélanges artificiels 71
VIII.2 Les mélanges virtuels 73
VIII.3 Les estimateurs de la performance des modèles 74
VIII.4 Autres méthodes de validation des résultats 76

Chapitre 2 : Matériel et Méthode 79

I. Présentation du site d'étude : le bassin versant du Rhône du lac Léman à la Mer Méditerranée ... 80

I.1 Généralités 80

I.2 Les affluents du Rhône 82
II. Echantillonnage des matières en suspension et des sédiments 87
II.1 Collecte des matières en suspension (MES) 87
II.1.1 Le piège à particule (PAP) : 88
II.1.2 La centrifugeuse fixe 89
II.1.3 La centrifugeuse mobile 89
II.1.4 L'échantillonnage manuel des MES pendant les crues 90
II.2 Echantillonnage des carottes de sédiment 91
III. Conditionnement des échantillons et analyses physico-chimiques 93
III.1 Caractérisation de la nature des MES/sédiment 93
III.1.1 Carbone organique particulaire 93
III.1.2 Distribution granulométrique 94
III.2 Datation des carottes sédimentaires 94
III.3 Analyses des fractions réactive et résiduelle dans les MES/sédiments 97
III.3.1 Méthodes d'extraction des ETM et cations majeurs des MES/sédiments 97
III.3.2 Analyse des ETM et cations majeurs 97
III.4 Caractérisation globales des MES/sédiments 99
III.4.1 Caractérisation de la minéralogie des MES 99
IV. Traitement des traceurs géochimiques et estimation des contributions des affluents 101
IV.1 Introduction générale présentant la méthodologie de traçage appliquée 101
IV.2 Correction des données par la granulométrie des échantillons 103
IV.3 Tests de conservativité et de sélection des traceurs 104
IV.4 Estimation des contributions des sources et des incertitudes associées 104
IV.5 Validation des modèles géochimiques 105
IV.5.1 Expérimentation des mélanges artificiels 105

Chapitre 3: Traçage des sources de MES dans le bassin versant du Rhône 107

I. Contexte et objectifs 108
II. Evaluation des contributions des sources des MES sur le Rhône amont 110
II.1 Rappel des objectifs et de la méthode 110
II.2 Concentrations mesurées dans les échantillons de MES sur le Haut-Rhône 110
II.3 Etude de la pertinence de la correction granulométrique 114
II.3.1 Modélisations géochimiques à partir de la fraction totale 115
II.3.2 Modélisations géochimiques des contributions à partir de la fraction résiduelle 117

II.4 Influence de la méthode de sélection des traceurs sur les estimations des contributions des sources 119
II.4.1 Présentation des signatures géochimiques sélectionnées et testées 119
II.4.2 Influence de la méthode de sélection des traceurs sur les modélisations des contributions des sources pour la fraction totale 123
II.4.3 Influence de la méthode de sélection des traceurs sur les modélisations des contributions à partir des concentrations résiduelles 126
II.4.4 Conclusion de l'étude de la sélection des traceurs pour la fraction résiduelle 130
II.5 Etude de la pertinence de la fraction non-réactive pour estimer les contributions des sources (*Article n°1 - Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France. Publié dans Journal of Soils and Sediments, DOI: 10.1007/s11368-020-02856-0*) 130
II.5.1 Résumé des principaux résultats 130
II.6 Validation des résultats des modèles de mélange : mélanges artificiels 165
II.6.1 Etude de la sélection des traceurs 165
II.6.2 Etude de la pertinence de la fraction résiduelle pour le traçage des sources par les mélanges artificiels 165
II.6.3 Conclusion sur la validation des résultats des contributions à la station de Jons à partir de mélanges en laboratoire 170
III. Estimation des contributions des sources de MES sur le Rhône intermédiaire 171
III.1 Rappel des objectifs et de la méthode 171
III.2 Niveaux des concentrations des métaux et cations majeurs des affluents 171
III.3 Etude de la pertinence de la correction granulométrique des concentrations des propriétés 175
III.3.1 Influence de la distribution granulométrique des particules sur les concentrations des métaux 175
III.3.2 Influence de la correction granulométrique des concentrations des métaux sur les estimations des contributions des sources 177
III.3.3 Etude de la pertinence de la fraction résiduelle 179
IV. Estimation des contributions des sources de MES à l'exutoire du bassin versant du Rhône . 181
IV.1 Introduction 181
IV.2 Résultats 182
IV.2.1 Niveaux des concentrations en métaux et cations majeurs des affluents 182
IV.2.2 Sélection des traceurs 186
IV.2.3 Estimations des contributions relatives des sources de MES à l'exutoire du bassin versant du Rhône 188
IV.3 Conclusion 191
V. Conclusion sur les modèles de traçage des MES 191

Chapitre 4: Historique des apports des matières en suspension sur le bassin versant du Rhône 193

I. Introduction 194

II. Historiques des apports en MES : application des méthodes de traçage sur le Haut-Rhône 194

II.1 Contexte et objectif 194

II.2 Présentation du site et de la démarche expérimentale 195

II.3 Principaux résultats et conclusion 195

III. Reconstruction historique des apports en MES des affluents du Rhône à la Mer Méditerranée 233

III.1 Contexte et objectif 233

III.2 Présentation du site et échantillonnage 233

III.3 Principaux résultats 233

III.4 Conclusion 236

Conclusion générale et perspectives 267

Références bibliographiques 273

Annexes 289

Résumé

Pour réduire les apports sédimentaires et les contaminants associés, il est nécessaire de déterminer l'origine des MES transportées dans les hydrosystèmes. Dans ce but, les approches de « fingerprinting » (ou méthode de traçage) se sont largement développées ces quarante dernières années. Intégrées dans un modèle de mélange, les concentrations totales en métaux (i.e., éléments majeurs ou traces) sont utilisées afin d'estimer les contributions relatives des sources de MES. L'application de ces approches à des historiques de dépôts (carottes sédimentaires), encore peu abordée dans la littérature, permet de retracer de manière rétrospective les contributions relatives des différentes sources (ou affluents). Cependant, trois principaux verrous méthodologiques demeurent sans réponse avérée pour minimiser les erreurs sur l'estimation des contributions : faut-il ou non appliquer une correction granulométrique aux concentrations des métaux dans les MES/sédiments, quel est le nombre de traceurs optimal à intégrer dans les modèles de mélange et comment mieux prendre en compte la réactivité des traceurs ? Cette réactivité potentielle des traceurs est problématique lorsque les concentrations totales en métaux sont utilisées, puisque ces concentrations intègrent l'ensemble des phases porteuses des MES/sédiments qui peuvent être altérées par les processus biogéochimiques lors de leur transfert et dépôt.

Dans ce contexte, les objectifs de cette thèse portent sur l'amélioration de la méthode de traçage des sources de MES avec, plus spécifiquement, l'évaluation de la pertinence des concentrations en métaux dans la fraction résiduelle des particules pour tracer les sources à différentes échelles spatiales et temporelles (MES contemporaines et carottes sédimentaires). Cette méthodologie a été appliquée au bassin versant du Rhône en s'appuyant sur le réseau de suivi de l'Observatoire des Sédiments du Rhône. Dans le cas des MES contemporaines, les trois verrous méthodologiques ont été approfondis. Les contributions des sources (affluents) estimées par les modèles géochimiques ont été comparées à des sorties de modèle hydro-sédimentaire 1D, à des mélanges artificiels effectués en laboratoire ou enfin, aux contributions relatives des flux de MES mesurés. Nos résultats montrent que la correction granulométrique des concentrations totales et résiduelles améliore la justesse des estimations. La sélection d'un plus grand nombre de traceurs est plus adaptée pour optimiser la méthode de traçage que l'approche réductionniste, qui implique le moins de traceurs possible. De manière générale, les estimations des contributions des affluents les plus fiables sont obtenues en utilisant les concentrations résiduelles des métaux dans les modèles géochimiques. Dans les carottes sédimentaires, cela s'explique par l'intégration de plus de traceurs dans le modèle géochimique utilisant la fraction résiduelle, et parce que cette méthode permet de corriger les enrichissements en métaux totaux liés aux apports anthropiques antérieurs.

Abstract

Suspended particulate matter (SPM), when present in excess in rivers, may induce negative effects. In order to reduce sediment inputs and associated contaminants, it is necessary to determine the origin of the SPM transported in the hydrosystems. To this end, fingerprinting approaches have been widely developed over the last forty years. Integrated into a mixing model, total metal concentrations provide estimates of the relative contributions of SPM sources. The application of these approaches to historical deposits (sediment cores), still insufficiently addressed in the literature, provides retrospective information about the relative source contributions. However, three main methodological issues still require to be addressed in order to prevent misinterpretation of the results: is it necessary to apply a particle size correction to metal concentrations between sources and targets samples, what is the optimal number of tracers to include in the mixing models and how to better take into account the reactivity of the tracers? This potential reactivity of the tracers is problematic when total metal concentrations are used in mixing models, since these concentrations include all the carrier phases of SPM/sediment, which are likely to be modified by biogeochemical processes during their transfer and deposition.

In this context, the objectives of this thesis focus on the improvement of the fingerprinting method by assessing the relevance of using metal concentrations in the residual fraction of particles for tracing SPM sources at different spatial and temporal scales (contemporary SPM and sediment cores). This methodology was applied to the Rhône watershed using the monitoring network of the Rhône Sediment Observatory. In the case of contemporary SPM, the three methodological issues were addressed. The source contributions (tributaries) estimated by the geochemical models were compared to 1D hydro-sedimentary model outputs, to artificial mixtures conducted in the laboratory or, finally, to the relative contributions of the measured SPM fluxes.

Our results showed that particle size correction of total and residual concentrations improves the accuracy of the estimates. Selection methods involving a larger number of tracers are more adapted to optimise the fingerprinting method than the reductionist approach, which involves fewer tracers. In general, the most reliable estimates of tributary contributions are obtained using metal concentrations in the residual fraction. For sediment cores, this is due to the inclusion of more tracers in the geochemical model using the residual fraction, and because this method corrects for the total metal enrichments observed at depth related to past anthropogenic inputs.

Liste des figures

Figure 1 : Schéma du piège à particule développé par Philips et al (2000). Source: Walling (2013) ……18

Figure 2 : Photos d'un échantillonneur automatique ISCO. Source: Launay (2014) ……20

Figure 3 : Position des échantillons de MES en crue (H) et faible débit (L) en fonction des échantillons source (limite du polygone bleu) (Source: Rose et al., 2018) ……25

Figure 4 : Variabilité des contributions des sources a) utilisations des sources et berges, b) géologie, à l'amont du bassin versant de la rivière Aire (Royaume-Uni) à Kildwick. Source : Carter et al. (2003) ...26

Figure 5 : Exemple de la variation des contributions de deux affluents (Aire et Calder) de la Rivière Ouse (Royaume-Uni) au cours d'un évènement de crue. Source : Carter et al. (2003) ……26

Figure 6 : Exemple de l'impact du nombre d'échantillon des sources sur les incertitudes associées aux contributions des sources estimées. Source : Small et al. (2004) ……29

Figure 7 : Exemple de spectres, représentant la réflectance (en %) en fonction de la longueur d'onde (en µm), pour la caractérisation des échantillons sources (agriculture, forêt, prairies, pentes, routes non pavées, garrigue) et des cibles (sédiments en suspension). Source : Brosinsky et al. (2014) ……33

Figure 8 : Exemples des concentrations des propriétés géochimiques des mélanges artificiels qui sont inclues dans l'intervalle des concentrations des cinq sources. Source : Gaspar et al. (2019b) ……46

Figure 9 : Graphique représentant la signature de la Charente en fonction de celle de la Garonne résultant en deux zones distinctes représentant les deux sources. Les valeurs concentrations résiduelles en V + As et en Cd + Cu + Pb normalisées par le Th dans les MES cibles sont utilisées afin de déterminer qualitativement la source principale (Source : Dabrin et al., 2014) ……50

Figure 10 : Diagramme ternaire permettant de visualiser les sources et les processus caractérisant les différents échantillons de sédiment. Le diagramme est construit sur la base de la minéralogie des échantillons avec la proportion de quartz (Q), de feldspaths (F) et de particules sans carbonates (L-Lc). (Source : D'Haen et al., 2012) ……58

Figure 11 : Evolution du nombre d'étude qui appliquent un modèle fréquentiste (vert), bayésien (bleu) et PLSR (rouge) pour tracer les sources de MES et de sédiments au cours du temps. Les données de ce graphique sont basées sur 158 publications de 1993 à 2019 ……59

Figure 12 : Structure du modèle bayésien avec en gris, les données mesurées, et en bleu, les données aléatoire probables (Source: Davies et al., 2018) ……64

Figure 13 : Calibration modèle PLSR par des mélanges artificiels, 48 mélanges artificiels avec des proportions connues de chaque source (a) Source : Tiecher et al. (2015) ……67

Figure 14 : Procédure de réalisation des mélanges artificiels pour tester l'impact de la sélection des traceurs sur les résultats de la modélisation des sources de MES. Source : Gaspar et al. (2019b) ……72

Figure 15 : Procédure de réalisation des mélanges virtuels à partir des contributions théoriques (en %). Source: Bahadori et al. (2019) ……74

Figure 16 : Exemple de comparaison des contributions des quatre sources modélisées et théoriques pour deux mélanges virtuels. Source: Bahadori et al. (2019) ……..76

Figure 17 : Carte du bassin versant du Rhône divisé en trois zones d'études: le Rhône amont (vert), le Rhône intermédiaire (violet) et le Rhône aval (noir) ……81

Figure 18 : Carte d'occupation des sols du bassin versant du Rhône-Méditerranée. Source : Comité de bassin Rhône-Méditerranée, 2014 ……82

Figure 19 : Carte des sous-bassins versants principaux du Rhône: le Haut-Rhône, la Saône, le Rhône intermédiaire, l'Isère, la Durance, l'Ardèche et le Gardon. Source: DCE, 2009 ……83

Figure 20 : Récapitulatif de la période d'échantillonnage pour chaque station du réseau de l'OSR ...88

Figure 21 : Photo de l'intérieur d'un piège à particule (a) et schéma explicatif de son fonctionnement (b). Une fois les particules piégées dans le PAP, elles sont récupérées dans les bacs amovibles puis transférées dans un flacon de verre ambré (c) ……88

Figure 22 : Centrifugeuse fixe (a) et particules récupérées sur la feuille de téflon (b) ……89

Figure 23 : Photo de la centrifugeuse mobile et de la récupération des particules dans un flacon de verre brun ……89

Figure 24 : Localisation des deux carottes sédimentaires prélevées dans le cadre du projet ArchéoRhône ……..91

Figure 25 : Photo de la carotte prélevée sur le Rhône amont. Source: IRSN ……92

Figure 26 : Méthode de carottage ……92

Figure 27 : Photo de la carotte prélevée à l'aval du bassin versant à Arles. Source: IRSN ……92

Figure 28 : Illustrations du lyophilisateur (a), du broyeur à bille (b) et de sédiments broyées (c) …….93

Figure 29 : Concentrations en 137Cs et 210Pb en excès et datation de la carotte prélevée sur le Rhône amont. La distribution granulométrique (C) et le modèle âge-profodeur (D) sont également représentés. Les points illustrés dans la figure D représentent les marqueurs temporels utilisés pour déterminer le taux de sédimentation (Source: Eyrolle et al., 2019) ……95

Figure 30 : Concentrations en radionucléides (137Cs et 210Pb en excès) et profil granulométrique dans la carotte sédimentaire prélevée à l'aval du bassin versant. (Source: Eyrolle et al., 2019) ……96

Figure 31 : Protocole d'extraction des éléments traces et majeurs dans la matrice sédimentaire …..97

Figure 32 : Schéma présentant le principe de l'analyse par diffractométrie des rayons X. (Source: Vera, 2013) ……..100

Figure 33 : Illustration d'un support PMMA utilisé pour des échantillons d'environ 1 g. Source: Centre Henri Longchambon ……100

Figure 34 : Exemple de diffractogramme obtenu par l'analyse DRX d'un échantillon de la carotte amont ……100

Figure 35 : Arbre décisionnel de la procédure de traçage appliquée ……..102

Figure 36 : Concentrations en éléments traces et majeurs mesurées dans la fraction totale (points bleus) et résiduelle (points rouges) des MES des affluents du Rhône amont et de la station cible (JONS). Les éléments sont classés en 3 groupes en fonction de leur réactivité : peu (A), modérément (B) et fortement (C) réactifs. Les boxplots représentent la dispersion des valeurs des concentrations autour de la médiane. Les points représentent les différentes valeurs mesurées pour l'Ain (n=9), l'Arve (n=7), la Bourbre (n=5), le Fier (n=15), le Guiers (n=6) et Jons (n=28) ……112

Figure 37 : Illustrations des contributions des sources modélisées - modèle géochimique - à partir des concentrations totales brutes (As, Cd, Ni, Pb, V) et corrigées de la granulométrie des traceurs (Mg, Ni, Sr, Mn, As). Les résultats sont présentés pour les échantillons de MES collectés en crue, en régime de base et lors de chasse de barrage et ont été comparés aux contributions obtenues par le modèle hydro-sédimentaire 1D ……116

Figure 38 : Illustrations des contributions des sources modélisées – modèle géochimique - à partir des concentrations en métaux résiduelles brutes (Ba, Cd, Fe et Ni) et corrigées de la granulométrie (Ba, Fe, Mg, Ni et V). Les résultats sont présentés pour chaque condition hydrologique étudiée (crues, régime de base, chasse de barrage) et sont comparés aux contributions obtenues pour le modèle hydro-sédimentaire 1D ……117

Figure 39 : Réseau hydrographique du Rhône à la station de Jons (a) et positionnement du piège à particules (canal de Jonage) de la station de Jons (b). Source : Launay, 2014 ……..118

Figure 40 : Illustrations des contributions des sources modélisées – modèle géochimique - à partir des concentrations totales, corrigées de la granulométrie, des traceurs sélectionnés par l'approche 1 (range-test), l'approche 2 (signature intégrant un plus grand nombre de traceurs) et l'approche 3 (approche réductionniste). Les résultats sont présentés pour chaque condition hydrologique étudiée (crues, régimes de base, chasse de barrage) et comparés aux résultats du modèle hydro-sédimentaire 1D ……124

Figure 41 : Estimations des contributions des sources modélisées à partir des concentrations résiduelles, corrigées de la granulométrie, des traceurs sélectionnés par l'approche (après le range-test), l'approche 2 (signature intégrant un plus grand nombre de traceurs) et l'approche 3 (approche réductionniste). Les résultats sont présentés pour chaque condition hydrologique étudiée (crues, régimes de base, chasse de barrage) et comparés aux résultats du modèle hydro-sédimentaire 1D ..127

Figure 42 : Estimation des contributions relatives (en %) des sources de MES collectées à la station de Jons pendant les opérations de chasse de barrage (A), de régime de base (B) et de crues (C). Les contributions présentées ici sont modélisées à partir du modèle hydro-sédimentaire 1-D et des modèles géochimiques total et résiduel ……132

Figure 43 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (As, Mg, Mn, Ni, Sr) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……167

Figure 44 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (Ba, Fe, Mg, Ni, V) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……169

Figure 45 : Concentrations des éléments traces et majeurs dans la fraction totale (bleu) et non-réactive (rouge) pour chaque source (Jons, Gier, Saône : boxplots noirs) et dans les cibles à Andancette sur le Rhône (Andancette : boxplot rouge) ……173

Figure 46 : Valeurs de D50 (médiane de la taille des particules) pour la station de Jons, le Gier, la Saône et la station cible (Andancette) ……176

Figure 47 : Diagrammes de corrélation de Pearson entre les concentrations en métaux et la D50 pour la fraction totale et résiduelle. Les cercles rouges représentent un coefficient de corrélation négatif tandis que les bleus sont utilisés pour les corrélations positives. La significativité de la corrélation est assimilée à la taille du cercle ……176

Figure 48 : Illustrations des contributions des affluents modélisées à partir des concentrations en métaux brutes et corrigées de la granulométrie pour la fraction totale et résiduelle. Les estimations des contributions des sources sont présentées pour trois échantillons prélevés lors d'une crue de la Saône (AND_3), d'une crue du Gier (AND_5) et d'une crue du Rhône amont (AND_6). Pour chaque période d'échantillonnage (14/12/2018-14/01/2019, 15/04/2019-16/05/2019, 12/05/2019-14/06/2019), les flux de MES cumulés sont calculés comme référence pour valider les résultats des modèles géochimiques ……178

Figure 49 : Illustrations des contributions des affluents modélisées à partir des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie pour la fraction totale et résiduelle à la station d'Andancette. Les estimations des contributions des sources sont présentées pour trois échantillons prélevés lors d'une crue de la Saône (AND_3), d'une crue du Gier (AND_5) et d'une crue du Rhône amont (AND_6). Pour chaque période d'échantillon, les flux de MES cumulés sont calculés comme référence pour valider les résultats des modèles géochimiques ……180

Figure 50 : Concentrations totales (points bleus) et résiduelles (points rouges) mesurées dans les échantillons de MES des cinq sources (Andancette, Isère, Ardèche, Durance, Gardon) et de la station cible (Arles) ……183

Figure 51 : Estimations des contributions des cinq affluents (le Rhône amont à la station d'Andancette, l'Ardèche, l'Isère, la Durance et le Gardon) pour 9 échantillons prélevés à la station d'Arles entre janvier 2012 et septembre 2015 ……189

Figure 52 : Propriétés géochimiques exclues de la procédure après le range test pour les concentrations en métaux dans la fraction totale (a) et résiduelle (b) de chaque strate de la carotte de sédiment en fonction du temps ……196

Figure 53 : Reconstruction de l'historique des contributions relatives en MES (%) de l'Arve, du Fier et du Guiers modélisées à partir des concentrations totales (a) et résiduelles (b) en traceurs ……..197

Figure 54 : Estimations des contributions relatives des sources pour la fraction totale (A) et résiduelle (B) pour chaque strate de la carotte sédimentaire collectée à l'exutoire du bassin versant du Rhône. Les résultats sont mis en regard des évènements hydrologiques (crues) connus au cours des 30 dernières années (C) ……..235

Figure A1 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés après le range-test (As, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……..291

FigureA2 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (As, Mg, Mn, Ni, Sr) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……..293

Figure A3 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (Mg, Mn, Ni, Sr) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……295

Figure A4 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés après le range-test (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……296

Figure A5 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (Ba, Fe, Mg, Ni, V) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……299

Figure A6 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (Ba, Cd, Cu, Ni) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir) ……..301

Figure A7 : Analyses en composantes principales (ACP) réalisées pour chaque approche de sélection des traceurs testée (approche 1, 2 et 3) pour les concentrations totales brutes et corrigées de la granulométrie. L'approche 1 sélectionne les traceurs après le range-test, l'approche 2 conserve un minimum de n traceurs pour discriminer les n sources et l'approche 3 permet de conserver un minimum de n-1 traceurs ……302

Figure A8 : Analyses en composantes principales (ACP) réalisées pour chaque approche de sélection des traceurs pour les concentrations résiduelles brutes et corrigées de la granulométrie. L'approche 1 sélectionne les traceurs après le range-test, l'approche 2 conserve un minimum de n traceurs pour discriminer les n sources et l'approche 3 permet de conserver un minimum de n-1 traceurs ……303

Liste des tableaux

Tableau 1 : Valeurs de l'erreur calculée (RMSE) entre les contributions estimées avec toutes les sources (Ref) et les modèles avec une des sources supprimée (NL: sans la source "calcaire", NM: sans la source "meulière", NC: la source "charbon", NU: sans la source "urbaine ", NR : sans la source “berges "). Données issues des travaux de Vercruysse et Grobowski (2018) ……23

Tableau 2 : Identification de régions spectrales permettant de caractériser les échantillons de sources et cibles. Source : Torres-Astorga et al. (2018) ……33

Tableau 3 : Récapitulatif de l'instrumentation (débitmètre, turbidimètre, échantillonneurs) des stations implantées pour chaque affluent. Plusieurs échantillonneurs peuvent être mis en place : un piège à particules (PAP), une centrifugeuse fixe (CF), un échantillonnage ponctuel ou un échantillonneur automatique. ……..90

Tableau 4 : Limites de quantification(LQ) des éléments traces (exprimés en mg kg^{-1}) et majeurs (en g kg^{-1}) en fonction de la technique analytique utilisée (ICP-OES et ICP-MS). Les LQ sont calculées sur la base d’une masse de 30 mg pour les minéralisations totales et 200 mg pour l’extraction HCl ……98

Tableau 5 : Coefficients de variation (CV en %) des concentrations des éléments traces et majeurs pour le matériau certifié IAEA-158 pour chaque technique analytique (ICP-OES et ICP-MS) ……99

Tableau 6 : Proportions (en %) de chaque affluent pour les 9 mélanges artificiels ……105

Tableau 7 : Récapitulatif des résultats du range-test et de la sélection statistique (test de Kruskal-Wallis et analyse factorielle discriminante) pour les propriétés analysées dans la fraction totale des MES. Dans le cas de l’AFD, le pouvoir discriminatoire de chaque élément est exprimé en pourcentage……121

Tableau 8 : Récapitulatif des résultats de la sélection des traceurs de la fraction résiduelle pour l'approche n°2. Dans le cas de l’AFD, le pouvoir discriminatoire de chaque élément est exprimé en pourcentage ……..122

Tableau 9 : Résultats du calcul de la justesse (en %) des contributions modélisées pour les mélanges artificiels pour la fraction totale et résiduelle ……166

Tableau 10 : Proportions (en %) des concentrations en éléments traces et majeurs dans la fraction réactive par rapport à la fraction totale pour les stations de Jons et d'Andancette ……..172

Tableau 11 : Récapitulatif des classifications des propriétés en fonction de leur réactivité (faible, modérée et forte) pour les trois sites étudiés: le Rhône amont (station de Jons), le Rhône intermédiaire (station d'Andancette) et le Rhône aval (station d'Arles) ……185

Tableau 12 : Résultats de la sélection statistique des traceurs qui discriminent les cinq affluents pour l’étude des sources à la station d’Arles. La méthode de sélection comprend l'exclusion des propriétés non-conservatives via le range-test, l'exclusion des propriétés qui ne présentent pas de différences de concentrations entre les sources (test de Kruskal-Wallis) puis la sélection des traceurs discriminants par l’AFD ……..187

Tableau 13 : Récapitulatif des données de flux cumulés de MES (en t) pour la station d’Arles et les données de débits (en m3 s 1) pour chaque échantillon et pour tous les affluents. Données issues de banque Hydro et BDOH. Les seuils de crue présentés sont issus de Launay, 2014. Les valeurs de débits

qui dépassent le seuil de crue définit sont surlignées en rouge (Arles) en gris clair (Amont), jaune (Isère), violet (Ardèche), gris foncé (Gardon) et vert (Durance) ……188

Tableau 14 : Récapitulatif des valeurs des contributions relatives des affluents estimées pour chaque échantillon de MES à Arles ……190

Tableau 15 : Récapitulatif des valeurs de la charge sédimentaire (en tonnes) et des contributions relatives en terme de charge sédimentaire (en %) calculées en moyenne pour un jour pour chaque groupe d'affluents regroupés par type de crue. Source: Zebracki et al., 2015 ……..191

Tableau 16 : Proportions (en %) de la fraction réactive par rapport à la fraction totale pour chaque élément trace et majeur. Les résultats sont présentés pour chaque affluent et pour les échantillons de la carotte sédimentaire divisée en deux parties. La première partie représente les strates datées entre 1991 et 2013 et la seconde entre 1981 et 1990. Les valeurs les plus élevées sont surlignées en orange tandis que les trois groupes de réactivité sont représentés par des * pour les éléments peu réactifs, * pour les éléments modérément réactifs et * pour les éléments très réactifs ……234

Tableau A1 : Résultats du calcul de la justesse (en %) des contributions modélisées pour les mélanges artificiels pour chaque approche de sélection des traceurs étudiée. Les résultats sont présentés pour la fraction totale et résiduelle ……..292

Liste des abréviations

^{7}Be : Beryllium-7

^{137}Cs : Césium-137

$^{210}Pbxs$: Plomb-210 en excès

^{226}Ra : Radium-226

^{222}Rn : Radon-222

ACP : Analyse en composante principale

AERMC/ZABR : Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse/Zone Atelier Bassin du Rhône

AFD : Analyse Factorielle Discriminante

Ag : Argent

Al : Aluminium

Al_2O_3 : Alumine

As : Arsenic

ARM : Aimantation rémanente anhystérique

B : Bore

Ba : Barium

BDOH : Base de Données des Observatoires en Hydrologie

Ca : Calcium

CaO : Oxyde de calcium

Cd : Cadmium

Ce : Cérium

CNR : Compagnie nationale du Rhône

Co : Cobalt

CO_2 : Dioxyde de carbone

COP : Carbone organique particulaire

COT : Carbone organique total

CSSI : Isotopes stables spécifiques aux composés organiques

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

CV : Coefficient de variation

DREAL : Direction régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

DRIFTS : Diffuse Reflectance Infared Fourier Transform Spectroscopy

DRX : Diffraction des rayons X

ENTPE : Ecole nationale des travaux publics de l'Etat

ETM : Eléments traces métalliques

Eu : Europium

Fe : Fer

Fe_2O_3 : Oxyde de fer

GOF : Goodness of Fit

HAP : Hydrocarbure aromatique polycyclique

HCl : Acide chlorhydrique

Hf : Hafnium

HF : Acide fluorhydrique

HIRM : Aimantation rémanente isotherme à champ élevé

HNO_3 : Acide nitrique

IC95 : Intervalle de confiance à 95%

ICP-OES : Spectrométrie d'émission optique par plasma à couplage inductif

ICP-(TQ)-MS : Spectrométrie de Masse (triple quadripôle) par plasma à couplage inductif

INRAE : Institut national de la recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement

IRM : Aimantation rémanente isotherme

IRSN : Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire

K : Potassium

K_2O : Oxyde de potassium

KW : Kruskal-Wallis

La : Lanthane

LAMA : Laboratoire de chimie des milieux aquatiques

Li : Lithium

LQ : Limite de quantification

Lu : Lutécium

MAE : Erreur moyenne absolue

MCMC : Monte Carlo par Chaîne de Markov

MES : Matières en suspension

Mg : Magnésium

MIR : Moyen Infrarouge

Mn : Manganèse

MnO : Oxyde de manganèse

Mo : Molybdène

MO : Matière organique

Na : Sodium

Na_2O : Oxyde de sodium

Ni : Nickel

OFEV : Office fédéral de l'Environnement

OSR : Observatoire des Sédiments du Rhône

P : Phosphore

P_2O_5 : Pentoxyde de phosphore

PAP : Piège à particules

Pb : Plomb

PLSR : Régression des moindres carrés partiels

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

PVC : Polychlorure de vinyle

QFL : Quartz-Feldspath-fragments Lithiques

Rb : Rubidium

RME : Erreur relative moyenne

RMSE : Erreur quadratique moyenne

RMSEC : Erreur quadratique moyenne de calibration

RMSECV : Erreur quadratique moyenne de la validation croisée

RMSEP : Erreur quadratique moyenne de la prédiction

Sb : Antimoine

Sc : Scandium

Se : Sélénium

SIAR : Analyse des isotopes stables dans R

SIG : Sytème d'information géographique

SIMM : Modèle de mélange d'isotopes stables

SiO_2 : Dioxyde de silicium

SIRM : Aimantation rémanente à isotherme saturée

Sm : Samarium

SORA : Station Observatoire du Rhône à Arles

Sr : Strontium

SSP : Surface spécifique des particules

Ta : Tantale

Tb : Terbium

Th : Thorium

Ti : Titane

TiO_2 : Dioxyde de titane

Tl : Thallium

V : Vanadium

XRF : Spectrométrie de fluorescence des rayons X

Yb : Ytterbium

Zn : Zinc

Zr : Zirconium

Introduction générale

Dans les systèmes fluviaux, 90% du transport solide est caractérisé par des particules en suspension (< 63 µm) et 10% par des particules grossières (entre 63 et 125 µm), qui sont essentiellement transportées par charriage (Eisma, 1988 ; Gaspar et al., 2019a). Les particules en suspension, générées en excès par une érosion des sols, accrue par les pressions anthropiques multiples, ont des impacts environnementaux et économiques importants. En effet, ces particules peuvent colmater les réservoirs des barrages, induire des problèmes de navigation des rivières et des dysfonctionnements des installations de production d'eau potable (Koiter et al., 2013). Les processus de transport et/ou de dépôt des sédiments influencent aussi le fonctionnement des écosystèmes fluviaux en altérant leur géomorphologie, en augmentant la turbidité des eaux, ce qui impacte la photosynthèse (e.g. phytoplancton), donc la base de la chaîne alimentaire, et en colmatant les lits des cours d'eau, ce qui réduit les échanges hyporhéiques (e.g. échanges des gaz et nutriments dissous entre les eaux de la nappe et du cours d'eau) qui sont vitaux aux poissons et macro-invertébrés (Krishnappan et al., 2009 ; Collins et al., 2012 ; Haddadchi et al., 2013). Les particules fines présentent une surface spécifique plus importante que les particules grossières (Navratil et al., 2012), ce qui implique une plus grande affinité des contaminants avec les particules fines. Enfin, de par la sélectivité granulométrique, les particules les plus fines (< 63 µm) sont transportées préférentiellement à l'aval et ainsi jouer un rôle très important dans le transport des nutriments et des contaminants dans les systèmes fluviaux (Navratil et al., 2012 ; Collins et al., 2017 ; Laceby et al., 2017). En ce sens, Horowitz (1991) a mis en évidence que 90% du flux de la majorité des métaux est associé aux particules fines en suspension dans les rivières. Par conséquent, il est essentiel d'identifier les principales sources des particules fines (assimilées, dans cette thèse, aux matières en suspension, ou MES) afin d'améliorer la gestion des bassins versants et de mettre en œuvre des actions de remédiation pour réduire cette charge sédimentaire, et des contaminants associés, dans les rivières (Collins et al., 2017 ; Uber et al., 2019).

Ainsi, de nombreuses études utilisent la méthode de fingerprinting (ou traçage) qui est basée sur l'utilisation de traceurs propres aux MES qui sont intégrés dans un modèle de mélange numérique, afin d'estimer les contributions relatives des sources des particules fines (ou MES) dans un bassin versant (Collins et al., 2017 ; Uber et al., 2019). Les sources potentielles peuvent être définies comme l'occupation des sols (e.g. agriculture, forêts, zone urbaine), la géologie ou encore les principaux affluents du bassin versant. Les contributions des sources (ou affluents) sont estimées au niveau d'une station de mélange, située à l'aval du bassin versant étudié. Les échantillons de MES collectés à la station de mélange sont aussi appelés échantillons cibles. L'identification des traceurs dans les MES est réalisée à travers l'analyse de propriétés qui sont mesurées selon différentes méthodes analytiques, adaptées à chaque type de propriétés recherchées. Parmi ces propriétés, plusieurs sont largement utilisées dans la littérature comme les propriétés (ou paramètres) géochimiques (e.g.,

éléments trace métallique, cations majeurs, terres rares), magnétiques, physiques (e.g., granulométrie, couleur), radiométriques (radionucléides de retombées, géogènes, anthropiques) ou biologiques (e.g., pollen, enzymes) (D'Haen et al., 2012 ; Collins et al., 2017). Les propriétés mesurées servent de base pour la discrimination des sources (D'Haen et al., 2012 ; Collins et al., 2017). Afin d'avoir des résultats fiables, les traceurs doivent avoir un comportement conservatif ce qui signifie que la signature caractérisant les sources reste inchangée de la zone d'émission à la station cible. Ainsi, les propriétés qui sont conservatives et qui distinguent les sources les unes des autres sont sélectionnées pour la modélisation des contributions des sources. Les propriétés utilisées dans le modèle de mélange sont appelées des traceurs. Dans cette étude, nous avons choisis les traceurs géochimiques, et plus précisément les éléments traces métalliques (ETM) et les cations majeurs.

Le principe sur lequel repose cette méthode de traçage est la distinction géochimique des diverses sources identifiées et la comparaison directe des concentrations des traceurs dans les sources avec celles des sédiments/MES ciblés (Collins et al., 2017 ; Uber et al., 2019). Les diverses sources potentielles peuvent être classées en trois catégories : l'utilisation des sols et les berges des rivières (catégorie aussi appelée « types de sources »), les différentes unités géologiques, et les sous-bassins versants (ou catégorie des « sources spatiales » des MES) (Collins et al., 2017). Le choix de la catégorie des sources appliquée dépend de l'échelle spatiale de l'étude. Ainsi, Collins et al. (2017) préconisent que, dans les grands bassins versants (dont la surface est supérieure à 1000 km²), les affluents devraient être assimilés à des sources potentielles. La plupart des travaux étudient les sources des MES contemporaines (Evrard et al., 2013 ; Gellis et Noe. 2013 ; Brosinsky et al., 2014 ; Zebracki et al., 2015 ; Clarke et al., 2016 ; Furuichi et al., 2016 ; Collins et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019 ; Uber et al., 2019). En revanche, peu d'études portent sur les historiques des sources de MES en s'appuyant, par exemple, sur des carottes sédimentaires (Collins et al., 1997a ; Owens et al., 1999 ; Hughes et al., 2009 ; D'Haen et al., 2012 ; Navratil et al., 2012 ; Manjoro et al., 2017 ; Huang et al., 2019). L'intérêt de la détermination des apports historiques de MES est l'obtention d'informations rétrospectives des évènements environnementaux (crues) et sur l'évolution à moyen/long terme des flux de MES dans l'hydro-système suite à la construction de barrages, d'actions de stabilisation des berges ou de re-végétalisation des berges (Collins et al., 1997a ; Navratil et al., 2012).

Concernant les propriétés utilisées pour caractériser les sources et estimer leur contribution à la station de mélange cible, la plupart des travaux publiés utilisent des propriétés géochimiques des sédiments (e.g., ETM, cations majeurs, terres rares) (Walling et al., 2005 ; D'Haen et al., 2012 ; Laceby et al., 2017). Cependant, une contrainte majeure de cette méthode est le comportement non-conservatif des traceurs, qui sous-entend la modification de la signature géochimique des traceurs entre la source et l'exutoire du bassin versant. En plus d'être un vecteur de contaminants, les particules

fines sont plus sujettes aux réactions de transformations chimiques car elles présentent une plus grande surface spécifique qui augmente leur réactivité (Navratil et al., 2012). Cette réactivité est donc un facteur très important à prendre en compte dès lors que les MES sont transportées dans des environnements aux conditions physico-chimiques variables ; ceci est d'autant plus prononcé lorsque les carottes sédimentaires sont les sédiments cibles. En effet, la forte variabilité des apports anthropiques au cours du temps et donc des concentrations totales en métaux au cours des dernières décennies (Dhivert et al., 2016) d'une part, et les processus de diagenèse précoce qui se produisent dans la colonne sédimentaire d'autre part (D'Haen et al., 2012 ; Collins et al., 2017), contrôlent en grande partie les concentrations des métaux le long des profils sédimentaires. De ce fait, les propriétés qui n'ont pas un comportement conservatif et qui sont utilisées comme traceurs, réduisent la précision et la fiabilité des résultats obtenus à partir des modèles de mélange (Sherriff et al., 2015). Etant donné que la majorité des études de traçage des sources de MES/sédiments utilisent les concentrations totales des propriétés géochimiques (i.e. éléments traces et majeurs), il est possible qu'une grande part de ces propriétés soit associée à des phases réactives des particules altérant alors la fiabilité des résultats des modélisations des sources. Cependant, très peu d'études de traçage des sources de sédiment portent sur la réactivité des métaux et sur l'utilisation de la fraction non-réactive des MES/sédiments pour améliorer les méthodes de traçage, notamment dans le cas des grands bassins versants et des historiques de dépôts.

Afin de pallier à l'incertitude liée à l'utilisation de la fraction totale des propriétés géochimiques et donc à une part potentiellement réactive dans le temps et l'espace, ma thèse visait à démontrer l'intérêt d'appliquer une méthode de traçage des sources qui intègre la fraction résiduelle des traceurs géochimiques. Pour cela, une méthode de traçage originale a été développée et appliquée progressivement d'amont en aval sur l'ensemble du bassin versant du Rhône pour estimer les contributions relatives des apports en MES contemporaines et historiques des affluents du Rhône à la Mer Méditerranée.

Le système fluvial du Rhône est un des plus grand fleuve d'Europe avec une distance parcourue de 810 km des Alpes Suisses à la mer Méditerranée et un bassin hydrographique de 95 600 km² (Zebracki et al., 2015). Depuis la construction du barrage sur le Nil dans les années 60, le Rhône est le principal contributeur de MES à la mer Méditerranée avec une moyenne interannuelle de 7,4 Mt an^{-1} pour la période de 1994-1995 (Poulier et al., 2019). En terme de débit annuel, 1700 $m^3 s^{-1}$ circulent à la station d'Arles, à l'exutoire du bassin versant, et le débit peut varier de 580 $m^3 s^{-1}$, en période d'étiage, à plus de 14 000 $m^3 s^{-1}$ lors de crues exceptionnelles (ZABR, 2008). De par sa grande superficie, le bassin versant du Rhône présente une grande variété d'unités géologiques et est soumis à diverses conditions climatiques du lac Léman à la mer Méditerranée (Zebracki et al., 2015 ; Delile et al., 2020a). Les

caractéristiques hydro-climatiques des affluents (crues océaniques, cévenoles, méditerranéennes et généralisées) ont été utilisées dans le cadre de l'étude des sources de MES sur la totalité du bassin du Rhône menée par Zebracki et al. (2015). Seulement quatre autres études ont été publiées à ce jour (Evrard et al., 2011 ; Navratil et al., 2012 ; Legoût et al., 2013 ; Uber et al., 2019) sur le traçage des sédiments dans le bassin versant du Rhône ; et Zebracki et al. (2015) est la seule qui porte sur le bassin complet. Les quatre autres études énoncées portent uniquement sur des sous-bassins versants localisées dans les bassins versants des principaux affluents du Rhône. Cependant, ces études permettent d'appréhender certains processus liés à la non-conservativité des traceurs comme dans les travaux de Uber et al. (2019). Pour prendre en compte l'intégralité du bassin versant du Rhône, Zebracki et al. (2015) ont caractérisé les sources potentielles de MES, avec les radionucléides comme traceurs, en regroupant les affluents selon leurs caractéristiques hydrologiques : les affluents du Rhône amont et l'Isère sont soumis à des crues océaniques, les affluents cévenols sont soumis à des crues cévenoles tandis que les affluents préalpins (Durance, Drôme) sont influencés par des crues méditerranéennes. Contrairement à cette étude, l'approche adoptée dans ma thèse distingue chaque affluent les uns des autres.

Depuis 2010, les flux et la contamination des MES du Rhône et de ses affluents sont étudiés grâce à la mise en place du réseau de suivi de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR). Ce programme de l'OSR a permis de collecter un grand nombre d'échantillons de MES qui sont dorénavant bancarisés (BDOH) et stockés. Je me suis donc appuyée sur cette banque d'échantillon pour décliner la méthode de traçage proposée dans le cadre de ma thèse, basée sur les sources spatiales des MES (affluents), à l'échelle du bassin versant du Rhône. De plus, dans le cadre du projet ArchéoRhône, financé par l'Agence de l'eau/Zone Atelier Bassin du Rhône (ZABR), j'ai décliné ces nouvelles approches sur deux carottes sédimentaires collectées sur le Rhône amont et à l'exutoire du Rhône, afin d'étudier les historiques de dépôts des sources de MES à différentes échelles spatiales.

L'objectif général de ma thèse est l'amélioration de la méthode de traçage des sources afin de s'affranchir des transformations géochimiques qui affectent les concentrations totales en métaux mesurées dans les MES au cours de leur transport ou post-dépôt dans les hydrosystèmes. Pour cela, les concentrations en éléments traces et majeurs de la fraction résiduelle des MES et sédiments ont été utilisées pour estimer les contributions relatives des affluents dans un hydrosystème complexe, le bassin versant du Rhône. Dans ce contexte du traçage des sources de MES, il est essentiel que les traceurs choisis aient un comportement conservatif, qui sont donc non influencés par les transformations biogéochimiques spatialement et temporellement, ce qui justifie l'application d'un test de conservativité des traceurs. Dans la littérature, très peu d'études portent sur la compréhension de ce comportement non-conservatif des traceurs en raison, en partie, de l'utilisation de ce test. Or, il

a été démontré par Owens et al. (2016), que ce test de conservativité des traceurs ne permet pas d'obtenir une liste exhaustive des traceurs non-conservatifs, mais il peut aussi mettre en évidence une source non prise en compte (e.g., formation de MES *in situ* en période d'étiage tels que des blooms phytoplanctoniques). Ainsi, s'affranchir de la variabilité spatiale et temporelle des signatures géochimiques et déterminer les traceurs qui sont effectivement conservatifs s'accorde avec le développement d'une approche innovante et robuste de traçage de l'origine des sédiments dans le bassin du Rhône.

Deux sous-objectifs découlent de l'objectif général de ma thèse :

1) Développer une méthode de traçage des sources de MES à différentes échelles spatiales sur le bassin versant du Rhône. Cela implique l'estimation des contributions relatives des flux de MES des différents affluents du Rhône, à différentes stations de mélange (sur le Rhône amont à Jons, sur le Rhône intermédiaire à Andancette, et enfin à l'exutoire à Arles), en utilisant les propriétés conservatives des MES. Il en résulte sept étapes de développement :

- Définir une méthode de traçage robuste basée sur un modèle géochimique pour estimer les contributions des sources de MES ;
- Etudier la réactivité des éléments traces et majeurs à l'échelle du bassin versant du Rhône sur la base des proportions de la fraction réactive par rapport à la fraction totale ;
- Tester la pertinence de l'application d'un facteur de correction granulométrique afin de pallier aux différences granulométriques entre les échantillons des sources (affluents) et des cibles (station de Jons, Andancette, Arles) ;
- Identifier la méthode de sélection des traceurs la plus adaptée pour améliorer la fiabilité des résultats des modélisations des apports en MES ;
- Estimer les incertitudes associées aux contributions ;
- Evaluer la fiabilité des résultats sur la base du modèle hydro-sédimentaire 1D pour le Rhône amont, et des contributions relatives calculées à partir des flux cumulés de MES pour chaque affluent à la station d'Andancette (Rhône intermédiaire) ;
- Valider le modèle géochimique par des mélanges en laboratoire pour le Rhône amont. La validation consiste à mélanger les MES issues des sources identifiées en proportions connues. Les mélanges artificiels sont assimilés comme échantillons cibles pour évaluer l'étape de sélection des traceurs et l'utilisation de la fraction non-réactive.

2) Transposer cette méthode de traçage sur des carottes sédimentaires prélevées sur deux stations dans le Rhône afin d'établir un historique des apports de MES. Une carotte « amont » (Lône de la Morte), située sur le Rhône à l'aval du Guiers, et une carotte « aval », localisée à proximité de la ville

d'Arles à l'aval de la confluence avec la Durance, ont ainsi été étudiées. Il s'agissait ici d'un travail en trois étapes :

- Tester l'application de la méthode de traçage, basée sur les concentrations résiduelles des éléments traces et majeurs, sur la carotte « amont » afin d'établir un historique des sources de MES. Ces résultats sont mis en regard des évènements hydrologiques connus pour la période étudiée. De plus, les résultats du range test obtenus pour chaque strate de la carotte sédimentaire pour la fraction totale et résiduelle ont été comparé afin d'étudier le nombre de traceurs disponibles au cours du temps.
- Vérifier l'applicabilité de la méthode sur la carotte « aval » qui implique un plus grand nombre de sources et nécessite donc plus de traceurs à intégrer dans les modèles de mélanges. De plus, le site d'échantillonnage de la carotte de sédiment est soumis au gradient salin, ce qui peut affecter les concentrations des éléments traces et majeurs et induire un comportement non-conservatif des éléments.
- Etudier la réactivité des traceurs à travers la détermination des proportions de la fraction réactive dans la fraction totale des MES/sédiments. La fraction réactive reflète les MES issues des apports anthropiques ou les altérations diagénétiques des éléments traces et majeurs. Cette approche a été abordée en s'appuyant sur l'étude des fractions totales et résiduelles dans les échantillons de MES des sources et des sédiments déposés dans les carottes sédimentaires.

Ce manuscrit décline l'ensemble des méthodes et des résultats obtenus au cours de ma thèse en commençant, dans le chapitre 1, par la description des connaissances relatives aux méthodes de traçage des sources en s'appuyant sur les nombreuses publications existantes. Ces connaissances ont permis d'établir la méthode développée dans le cadre du bassin versant du Rhône et qui est présentée dans le chapitre 2. Les verrous méthodologiques étudiés ont été abordés sur la base des estimations des contributions des sources de MES contemporaines du Rhône. Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre 3. Enfin, le chapitre 4 expose l'application de la méthode de traçage développée dans le chapitre 3 sur deux carottes sédimentaires. Et une dernière partie présente les conclusions générales et les perspectives de mon travail.

Chapitre 1 :

Etat de l'art

I. Introduction

Dans les systèmes fluviaux, la matrice sédimentaire fine (matières en suspension [MES] et sédiments), qui représente près de 90% de la charge sédimentaire annuelle transportée contre 10% de sables et graviers (Eisma, 1988 ; Gaspar et al., 2019a), est une source de problèmes environnementaux et économiques (Koiter et al., 2013 ; Walling, 2013). Les MES/sédiments[1] en transit dans les cours d'eau sont principalement générées par les processus d'érosion des sols. Afin de limiter ces apports sédimentaires aux cours d'eau par des mesures concrètes, il est essentiel d'identifier les sources majeures de MES/sédiments, et donc de localiser les zones sensibles à l'érosion (Koiter et al., 2013 ; Gaspar et al., 2019a ; Habibi et al., 2019). Initialement, le traçage des sources de sédiment dans les bassins versants était réalisé par des méthodes traditionnelles de surveillance (basées sur la mesure in situ de l'érosion), mais ces méthodes étaient contraignantes en main d'œuvre, en temps et en coût (Collins et al., 1997b ; Collins et Walling, 2004). Une méthode de traçage (ou fingerprinting) dite « indirecte » a été développée dans les années 70 afin d'étudier à la fois les sources de MES/sédiments contemporaines et historiques (Collins et al., 1997a).

Les informations relatives à l'origine des sources de MES/sédiments sont utiles pour la validation des modèles d'érosion et de l'estimation de la charge sédimentaire (Merten et al., 2010 ; Walling, 2013). Ainsi, les méthodes de fingerprinting sont de plus en plus utilisées dans la littérature relative au traçage des sources de MES/sédiments. Ce chapitre présente une synthèse bibliographique réalisée à partir de nombreuses publications (167 entre 1993 et 2020) portant sur le traçage des sources de MES/sédiment, collectées sur Web of Science et Scopus. Dans la littérature, la majorité des travaux (93% des études, soit 156, parmi les 167 publications étudiées) appliquent une méthode de traçage impliquant des modèles de mélange. Les modèles de mélange consistent à utiliser des propriétés physiques, géochimiques ou biologiques, qui caractérisent les sources de MES/sédiment que l'on souhaite tracer, afin d'estimer les contributions relatives des sources à l'aval d'un système fluvial (Walling, 2005 ; Collins et al., 2017). Dans la plupart des études, la station de mélange des sources de MES à l'aval est souvent située à l'exutoire du bassin versant de façon à ce que le mélange soit représentatif des apports sédimentaires fluviaux (Yu et Rhoads, 2018). La majorité des études porte sur les sources contemporaines de MES (i.e. à l'échelle d'un évènement hydrologique jusqu'à quelques années ; 88% des 156 études impliquant un modèle de mélange) ; en comparaison, seulement quelques travaux se sont intéressés à l'historique des sources sur la base de carottes sédimentaires (12%) (Collins et al., 2017).

[1] Le terme matières en suspension (MES) définit aussi les sédiments en suspension, qui est un autre terme utilisé dans la littérature.

Quelle que soit l'échelle temporelle prise en compte, les étapes impliquées dans la méthode de traçage sont les suivantes :

- L'échantillonnage des sources potentielles identifiées (échantillons de sols ou de MES) et des échantillons cibles (MES ou carottes sédimentaires, résultant d'un mélange des différentes sources) ;
- L'analyse des échantillons pour quantifier les propriétés[2] utilisées pour caractériser les sources ;
- La sélection des propriétés en tant que traceurs[3], c'est à dire celles qui présentent un comportement conservatif et la meilleure discrimination des sources ;
- L'estimation des contributions des sources à l'aide d'un modèle de mélange ;
- L'estimation des incertitudes associées aux résultats de contributions des sources.

Cette méthode de traçage, initiée dans les années 70, a fait l'objet de nombreux questionnements sur les protocoles à employer, permettant depuis de proposer de nombreuses pistes d'améliorations (Walling, 2005). Ainsi, ces différentes étapes sont détaillées dans ce chapitre avec leur évolution dans le temps et les points de blocage identifiés à ce jour.

Les travaux publiés dans le domaine du traçage des sources de MES peuvent être classés en trois catégories selon leurs objectifs :

i) les études portent sur l'application de la méthode de traçage des sources dans une grande diversité d'environnements à différentes échelles temporelles ;
ii) les travaux qui visent à améliorer la procédure utilisée (i.e., échantillonnage, correction ou non des concentrations des traceurs, utilisation de modèles de mélanges, estimation des incertitudes, ou encore validation du modèle par des estimateurs ou des mélanges en laboratoire) ;
iii) les articles de synthèse qui résument les avancées des méthodes ainsi que les points de blocages à étudier plus en détails.

Ainsi dans ce chapitre « état de l'art », nous présentons une synthèse des différentes étapes de la méthode de traçage des sources ainsi que l'évolution de la méthode au cours du temps en mettant en

[2] Le terme « propriété » fait référence aux éléments traces et majeurs qui sont analysés dans les échantillons mais qui ne sont pas obligatoirement utilisés pour discriminer les sources et estimer les contributions.

[3] Un traceur est défini comme étant une propriété géochimique sélectionnée pour discriminer les sources de MES/sédiments et dont les concentrations sont intégrées dans le modèle de mélange pour estimer les contributions des sources.

avant les verrous méthodologiques, notamment les questions liées à la notion de réactivité/conservativité des traceurs géochimiques dans les cours d'eau.

II. Les types de bassins versants étudiés

Le traçage des sources de MES dans les bassins versants a fait l'objet d'un grand nombre d'études réalisées dans une multitude d'environnements (Mukundan et al., 2012 ; Walling, 2013 ; Gaspar et al., 2019a). Par exemple, certains chercheurs ont mené des campagnes d'échantillonnage dans des bassins versants soumis à différents climats :

- Climat tempéré humide (Royaume-Uni : Collins et al., 2019),
- Climat continental (Etats-Unis : Yu and Rhoads., 2018 ; Chine : Wang et al., 2018 ; Huang et al., 2019 ; Canada : Gateuille et al., 2019),
- Climat tropical du Brésil (Tiecher et al., 2019), de Nouvelle-Calédonie (Sellier et al., 2020) et d'Afrique (Wynants et al., 2020),
- Climat subtropical humide (Wilkinson et al., 2013),
- Climat méditerranéen (Sud Est de la France : Navratil et al., 2012 ; Zebracki et al., 2015 ; Uber et al., 2019 ; Afrique du Sud : Van der Waal et al., 2015 ; Manjoro et al., 2017),
- Climat désertique et semi-aride (Australie : Hughes et al., 2009 ; Plateau de Loess en Chine : Zhang et al., 2017 ; Iran : Nosrati et al., 2018).

Les caractéristiques propres à chaque bassin versant (climat, géologie, lithologie, urbanisation, utilisations des sols, couvert végétal) vont induire une variété de réponses des sources de MES (i.e. processus d'érosion, sensibilité à l'érosion, composition géochimique et granulométrique) (Ankers et al., 2003). Les différents climats (aride, semi-aride, tropical, méditerranéen, océanique) peuvent fortement influencer l'érosion des sols ou la remobilisation des sédiments du lit du cours d'eau et donc influencer sur la nature des sources majeures de MES. Par exemple, Hughes et al. (2009) ont étudié les sources de sédiments déposés dans un bassin versant du sud-est de l'Australie, qui est soumis au climat désertique et caractérisé par une géologie variée. Ils ont mis en évidence que les apports sédimentaires à l'exutoire sont principalement issus de la remobilisation des sédiments stockés dans le cours d'eau. En comparaison, pour les bassins versants soumis au climat tropical, l'érosion des berges, des ravins, ou autres zones abruptes, représentent la source principale de MES/sédiments (Hughes et al., 2009).

Notre étude bibliographique, réalisée sur 156 publications, a mis en évidence que la majorité des études (65%) portent sur des petits bassins versants (< 300 km² ; Collins et al., 2017). En effet, l'incertitude associée aux contributions des sources de MES/sédiments est plus importante lorsque la surface du bassin versant augmente et donc lorsque le nombre de sources augmente (Vale et al., 2016).

Tiecher et al. (2019) ont travaillé sur les sources de MES dans un petit bassin versant de 1,23 km² au Brésil. Ces travaux ont démontré que les résultats des contributions des sources étaient plus robustes sur des petits bassins versants en raison des traceurs qui sont conservatifs sur une échelle temporelle et spatiale courte mais non-conservatifs à plus grande échelle. De plus, les sources sont connectées au système fluvial et il y a une faible probabilité de stockage des MES dans le cours d'eau et un faible décalage entre le moment de la mobilisation des sols et la détection des MES à la station de mélange (Yu et Rhoads, 2018 ; Tiecher et al., 2019).

A l'inverse, si une minorité d'études porte sur les grands bassins versants (21%), c'est probablement en raison de la complexité de tels systèmes. En effet, lorsque la taille de l'hydrosystème augmente, le nombre de sources potentielles augmente ainsi que la variabilité spatiale inhérente à chaque catégorie de source (Small et al., 2004 ; Wilkinson et al., 2013 ; Owens et al., 2016 ; Vale et al., 2016 ; Zhou et al., 2016 ; Batista et al., 2018 ; Uber et al., 2019). Aussi, le stockage des MES dans le cours d'eau devient plus important (Hughes et al., 2009 ; Koiter et al., 2013 ; Vale et al., 2016 ; Batista et al., 2018), ce qui peut réduire la connectivité entre les sources et les cibles (Koiter et al., 2013). Ainsi, la variabilité des MES augmente, notamment en terme de distribution granulométrique et de teneur en MO (Batista et al., 2018). De plus, les grands bassins versants sont soumis à de multiples pressions anthropiques, ce qui peut modifier la dynamique sédimentaire (e.g., ouvrages hydrauliques, changements de l'occupation des sols et de l'usage des sols liés à l'urbanisation, changement climatique ; Gateuille et al., 2019).

En ce qui concerne les types de bassins versants étudiés, la plupart des études portent sur des bassins à dominante agricole (Carter et al., 2003 ; Owens et al., 2016 ; Chen et al., 2019). Cela représente près de 65% des études et s'explique par les conséquences économiques (i.e. perte de la productivité) et environnementales causées par l'érosion des sols agricoles (Davies et al., 2018). En comparaison, une minorité de travaux se sont intéressés à des bassins versants très urbanisés (Carter et al., 2003), forestiers (Motha et al., 2003 ; Stone et al., 2014) ou même miniers (Dabrin et al., 2014 ; Fox and Martin, 2015 ; Zhou et al., 2016 ; Sellier et al., 2020).

III. Stratégies d'échantillonnage

L'identification des zones sources prend en compte plusieurs facteurs tels que les pratiques de gestion des sols (sols cultivés, zones forestières, pâtures), la présence ou non de couvert végétal, la lithologie (sensibilité différente des sols à l'érosion) et à l'intensité de la précipitation et du ruissellement (Owens et Walling, 2002 ; Koiter et al., 2013 ; Gaspar et al., 2019a). Pour fournir des résultats fiables

permettant la mise en place des actions de remédiation ciblées et efficaces, l'échantillonnage des sources et cibles dans les études de traçage doit respecter certaines conditions :

- Les échantillons doivent être représentatifs des sources et des MES transportées (zones soumises à l'érosion) dans le système fluvial (Collins et al., 2017 ; Yu et Rhoads, 2018),
- Toutes les sources potentielles de MES/sédiments doivent être identifiées (Hughes et al., 2009 ; Davies et al., 2018 ; Sherriff et al., 2018 ; Vercruysse et Grabowski, 2018 ; Nosrati et al., 2019),
- Les zones sources doivent être connectées au système fluvial (Koiter et al., 2013 ; Manjoro et al., 2017 ; Yu et Rhoads, 2018).

Il est donc important de tenir compte de ces conditions pour établir une stratégie d'échantillonnage adaptée. De plus, chaque stratégie d'échantillonnage dépend de l'objectif de l'étude et de la problématique ciblée (Carter et al., 2003 ; Walling, 2005 ; Zhou et al., 2016).

La littérature sur le traçage des sources de MES/sédiment regroupe surtout des études sur les sources contemporaines (campagne d'échantillonnage à l'échelle du mois jusqu'à 6 ans) des MES/sédiments fins (D'Haen et al., 2012 ; Nosrati et al., 2019). Ces connaissances permettent d'établir des mesures efficaces pour réduire l'apport sédimentaire au système fluvial en ciblant les zones contributrices (Collins et al., 1997b). De plus, les informations sur les contributions des sources peuvent aider à améliorer l'estimation des bilans sédimentaires et à établir les modèles d'érosion des sols (Collins et al., 1997a ; Walling, 2013).

Outre les études sur les sources contemporaines, certaines études cherchent à déterminer les variations des contributions des sources sur une échelle temporelle plus longue à travers des archives sédimentaires (carottes de sédiment) (Collins et al., 1997a ; Owens et Walling, 2002 ; Hughes et al., 2009 ; Navratil et al., 2012 ; Pulley et al., 2015 ; Chen et al., 2017 ; Manjoro et al., 2017 ; Huang et al., 2019 ; Gateuille et al., 2019 ; Wynants et al., 2020). Les carottes sédimentaires correspondent à une succession de strates de sédiments déposés lors de la décrue (Jalowska et al., 2017). De ce fait, l'étude des sources sur les différentes strates identifiées d'une carotte sédimentaire permet de travailler sur plusieurs crues et d'estimer les contributions des MES transportées à l'échelle d'une année hydrologique (Walling, 2013 ; Huang et al., 2019).

La représentativité des échantillons de sources est une condition essentielle pour estimer des contributions fiables des sources mais cela n'est pas toujours facile à certifier. De plus, la composition géochimique et physique actuelle de chaque source résulte de l'histoire de ces sources (utilisation des sols, déforestation, …) (Collins et al., 1997a). De ce fait, chaque site représentant une source va être caractérisé par une signature unique. En effet, plusieurs études ont mis en évidence que le processus

d'érosion n'est pas uniforme dans un bassin versant : il existe des différences de sensibilité à l'érosion entre les divers types de source (variation spatiale) et selon les conditions environnementales, telles que les conditions hydrologiques et climatiques (variation temporelle) (Koiter et al., 2013 ; Ferreira et al., 2017 ; Pulley et al., 2017b). De plus, les contributions des sources varient d'un évènement à l'autre ou même lors d'un évènement (Collins et al., 1997b ; Carter et al., 2003 ; Uber et al., 2019). Un échantillonnage représentatif est donc nécessaire afin d'intégrer toutes les variations des contributions des sources (Koiter et al., 2013). Cependant, le coût et la main-d'œuvre que nécessitent les campagnes d'échantillonnage limitent la plupart des études à l'échelle d'un évènement spécifique (précipitations : Gaspar et al., 2019a ; crues : Walling, 2013 ; Nosrati et al., 2019). Une alternative avantageuse consiste en l'intégration d'une période temporelle plus ou moins longue grâce à la mise en place de pièges à sédiments (ou pièges à particules, PAP ; Carter et al., 2003 ; Walling, 2005 ; Collins et al., 2019), comme nous l'abordons dans la suite de ce chapitre (cf. III.1.2).

III.1 Echantillonnage des sources contemporaines

Les études portant sur les sources récentes de MES/sédiments pour un ou plusieurs évènements ciblés (en général des crues) représentent la majorité des études publiées dans le domaine du traçage des sources (Owens et al., 1999 ; Nosrati et al., 2019). Les périodes d'échantillonnage varient d'une étude à l'autre allant de l'évènement de crue (Carter et al., 2003) à l'étude des apports en MES sur 6 ans (Evrard et al., 2019).

III.1.1 Echantillonnage des sources pour des bassins versants petits et méso-échelle (< 1000 km²)

Dans la plupart des études de fingerprinting sur des bassins versants < 1000 km^2, les sources potentielles sont regroupées en « types de sources » et prennent en compte l'occupation des sols et l'érosion des berges (64% des études) (Sherriff et al., 2015 ; Collins et al., 2017 ; Pulley et al., 2017 ; Habibi et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019). Certaines études ont simplifié la méthode en distinguant les apports sédimentaires selon la profondeur d'échantillonnage (sources de surface et de subsurface, i.e. berges, fossés et lit du cours d'eau ; Owens et Walling, 2002 ; Walling, 2005 ; Jalowska et al., 2017 ; Pulley et al., 2017; Collins et al., 2019 ; Huang et al., 2019). De plus, certaines études assimilent la géologie (21% ; i.e. sédiments du Néo-protérozoïque-Cambrien, sédiments du Tertiaire-Quaternaire, granit du Dévonien, basalte tertiaire ; Hughes et al., 2009 ; roche granitique, sédimentaire, silicatées ou felsiques ; Wilkinson et al., 2013 ; roches magmatiques ou sédimentaires ; Pulley et al., 2018) ou les affluents (12%) (les sous-bassins versants), en tant que « source spatiale » de MES/sédiments (Collins et al., 1997b ; Carter et al., 2003 ; Collins et al., 2017 ; Nosrati et al., 2018 ; Habibi et al., 2019). D'autres études proposent à la fois d'échantillonner les sources selon les types de sources mais aussi de prendre

en compte les différentes zones géologiques[4] (Collins et al., 1997b ; Owens et al., 1999 ; Owens et Walling, 2002 ; Carter et al., 2003 ; Van der Waal et al., 2015 ; Manjoro et al., 2017 ; Uber et al., 2019), ou de combiner la géologie avec les affluents (Collins et Walling, 2002). Ce choix dépend de l'échelle spatiale de l'étude (Collins et al., 2017). En effet, lorsqu'il s'agit d'un petit bassin versant (< 300 km² ; Collins et al., 2017), il est plus aisé d'estimer les contributions des sources à une résolution spatiale plus précise et donc d'étudier l'occupation des sols ou la lithologie comme source de MES/sédiments (Carter et al., 2003 ; Collins et al., 2013 ; Collins et al., 2017).

L'occupation des sols peut être répartie selon les pratiques de gestion : les terres agricoles (parfois séparées en types de cultures selon les objectifs de l'étude et des traceurs utilisés), les zones de pâturages, les zones forestières, les prairies, les routes (Collins et al., 1997b ; Upadhayay et al., 2017 ; Sherriff et al., 2018 ; Yu et Rhoads, 2018 ; Gellis et al., 2019). La géologie, la teneur en MO et la composition granulométrique des sols varient selon l'occupation des sols, qui définissent leur composition géochimique et leur sensibilité à l'érosion (Walling, 2005). Par exemple, les terres agricoles sont impactées par des pratiques qui affectent la structure (les sols sont surtout dépourvus de végétation favorisant l''écoulement des eaux) et la composition des sols (Walling, 2005 ; Hughes et al., 2009 ; Cooper et al., 2015 ; Vale et al., 2016; Gaspar et al., 2019a). De plus, dans les bassins versants agricoles, les berges et les pâtures peuvent être soumises à une forte érosion à cause du piétinement par le bétail qui limite la végétalisation des sols (Yu et Rhoads, 2018).

Pour l'échantillonnage des types de sources et de la géologie, les sols de surface sont pris en compte car ce sont les sols les plus sensibles à l'érosion causée par le ruissellement des eaux de pluie (Collins et al., 2013 ; Vercrusse et Grabowski, 2018 ; Evrard et al., 2019). Selon les études, cette couche de surface peut comprendre les deux premiers cm du sol (Collins et al., 1997b ; Collins et Walling, 2002 ; Owens et Walling, 2002 ; Hughes et al., 2009 ; Wilkinson et al., 2013 ; Pulley et al., 2015 ; Zhou et al., 2016 ; Torres-Astorga et al., 2018 ; Smith et al., 2018), les cinq premiers cm du sol (Koiter et al., 2013 ; Tiecher et al., 2015 ; Chen et al., 2017 ; Vercruysse et Grabowski, 2018 ; Chen et al., 2019 ; Gaspar et al., 2019a ; Huang et al., 2019 ; Ni et al., 2019), ou encore les 10 premiers cm (Pulley et al., 2018 ; Bahadori et al., 2019 ; Tiecher et al., 2019). L'échantillonnage est mené, dans la plupart des cas, avec une spatule en plastique (Gellis et al., 2019), mais peut aussi être réalisé à l'aide d'un carottier de 5 ou 10 cm de long (Van der Waal et al., 2015 ; Gaspar et al., 2019a ; Huang et al., 2019). Pour augmenter la représentativité des échantillons, des échantillons composites sont effectués soit pour chaque site identifié, soit pour chaque source potentielle (Batista et al., 2018 ; Smith et al., 2018).

[4] Les zones géologiques peuvent être définies comme des sols Carbonifères, calcaires, de l'ère du Permien, du Trias, du Jurassique…

En plus de l'occupation des sols, de nombreuses études ajoutent les berges comme source de MES/sédiment dans les systèmes fluviaux (Collins et al., 1997b ; Walling, 2005 ; Koiter et al., 2013 ; Pulley et al., 2015 ; Tiecher et al., 2015 ; Jalowska et al., 2017 ; Upadhayay et al., 2017 ; Sherriff et al., 2018 ; Smith et al., 2018 ; Vercruysse et Grabowski, 2018 ; Yu et Rhoads, 2018 ; Gaspar et al., 2019a). L'érosion des berges est surtout observée lorsque les débits sont élevés, lorsqu'elles sont soumises au gel et dégel en période hivernale et printanière (Collins et al., 1997b ; Walling et al., 1999 ; Carter et al., 2003 ; Gaspar et al., 2019a), et en aval d'un barrage (Jalowska et al., 2017). L'échantillonnage des berges se fait en général sur la totalité du profil des berges qui sont soumises à l'érosion (Collins et al., 2010b ; Pulley et al., 2015 ; Manjoro et al., 2017 ; Sherriff et al., 2018 ; Smith et al., 2018 ; Yu et Rhoads, 2018). Ainsi, tous les échantillons prélevés sur le profil vertical de la berge sont assemblés afin de créer un échantillon composite pour chaque site sélectionné (Pulley et al., 2015 ; Smith et al., 2018).

D'autres études encore, intègrent la remobilisation des sédiments fins stockés dans le cours d'eau (Collins et Walling, 2006 ; Jalowska et al., 2017). En effet, il s'agit d'une source importante dans certains types de bassins versants tels que les bassins versants en climat tropical sec (Hughes et al., 2009), et ceux où les cours d'eau sont alimentés par les nappes souterraines (Collins et Walling, 2006). Dans les travaux de Hughes et al. (2009), ce type d'échantillonnage a été adopté dans le bassin versant de Theresa Creek (6000 km², Australie) en raison de l'absence d'eau en dehors des crues. Leurs observations montrent que les contributions des sources modélisées ne sont pas représentatives des apports sédimentaires annuels en raison à la fois des précipitations localisées dans certaines régions du bassin versant et de la variation des apports sédimentaires au cours d'une même crue (Hughes et al., 2009).

III.1.2 Echantillonnage des sources pour des grands bassins versants (> 1000 km²) et des échantillons de MES/sédiments cibles

Pour tracer les sources de MES/sédiment dans un grand bassin versant (>1000 km² ; Collins et al., 2017), il est recommandé de prendre en compte la géologie ou les affluents comme sources (Carter et al., 2003 ; Collins et al., 2017). En effet, à une grande échelle spatiale, l'occupation des sols et la lithologie peuvent être très hétérogènes et de ce fait difficiles à échantillonner de façon représentative (Batista et al., 2018). Ainsi, le risque de source manquante et de non-représentativité des échantillons est important ; alors que l'échantillonnage des affluents permet d'obtenir des échantillons source représentatifs des MES en transit dans un sous-bassin versant. Cette stratégie d'échantillonnage consiste à mettre en place un échantillonneur (ponctuel ou intégratif) proche de l'exutoire (suffisamment en amont pour éviter les risques de mélange avec le canal principal lors de crues) de chaque sous-bassin versant identifié (Stone et al., 2014 ; Furuichi et al., 2016 ; Vale et al., 2016 ; Yu et Rhoads, 2018 ; Gateuille et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019 ; Patault et al., 2019 ; Wynants et al., 2020).

Les affluents peuvent ainsi intégrer à la fois les diverses utilisations des sols, les unités pédologiques et géologiques présentent dans chaque sous-bassin versant (Wilkinson et al., 2013 ; Vale et al., 2016 ; Batista et al., 2018). Cette approche permet de s'assurer que toutes les sources potentielles sont quantifiées, d'assurer l'intégration de sources connectées au système fluvial, et de diminuer les différences granulométriques et de teneur en MO entre les sources « affluents » (Carter et al., 2003 ; Owens et al., 2016 ; Vale et al., 2016 ; Batista et al., 2018). En ce sens, Wilkinson et al. (2013) ont étudié les différences entre le modèle réalisé avec les sources « géologiques » échantillonnées sur la base des sols de surface (cf. III.1.1), et le modèle réalisé avec les sources « affluents » dans un grand bassin versant (superficie de 9400 km²). Cette comparaison a été effectuée sur la base des intervalles de confiance à 95% (IC95) et du coefficient de variation (CV) de chaque source. La variabilité s'est avérée être plus importante pour les sources « géologiques » (CV de 23-26%) que dans le cas des affluents (CV de 10-11%). Cependant, cette méthode de traçage sur la base des affluents ne permet pas d'appréhender les zones d'érosion dans les sous-bassins versants (Vale et al., 2016).

Les MES cibles sont définies comme représentant les MES/sédiments issus du mélange des sources potentielles identifiées en amont et qui sont, en général, collectées à l'exutoire des bassins versants (Walling, 2005 ; Koiter et al., 2013 ; Smith et al., 2018 ; Tiecher et al., 2019 ; Uber et al., 2019), ou alors suffisamment à l'aval de chaque confluence pour assurer le mélange des eaux (Vale et al., 2016). De la même façon que pour l'échantillonnage des MES issues des sources « affluents », l'échantillonnage des MES cibles à l'exutoire permet de prendre en compte tout le bassin versant et d'estimer les apports sédimentaires totaux au milieu récepteur final (océan, mer, lac) (Koiter et al., 2013 ; Yu et Rhoads, 2018). Cependant, certaines études ne considèrent pas l'échantillonnage à l'exutoire comme représentatif en raison des transformations des propriétés étudiées au cours du transport, du stockage des MES dans le lit et de la sélectivité granulométrique (cf. V.2) (Walling, 2005 ; Koiter et al., 2013).

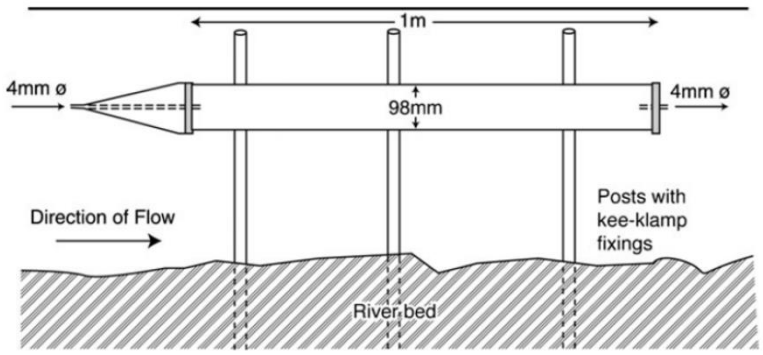


Figure 1 : Schéma du piège à particule développé par Philips et al (2000). Source: Walling (2013)

Pour l'étude des sources de MES/sédiments contemporaines, la plupart des études prennent en compte les MES en transit dans le système fluvial (Walling, 2013 ; Collins et al., 2017). Parmi ces études, on retrouve surtout des campagnes d'échantillonnage ciblées sur des évènements spécifiques (crues,

ruissellement) (Owens et al., 1999 ; Walling, 2005 ; Tiecher et al., 2015 ; Zebracki et al., 2015 ; Furuichi et al., 2016 ; Collins et al., 2017 ; Ferreira et al., 2017 ; Upadhayay et al., 2017 ; Chen et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019 ; Tiecher et al., 2019 ; Uber et al., 2019). Cela est surtout dû aux contraintes financières et logistiques que nécessite un échantillonnage précis des sources et des cibles (Guan et al., 2017). Certaines études collectent les échantillons de MES dans chaque affluent et à l'exutoire du bassin versant à l'aide d'un PAP (Koiter et al., 2013 ; Cooper et al., 2015 ; Sherriff et al., 2015 ; Furuichi et al., 2016 ; Smith et al., 2018 ; Chen et al., 2019 ; Gateuille et al., 2019), ce qui permet d'augmenter la période d'étude sur une ou plusieurs années (Stone et al., 2014 ; Sherriff et al., 2018 ; Smith et al., 2018). Cette technique d'échantillonnage est appliquée dans 29 % des études portant sur le traçage des sources en raison de sa capacité à intégrer les MES sur une période temporelle plus ou moins longue (Collins et al., 2010b ; Walling, 2013 ; Stone et al., 2014 ; Cooper et al., 2015 ; Yu et Rhoads, 2018). Le principe de fonctionnement du PAP repose sur la sédimentation des particules entrant dans le dispositif (Figure 1) (Collins et al., 2010b). L'eau entrant dans le dispositif est chargée en MES de diverses tailles de particules qui vont sédimenter (Walling, 2005). La conception du PAP est telle que la vitesse de l'eau va être considérablement réduite une fois entrée dans le piège (Upadahayay et al., 2017).

Cependant, d'autres stratégies peuvent être mises en place. Certaines études prélèvent les MES ponctuellement par centrifugation (Tiecher et al., 2015 ; Jalowska et al., 2017 ; Tiecher et al., 2019), ou par des pompes submersibles (Collins et al., 1997b ; Carter et al., 2003 ; Upadayay et al., 2017). D'autres études (e.g., Cooper et al., 2015 ; Yu et Rhoads, 2018 ; Uber et al., 2019) utilisent un échantillonneur automatique, par exemple de type ISCO (Figure 2). Ce type d'échantillonneur permet de prélever une quantité d'eau à un intervalle de temps donné afin d'obtenir plusieurs échantillons au cours d'un évènement. Les échantillons d'eau collectés sont centrifugés afin de récupérer les MES (Collins et al., 1997b ; Carter et al., 2003 ; Tiecher et al., 2015 ; Tiecher et al., 2019). L'échantillonnage automatique présente l'avantage de pouvoir être paramétré de façon à collecter des échantillons d'eau chargée en MES lorsqu'un seuil de débit ou de hauteur d'eau est atteint (Yu et Rhoads, 2018). Enfin, d'autres études collectent les MES de façon ponctuelle, sur quelques heures, à l'aide d'une centrifugeuse à flux continu (Walling, 2005).

Figure 2 : Photos d'un échantillonneur automatique ISCO. Source: Launay (2014).

Dans les cas où les échantillonneurs intégratifs ou automatiques ne sont pas disponibles ou difficile à mettre en place pour de multiples prélèvements simultanés sur un bassin versant, les sédiments déposés lors de crues peuvent être échantillonnés (31% parmi les 156 études considérées). De par la représentativité des dépôts sédimentaires, Sellier et al. (2020) ont estimé les apports des sédiments fins, à partir de deux bassins versants (minier et non miner) en Nouvelle-Calédonie, sur la base des dépôts de MES[5] collectés après deux crues. Wynants et al. (2020) ont aussi procédé à l'échantillonnage des sédiments déposés dans chaque affluent sur le bassin versant du lac Manyara (18 373 km²) afin de comparer les contributions modélisées à partir des sédiments déposés et en suspension. Les zones de dépôt considérées sont localisées sur les plaines d'inondation (Carter et al., 2003 ; Upadayay et al., 2017 ; Torres-Astorga et al., 2018), ou dans le lit du système fluvial (Hughes et al., 2009 ; Evrard et al., 2011 ; Collins et al., 2012 ; Collins et al., 2013 ; Koiter et al., 2013 ; Wilkinson et al., 2013 ; Fox et Martin, 2015 ; Zhou et al., 2016 ; Vercruysse et Grabowski, 2018 ; Evrard et al., 2019). L'échantillonnage des sédiments déposés garantit une masse suffisante de sédiment pour les analyses et restent représentatifs des apports du bassin versant lors d'un évènement hydrologique (Haddadchi et al., 2013). Wynants et al. (2020) ont démontré qu'il existe peu de différences de concentrations des propriétés géochimiques entre les sédiments déposés dans le lit du cours d'eau et les MES.

Une technique possible pour échantillonner les sédiments fins déposés dans le lit du cours d'eau est la suivante : un cylindre est positionné à la surface du lit puis une tige y est insérée pour remobiliser les sédiments déposés (Collins et al., 2013). Les sédiments remobilisés peuvent être récupérés à l'aide d'une pompe (Collins et Walling, 2006). En général cette méthode d'échantillonnage concerne les 5 cm à la surface du lit pour éviter de prélever les sédiments dans des conditions réductrices, et donc réduire le risque de transformations biogéochimiques des propriétés ; et cibler la zone de stockage préférentiel des MES après le dépôt.

[5] Les dépôts de MES sont aussi appelés « laisse de crue » (Antonelli et al., 2008 ; Flipo et al., 2018)

III.2 Echantillonnage pour l'étude des historiques des sources de MES/sédiments

L'étude de l'historique des sources de MES/sédiments est peu représentée dans la littérature (12% d'études sur les 156 publications répertoriées). Malgré cela, connaître l'historique des sources de MES/sédiments dans un BV présente un certain intérêt dans le calcul et la validation des bilans sédimentaires établis, la compréhension des sources actuelles et de l'évolution du contexte environnemental (érosion des sols, changements de pratiques agricoles, changements des conditions climatiques et hydrologiques) du bassin versant (Collins et al., 1997a ; Owens et al., 1999 ; Owens et Walling, 2002 ; Chen et al., 2017 ; Collins et al., 2017 ; Huang et al., 2019).

Les études sur les historiques des sources de sédiment s'appuient sur le carottage des sédiments dans les zones de dépôts du bassin versant. Ces zones de dépôt peuvent être des plaines d'inondations (Collins et al., 1997a ; Owens et al., 1999 ; Owens et Walling, 2002 ; Walling, 2005 ; Pulley et al., 2015 ; Van der Waal et al., 2015 ; Pulley et al., 2017 ; Manjoro et al., 2017 ; Pulley et al., 2018), des réservoirs en amont d'un barrage (Chen et al., 2017 ; Pulley et al., 2017 ; Wang et al., 2018 ; Huang et al., 2019), des lacs (D'Haen et al., 2012 ; Wynants et al., 2020), ou encore les zones deltaïques et estuariennes (D'Haen et al., 2012). Dans ces études, l'échantillonnage des sources prend en compte les MES contemporaines, en considérant que les traceurs inclus dans la signature géochimique (ou autre propriété) présentent un comportement conservatif sur la période temporelle étudiée (Owens et al., 1999 ; Walling, 2013). Cette hypothèse reste essentielle car il est rare d'avoir des échantillons de sols ou de MES « sources » similaires, d'un point de vue temporel, aux strates les plus profondes des carottes sédimentaires cibles (Manjoro et al., 2017). Néanmoins, certains travaux sur l'historique des sources procèdent à l'échantillonnage des sols souterrains pour caractériser les unités géologiques (Collins et al., 1997a). L'occupation des sols est peu considérée dans ces travaux en raison de la difficulté à disposer d'informations sur l'occupation des sols sur l'ensemble d'un bassin versant au cours des périodes passées considérées (Owens et al., 1999 ; D'Haen et al., 2012). Cependant, pour prendre en compte ces changements d'occupation des sols au cours du temps, Pulley et al. (2018) et Gateuille et al. (2019) ont procédé à un échantillonnage intégrant des sols de surface et souterrains pour caractériser chaque source respectivement dans le bassin versant de la rivière Nechako (25 200 km² ; Canada) et de la rivière Vuvu (65 km² ; Afrique du Sud).

III.3 Verrous liés à l'échantillonnage des MES/sédiments sources et cibles : quelles alternatives ?

La collecte des échantillons de MES peut induire de nombreuses incertitudes dans l'ensemble de la méthode de traçage notamment lorsque :

- Les échantillons sources et cibles collectés sont non représentatifs en raison de la variation spatiale et temporelle de la composition géochimique des sols et des MES/sédiments (Koiter et al., 2013 ; Owens et al., 2016 ; Collins et al., 2019 ; Uber et al., 2019),
- Les échantillons sont collectés sur des zones avec une faible connectivité au réseau fluvial (Koiter et al., 2013 ; Vercruysse et Grabowski, 2018),
- Le nombre d'échantillons pour caractériser les sources et les MES/sédiments cibles est faible (Small et al., 2004 ; Fu et al., 2008 ; Wilkinson et al., 2013 ; Sherriff et al., 2015 ; Collins et al., 2019 ; Gholami et al., 2019 ; Habibi et al., 2019 ; Uber et al., 2019),
- Une source n'est pas prise en compte ou pas incluse ce qui peut induire des erreurs importantes sur les résultats des contributions des sources (Hughes et al., 2009 ; Owens et al., 2016 ; Vercruysse et Grabowski, 2018).

Pour pallier à ces différents verrous, plusieurs alternatives peuvent être appliquées comme détaillé ci-après.

III.3.1 Choix et identification des groupes de sources

A ce jour, il existe peu d'étude qui précise l'impact de la classification des sources sur les résultats de la modélisation des sources (Pulley et al., 2017 ; Vercruysse et Grabowski, 2018). Cette étape de classification des sources est une étape de la méthode de traçage qui consiste à établir des groupes de sources distincts pour obtenir une bonne discrimination des sources et donc des estimations de contributions fiables (Pulley et al., 2017 ; Vercruysse et Grabowski, 2018). Seulement, il est reconnu dans la littérature, que chaque site échantillonné comme « type de source » ou source « géologiques » peut présenter des caractéristiques (érosion des sols, géologie, pratiques de gestion, type de culture, couvert végétal) différentes et qui peuvent évoluer au cours du temps (Owens et al., 2016). De plus, ces caractéristiques régissent la signature de chaque source, ce qui induit, dans le cas de plusieurs sites échantillonnés pour un type de source, une variabilité inhérente à chaque source identifiée (Pulley et al., 2017). En raison de la variabilité des concentrations des propriétés, des erreurs de classification peuvent être observées (Pulley et al., 2017). Cette stratégie d'échantillonnage, comme la collecte des types de sources présents sur plusieurs sites dans un bassin versant, est largement adoptée dans la littérature (Owens et al., 2016). Regrouper ces différents types de sources en une catégorie globale (agriculture, forêt, prairies…) peut compliquer la mise en place de mesures de réduction des apports sédimentaires sur la zone appropriée (Owens et al., 2016 ; Pulley et al., 2017).

Ainsi, des alternatives ont été mises en place pour éviter les erreurs de classification des sources. Par exemple, quelques études établissent les différents groupes de sources par des analyses de groupement (Walling et al., 1993). L'analyse de groupement est une méthode de classification qui

permet de différencier des groupes d'échantillons sur la base de leur similarité (calcul des distances euclidiennes par exemple ; Doulcier, 2013). D'autres étudient les différences de concentrations entre les sources et les cibles pour en déduire les groupes de sources (Pulley et al., 2017), ou emploient différentes classifications des sources pour ne choisir que la meilleure à la fin (Pulley et Collins, 2018).

Dans le cas où une source ne serait pas quantifiée (source manquante), la conséquence majeure est la perte de certaines propriétés, considérées comme étant non-conservatives, pour la discrimination des sources. Or, les contributions modélisées varient en fonction des propriétés utilisées ; donc la perte de propriétés due à une source manquante peut induire une mauvaise estimation des contributions (Hughes et al., 2009). L'étude de Vercruysse et Grabowski (2018) concerne l'influence de la classification des sources et l'impact d'une source manquante sur les résultats de la modélisation. Pour cela, ils ont réalisé des mélanges artificiels pour calibrer le modèle et, lors de la modélisation, ils ont enlevé chaque source à tour de rôle. Les résultats des contributions ont été comparés aux contributions obtenues avec le modèle réalisé avec toutes les sources et l'erreur (RMSE ; erreur quadratique moyenne) entre les deux est calculée comme base de la comparaison (Tableau 1).

Tableau 1: Valeurs de l'erreur calculée (RMSE) entre les contributions estimées avec toutes les sources (Ref) et les modèles avec une des sources supprimée (NL: sans la source "calcaire", NM: sans la source "meulière", NC: la source "charbon", NU: sans la source "urbaine ", NR : sans la source "berges "). Données issues des travaux de Vercruysse et Grobowski (2018).

Modèle	Contribution estimée	Erreur calculée (RMSE) entre :				
		Réf-NL	Réf-NM	Réf-NC	Réf-NU	Réf-NR
$PLSR_L$	Calcaire	-	28%	15%	29%	32%
$PLSR_M$	Meulière	15%	-	11%	11%	112%
$PLSR_C$	Charbon	11%	9%	-	10%	25%
$PLSR_U$	Urbain	22%	37%	5%	-	36%
$PLSR_R$	Berges	155%	74%	17%	133%	-

Ces résultats démontrent que si une source importante de MES n'est pas identifiée (par exemple les berges dans le Tableau 1), les erreurs associées aux contributions sont importantes. De ce fait, les apports sédimentaires à l'aval ne sont pas totalement expliqués par les sources identifiées. Etant donné que la modélisation des contributions résulte en des valeurs relatives, l'absence d'une source majeure de MES implique qu'elle sera remplacée par la source la moins bien définie (Vercruysse et Grabowski, 2018). A l'inverse, lorsque l'erreur est faible (exemple du charbon dans le Tableau 1), la source manquante n'est pas importante en terme d'apport sédimentaire.

Dans la littérature, la remobilisation des sédiments stockés dans le cours d'eau peut être considérée comme une source manquante car ces sédiments sont rarement pris en compte en tant que source dans les études de traçage. Les sédiments stockés dans le cours d'eau proviennent des différentes sources identifiées, mais les conditions favorables aux transformations biogéochimiques ou physiques vont favoriser la modification de la signature géochimique de ces particules (Collins et Walling, 2006). Ainsi, Collins et Walling (2006) ont démontré que, dans certains systèmes fluviaux, la remobilisation des sédiments fins peut être considérée comme une source non quantifiée de MES/sédiments.

III.3.2 La représentativité des échantillons

Afin d'obtenir des contributions des sources fiables et qui reflètent réellement les apports sédimentaires dans le système fluvial, les échantillons prélevés doivent être représentatifs des sources potentielles identifiées (Koiter et al., 2013 ; Collins et al., 2017). Cependant, il est difficile d'assurer que les sols sources échantillonnés soient représentatifs des MES/sédiments transportés le long du continuum fluvial. En effet, entre le moment de la mobilisation des MES/sédiments suite à l'érosion des sols et leur passage à l'exutoire, il y a un temps de transport au cours duquel les MES/sédiments peuvent être déposés ou modifiés (Small et al., 2004 ; Koiter et al., 2013 ; Sherriff et al., 2015 ; Upadhayay et al., 2017). Le temps de transport dépend de la localisation des sources, l'intensité de l'évènement (durée, localisé ou global), et la taille du bassin versant (Tiecher et al., 2019 ; Uber et al., 2019). De plus, Chen (2013) a mis en évidence que pendant des évènements de faibles débits, les complexes formés entre la matière organique dissoute et les métaux représentent une source non négligeable de MES dans le système fluvial (Chen, 2013). L'étude menée par Rose et al. (2018) aborde la question de l'influence des conditions hydrologiques sur la formation autochtone de MES, ce qui peut biaiser les résultats de contribution des sources en raison de la présence d'une source non quantifiée. Cette étude a mis en évidence des différences significatives de la conservativité des caractéristiques biogéochimiques et physiques des MES entre les évènements de crue et de faibles débits dans un petit bassin versant des Etats-Unis (7,25 km²) (Figure 3) (Rose et al., 2018).

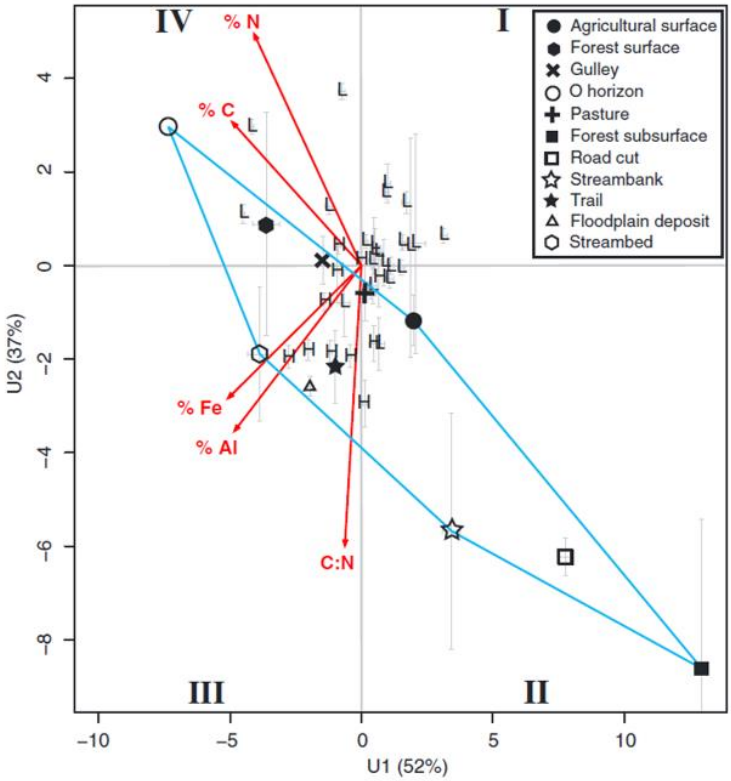


Figure 3: Position des échantillons de MES en crue (H) et faible débit (L) en fonction des échantillons source (limite du polygone bleu) (Source: Rose et al., 2018).

En effet, en période de crue, les MES présentent des caractéristiques organiques (carbone et azote organique totaux, $\delta^{13}C$ et $\delta^{15}N$) et géochimiques (Al et Fe) similaires avec celle des sources ; tandis que lors des faibles débits, ces caractéristiques des MES à la station de mélange diffèrent significativement de celles des sources. Etant donné que la correction granulométrique ne change pas les résultats, l'hypothèse émise est la présence d'une source non quantifiée de MES en lien avec la formation autochtone de MES, ou des processus de transformations (agglomération des particules, réactions d'oxydation, précipitation, complexation …) en fonction des conditions hydrologiques. En effet, ils ont démontré que, pendant les régimes hydrologiques de basses eaux, les particules transitant dans le cours d'eau sont plus riches en matière organique et en métaux que les particules prélevées au niveau des sources (Rose et al., 2018). Cependant, ils ont aussi identifié l'action de l'enrichissement en MO et particules fines des MES à l'aval par rapport aux sources lors des faibles débits qui va influencer les concentrations géochimiques des MES. Suite à cette étude, ils en ont conclu qu'au cours des périodes de régime de base, deux types de sources non quantifiées peuvent être mises en évidence : la formation autochtone de MES et la co-précipitation des métaux avec la MO (Chen, 2013 ; Rose et al., 2018).

Carter et al. (2003) ont tracé les sources des MES, collectées à l'exutoire du bassin de la rivière Aire (superficie de 1932 km²) au Royaume-Uni, à partir des différentes occupations des sols, des unités géologiques et des affluents. Les échantillons sources issus des deux affluents étaient collectés de manière ponctuelle, c'est-à-dire prélevés à un instant t, pendant plusieurs crues. Cette stratégie d'échantillonnage a permis d'étudier les évolutions des contributions entre les différentes crues et au cours d'une même crue. Les résultats de cette étude montrent l'existence d'une variation des contributions des sources entre les différentes crues, que ce soit pour les contributions des utilisations des sols (Figure 4a), des unités géologiques (Figure 4b) ou des affluents (Carter et al., 2003).

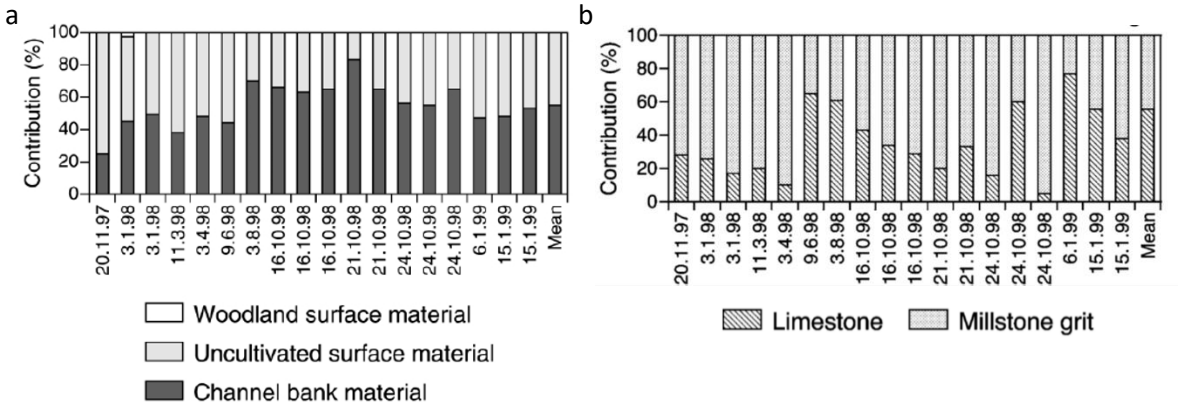


Figure 4 : Variabilité des contributions des sources a) utilisations des sources et berges, b) géologie, à l'amont du bassin versant de la rivière Aire (Royaume-Uni) à Kildwick. Source : Carter et al. (2003)

Carter et al. (2003) expliquent ces variations de trois façons :

- L'occupation des sols a été modifié entre les différentes crues échantillonnées (utilisation des sols, végétalisation des surfaces ou déforestation, la diminution de l'érosion des sols ou de la remise en suspension des sédiments au cours de l'évènement),
- L'échantillonnage au cours de la crue a été réalisé à des moments différents des épisodes de crue (crue, pic ou décrue). En effet, ils ont aussi démontré que les contributions peuvent plus ou moins varier pendant la crue (Figure 5),

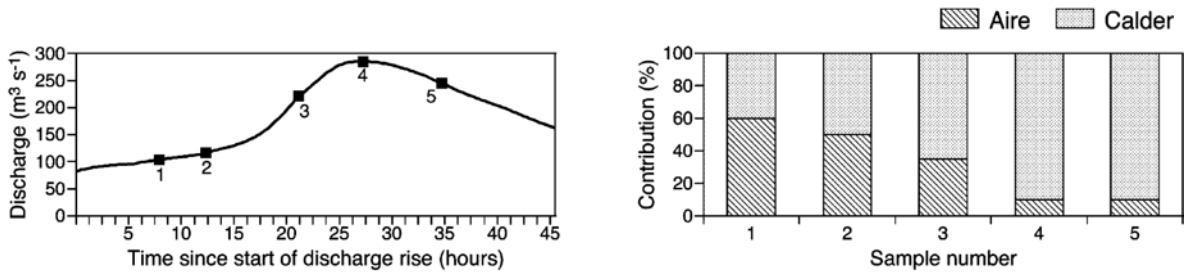


Figure 5 : Exemple de la variation des contributions de deux affluents (Aire et Calder) de la Rivière Ouse (Royaume-Uni) au cours d'un évènement de crue. Source : Carter et al. (2003)

- La saison influence l'érosion des sols. La Figure 4a montre que l'érosion des berges est moindre en été. Carter et al. (2003) supposent que cette influence saisonnière est due aux débits moins intenses en été ou encore à l'influence du processus de gel-dégel qui provoque une plus grande érosion des berges en hiver. Cependant, ils mettent en évidence le manque d'échantillons pour valider cette hypothèse.

De ce fait, lorsque les échantillons ponctuels sont utilisés, il est nécessaire de récolter un plus grand nombre d'échantillons au cours du même évènement ou de prélever des échantillons composites (Carter et al., 2003 ; Walling, 2005 ; Collins et al., 2013 ; Walling, 2013 ; Pulley et al., 2017 ; Smith et al., 2018 ; Collins et al., 2019 ; Gaspar et al., 2019a ; Uber et al., 2019). Aussi, afin de pallier au manque de représentativité des échantillons, il est possible d'utiliser un échantillonneur qui intègre la totalité de la crue (PAP) (Carter et al., 2003 ; Walling, 2005 ; Collins et al., 2010b ; Stone et al., 2014 ; Upadhayay et al., 2017 ; Yu et Rhoads, 2018) et, dans le cas des sources, de collecter uniquement les zones soumises à l'érosion (Tiecher et al., 2015 ; Pulley et al., 2017). Merten et al. (2010) préconisent aussi d'établir une stratégie d'échantillonnage sur plusieurs années avec un grand nombre d'échantillons pour caractériser les crues. Ainsi, l'étude de Carter et al. (2003) rejoint les observations et conclusions de Collins et al. (1997b) et, plus récemment, celles de Uber et al. (2019). Pour pallier au risque de prélever des échantillons non-représentatifs des sources, plusieurs auteurs ont mis en place une stratégie d'échantillonnage aléatoire à partir d'une représentation SIG des différents sites potentiels (Van der Waal et al., 2015 ; Sherriff et al., 2018 ; Gellis et al., 2019). Cependant, certains problèmes persistent comme l'accessibilité aux zones ciblées, l'acquisition de matériel (carottier, PAP) ou le coût des analyses, ce qui restreint parfois le nombre d'échantillons pris en compte (Upadhayay et al., 2017 ; Sherriff et al., 2018 ; Habibi et al., 2019).

En plus de la variabilité temporelle des contributions des sources, les estimations des contributions peuvent aussi varier selon la matrice sédimentaire choisie (Koiter et al., 2013 ; Zhou et al., 2016) et même au sein de chaque source (Pulley et al., 2017). Par exemple, Koiter et al. (2013) ont modélisé les contributions des sources aux MES et aux sédiments déposés dans le cours d'eau. Cependant, les MES sont caractérisées par une granulométrie fine, contrairement aux sédiments déposés. Etant donné que certaines propriétés (i.e. métaux et cations majeurs) ont plus d'affinité avec les particules fines, les concentrations des propriétés vont différer selon la matrice, ce qui induit des différences dans les estimations des contributions des sources (Pulley et al., 2017). Ainsi, les résultats de modélisation des contributions des sources divergent entre les deux matrices peuvent s'expliquer par la dépendance granulométrique de la composition des MES et sédiments (Koiter et al., 2013).

Pour les études sur l'historique des sources, la question de la représentativité est tout aussi présente que ce soit pour la caractérisation des sources ou des dépôts sédimentaires (Collins et al., 1997a ; Owens et Walling, 2002). En effet, le dépôt des MES/sédiments n'est pas uniforme le long du continuum fluvial, et les sédiments déposés dans le cours d'eau ou carottes sédimentaires peuvent ne pas refléter les apports sédimentaires majeurs des différentes sources (Owens et Walling, 2002 ; Collins et al., 2013 ; Manjoro et al., 2017 ; Wynants et al., 2020). A ce jour, une seule étude, menée par Manjoro et al. (2017), a tracé les sources de MES sur deux carottes sédimentaires prélevées sur un même site. Ils en ont conclu que l'évolution des contributions modélisées est différente entre les deux carottes issues du même site. La nécessité d'une étude plus précise, avec un plus grand nombre d'archives sédimentaire (sur le même site ou le long du continuum fluvial), est nécessaire quant à la définition de la source dominante de MES/sédiments (Owens et Walling, 2002 ; Wynants et al., 2020).

III.3.3 La connectivité des zones sources :

Il est important que les zones d'érosion des sols soient identifiées et connectées, directement (berges, zones à proximité du cours d'eau) ou indirectement (Collins et al., 2010b), au réseau fluvial (Koiter et al., 2013a ; Pulley et al., 2017 ; Gaspar et al., 2019a). La connectivité des sources au système fluvial peut se traduire par les voies de transfert des particules des sols érodés vers le cours d'eau (Koiter et al., 2013). Ces voies de transfert peuvent être favorisées par la topographie des zones (pentes), des drains ou les routes et l'absence de couvert végétal (Collins et al., 2010b ; Koiter et al., 2013). La connectivité des sources au cours d'eau va donc avoir un effet direct sur le transport sédimentaire et le dépôt des MES (Koiter et al., 2013 ; Vercruysse et Grabowski, 2018). La connectivité des sources est intermittente en raison de la variabilité temporelle de cette connexion (Koiter et al., 2013 ; Pulley et al., 2017) qui dépend des conditions hydrologiques (débits élevés), de la diminution du couvert végétal en hiver et du travail des sols agricoles. Ce verrou de la connectivité est d'autant plus problématique lorsqu'il est question des historiques des sources en raison de l'absence de telles informations pour les périodes prises en compte par la carotte sédimentaire. Par exemple, Pulley et al. (2015) ont adopté un échantillonnage des sols de surface sur toute la surface du bassin versant afin de tenir compte des différences de signature des diverses zones sources. Cependant, lorsqu'ils appliquent le test de conservativité, certaines propriétés présentent des concentrations plus élevées ou plus faibles que les concentrations dans certaines strates de la carotte sédimentaire. Or, le fait de prendre en compte des échantillons de sources possiblement non connectées au réseau fluvial peut induire des erreurs d'interprétation de la conservativité des propriétés par le biais du range test (cf. V.5.1). Ainsi, ces échantillons sources ne seront pas représentatifs des apports sédimentaires à la station de mélange.

Des solutions sont proposées dans la littérature, telles que l'étude de la variabilité des sources et des sites identifiés (processus d'érosion, connectivité) (Koiter et al., 2013 ; Sherriff et al., 2018), ou l'adoption de l'approche du traçage sur la base des affluents (Wilkinson et al., 2013).

III.3.4 Le nombre d'échantillons :

Afin de bien caractériser les sources, les processus de mobilisation et la variabilité inhérente à leur composition, il est important de disposer de suffisamment d'échantillons de chaque source (Small et al., 2002 ; Evrard et al., 2011 ; Pulley et al., 2018). Cependant, les campagnes d'échantillonnage sont coûteuses, ce qui fait que la plupart des études ne disposent que d'un nombre limité d'échantillons (e.g. inférieur à 20 échantillons ; Collins et al., 2017) (Small et al., 2004 ; Walling, 2013 ; Upadhayay et al., 2017). De plus, il n'y a pas de préconisations quant au nombre d'échantillons nécessaire pour optimiser la procédure (Owens et al., 2016) et parmi les études considérées, il y en a peu qui s'y intéresse. Certaines études avancent que 10 échantillons aléatoires seraient nécessaires pour la caractérisation des « types de sources » pour une zone d'étude de petite taille (de l'ordre de 2 ha ; Collins et al., 2019) ; d'autres estiment que 30 échantillons composites sont nécessaires (Owens et al., 2016). Small et al. (2004) ont étudié l'évolution de la variabilité des contributions en fonction du nombre d'échantillons collectés (Figure 6). Ils démontrent ainsi que plus le nombre d'échantillons augmente, plus l'incertitude associée aux contributions diminue.

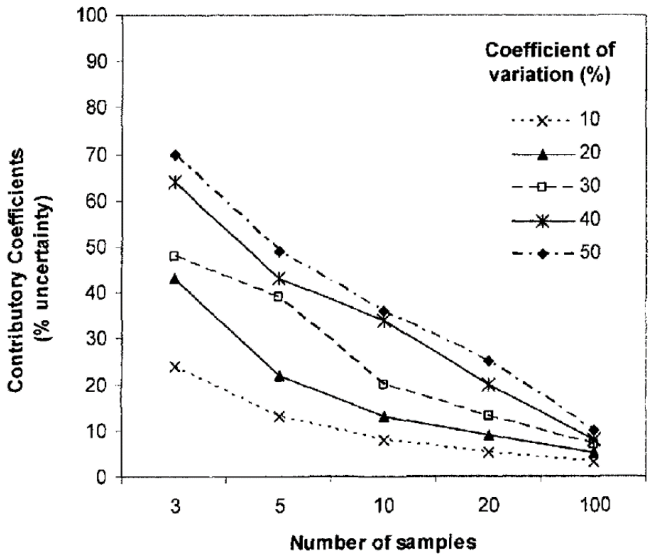


Figure 6 : Exemple de l'impact du nombre d'échantillon des sources sur les incertitudes associées aux contributions des sources estimées. Source : Small et al. (2004)

Small et al. (2004) et Owens et al. (2016) avancent que le nombre d'échantillons va dépendre de chaque site et de la variabilité intrinsèque des concentrations des propriétés utilisées. Cela nécessite donc une ou plusieurs études préliminaires pour étudier cette variabilité ou d'adapter la stratégie d'échantillonnage (Zhou et al., 2016). Une étude récente de Smith et al. (2018) ont testé le nombre d'échantillons (1, 5 et 10 échantillons) intégrés dans une procédure de mélange artificiel. Cela a permis

d'établir un nombre optimal d'échantillons collecté pour chaque source. La conclusion soutient que les mélanges réalisés avec 5 ou 10 échantillons par source présentent de meilleurs résultats de contribution que les mélanges avec un seul échantillon (Smith et al., 2018). Un minimum de 5 échantillons par « source géologiques », pour un bassin versant de 42,3 km², est aussi conseillé par Uber et al. (2019). Une synthèse publiée par Collins et al. (2017) conclut qu'un minimum de 20 échantillons par source est requis pour limiter les incertitudes associées aux contributions des sources. Il faut donc favoriser la collecte d'un grand nombre d'échantillons dans les études de traçage des sources de MES/sédiment (Small et al., 2004 ; Owens et al., 2016 ; Vale et al., 2016 ; Smith et al., 2018). Ceci est d'autant plus important lorsque les travaux portent sur des grands bassins versants (> 3000 km² ; Wilkinson et al., 2013), et que les sols sont échantillonnés pour caractériser les sources (Wilkinson et al., 2013).

Plusieurs alternatives permettant de considérer un nombre plus limité d'échantillons sont proposées dans la littérature telles que l'approche basée sur l'échantillonnage des affluents en tant que source (Wilkinson et al., 2013 ; Collins et al., 2017 ; Batista et al., 2018), l'échantillonnage composite des « types de sources » et « sources géologiques » (Walling, 2013 ; Owens et al., 2016 ; Upadhayay et al., 2017), ou encore le regroupement de sources qui présentent des signatures similaires (Zhou et al., 2016 ; Yu et Rhoads, 2018).

Synthèse :

La plupart des études de traçage des sources de MES/sédiments considèrent les sols comme sources de MES/sédiments fluviaux (i.e. types de sources et sources « géologiques »). Le problème majeur de ce type d'échantillon source est le risque de non-représentativité des zones échantillonnées et de la faible connectivité de ces zones au réseau fluvial, particulièrement critique pour les grands bassins versants (> 1000 km^2). L'approche basée sur les affluents permet de s'en affranchir. Par conséquent, c'est cette approche qui a été appliquée dans le bassin versant du Rhône.

De nombreuses techniques d'échantillonnage ont été adoptées pour caractériser les sources de MES/sédiments. Par exemple, on retrouve l'échantillonnage ponctuel (préleveur automatique, prélèvements manuels, centrifugeuse en continue) et l'échantillonnage intégratif avec les pièges à particules, dont l'utilisation permet de s'affranchir de la non-représentativité des échantillons ponctuels. Dans le cadre de ma thèse, nous avons à la fois utilisé des pièges à particules pour échantillonner mensuellement les MES des affluents et des stations cibles du Rhône, des centrifugeuses fixes sur deux stations cibles (Jons et Arles) et une centrifugeuse mobile pour l'échantillonnage ponctuel d'évènements particuliers (crues) (cf. Chap.2).

IV. Les différents types de propriétés utilisées pour tracer les sources

Dans cette partie, il est question de présenter les différentes propriétés (c'est-à-dire les concentrations en éléments inorganiques/organiques et les valeurs des paramètres magnétiques ou physiques qui caractérisent les MES/sédiments) qui peuvent être utilisées en tant que traceurs dans la procédure de traçage des sources. Nous parlerons de propriétés pour généraliser les éléments et paramètres applicables pour caractériser les MES/sédiments et de traceurs lorsque les propriétés discriminantes sont sélectionnées pour l'application du modèle de mélange.

Dans la littérature, bien que la majorité des travaux utilisent des propriétés géochimiques pour tracer les sources des MES, de nombreux types de propriétés sont étudiés. Parmi ces propriétés, il y a les radionucléides (Zebracki et al., 2015 ; Jalowska et al., 2017 ; Sellier et al., 2020), les propriétés physiques des MES/sédiments (e.g., granulométrie, couleur) (Pulley et al., 2018), minéralogiques (e.g., argiles, teneur en minéraux) (D'Haen et al., 2012), magnétiques (Pulley et al., 2015), biogéochimiques (e.g., biomarqueurs tels que les alcanes et acides gras, azote, carbone et phosphore) (Chen et al., 2017 ; Collins et al., 2019), et biogéniques (e.g., pollen) (D'Haen et al., 2012). Chacune de ces propriétés présente des avantages et des inconvénients relatifs à leur utilisation dans les études de traçage. D'Haen et al. (2012) ont réalisé une synthèse bibliographique complète sur les types de propriétés utilisées comme traceurs et ils ont déterminé leur domaine d'utilisation selon trois critères : l'échelle temporelle (MES contemporaines, carotte sédimentaire), l'échelle spatiale (bassins versants plus ou moins grands) et la granulométrie (sédiments fins, sables, graviers).

IV.1 Les propriétés physiques

Parmi les propriétés physiques, la couleur des sédiments ou des MES est beaucoup utilisée pour déterminer leur origine. Cette propriété a été l'une des premières appliquée pour tracer les sources de sédiment (Grimshaw et Lewin, 1980 ; Davis et Fox, 2009). La couleur est une propriété facilement mesurable, d'une façon rapide, peu coûteuse et non destructive (D'Haen et al., 2012 ; Haddadchi et al., 2013 ; Pulley et al., 2018). La discrimination peut se faire selon la teneur en carbone, en fer et en carbonates des sols et des sédiments car ce sont des éléments qui influencent les paramètres colorimétriques des sédiments/MES (Pulley et al., 2018). Ainsi, les sources potentielles peuvent être représentées par les différentes utilisations des sols, les unités géologiques ou encore la profondeur (sols de surface, sols de sub-surface) (Uber et al., 2019). Pour ces mesures, des scanners couleurs peuvent être utilisés (Pulley et al., 2018), mais la méthode par spectroscopie visible et proche infrarouge reste la plus utilisée (Martínez-Carreras et al., 2010 ; Koiter et al., 2013 ; Brosinski et al., 2014 ; Uber et al., 2019). Ainsi, l'utilisation de cette propriété comme traceur prend de plus en plus d'importance dans la littérature pour le traçage des sources de MES contemporaines, mais concerne

très peu d'études sur l'historique des sources (Pulley et al., 2018). Pulley et al. (2018) ont été les premiers à intégrer la couleur comme traceur sur des historiques de dépôts sédimentaires. En effet, dans le cas des historiques de dépôts, les propriétés magnétiques des sédiments sont beaucoup plus utilisées (D'Haen et al., 2012) ; de ce fait, les propriétés magnétiques servent de référence dans cette étude. Ainsi, Pulley et al. (2018) ont conclu que ces traceurs colorimétriques peuvent être appliqués pour tracer les sources de sédiment mais avec des précautions particulières. En effet, la couleur étant fortement influencée par la teneur en MO, elle ne peut être appliquée que dans des bassins versants sujets à une productivité primaire faible. Lorsque la productivité primaire est importante dans le cours d'eau, les risques que les traceurs soient non-conservatifs sont élevés. En plus de la teneur en MO, d'autres facteurs, tels que l'humidité, les altérations physico-chimiques et la sélectivité granulométrique, peuvent influencer la signature spectro-colorimétrique des sédiments et induire ainsi un comportement non-conservatif (Haddadchi et al., 2013 ; Koiter et al., 2013 ; Pulley et al., 2018). En ce sens, Uber et al. (2019) ont mis en évidence des différences de signatures colorimétriques entre les deux fractions granulométriques étudiées. Ainsi, ces auteurs supposent une non-conservativité de ces traceurs qui entraîne des incertitudes plus ou moins importantes sur la contribution des sources (Uber et al., 2019).

IV.2 L'utilisation des spectres spectroscopiques

Parmi les propriétés que l'on retrouve dans la littérature pour tracer les sources de MES/sédiments, les analyses spectroscopiques intégrant les bandes d'absorption sont de plus en plus utilisées (Tableau 2) (Torres-Astorga et al., 2018). Leur utilisation repose sur l'analyse DRIFT (Spectroscopie diffuse de réflectance à transformée de Fourrier) dans plusieurs régions spectroscopiques : l'UV-visible (Tiecher et al., 2015), le moyen infrarouge (MIR ; Ni et al., 2019) ou le proche IR (Brosinsky et al., 2014 ; Verheyen et al., 2014) en tant que signature des sources (Torres-Astorga et al., 2018). Ces données peuvent être intégrées directement sous la forme de spectres analysés dans le visible (Uber et al., 2019), le MIR, le proche IR ou encore dans une région spectrale recouvrant à la fois le visible et le proche IR (Tiecher et al., 2015 ; Evrard et al., 2019). Chacune de ces régions spectrales présentent des caractéristiques différentes selon les propriétés physiques, géochimiques ou la MO associées aux différentes bandes d'absorption (Tableau 2 et Figure 7 ; Brosinsky et al., 2014 ; Torres-Astorga et al.,

2018) (Tiecher et al., 2015). De même que chaque spectre présente des particularités relatives à l'évolution de la réflectance mesurée (Brosinsky et al., 2014).

Tableau 2: Identification de régions spectrales permettant de caractériser les échantillons de sources et cibles. Source : Torres-Astorga et al. (2018).

Soil component	Wavenumber (cm^{-1})	Related bonds	Reference
Clay minerals	3690–3620 950–600	–OH stretch band of Kaolinite	(Janik et al. 1998; Madejová et al. 2017; Nguyen et al. 1991)
	3630–3620	–OH stretch band of smactite	(Janik et al. 1998; Madejová et al. 2017; Nguyen et al. 1991)
	1200–700	Si–O stretch bands	(Janik et al. 1998; Madejová et al. 2017; Nguyen et al. 1991)
	600–400	Si–O bending	
Carbonates	2520–2513 1798	CO_3^{-2} Carbonates calcite dominated	(Bruckman and Wriessnig 2013; Van der Marel and Beutelspacher 1976)
	1445	Carbonates, carboxylates	
Iron oxides	600–700	Fe–O	(Van der Marel and Beutelspacher 1976)
Iron oxyhydroxides	3100, 900, 800	Fe–O–O–H	(Van der Marel and Beutelspacher 1976)
Phosphorous compounds	1250–750	P–O–H stretch bands and bending	(Janik et al. 1998; Kizewski et al. 2011)
Aluminum and Fe phosphates	1090 and 1150	P–O–H stretch bands	(Kizewski et al. 2011)
Metal phytates	900–790 triplet	P–O–C stretch bands	(He et al. 2006a, b)

Les avantages de ces traceurs spectroscopiques sont l'analyse non-destructive des propriétés, le faible coût d'application ainsi qu'une rapidité d'analyse (Tiecher et al., 2015 ; Evrard et al., 2019). En revanche, ils sont affectés par la variation de la teneur en matière organique (Walling, 2013).

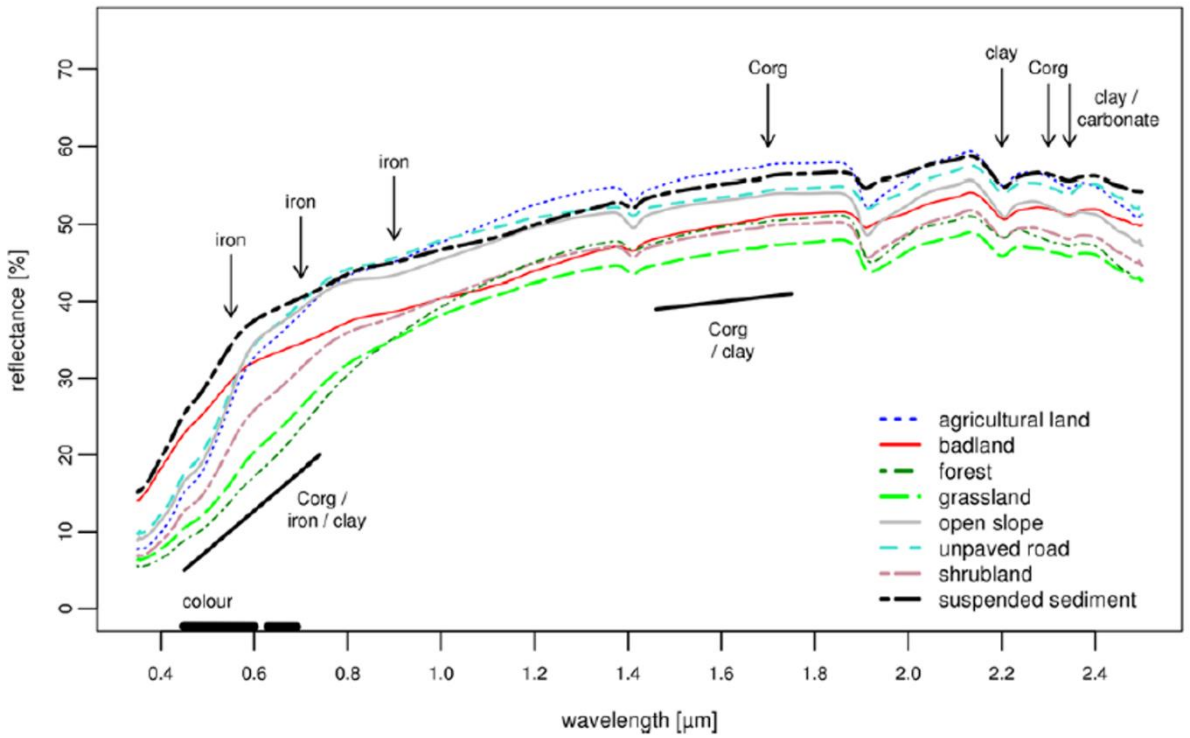


Figure 7 : Exemple de spectres, représentant la réflectance (en %) en fonction de la longueur d'onde (en µm), pour la caractérisation des échantillons sources (agriculture, forêt, prairies, pentes, routes non pavées, garrigue) et des cibles (sédiments en suspension). Source : Brosinsky et al. (2014).

IV.3 Les propriétés magnétiques

Utilisés dès les années 1980-90 dans les modèles de mélanges (Vale et al., 2016 ; Rowntree et al., 2016), les traceurs magnétiques peuvent discriminer les sources de sédiment selon leur géologie, la profondeur (sols de surface/sub-surface) (Haddadchi et al., 2013 ; Rowntree et al., 2016) et sont largement utilisés et préconisés dans l'étude des historiques des sources (Owens et al., 1999 ; D'Haen et al., 2012 ; Pulley et al., 2015 ; Pulley et al., 2018). Ils regroupent la susceptibilité magnétique à basse et haute fréquence, l'aimantation rémanente anhystérique (ARM), l'aimantation rémanente isotherme (IRM), à champ élevé (HIRM) ou à isotherme saturée (SIRM) (Krishnappan et al., 2009 ; Haddadchi et al., 2013). Ces différentes propriétés magnétiques des sédiments sont modulées par la composition minéralogique et géochimique des sédiments, la spéciation des oxydes de fer et la granulométrie (D'Haen et al., 2012 ; Pulley et al., 2018). De cette façon, ils vont présenter un pouvoir discriminant des sources important, très utile dans la procédure de traçage des sources sédimentaires. Cependant, dans la littérature récente, on retrouve ces traceurs le plus souvent combinés avec des traceurs géochimiques (Rowntree et al., 2016). Aussi, lorsque certaines études ont prouvé l'efficacité de la susceptibilité magnétique comme traceur unique pour déterminer les sources de sédiments (Van der Waal et al., 2015 ; Rowntree et al., 2016), d'autres utilisent cette propriété comme référence pour valider qualitativement les modèles géochimiques et/ou colorimétriques (Uber et al., 2019).

Les avantages liés à l'intégration de ces propriétés magnétiques dans les procédures de traçage des sources, sont leur mesure rapide, peu coûteuse et non destructive qui offre un moyen abordable et fiable aux gestionnaires des bassins versants pour identifier les sources majeures de sédiments (Haddadchi et al., 2013 ; Rowntree et al., 2016 ; Uber et al., 2019). Cependant, ils ne sont pas linéairement additifs et peuvent avoir un comportement non-conservatif, compromettant ainsi leur utilisation dans les procédures de traçage des sources (Haddadchi et al., 2013 ; Pulley et al., 2018 ; Uber et al., 2019). En effet, ils sont fortement influencés par la sélectivité granulométrique et la teneur en MO au cours du transport ou du dépôt sédimentaire, ainsi que par de nombreuses réactions géochimiques (Haddachi et al., 2013 ; Pulley et al., 2018 ; Uber et al., 2019).

IV.4 Les radionucléides

La première utilisation des radionucléides en tant que traceurs remonte à 1993 (Vale et al., 2016) et ils restent très utilisés encore aujourd'hui, que ce soit seuls ou combinés avec d'autres types de traceurs dans le but d'améliorer la discrimination des sources (Evrard et al., 2011 ; D'Haen et al., 2012 ; Sellier et al., 2020). De nombreux radionucléides anthropiques et naturels existent mais seuls le ^{137}Cs, ^{210}Pb en excès et le ^{7}Be sont couramment utilisés comme traceurs pour les sources de MES/sédiments contemporains (Walling, 2005 ; Krishnappan et al., 2009 ; Haddadchi et al., 2013 ; Jalowska et al.,

2017). Dans le cas des études de l'historique des sources de sédiment, les radionucléides sont uniquement utilisés pour la datation et l'estimation du taux de sédimentation des carottes sédimentaires (D'Haen et al., 2012).

Ces trois radionucléides sont issus des retombées atmosphériques suite aux essais nucléaires des années 60 pour le ^{137}Cs (Haddadchi et al., 2013 ; Jalowska et al., 2017), ou aux réactions de décomposition d'autres éléments pour le ^{210}Pb et le ^{7}Be (Haddadchi et al., 2013). En effet, le ^{210}Pb en excès est issu de la décomposition du ^{222}Rn dans l'atmosphère ou bien du ^{226}Ra géogène (Krishnappan et al., 2009 ; Haddadchi et al., 2013). Le ^{7}Be, quant à lui, est d'origine naturelle, suite à la dégradation d'atomes d'azote et d'oxygène par les rayons cosmiques (Haddadchi et al., 2013).

L'avantage de l'utilisation de ces propriétés pour tracer des sources de MES/sédiments repose sur le fait que suite à leurs retombées atmosphériques sur les sols de surface (les 10 premiers centimètres environ), les radionucléides sont adsorbés et accumulés (Walling, 2005 ; Haddadchi et al., 2013 ; Wilkinson et al., 2013). En plus de cette accumulation préférentielle dans les sols de surface, les retombées atmosphériques assurent une répartition des radionucléides qui n'est pas influencée par la géologie du bassin versant (Krishnappan et al., 2009 ; Haddadchi et al., 2013). Ainsi, ces radionucléides fournissent un moyen robuste et fiable pour discriminer les sources des sols de surface par rapport aux sols souterrains (berges, érosion des lits des cours d'eau) (Haddadchi et al., 2013 ; Koiter et al., 2013 ; Sellier et al., 2020). De par cette accumulation dans les sols de surface, ces propriétés peuvent aussi être utilisées pour différencier les sols agricoles et les sols non cultivés. En effet, le labourage des sols cultivés entraine un mélange des couches souterraines et de surface causant ainsi une diminution des concentrations dans les horizons de surface (Krishnappan et al., 2009 ; Hughes et al., 2009 ; Koiter et al., 2013 ; Jalowska et al., 2017). De plus, Evrard et al. (2011) ont utilisé le rapport entre le ^{137}Cs et le ^{7}Be afin de déterminer les processus d'érosion des sols principaux dans les bassins versants (écoulement des terres, formation de canaux d'érosion, érosion par ravinement…).

Cependant, ces propriétés peuvent avoir un comportement non conservatif le long du continuum fluvial ou le long de profil sédimentaires (D'Haen et al., 2012 ; Koiter et al., 2013 ; Huang et al., 2019). En effet, leur temps de demi-vie varie de quelques jours pour le ^{7}Be à environ 30 ans pour le ^{137}Cs (Haddadchi et al., 2013 ; Jalowska et al., 2017). Cette caractéristique peut à la fois être un inconvénient majeur mais aussi un avantage pour discriminer les sédiments récemment érodés et apportés au système fluvial et les sédiments plus anciens (Koiter et al., 2013 ; Wilkinson et al., 2013).

IV.5 Les propriétés géochimiques inorganiques

Largement retrouvés dans l'application de la méthode de traçage des sources de sédiments dans la littérature, les propriétés géochimiques regroupent les éléments traces métalliques (ETM : As, Ba, Co,

Cr, Cs, Hf, Sc, Ta, Th, Zn, Ag, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl et V) et les éléments majeurs (Fe, K, Na, Al, Ca, Mg, Ti, CaO, Na_2O…) (D'Haen et al., 2012 ; Haddadchi et al., 2013 ; Davies et al., 2018 ; Tiecher et al., 2019). Cette popularité s'explique par la rapidité et le moindre coût des analyses avec la détermination des concentrations de nombreux éléments simultanément par ICP-OES, ICP-MS ou spectromètre XRF (Koiter et al., 2013 ; Davies et al., 2018). Les concentrations des éléments traces ou majeurs sont influencées par plusieurs facteurs tels que la géologie, la lithologie, la pédogenèse et l'utilisation des sols des bassins versants (Davis et Fox, 2009 ; Koiter et al., 2013 ; Haddadchi et al., 2013 ; Wilkinson et al., 2013 ; Davies et al., 2018). De ce fait, ces traceurs géochimiques présentent un fort pouvoir discriminant des sources de sédiment (D'Haen et al., 2012 ; Haddadchi et al., 2013).

Malgré ces avantages majeurs, ces propriétés sont soumises à divers processus d'altération et de transformation selon les caractéristiques du bassin versant et les conditions environnementales qui favorisent un comportement non-conservatif des éléments pendant le transport sédimentaire (Koiter et al., 2013 ; Owens et al., 2016 ; Chen et al., 2017). Chen et al. (2017) ont aussi mis en évidence que ces traceurs géochimiques ne peuvent pas être utilisés dans le cas d'un bassin versant avec une géologie homogène, en raison de l'influence de la géologie sur la composition géochimique du sol, et nécessitent donc l'utilisation d'autres propriétés plus adaptées.

Dans les traceurs géochimiques, le groupe des terres rares, regroupant le Ce, Eu, La, Lu, Sm, Tb et Yb, a été peu utilisé dans le traçage des sources et a fait l'objet d'étude seuls (Blake et al., 2017) ou combinés avec les ETM et les majeurs (Habibi et al., 2019). Blake et al. (2017) ont démontré l'utilité des terres rares et de rapports élémentaires, tels que Zr/Sc et Th/Sc, pour estimer les contributions des sources géologiques en comparant ces résultats avec l'approche pétrogénique (diagramme Quartz-Feldspath-fragments Lithiques (QFL)). L'avantage des terres rares est leur faible degré d'altération au cours du transport sédimentaire (Blake et al., 2017). De plus, Habibi et al. (2019) ont démontré que l'ajout de ces éléments dans la signature géochimique améliore la discrimination des sources. Cependant, malgré le faible risque d'altération des terres rares, leurs concentrations sont faibles (Trommetter et al., 2020) et peuvent être affectées lors du processus d'érosion, du dépôt et la compression des roches sédimentaires (Blake et al., 2017). De plus, les rapports élémentaires des terres rares ne sont pas linéairement additifs et ne sont donc pas applicables dans tous les modèles de mélange (Habibi et al., 2019).

IV.6 Les propriétés organiques

Les propriétés organiques, initialement utilisées dans les méthodes de traçage des sources en 2008 (Vale et al., 2016), regroupent le $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, le carbone, l'azote et le phosphore total, ainsi que les biomarqueurs (alcanes, acides gras) (D'Haen et al., 2012 ; Koiter et al., 2013a ; Owens et al., 2016).

Lorsque la géologie du site d'étude est relativement homogène ou que chaque utilisation des sols identifiée est implantée sur différentes unités géologiques, les propriétés organiques présentent des avantages considérables. En effet, elles permettent de discriminer les sources sur la base des espèces végétales présentes (différents types de cultures, forêts, …) ou les différents types d'utilisation des sols (Koiter et al., 2013 ; Chen et al., 2017, 2019 ; Upadhayay et al., 2017 ; Bahadori et al., 2019), et de la profondeur (différenciation sols de surface et subsurface) (Collins et al., 2019). Cependant, les propriétés organiques dépendent fortement de la teneur en matière organique des sédiments (D'Haen et al., 2012). Ainsi, certaines études, qui appliquent ce type de propriétés, ont démontré la non-conservativité de ces propriétés dans les systèmes fluviaux (Collins et al., 2014). Par ailleurs, D'Haen et al. (2012) et Collins et al. (2019) préconisent leur utilisation en combinaison avec d'autres types de traceurs tels que les propriétés géochimiques ou les radionucléides. De plus, Koiter et al. (2013) et Upadhayay et al. (2017) ont appliqué une méthode de traçage à l'aide des isotopes stables spécifiques aux composés organiques (CSSI) qui permettent d'avoir des traceurs plus robustes pour le traçage des sources en raison de la plus grande résistance de ces éléments aux processus d'altération (Koiter et al., 2013a).

Concernant les biomarqueurs, Chen et al. (2017) ont mis en évidence l'utilisation des alcanes impairs à longue chaîne mais seulement sur des échelles temporelles courtes (de l'ordre de la décennie). En effet, ces alcanes sont influencés par la variation de l'utilisation des sols (changement de type de culture) et la décomposition de la matière organique. Upadhayay et al. (2017) ont étudié l'utilisation des signatures isotopiques des acides gras pour tracer les sources de sédiments. Ils privilégient l'utilisation du $\delta^{13}C$ et $\delta^{2}H$ des acides gras saturés et comprenant de longues chaînes carbonées (> 20 atomes de carbone) pour tracer les sources de MES. L'avantage réside dans le fait que ces acides gras sont produits par des plantes vasculaires (donc dans les sites de dépôts, les algues et micro-organismes ne présentent pas de source de contamination) et qu'ils sont résistants à la dégradation et au fractionnement isotopique dans les sols et sédiments (Upadhayay et al., 2017). De plus le $\delta^{2}H$ permet de différencier les types de végétaux (herbes, arbustes et arbres) et permet ainsi de discriminer les prairies des forêts, par exemple. Cependant, l'application de cette approche CSSI est l'une des plus récente (application dès 2008 ; Walling, 2013 ; Vale et al., 2016), et elle nécessite des études supplémentaires notamment sur la procédure d'extraction et d'analyse de ces acides gras (Owens et al., 2016 ; Upadhayay et al., 2017).

Synthèse :

De nombreux types de propriétés ont été appliqués en tant que traceurs depuis le début des études de traçage des sources de MES/sédiments. Malgré l'utilisation croissante des analyses spectroscopiques pour tracer les sources de MES/sédiments, les propriétés géochimiques restent celles qui sont les plus utilisées (77% des études parmi les 156 considérées) dans la littérature en raison de leur fort pouvoir discriminant des sources de MES/sédiments. Par conséquent, en plus de la disponibilité des appareils analytiques adéquats dans notre laboratoire (ICP-OES et ICP-MS), les propriétés géochimiques, plus précisément les éléments traces et majeurs, ont été retenues pour l'étude des sources de MES contemporaines et historiques dans le cadre de ma thèse.

V. Notion de conservativité des traceurs

Pour s'assurer de la faisabilité de la comparaison entre les échantillons sources et cibles et de l'application robuste de la méthode de traçage des sources, il est donc essentiel de s'assurer du comportement conservatif des traceurs (Collins et Walling, 2002 ; D'Haen et al., 2012 ; Fu et al., 2008 ; Owens et al., 2016 ; Collins et al., 2017 ; Laceby et al., 2017 ; Bahadori et al., 2019) ; ou alors les transformations et processus impactant une évolution temporelle et/ou spatiale de ces traceurs doivent être négligeables ou quantifiées (Belmont et al., 2014 ; Koiter et al., 2018). En effet, l'intégration de traceurs non-conservatifs dans les procédures de traçage des sources va induire une augmentation significative des incertitudes sur les résultats des contributions (Collins et al., 2017 ; Manjoro et al., 2017 ; Uber et al., 2019 ; Sellier et al., 2020). Cette conservativité des traceurs implique que les propriétés restent inchangées à l'échelle spatiale, de la source à l'exutoire du bassin versant, et à l'échelle temporelle (pour les profils sédimentaires) (Yu et Rhoads, 2018 ; Wynants et al., 2020). Or, d'après Koiter et al. (2013a) et Rose et al. (2018), cette conservativité reste peu démontrée dans les systèmes fluviaux, nécessitant des études supplémentaires pour mieux comprendre les réactions impliquées.

Dans la littérature, parmi les nombreuses études qui ont mis en évidence la nécessité de garantir la conservativité des traceurs appliqués dans les méthodes de traçage (Collins et al., 1997 ; D'Haen et al., 2012 ; Fu et al., 2008 ; Sherriff et al., 2015 ; Owens et al., 2016 ; Rose et al., 2018 ; Pulley et al., 2018 ; Sellier et al., 2020 ; Wynants et al., 2020), certaines ont répertorié les différents facteurs et processus influençant les diverses propriétés utilisées (Ankers et al., 2003 ; Carter et al., 2006 ; D'Haen et al., 2012 ; Fu et al., 2008 ; Smith et Blake, 2014 ; Laceby et al., 2017 ; Koiter et al., 2018 ; Rose et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019). Pour les MES et les sédiments contemporains, cela concerne la remobilisation des sédiments déposés (Collins et Walling, 2006), les conditions hydrologiques (Rose et al., 2018), les

apports anthropiques (Sherriff et al., 2015), les altérations biogéochimiques, la variation de la teneur en matière organique entre les échantillons des sources et des cibles, et la variation de la distribution granulométrique au cours des diverses phases d'apports, de transport et de stockage sédimentaires dans les systèmes fluviaux (Walling, 2013 ; Laceby et al., 2017 ; Koiter et al., 2018 ; Rose et al., 2018 ; Chen et al., 2019 ; Uber et al., 2019). Ces facteurs n'ont pas tous reçu la même attention dans les études de traçage des sources. En effet, la plupart des travaux prennent en compte la sélectivité granulométrique (Collins et al., 2017), et certains de ces travaux ont mis en évidence que la principale source d'incertitude, sur les résultats des contributions des sources, relève des différences de distribution granulométrique entre les sources et les cibles (Pulley et al., 2015 ; Pulley et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019 ; Uber et al., 2019). Concernant les sédiments historiques, les différences de distribution granulométrique et de teneur en MO entre les carottes sédimentaires et les sources contemporaines sont largement documentées (Collins et al., 1997a ; D'Haen et al., 2012). Cependant, il existe d'autres facteurs tout aussi importants à considérer pour expliquer le non-conservatisme des propriétés comme notamment la mise en place des processus diagénétiques et pédogénétique dans la colonne sédimentaire (Collins et al., 1997a ; Owens et al., 1999 ; D'Haen et al., 2012 ; Walling, 2013 ; Pulley et al., 2015 ; Collins et al., 2017).

Malgré cela, certaines études soulèvent un manque de connaissances sur le comportement non-conservatif des propriétés géochimiques, colorimétriques et radiométriques, propre à chaque système hydrographique (Sherriff et al., 2015 ; Pulley et al., 2015 ; Owens et al., 2016 ; Koiter et al., 2018), et le manque de méthodes alternatives robustes et standardisées pour prendre en compte cela (Owens et al., 2016). Pulley et al. (2015) soulignent que le peu d'informations relatives à la conservativité des traceurs, pour tracer les sources de MES/sédiments, est essentiellement dû à l'absence de validation des contributions modélisées (avec plusieurs groupes de traceurs) à l'aide de données telles que la dynamique sédimentaire (bilans, flux) des réseaux fluviaux. Malgré l'absence de procédure robuste et standardisée, certaines alternatives ont été mises en place pour répondre à ce problème (Koiter et al., 2013a) et sont détaillées ci-après.

V.1 Processus biogéochimiques

De nombreuses réactions biogéochimiques, favorisées par des modifications des conditions physico-chimiques, peuvent impacter les propriétés des MES ou sédiments déposés mais, malgré les préconisations de Collins et al (1997a), très peu d'études portent sur leur impact dans le traçage des sources de sédiments/MES (Collins et al., 2017).

Pour les MES contemporaines, plusieurs processus biogéochimiques tels que la sorption/désorption, la dissolution, la précipitation, l'oxydation ou la réduction, l'adsorption par les plantes, dépendent des

conditions environnementales et peuvent affecter les propriétés des sédiments (Sherriff et al., 2015 ; Pulley et al., 2015 ; Rose et al., 2018). Par exemple, Rose et al. (2018) ont mis en évidence qu'en période d'étiage, les processus de co-précipitation des métaux avec la MO sont prédominants pendant le transport des MES, ce qui ne permet pas d'appliquer de manière robuste et fiable l'approche de traçage géochimique puisque ces MES « formées *in situ* » ne sont pas prises en compte en tant que source. Carter et al. (2006) ont étudié la variabilité spatiale et temporelle des métaux dans les MES, à travers leurs concentrations et leur spéciation dans deux systèmes fluviaux du Royaume-Uni. Leurs résultats démontrent l'influence prépondérante des oxydes de fer et de manganèse et de la MO sur les concentrations en métaux. En effet, dans les deux bassins versants étudiés, ils ont démontré que les métaux sont principalement transportés par la fraction organique et les oxydes de Fe et Mn. Carter et al (2006) ont aussi mis en évidence la variabilité temporelle des concentrations des métaux ; les concentrations des métaux dépendent de chaque évènement et de l'ampleur de celui-ci. Aussi, en raison des processus et de la variabilité qui sont spécifiques à chaque élément, il est impossible de généraliser sur le comportement des métaux dans les systèmes fluviaux. Plus récemment, Uber et al. (2019) ont étudié l'effet du transport et du stockage des MES/sédiments (entre 1 et 22 jours) dans un petit bassin versant (superficie de 42,3 km²) sur la réactivité des propriétés mesurées. Ils concluent que les effets des processus biogéochimiques impliqués lors du transport et du stockage temporaire des MES sur les propriétés géochimiques (i.e. Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, K_2O, CaO, TiO_2, V, MnO, Fe_2O_3, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, and Zr) et colorimétriques sont moindres que ceux de la distribution granulométrique.

De plus, ces processus biogéochimiques peuvent être considérables pour les études sur les carottes sédimentaires, où les durées de stockage sont beaucoup plus longues et donc soumises à des variations des conditions physico-chimiques (Pulley et al., 2015 ; Owens et al., 2016 ; Manjoro et al., 2017). En effet, des études mettent en évidence l'importance des processus biogéochimiques sur les propriétés mesurées le long du profil sédimentaire sur l'incertitude des résultats du traçage des sources (Collins et al., 1997a ; Owens et al., 1999 ; D'Haen et al., 2012 ; Pulley et al., 2015 ; Collins et al., 2017 ; Pulley et al., 2018). Plusieurs processus sont cités dans ces études, tels que les processus de la pédogenèse, qui consistent en des altérations tant mécaniques que chimiques (décomposition de la MO) des sols (Collins et al., 1997a ; Owens et al., 1999), et les processus diagénétiques, qui impliquent la formation de la roche sédimentaire à partir des sédiments déposés (Pulley et al., 2015 ; Collins et al., 2017). Ces derniers regroupent une multitude de réactions qui se produisent dans des conditions réductrices et/ou la présence d'une flore bactérienne spécifique (D'Haen et al., 2012 ; Pulley et al., 2018). Par exemple, D'Haen et al (2012) et Pulley et al (2015) mentionnent que la dissolution des oxydes de fer peut altérer la signature magnétique, géochimique et radiométrique des sédiments déposés. Pulley et

al. (2015) citent aussi l'influence que le processus de réduction du Fe et Mn peut avoir sur ces mêmes propriétés associées aux oxydes de fer dans les plaines d'inondation.

V.2 Les processus physiques : la sélection granulométrique

Dans les systèmes fluviaux, les sédiments ou les MES sont soumis au transport et au dépôt sélectif des particules et peuvent ainsi induire des différences plus ou moins importantes entre les MES/sédiments sources et cibles (D'Haen et al., 2012 ; Sherriff et al., 2018 ; Pulley et al., 2018). En effet, les processus d'érosion des sols et de transport sédimentaire sont sélectifs en terme de taille des particules (D'Haen et al., 2012). Quelques études ont souligné l'impact du tri hydraulique et de l'abrasion qui se produisent pendant le transport des particules (D'Haen et al., 2012 ; Batista et al., 2018 ; Rose et al., 2018). De ce fait, les particules les plus fines (< 63 µm) sont préférentiellement érodées, transportées et déposées sur les plaines d'inondation à l'aval du bassin versant (Pulley et al., 2015), tandis que les particules les plus grossières sont surtout déposées dans le lit du chenal (D'Haen et al., 2012 ; Smith et Blake, 2014 ; Laceby et al., 2017 ; Batista et al., 2018 ; Sherriff et al., 2018 ; Rose et al., 2018). De plus, ces particules plus fines, caractérisées par une surface spécifique plus importante, sont plus réactives, ce qui favorise l'adsorption de certaines propriétés (géochimiques, magnétiques, radionucléides, couleur, carbone, azote) sur ces particules (D'Haen et al., 2012 ; Gellis et Noe, 2013 ; Smith et Blake, 2014 ; Sherriff et al., 2015 ; Laceby et al., 2017 ; Pulley et al., 2018). Ainsi, les échantillons collectés dans les zones sources peuvent contenir du matériel plus grossier ; or les particules plus grossières présentent des concentrations des propriétés d'intérêt moindres que pour les échantillons de MES ou de sédiment à l'aval (D'Haen et al., 2012 ; Laceby et al., 2017). Or, pour établir une comparaison fiable des propriétés dans les échantillons des sources et des cibles, il est essentiel que les distributions granulométriques soient comparables (Gaspar et al., 2019).

Même si ces processus sont bien reconnus dans la littérature, la distribution granulométrique des particules et leurs impacts sur les propriétés, et donc sur les contributions des sources, peuvent varier selon divers facteurs. Si la plupart des travaux sur le traçage des sources ne les étudient pas en profondeur, certains se sont penchés exclusivement sur l'impact de la distribution granulométrique sur les contributions des sources ou ont, au minimum, intégré une étape d'étude de la relation propriétés géochimiques-granulométrie dans la procédure. Par exemple, Fu et al. (2008) ont démontré que la dépendance granulométrique des concentrations géochimiques (éléments majeurs, ETM et 4 terres rares) n'est pas uniforme mais varie d'un site à l'autre. En effet, comme précisé précédemment, la distribution granulométrique est dépendante de l'érosion des sols et du transport des sédiments. Or, les différents bassins hydrographiques présentent diverses lithologies qui sont plus ou moins sensibles à l'érosion (Walling, 2005 ; Fu et al., 2008), et la taille du bassin peut servir d'indicateur de la capacité des cours d'eau à induire un transport sélectif des particules (courant plus ou moins intense)

(Fu et al., 2008). Cette même observation est soulignée par Ankers et al. (2003) qui ont étudié l'impact des caractéristiques des bassins versants sur les propriétés géochimiques (phosphore total, inorganique et organique, Al, Cu, Mn, Fe, Sr, Zn, Pb). Cependant, Fu et al. (2008) ont démontré que les différences de distribution granulométrique n'influencent pas significativement l'étape de discrimination des sources. Etant donné que certaines propriétés géochimiques sont affectées par la distribution granulométrique, ces auteurs ont supposé qu'il existe un seuil au-delà duquel la différence granulométrique entre les sources et les sédiments cibles aurait une incidence sur les résultats en raison de l'influence de la granulométrie sur la géochimie des sédiments.

Laceby et al. (2017) ont abordé le problème des effets de la granulométrie sur la procédure de traçage avec, entre autre, la présentation de l'influence de la taille des particules sur les propriétés géochimiques, radiométriques et magnétiques. Pour les radionucléides (^{137}Cs, ^{210}Pb en excès, ^{7}Be), les auteurs soulignent l'augmentation de leur activité dans la fraction fine, surtout avec la fraction argileuse, mais cette activité peut aussi varier selon les sources (surface/souterraines). Les mêmes observations sont faites pour le carbone et l'azote. De même, les propriétés magnétiques sont très affectées par la distribution granulométrique avec des propriétés différentes pour les fractions fines et plus grossières. Ainsi, comme précisé par Fu et al. (2008), la relation granulométrie-propriétés magnétiques dépend des sites étudiés mais aussi des divers évènements hydrologiques (Laceby et al., 2017). Enfin, pour les propriétés géochimiques, la relation entre la granulométrie et la concentration élémentaire (géochimique et magnétique), souvent considérée comme linéaire (Pulley et al., 2015 ; Owens et al., 2016), est plus complexe et dépend de plusieurs facteurs. Premièrement, cela dépend des propriétés choisies et des sites étudiés (Smith et Blake, 2014 ; Owens et al., 2016). Ensuite, nous pouvons observer trois autres facteurs qui influencent cette relation : la méthode de minéralisation des échantillons avant analyse, le type de liaison qui associe éléments à la matrice minérale (inclus dans la matrice ou adsorbé à sa surface), et la fraction granulométrique analysée (Laceby et al., 2017).

Concernant l'impact de cette sélectivité granulométrique sur les résultats des contributions des sources, Uber et al. (2019) ont comparé trois modèles sur la base de l'erreur liée à la sélectivité granulométrique, qui a lieu pendant les processus d'érosion et de transport sédimentaire. Le calcul de cette erreur granulométrique est résumé par l'Equation 1.

$$\Delta ps = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|C_{63,i} - C_{20,i}\right| \qquad \text{Eq.1}$$

avec n, le nombre d'échantillons des sources tamisés à 20 µm, $C_{63,i}$ représente la contribution des sources n suite à la modélisation à partir de la fraction tamisée à 63 µm et $C_{20,i}$ est la contribution des sources n modélisées à partir de la fraction à 20 µm.

Uber et al. (2019) ont mis en évidence que ce biais granulométrique induit des erreurs plus ou moins importantes, de l'ordre de 9 à 35%, et qui varie d'une source à l'autre et en fonction du modèle appliqué. Le calcul du biais granulométrique a mis en évidence que les traceurs sélectionnés ne présentaient pas tous un comportement conservatif. Ainsi, cela rejoint la remarque faite par Owens et al. (2016) qui remet en question la capacité du range-test à retirer toutes les propriétés non-conservatives de la procédure.

Sellier et al. (2020) ont proposé une étape de comparaison des concentrations des propriétés choisies (géochimiques, radionucléides de retombées et géogènes) dans deux fractions granulométriques (< 2 mm et < 63 µm), dans un bassin versant de 397 km². Ils concluent que parmi les 12 propriétés géochimiques analysées, seul le Cu est impacté par la granulométrie. Uber et al. (2019) ont intégré une étape pour vérifier la relation entre les propriétés colorimétriques et la granulométrie et ont démontré que certains paramètres colorimétriques sont essentiellement mesurés sur les fractions fines des particules. De plus, cette étude, et celle menée par Legout et al. (2013), ont démontré que la distribution granulométrique a un impact important sur les mesures colorimétriques dans un petit bassin versant (respectivement de 42,3 km² et 22 km²).

V.3 Effets de la teneur naturelle en MO

Plusieurs études soulignent l'impact de la variation spatiale et temporelle de la teneur en MO sur diverses propriétés des sédiments (Collins et al., 1997b ; Carter et al., 2006 ; D'Haen et al., 2012 ; Gellis et Noe, 2013 ; Sherriff et al., 2015 ; Pulley et al., 2015 ; Pulley et al., 2018 ; Rose et al., 2018). Plusieurs métaux (e.g. Cu, Hg) et radionucléides ont une forte affinité pour la MO (Gellis et Noe, 2013 ; Walling, 2013 ; Sherriff et al., 2015 ; Pulley et al., 2015). Tandis que pour d'autres propriétés, comme les propriétés magnétiques, une diminution des concentrations peut être observée lorsque les particules sont riches en MO (Pulley et al., 2015 ; Collins et al., 2017). La variation de la teneur en MO des particules se produit essentiellement lors de l'érosion des sols et pendant le transport des particules (Pulley et al., 2015 ; Rose et al., 2018). En effet, la MO, tout comme la distribution granulométrique, est soumise à la sélectivité du transport et du dépôt (Walling, 2013 ; Smith et Blake, 2014 ; Pulley et al., 2018). De plus, Chen (2013) et Rose et al. (2018) ont mis en évidence que pendant des périodes d'étiages, les MES peuvent être enrichies en MO par rapport aux sources en raison de la complexation de la MO dissoute et de la production autochtone de MO particulaire. Etant donné que les concentrations de certaines propriétés géochimiques varient selon la teneur en MO des MES, ces propriétés peuvent être considérées comme non-conservatives pour des échantillons collectés en étiage.

Concernant les études sur les carottes sédimentaires, Collins et al. (1997a) ont mis en évidence la transformation de la MO (décomposition, humification) le long du profil sédimentaire suite à l'accrétion. L'accrétion est définie par la formation de la colonne sédimentaire suite aux multiples dépôts sédimentaires. Ainsi, certaines études soulignent l'importance de la MO dans la non-conservativité des traceurs (Owens et al., 1999 ; Koiter et al., 2013a ; Pulley et al., 2018). En revanche, Ankers et al. (2003) ont démontré que les caractéristiques des bassins versants (géologie, lithologie, …) peuvent considérablement influencer les traceurs géochimiques par rapport à la teneur en MO et la distribution granulométrique.

V.4 Quelles méthodes et alternatives pour vérifier et s'affranchir de la non-conservativité des propriétés ?

La comparaison de propriétés dans les MES/sédiment sources et cibles impose un comportement conservatif des propriétés telle qu'une distribution granulométrique comparable entre les échantillons (Gaspar et al., 2019b) et des transformations biogéochimiques absentes ou mesurables. Ainsi, des alternatives ont été développées suite aux nombreux questionnements relatifs à la méthode de traçage des sources : développement des facteurs de correction des différences granulométrique et de la teneur en MO, utilisation de la fraction résiduelle. Cependant, ces développements méthodologiques sont parfois soumis à controverses.

V.4.1 Etude de la conservativité des propriétés

Afin d'exclure les propriétés présentant un comportement non-conservatif, plusieurs méthodes ont été développées telles que le range test, qui est le plus utilisé à ce jour, ou encore des représentations graphiques, qui sont parfois associées à ce test (Gaspar et al., 2019b ; Gholami et al., 2019). Le range test, ou test de conservation de masse, consiste à vérifier que les concentrations des propriétés dans les sources englobent bien les concentrations mesurées dans les MES/sédiments cibles (Owens et al., 2016). Lorsque les concentrations dans les MES/sédiments cibles sont plus élevées ou plus faibles que celles des sources, les propriétés concernées sont supprimées des étapes suivantes (Batista et al., 2018). Ce test est largement utilisé dans la littérature, alors que certaines études soulignent qu'il ne suffit pas à s'assurer de la non-conservativité des propriétés (Owens et al., 2016 ; Manjoro et al., 2017 ; Gholami et al., 2019). En ce sens, ces mêmes études mettent en évidence que le non-respect du range test s'explique par un comportement non-conservatif des propriétés mais aussi possiblement par une source non prise en compte. De plus, certaines propriétés peuvent présenter des concentrations similaires entre les sources et les cibles mais avoir subi des transformations au cours du transport, de l'érosion ou du dépôt (Owens et al., 2016). A cela s'ajoute le manque d'études sur la non-conservativité des propriétés qui est largement reconnu dans le domaine du traçage des sources (Gholami et al.,

2019). Ainsi, d'un point de vue général, ce point méthodologique reste un verrou important du traçage des sources (Gholami et al., 2019). Ce point est d'autant plus important lorsqu'il s'agit d'étudier les historiques des sources de sédiments (Manjoro et al., 2017) qui sont soumis à une évolution potentielle des traceurs au cours du temps. La revue de Collins et al. (2017), qui présente un arbre décisionnel pour l'application de la méthode de traçage, préconise, dans le cas de carottes sédimentaires, de retirer toutes les strates pour lesquelles les traceurs sont non-conservatifs. Aussi, les concentrations totales des traceurs analysés dans des échantillons contemporains peuvent ne pas refléter les niveaux de concentrations des sources anciennes. Pulley et al (2015) ont appliqué ces recommandations, mais la suppression de certaines strates sédimentaires entraine un manque d'information sur les sources pour les périodes correspondantes. Afin de pallier à ce manque de connaissances, Gholami et al (2019) préconisent de réaliser des expériences en laboratoire ou *in situ* (à petite échelle) pour étudier le devenir des propriétés géochimiques (e.g. éléments majeurs, les ETM et les terres rares). L'inconvénient de ces expériences est qu'elles représentent un transport sur de courtes distances et des échelles temporelles courtes, où les propriétés sont moins susceptibles de subir des transformations par rapport à la réalité.

En association avec le range-test, des analyses graphiques sont parfois réalisées sous la forme de biplots ou de polygones de mélange, pour étudier la conservativité des propriétés (Smith et Blake, 2014 ; Torres-Astorga et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019b ; Gholami et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019). Ces graphiques tracent les concentrations des propriétés par paires en prenant en compte tous les échantillons afin de vérifier que ceux des cibles se situent bien dans le polygone des sources (Figure 8) (Batista et al., 2018 ; Rose et al., 2018 ; Smith et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019b ; Uber et al., 2019). Cependant, les inconvénients de cette méthode sont similaires à ceux détaillés précédemment étant donné qu'il s'agit simplement d'un autre mode de représentation du range test.

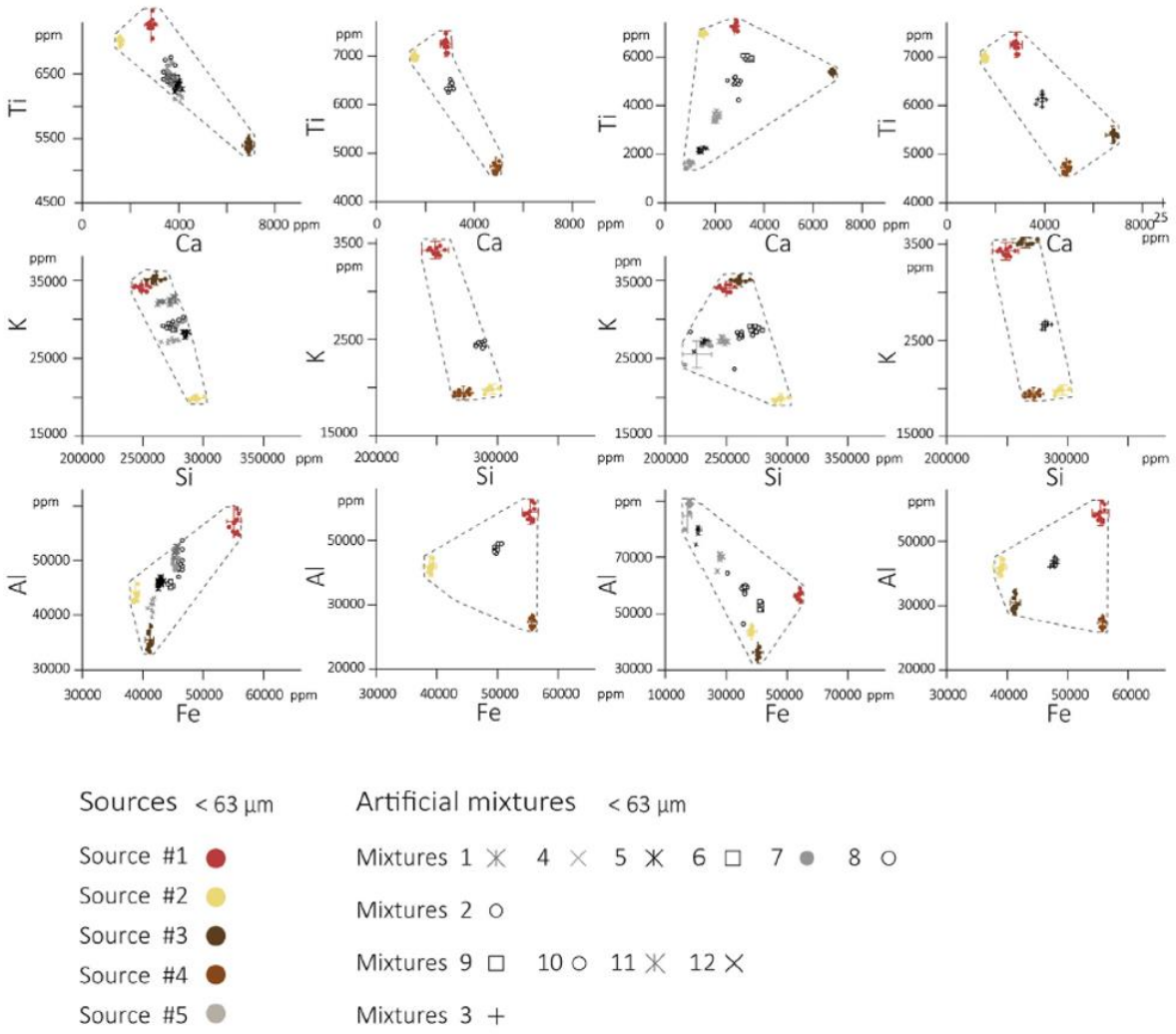


Figure 8 : Exemples des concentrations des propriétés géochimiques des mélanges artificiels qui sont inclues dans l'intervalle des concentrations des cinq sources. Source : Gaspar et al. (2019b).

La majorité des études utilisent les données des concentrations totales en ETM pour tracer les sources et très peu d'études incluent une étape de vérification de la conservativité des propriétés en dehors du range-test, quelle que soit leur nature, dans les systèmes fluviaux (Collins et al., 2017). Afin de considérer les réactions géochimiques pouvant altérer les signatures des MES, Carter et al. (2006) ont étudié la variation spatiale de la spéciation des métaux (i.e. Pb, Cu, Cr) adsorbés sur les MES à l'aide d'extractions séquentielles. Les extractions séquentielles correspondent à l'extraction de plusieurs phases porteuses des ETM : la concentration totale, et les fractions des métaux échangeables, adsorbés aux oxydes et carbonates, liés aux oxydes de Fe et Mn, dans la phase organique et enfin la fraction résiduelle. Par exemple, ces auteurs ont démontré que, pour certains métaux (i.e. Pb et Cu), la phase organique présente des concentrations plus élevées à l'aval du bassin versant de la rivière Aire (1932 km² ; Royaume-Uni), ce qui induit un comportement non-conservatif si la fraction totale est utilisée. Ils concluent que la fraction résiduelle, c'est-à-dire la fraction des particules qui n'est pas extraite par les divers réactifs utilisés, est généralement dégradée à des échelles temporelles plus longues.

V.4.2 Correction des données

La teneur en MO et la sélectivité granulométrique sont les deux facteurs les plus mentionnés dans la littérature comme affectant les propriétés des MES/sédiments (Pulley et al., 2015). Ainsi, dès 1997, des facteurs de correction sont intégrés dans les modèles de mélange afin de réduire l'impact de ces facteurs sur les résultats du traçage (Collins et al., 1997 a, b ; Pulley et al., 2015).

- *Facteurs de correction granulométrique*

Dans la littérature, le facteur de correction granulométrique le plus fréquent est le rapport des surfaces spécifiques des particules (SSP) des cibles et de la moyenne de chaque source (Smith et Blake, 2014 ; Laceby et al., 2017 ; Koiter et al., 2018). Les concentrations des propriétés des sources sont corrigées afin d'être comparées aux valeurs des échantillons cibles sur la base d'une granulométrie relativement homogène (Koiter et al., 2018). L'inconvénient de ces facteurs de correction est la prise en compte d'une relation linéaire, généralisée à toutes les propriétés, entre les concentrations des propriétés mesurées et la SSP, alors qu'elle s'avère beaucoup plus complexe et spécifique à chaque propriété (Russell et al., 2001 ; Fu et al., 2008 ; Smith et Blake, 2014 ; Pulley et al., 2015 ; Laceby et al., 2017 ; Koiter et al., 2018).

Quelques études portent sur l'efficacité de ces facteurs de correction pour estimer les contributions des sources. Parmi elles, Smith et Blake (2014) ont comparé, à l'aide d'un indicateur de performance (GOF), les résultats des modèles de mélange réalisés avec les données corrigées (par le SSP) et non corrigées. Cette étude démontre qu'une correction inadaptée des concentrations des propriétés peut induire des incertitudes plus élevées sur les contributions des sources par rapport aux contributions modélisées à partir des concentrations brutes des propriétés. Effectivement, Smith et Blake, (2014) soulignent l'importance de traiter les différentes propriétés individuellement afin de garantir la correction des concentrations des propriétés impactées par la distribution granulométrique. De la même façon, l'étude conduite par Koiter et al. (2018) met en évidence l'augmentation des incertitudes associées aux résultats de contribution lorsqu'un facteur de correction est appliqué sans analyse plus rigoureuse de la relation des propriétés avec la granulométrie.

Aussi, Laceby et al. (2017) indiquent dans leur revue que l'application d'une correction granulométrique des données doit être réalisée de manière plus stricte en considérant chaque relation des propriétés avec la taille des particules. Cela a été effectué par Gellis et Noe (2013) qui ont proposé une nouvelle méthode de correction des données (concentrations en métaux et éléments majeurs). Celle-ci consiste à déterminer, pour chaque propriété géochimique (B, Cu, Pb, Al, V, Cd, Li, Fe, Mn, Mo, Ca, P, Co, Sb, Mg, Ti, Ni, As, K) analysée, si l'on a une corrélation significative avec la D50 (taille médiane des particules) ; et si c'est le cas, de corriger les données sur la base de la D50 des cibles. Contrairement

au facteur de correction par le SSP, cette méthode tient compte de la corrélation de chacune des propriétés avec la D50 au lieu de considérer que tous les métaux sont linéairement corrélés à la SSP. De plus, considérer les relations concentration-D50 pour chaque propriété permet de s'affranchir de l'analyse de plusieurs fractions granulométriques (Collins et al., 2017).

En dehors de ces corrections, certaines études ont testé la normalisation par des éléments correspondants à des proxys de la granulométrie tels que Al (Horowitz, 1991 ; Laceby et al., 2017), Th (Foucher et al., 2015 ; Laceby et al., 2017), Ti, Si, Li ou Sc (Laceby et al., 2017). Cependant, les rapports élémentaires ne sont pas linéairement additifs et ne peuvent donc pas être intégrés dans un modèle de mélange (Walling, 2005). De plus, si les éléments utilisés pour la normalisation sont intégrés comme traceurs potentiels, cette normalisation n'est pas valable (Horowitz, 1991).

En revanche, dans le cadre des travaux sur des archives sédimentaires, peu d'études discutent de l'effet d'une correction des données sur les résultats. Or, étant donné que ces études associent des MES contemporaines en tant que sources vis-à-vis de sédiments déposés comme cibles, cette correction peut s'avérer efficace et nécessaire, comme le démontre l'étude d'Owens et al. (1999). En effet, les variations des concentrations brutes des traceurs géochimiques dans les strates les plus profondes affectent la fiabilité des modélisations, ce qui n'est pas le cas lorsqu'un facteur de correction granulométrique est appliqué (Owens et al., 1999).

- *Facteurs de correction de la teneur en MO*

Corriger les données sur la base de la teneur en MO relève du même principe que la correction granulométrique par le SSP : les concentrations des propriétés sont multipliées par le rapport entre la teneur en carbone organique total (COT) des cibles et celle des sources (Collins et al., 1997b ; Smith et Blake, 2014). De la même façon que pour la relation entre les concentrations des propriétés et la granulométrie, celle reliant la teneur en COT et les concentrations des propriétés est supposée linéaire (Smith et Blake, 2014). Cependant, Smith et Blake (2014), ont également pris en compte ce facteur de correction dans leurs tests, et soulèvent que la relation considérée entre les concentrations des propriétés géochimiques et le COT n'est pas toujours linéaire. Ainsi, la correction des différences de teneur en MO entre les sources et les cibles ne devrait pas être réalisée car cela induirait des incertitudes plus importantes sur les résultats. Ces conclusions sont partagées avec celles de l'étude menée par Koiter et al. (2018). De plus, la combinaison de deux facteurs de correction (MO et granulométrie) peut induire des incertitudes plus importantes sur les résultats (Smith et Blake, 2014 ; Koiter et al., 2018). En effet, Collins et al. (1997b) ont souligné que la teneur en MO est susceptible d'être influencée par la variation granulométrique des particules. Ainsi, une double correction des données peut s'avérer redondante et donc non appropriée (Collins et al., 1997b). Pulley et al. (2015)

ont pris en compte une correction par la teneur en MO des concentrations géochimiques et des paramètres magnétiques pour tracer les sources dans plusieurs archives sédimentaires. Ils concluent sur l'inefficacité d'une telle correction pour rétablir les différences entre les sources et les cibles, ce qui implique que les relations sont beaucoup plus complexes (non-linéaires) ce qui rejoint les conclusions des deux études présentées précédemment. Ainsi, on retrouve peu d'études qui corrigent les différences de teneurs en MO entre les sources et les cibles (27% en prenant en compte 156 publications).

- *Fractionnement granulométrique*

Etant donné qu'il existe de nombreux débats concernant ce facteur de correction granulométrique, la majorité des études se concentrent sur une fraction spécifique de taille des particules afin de réduire l'impact des différences granulométriques sur les résultats du modèle (Wilkinson et al., 2009 ; Pulley et al., 2015 ; Laceby et al., 2017 ; Sherriff et al., 2018). En plus de viser une fraction granulométrique particulière, la revue de D'Haen et al. (2012) préconise d'étudier plusieurs fractions en parallèle car différentes fractions peuvent représenter une même source mais avec des signatures différentes. Quand la plupart des études portent sur la fraction < 63 µm (Laceby et al., 2017), d'autres travaux ont pris en compte des fractions plus fines comme celles inférieures à 4 µm (Wallbrink et al., 2003), 10 µm (Smith et Blake, 2014 ; Furuichi et al., 2016 ; Laceby et al., 2017), 30 µm (Rowntree et al., 2016) ou plus grossières avec un tamisage à 125 µm (Sherriff et al., 2015). 64 % des études des sources de MES portent sur la fraction inférieure à 63 µm, point méthodologique justifié par le fait qu'elle représente la majorité des MES en transit dans le cours d'eau et la plus critique pour l'environnement (transport de contaminants associés, …) (Walling et al., 1999 ; Owens et al., 2016 ; Laceby et al., 2017). Cependant, restreindre l'analyse à des fractions granulométriques aussi fines peut induire des erreurs liées à la non-représentativité des MES transitant dans le système fluvial (Walling et al., 2000 ; Fu et al., 2008). De plus, il existe peu d'études qui s'intéressent et comparent plusieurs fractions granulométriques (Batista et al., 2018 ; Sellier et al., 2020), soulignant ainsi le manque d'information sur la fraction la plus adéquate pour ce type d'étude.

Cependant, Laceby et al. (2017) et Koiter et al. (2018) soulignent que, même si la fraction < 63 µm est prise en compte, un enrichissement en fines et en MO peut avoir lieu, entrainant ainsi une modification de la signature géochimique à l'aval du bassin versant. C'est pour cela que certaines études combinent le tamisage des échantillons, pour obtenir une fraction spécifique (souvent < 63 µm), et la correction granulométrique des données (Laceby et al., 2017).

V.4.3 Utilisation de la fraction résiduelle des particules

Afin de limiter l'impact de la non-conservativité des propriétés sur les résultats des contributions des sources, Dabrin et al. (2014) ont soulevé l'intérêt d'intégrer les concentrations des traceurs dans la fraction résiduelle des particules. La minéralisation HCl 1M permet de dégrader les phases réactives comme les carbonates, les oxydes de Fe et Mn, et les silicates (Audry et al., 2006). Les concentrations en métaux de la fraction résiduelle sont déterminées à partir de la différence entre les concentrations totales et les concentrations quantifiées dans la fraction réactive (HCl 1M). Les auteurs soulignent que cette fraction représente des concentrations stables quelles que soient les variations physico-chimiques du milieu mais aussi pendant le transport sédimentaire. Afin d'estimer qualitativement les contributions des deux sources identifiées (les apports de la Garonne et de la Charente), les auteurs ont tracé la signature de la première source en fonction de celle de l'autre source (Figure 9).

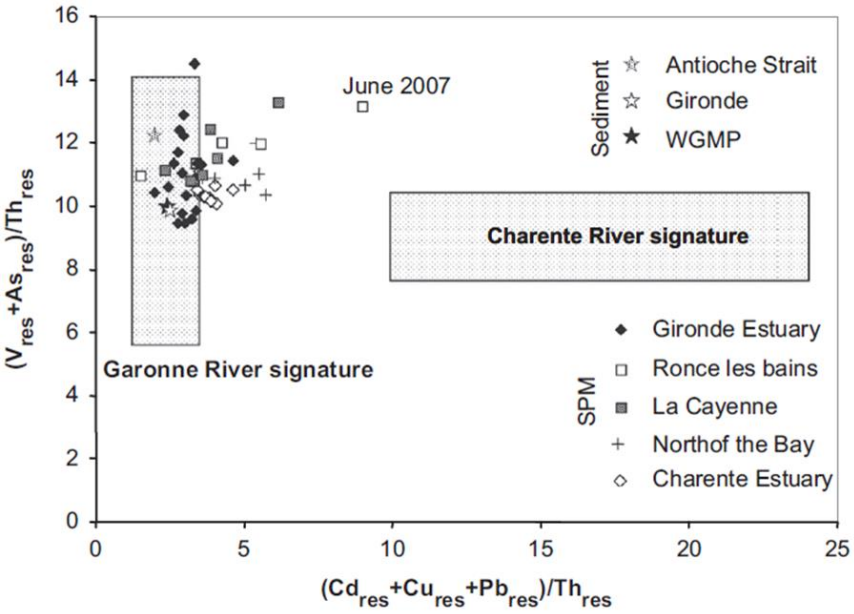


Figure 9 : Graphique représentant la signature de la Charente en fonction de celle de la Garonne résultant en deux zones distinctes représentant les deux sources. Les valeurs concentrations résiduelles en V + As et en Cd + Cu + Pb normalisées par le Th dans les MES cibles sont utilisées afin de déterminer qualitativement la source principale (Source : Dabrin et al., 2014).

La Garonne est visiblement le principal contributeur de MES dans l'estuaire de la Gironde. Cette application dans un environnement très réactif (l'estuaire de la Gironde) a permis de conclure sur l'efficacité de la fraction résiduelle des métaux pour le traçage des sources.

Synthèse :

Malgré le peu d'études portant spécifiquement sur la compréhension de la non-conservativité des propriétés, il existe des alternatives pour en tenir compte et s'en affranchir. Par exemple, pour limiter les effets de la sélectivité granulométrique, certaines études mettent en avant la pertinence d'appliquer un facteur de correction granulométrique tandis que d'autres soutiennent que ce type de correction n'est pas adapté. De façon générale, pour exclure les propriétés non-conservatives, un test de conservation de masse (ou range-test) est appliqué. Cependant, il a été mis en évidence que ce type de test ne permet pas obligatoirement d'identifier toutes les propriétés non-conservatives et peut aussi souligner une source non quantifiée (Owens et al., 2016 ; Manjoro et al., 2017). Par ailleurs, Dabrin et al. (2014) ont démontré qu'utiliser la fraction résiduelle des MES permet d'éliminer une part réactive des MES et de tracer efficacement les sources de MES dans un environnement réactif (estuaire de la Gironde). Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été inspirés de la méthode de minéralisation des échantillons présentée par Dabrin et al. (2014) afin de vérifier son applicabilité dans un autre hydrosystème et avec un nombre de sources plus important.

VI. Etape de sélection des traceurs pour tracer les sources

VI.1 Généralités

Afin d'obtenir une discrimination efficace des sources, la plupart des études s'appuient sur les distinctions géochimiques des échantillons afin que chaque source (affluent) présente une signature unique caractéristique de chaque sous-bassin versant (Walling, 2013). Pour cette raison, les traceurs intégrés dans la méthode de traçage sont différents d'un site à l'autre et il n'existe pas de procédure standard pour leur sélection (Collins et Walling, 2002 ; Walling, 2013 ; Tiecher et al., 2019). Ainsi, l'absence de traceur universel et l'augmentation du nombre de propriétés disponibles rend l'étape de sélection des traceurs indispensable (Davis et Fox., 2009 ; Walling, 2013) et doit respecter trois conditions :

- Les propriétés sont conservatives, ce qui signifie que la signature reste inchangée au cours du transport des zones sources à la station de mélange étudiée à l'aval (Wilkinson et al., 2013; Tiecher et al., 2019). Ceci est vérifié par le biais du test de conservation de masse ou range-test) ;
- Les sources présentent des signatures bien distinctes pour obtenir des résultats plus robustes (Smith et Blake, 2014 ; Tiecher et al., 2019) ;

- Les propriétés sont linéairement additives (Tiecher et al., 2015). Ceci est testé par la réalisation de mélanges artificiels (cf. VIII.1) pour lesquels les contributions des sources sont modélisées à partir de traceurs sélectionnés statistiquement. Le rapport entre le RMSE (erreur moyenne quadratique des modélisations) calculé et la concentration moyenne du traceur permet d'identifier les traceurs qui respectent cette condition (< 10% ; Uber et al., 2019).

VI.2 Evolution et présentation des méthodes de sélection des traceurs

A ses débuts, la méthode de traçage des sources de sédiment consistait à la recherche et l'application d'un traceur afin de discriminer et estimer les contributions des sources potentielles (Walling, 2013). Les limites relatives à l'utilisation d'un seul traceur sont la discrimination d'un nombre limité de sources identifiées (2 sources) (Carter et al., 2003 ; Walling, 2013) ; l'impact plus important si le traceur est non-conservatif ; l'erreur d'interprétation possible si les niveaux de concentration du traceur sont similaires entre les sources et les cibles, mais résultent de divers processus de transformation (Walling et al., 1993 ; Collins et al., 1997a). Ce dernier point rejoint l'observation d'Owens et al. (2016) qui précise qu'un traceur peut respecter le range test mais ne pas présenter de comportement conservatif.

Il s'est rapidement avéré que pour améliorer cette méthode de traçage, il était nécessaire d'intégrer un plus grand nombre de traceurs dans une signature dite « composite » Walling et al., 1993 ; Collins et Walling, 2002). La mise en application de signatures composites a permis d'élargir le domaine d'application de la méthode de traçage. En effet, pour discriminer les n sources identifiées, il faut au minimum n-1 traceurs. De ce fait, disposer d'un grand nombre de traceurs permet d'intégrer un plus grand nombre de sources potentielles (Collins et al., 1997a ; Collins et Walling, 2002 ; Walling, 2013), d'obtenir de meilleurs résultats (Collins et al., 1997b ; Collins et Walling, 2002 ; Wilkinson et al., 2013 ; Walling, 2013), et aide à réduire l'impact de la non-conservativité de l'un d'eux (Owens et al., 1999). Enfin, Collins et Walling (2002) souligne que ces signatures composites diminuent considérablement les erreurs liées aux fausses-correspondances entre les sources et les cibles.

Suite à cette augmentation du nombre de traceurs utilisés, se sont aussi développées de multiples procédures statistiques afin de sélectionner la combinaison optimale des propriétés permettant de discriminer les sources potentielles (Walling et al., 1993 ; Collins et al., 1997b). En l'absence de procédure standardisée, on retrouve, parmi ces procédures, de nombreux tests statistiques qui consistent à étudier la significativité des différences entre les sources : le test de Mann-Whitney (Collins et al., 1997b ; Carter et al., 2003), l'analyse en composante principale (ACP), l'analyse de groupement (Walling et al., 1993), le test de Kruskal-Wallis (KW). Cependant, une procédure à deux étapes, proposée par Collins et al. (1997b), est largement retrouvée dans la littérature et fut considérée comme méthode standard par Collins et al. (2017) (Huang et al., 2019). Cette méthode

consiste en l'application du test de KW suivi d'une analyse factorielle discriminante (AFD) afin de sélectionner les traceurs pour établir une signature composite optimale (Collins et al., 1997 ; Evrard et al., 2011 ; Walling, 2013 ; Van der Waal et al., 2015 ; Batista et al., 2018 ; Wang et al., 2018 ; Gellis et al., 2019 ; Huang et al., 2019). Plus précisément, le test de KW est un test non-paramétrique qui permet de supprimer les propriétés redondantes et de réduire le nombre de propriétés à celles qui présentent des différences significatives entre les sources (Evrard et al., 2011 ; Koiter et al., 2013 ; Gaspar et al., 2019) ; tandis que l'AFD, combinée à une procédure de minimisation du lambda de Wilk, permet d'identifier la signature composite assurant une meilleure discrimination des sources et d'obtenir un aperçu de cette discrimination par le pourcentage de classification correcte des échantillons des sources (Collins et al., 1997b ; Collins et Walling, 2002 ; Evrard et al., 2011 ; Wilkinson et al., 2013 ; Walling, 2013 ; Manjoro et al., 2017 ; Torres-Astorga et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019b). Cette minimisation par le lambda de Wilk amène à un nombre réduit de traceurs retenus dans la signature composite, qui est réalisée jusqu'à ce que tous les échantillons soient correctement classés (Collins et al., 1997b ; Collins et Walling, 2002). Chacun des traceurs présente une valeur du lambda de Wilk plus ou moins élevée (entre 0 et 1) correspondant ainsi à sa capacité de discriminer les sources (Collins et al., 1997b ; Evrard et al., 2011 ; Yu et Rhoads, 2018). Ceci s'explique par le fait que les traceurs discriminants (valeur du lambda proche de 0) présentent des concentrations ayant une variabilité plus faible au sein de chaque source et une variabilité plus importante entre les sources (Collins et al., 1997b).

L'analyse en composante principale (ACP) est parfois utilisée seule ou en association avec une analyse de groupement (Walling et al., 1993 ; Walling, 2005), avec une AFD (Tiecher et al., 2015 ; Bahadori et al., 2019), le test de KW (Gaspar et al., 2019) ou encore avec le KW et l'AFD (Stone et al., 2014 ; Manjoro et al., 2017). L'ACP permet d'analyser la variance des concentrations des propriétés puis, comme toutes ces procédures, de réduire le nombre de traceurs (Tiecher et al., 2015 ; Gaspar et al., 2019). Quelques études ont comparé les différentes stratégies de sélection des traceurs. La première, de Palazón et Navas (2017), a testé l'efficacité de la sélection des traceurs par l'AFD seule, le test de KW couplé à l'AFD puis par l'ACP couplée à l'AFD, à l'aide d'un estimateur de la performance du modèle de mélange : le GOF. Ils en concluent que, dans le bassin versant du réservoir de Barasona (1509 km² ; Espagne) les résultats sont plus robustes et fiables lorsque la procédure standard (KW + AFD) est appliquée. Cela s'appuie sur les valeurs de GOF qui se situent entre 98,9 et 99,7% pour la méthode KW+AFD, tandis que la méthode couplant l'ACP à l'AFD permet d'obtenir des GOF de 77,6 à 95,8%. La seconde, de Gaspar et al. (2019b), a réalisé le même type de comparaison entre le KW seul, le KW couplée à l'ACP et la combinaison du KW et de l'AFD, mais à travers des mélanges artificiels. Pour cela, 12 mélanges artificiels ont été créés pour tester trois signatures composites choisies à partir de ces

trois tests. En plus du GOF, Gaspar et al. (2019b) utilisent aussi le RMSE (erreur quadratique moyenne) pour quantifier les incertitudes liées aux résultats. Grâce à ces deux estimateurs, les auteurs peuvent conclure quant à la performance du modèle et à la sensibilité des résultats par rapport aux stratégies de sélection. Cette étude montre également que le KW + ACP ne donne pas de résultats fiables (RMSE les plus élevées) et que la procédure standard (KW + AFD) aboutit à de meilleurs résultats. De plus, les résultats montrent que l'augmentation du nombre de traceurs dans la signature composite entraine une diminution de la performance du modèle, et donc de la justesse[6] des contributions, mais permet de réduire les incertitudes (Gaspar et al., 2019b). Cela va à l'encontre de l'approche réductionniste, qui consiste à sélectionner n-1 traceurs (n étant le nombre de sources) par le test de KW et l'AFD, largement appliquée au cours des deux dernières décennies (Sherriff et al., 2015 ; Manjoro et al., 2017 ; Smith et al., 2018).

VI.3 Quelle méthode de sélection est la plus adaptée ?

Quelques études ont comparé plusieurs types de traceurs afin d'obtenir les meilleurs résultats de contributions des sources (Walling, 2013 ; Tiecher et al., 2015 ; Gaspar et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019 ; Tiecher et al., 2019). Par exemple, Tiecher et al. (2015) ont testé deux types de signatures composites : les propriétés géochimiques seules et combinées aux paramètres colorimétriques, les paramètres colorimétriques seuls et les spectres UV-Visible seuls. Les différentes signatures composites ont été comparées sur la base de la classification correcte des échantillons des sources et l'erreur relative moyenne (RME) du modèle. Il en résulte une meilleure classification pour la signature géochimique, « géochimie-couleur » (100% des échantillons sources correctement classés) et les spectres UV-Vis (97,5%) que pour la couleur seule (62,5%). Concernant les erreurs liées au modèle, les traceurs géochimiques seuls et les spectres UV-Vis présentent des valeurs similaires de RME (6,6 ± 1,1% pour les spectres et 6,4 ± 3,6% pour la géochimie seule). Cependant, lorsque les traceurs géochimiques et colorimétriques sont associés, ce RME est plus faible avec une valeur de 5,4 ± 2,0%. Si cette étude montre des similitudes entre les résultats des contributions avec les spectres UV-Vis et les traceurs géochimiques, Evrard et al. (2013) mettent en évidence que les résultats ne s'accordent pas entre ces deux types de propriétés et même en ce qui concerne la source principale. Il en va de même pour la conclusion de l'étude de Pulley et al. (2015) qui compare les propriétés magnétiques, géochimiques et radionucléides seules ou combinées. En effet, comme cela a été précisé précédemment, chaque signature composite sélectionnée est spécifique à chaque site étudié. Nosrati et al. (2019), quant à eux, ont intégré une nouvelle façon de caractériser les sources par le biais d'indice d'altération couplés aux traceurs géochimiques. Pour évaluer la pertinence d'une telle combinaison,

[6] La justesse fait référence à la différence entre la valeur modélisée et une valeur de référence.

les RMSE et MAE (erreur moyenne absolue) sont comparés à ceux obtenus avec les traceurs géochimiques seuls et ils tiennent compte des informations relatives aux unités géologiques soumises à l'érosion. De ce fait, ils concluent qu'ajouter un indice d'altération à la signature composite donnent des résultats plus pertinents vis-à-vis du contexte environnemental. Il faut cependant éviter qu'une propriété inclut dans le calcul de cet indice soit comprise dans la signature composite en raison de la redondance qui en résulterait (Nosrati et al., 2019). De toutes ces études, en résulte la conclusion que diverses signatures composites amènent à des résultats de contribution des sources qui diffèrent significativement (Smith et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019 ; Uber et al., 2019).

D'autres études ont remis en cause l'efficacité et la pertinence d'une approche statistique réductionniste pour la sélection des traceurs (Zhang et Liu, 2016 ; Batista et al., 2018 ; Smith et al., 2018). Par exemple, Zhang et Liu (2016) ont testé plusieurs méthodes de sélection des propriétés :

- Le test de toutes les signatures composites comprenant 2 traceurs à travers les équations du modèle de mélange ;
- Une sélection qui s'appuie sur les résultats du test de KW pour déterminer quelles propriétés sont « non-contradictoires ». Ils encouragent aussi une approche impliquant un plus grand nombre de traceurs qui sont sélectionnés par la méthode expliquée dans les travaux de Zhang et Liu (2016). Pour distinguer trois sources potentielles, ils testent toutes les combinaisons de plus de 2 propriétés « non-contradictoires » à partir des paires de propriétés ;
- Une sélection par AFD couplée à une minimisation du lambda de Wilk ;
- La sélection par la méthode couramment utilisée (KW + AFD) comparée à la combinaison du test de KW et de l'ACP.

La comparaison de toutes ces méthodes repose sur le calcul de la MAE. Ils observent une plus grande incertitude sur les estimations des contributions même si la signature composite démontre une bonne discrimination des sources. De plus, malgré le fait que plusieurs signatures composites présentent un pouvoir discriminatoire similaire, les résultats des contributions des sources restent significativement différents. Grâce à la comparaison d'un grand nombre de signatures composites obtenues à partir de diverses méthodes, la conclusion de cette étude énonce l'impossibilité d'avoir une signature composite optimale et que coupler plusieurs signatures reste un moyen adéquat d'estimer, de façon robuste, les contributions des sources.

Une autre étude, menée par Smith et al. (2018), a testé l'application de 4 procédures de sélection des traceurs en s'appuyant sur des mélanges artificiels et donc l'évaluation de la justesse des contributions modélisées. Les quatre procédures étudiées reposent sur :

- Exclusion des propriétés selon le comportement non-conservatif et la normalité des concentrations (deux signatures sélectionnées avec un nombre de traceurs plus ou moins grand),
- Exclusion selon le comportement non-conservatif uniquement,
- Aucune exclusion de propriété en considérant que toutes les propriétés sont conservatives,
- Sélection statistique par la procédure incluant le range-test, le test de KW et l'AFD.

Ces auteurs ont montré que plus il y a de traceurs inclus dans la signature composite, meilleurs sont les résultats. Cependant, plus il y a de traceurs inclus dans le modèle, plus le temps de calcul est long, et il peut y avoir des problèmes de convergence des solutions. Cependant, la sélection prenant en compte uniquement la conservativité des propriétés (range test) permet d'obtenir les meilleurs résultats des contributions des sources avec une erreur cumulée plus faible (30 ± 9% pour 5 échantillons par sources pour réaliser les mélanges artificiels et 30 ± 6% pour 10 échantillons). Même si certaines études ont mis en évidence que plus il y a de traceurs utilisés dans la procédure, meilleurs sont les résultats (Sherriff et al., 2015 ; Smith et al., 2018), Furuichi et al. (2016) ont démontré le contraire. En effet, Furuichi et al. (2016) ont calculé un RME de 2,90% pour un modèle intégrant 2 traceurs tandis qu'avec 3 traceurs, le RME est de 3,66%.

Une autre étude a pris en compte l'influence de la géologie et des processus pédogénétiques sur les signatures géochimiques des sources et des sédiments afin d'établir une signature composite capable de différencier les sources (Batista et al., 2018). Elle met en évidence l'importance des sols en tant que modulateur des signatures des sources démontrant ainsi l'intérêt d'utiliser les informations pédologiques pour sélectionner les traceurs discriminants. La comparaison de la sélection par les connaissances pédologiques et par l'approche statistique (range-test, KW et AFD) est effectuée à l'aide de mélanges artificiels. Cette étude démontre que la sélection statistique couramment utilisée dans la littérature n'est pas toujours la plus robuste surtout quand il s'agit de travailler sur des fractions supérieures à 63 µm. Cependant, la majorité des études se focalisent sur la fraction fine des sédiments (< 63 µm), ce qui ne compromet pas l'utilisation de cette méthode statistique pour cette étape. La sélection par les connaissances pédologiques permet de faciliter l'interprétation des résultats des contributions des sources par rapport au contexte environnemental.

VI.4 Intégration de l'étude de la conservativité des traceurs : le range-test

Depuis 2000, une étape préalable est inclut dans la méthode de traçage afin d'exclure les propriétés non conservatives (Foster et Lees, 2000 ; Collins et al., 2017). Pour cela, la plupart des études appliquent un range-test, dont le principe a été détaillé dans la partie V.4.1. Il y a plusieurs manières d'effectuer cette comparaison :

- Une seule étape, impliquant de vérifier que la concentration de chaque propriété dans les échantillons cibles est comprise dans la gamme des concentrations des sources (Zhou et al., 2016 ; Manjoro et al., 2017 ; Yu et Rhoads, 2018). Cette gamme des concentrations des sources peut être représentée soit par la moyenne des sources plus ou moins un écart-type (Van der Waal., 2015 ; Evrard et al., 2019 ; Tiecher et al., 2019), soit par les valeurs médianes minimale et maximale des concentrations dans les sources (Stone et al., 2014 ; Wang et al., 2018 ; Yu et Rhoads, 2018 ; Gaspar et al., 2019), ou encore par des intervalles limités par les concentrations moyennes de chaque source (Huang et al., 2019).
- Une procédure en deux étapes proposée par Wilkinson et al. (2013). Celle-ci comprend l'étape précédente ainsi qu'une étape de comparaison des moyennes des concentrations de chaque propriété des échantillons cibles avec la moyenne de celles des sources. Cette seconde étape permet de restreindre plus précisément la sélection des traceurs conservatifs afin de prendre en compte la variabilité au sein des échantillons cibles, qui est moindre par rapport à celle des sources (Wilkinson et al., 2013 ; Nosrati et al., 2019).

En plus d'une de ces méthodes, certaines études incluent des représentations graphiques pour évaluer la conservativité des propriétés (Smith et Blake, 2014 ; Torres-Astorga et al., 2018 ; Batista et al., 2018 ; Rose et al., 2018 ; Smith et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019b ; Gholami et al., 2019 ; Nosrati et al., 2019 ; Uber et al., 2019). Par exemple, Torres-Astorga et al. (2018) ont entrepris d'évaluer, sur la base de mélanges artificiels, les erreurs absolues moyennes (MAE) associées aux résultats des contributions obtenus suite à une sélection statistique (KW + AFD) ou avec en plus une analyse par bi-plots. Ils déterminent des MAE plus faibles lorsqu'ils intègrent les bi-plots en plus de la sélection statistique, avec une valeur de 5% contre 7 à 15% pour la sélection statistique seule. Ainsi, ces représentations graphiques peuvent être essentielle dans la sélection des traceurs (Torres-Astorga et al., 2018).

Synthèse :

Pour sélectionner les traceurs adéquats pour discriminer les sources de MES dans un bassin versant, l'approche réductionniste, qui consiste à conserver n-1 traceurs pour n sources, est la méthode la plus employée dans les études de traçage. Cependant, certaines études ont remis en question cette procédure et proposé plusieurs méthodes de sélection (Sherriff et al., 2015 ; Zhang et Liu., 2016 ; Smith et al., 2018). Par conséquent, dans le cadre de ma thèse, il s'est avéré intéressant d'étudier différentes méthodes de sélection des traceurs dans le cas où nous disposons des éléments de validation des résultats. Ainsi, nous allons comparer les signatures géochimiques obtenues suite à la sélection par le range-test seul, la sélection statistique d'un plus grand nombre de traceurs et l'approche réductionniste (cf. chapitre 3).

VII. Estimation des contributions des sources et des incertitudes associées

Aux débuts des études du traçage des sources, les analyses étaient purement qualitatives (Oldfield et al., 1979 ; Walling, 2013 ; Evrard et al., 2019). Ces méthodes qualitatives consistent à identifier les sources dominantes de MES à l'aide d'analyses graphiques telles que des bi-plots ou des diagrammes ternaires (Figure 10 ; D'Haen et al., 2012). De nos jours, elles peuvent encore être appliquées en tant qu'étape supplémentaire avant la modélisation quantitative par un modèle de mélange (D'Haen et al., 2012).

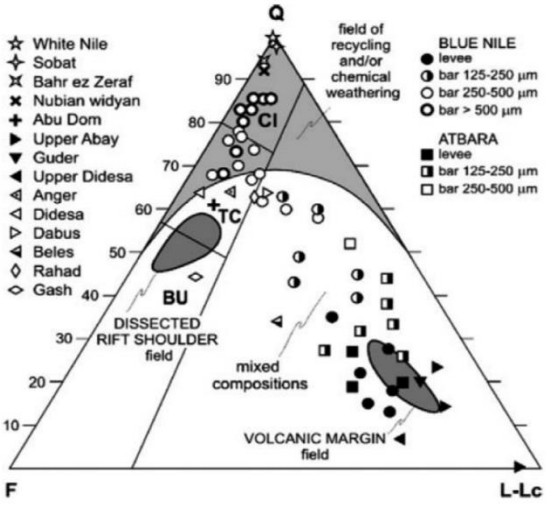


Figure 10 : Diagramme ternaire permettant de visualiser les sources et les processus caractérisant les différents échantillons de sédiment. Le diagramme est construit sur la base de la minéralogie des échantillons avec la proportion de quartz (Q), de feldspaths (F) et de particules sans carbonates (L-Lc). (Source : D'Haen et al., 2012)

Depuis les années 1980-1990, des modèles de mélanges linéaires, dans lesquels sont intégrés les traceurs sélectionnés, sont développés afin de quantifier les contributions des sources identifiées (Walling, 2005). Globalement, il existe trois approches d'estimations quantitatives des contributions des sources par des modèles statistiques : l'approche fréquentiste, qui est la plus utilisée dans la littérature du traçage des sources (Davies et al., 2018) ; l'approche bayésienne probabiliste, qui devient de plus en plus populaire (Davies et al., 2018 ; Collins et al., 2019) ; et l'approche spectroscopique (Evrard et al., 2019) (Figure 11).

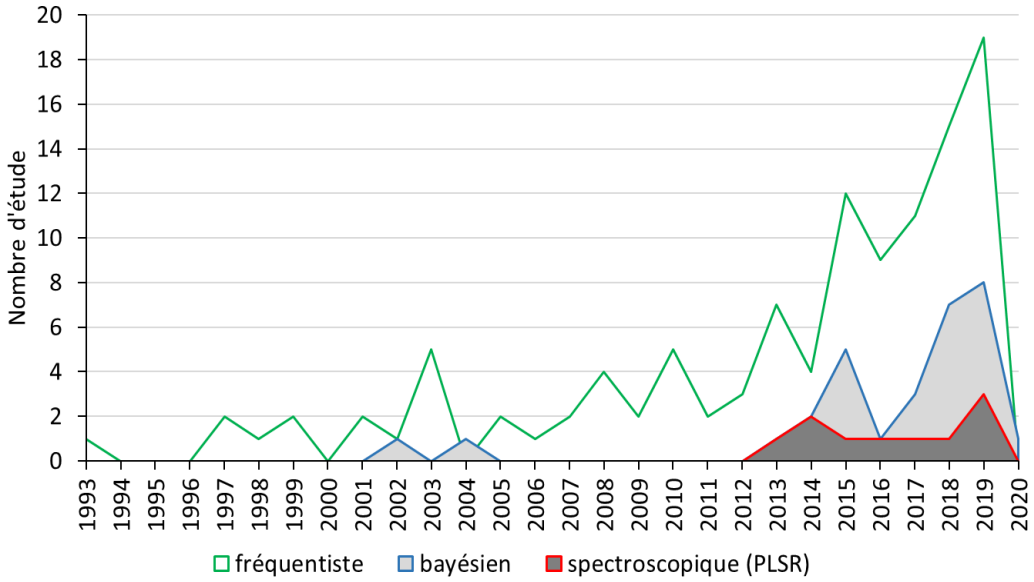


Figure 11 : Evolution du nombre d'étude qui appliquent un modèle fréquentiste (vert), bayésien (bleu) et PLSR (rouge) pour tracer les sources de MES et de sédiments au cours du temps. Les données de ce graphique sont basées sur 158 publications de 1993 à 2019.

Pour appliquer ces trois approches, plusieurs conditions doivent être respectées : la distribution normale des concentrations des traceurs (Tiecher et al., 2015 ; Davies et al., 2018), l'additivité linéaire (D'Haen et al., 2012 ; Tiecher et al., 2015) et le comportement conservatif des traceurs choisis (D'Haen et al., 2012 ; Wilkinson et al., 2013 ; Gaspar et al., 2019b ; Tiecher et al., 2019). Ces trois approches reposent sur la même base de calcul des contributions à savoir l'Equation 2 qui associe la concentration des traceurs dans les échantillons cibles (C_i) à la somme de produits des contributions (P_s ; inconnues) et des concentrations des traceurs dans chacune des *m* sources (C_{si}) (Tiecher et al., 2015 ; Davies et al., 2018). La résolution de l'Equation 2 doit respecter deux conditions : la somme des contributions doit être de 100% avec des contributions comprises entre 0 et 100% (Davies et al., 2018).

$$Ci = \sum_{s=1}^{m} Ps * Csi \qquad \text{Eq.2}$$

L'approche fréquentiste est basée sur l'estimation des contributions des sources en minimisant la somme des carrés des erreurs et se décline en plusieurs types de modèles de mélange : le modèle de mélange multivarié (Collins et al., 1997b), le modèle de mélange modifié de Collins (Collins et al., 2010a ; Haddadchi et al., 2013), le modèle de mélange combiné à une analyse de Monte Carlo (Hughes et al., 2009), le modèle de Landwehr (Haddadchi et al., 2013), et le modèle de distribution (Haddadchi et al., 2014).

Le modèle bayésien peut être complet ou empirique (Small et al., 2004 ; Davies et al., 2018).

La fiabilité des résultats des contributions dépend des traceurs sélectionnés mais aussi du type de modèle appliqué (Haddadchi et al., 2013). Quelques études ont testé les différents modèles et les ont comparés en se basant sur des mélanges artificiels (Gaspar et al., 2019b), ou sur des calculs d'erreurs (Haddadchi et al., 2014).

VII.1 L'approche fréquentiste : les modèles de mélange multivariés

Le modèle de mélange multivarié de Collins, est l'un des premiers modèles de mélange à avoir été développé et il a été largement utilisé par la suite (Collins et al., 1997b). Ce modèle résout une équation linéaire pour chaque traceur sélectionné (Equation 3).

$$C_n = \sum_{i=1}^{n} \sum_{s=1}^{m} P_s * C_{is} \qquad \text{Eq.3}$$

Les données caractérisant les sources sont intégrées au modèle sous la forme de la moyenne des concentrations des traceurs dans chaque source (Collins et al., 1997b). Cependant, étant donné que la résolution de ces équations mène à la surdétermination des contributions, le modèle est optimisé par la minimisation de la somme des carrés des erreurs relatives des contributions (Equation 4) (Collins et al., 1997b ; D'Haen et al., 2012).

$$\sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{(C_i - \sum_{s=1}^{m} (P_s * C_{is} * Z_s * O_s))}{C_i} \right\}^2 * W_i \qquad \text{Eq.4}$$

où C_i est la concentration du traceur i dans les MES de la station cible, P_s est la contribution relative pour la source s, C_{is} est la concentration moyenne du traceur i dans les échantillons de MES de la source s, Z_s est le facteur de correction granulométrique appliqué sur les concentrations du traceur i, O_s est le facteur de correction appliqué pour pallier aux différences de teneur en matière organique entre les MES de la source s et la station cible et W_i, le facteur de pondération permettant de donner plus d'importance au traceur qui a le plus fort pouvoir discriminatoire (Collins et al., 2010a). La valeur du pouvoir discriminatoire des propriétés est déterminée par l'AFD et la minimisation du lambda de Wilk : un facteur de pondération de 1 est assimilé au traceur présentant le plus faible pouvoir discriminatoire (lambda de wilk le plus élevé) et ce dernier servira de référence pour calculer les pondérations associées aux autres traceurs (Equation 5) (Collins et al., 2013 ; Gorman-Sanisaca et al., 2017).

$$W_i = \frac{P_i}{P_{opt}} \qquad \text{Eq.5}$$

avec P_i étant le pouvoir discriminatoire du traceur i et P_{opt} le pouvoir discriminatoire le plus faible. Comme précisé dans l'équation 4, ce modèle intègre à la fois un facteur de correction des différences granulométriques entre les sources et les cibles et une correction des données par la teneur en MO.

Or, certaines études ont démontré que la double correction des données induit une sur-correction des concentrations et donc une incertitude supplémentaire (Collins et al., 1997b ; Smith et Blake, 2014).

Au cours des années, ce modèle de mélange multivarié de Collins a été largement étudié et amélioré. Dans un premier temps, Hughes et al. (2009) ont intégré une simulation de Monte Carlo permettant d'estimer les incertitudes associées aux contributions modélisées. Le modèle de mélange couplé avec l'analyse de Monte Carlo est le plus représenté dans la littérature avec près de 59% des études intégrant des modèles statistiques. Ce modèle résout une équation linéaire, appliquée pour chacun des traceurs sélectionnés, qui associe la concentration du traceur dans le sédiment (Ci) au produit de la concentration de ce traceur dans les différentes sources (S_{is}) et de la proportion de chaque source (P_s) inconnue (Equation 6).

$$E = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\sum_{z=1}^{1000} \sum_{j=1}^{m} \frac{X_j * S_{i,j,k,z}}{1000} - Ci}{Ci} \right)^2 \qquad \text{Eq.6}$$

avec n, le nombre de traceurs, z, le nombre de répétitions (ici 1000 répétitions du modèle mais peut varier d'une étude à l'autre), X_j étant la contribution relative de la source j, $S_{i,j,k,z}$ étant la concentration du traceur i dans la source j de la répétition z et C_i, la concentration du traceur i dans les échantillons cibles. Afin d'optimiser les résultats du modèle, cette équation est résolue de façon à minimiser la somme des carrés des erreurs relatives des contributions (Hughes et al., 2009 ; Haddadchi et al., 2014 ; Batista et al., 2018). Les résultats obtenus sont représentés sous la forme d'une moyenne des z répétitions aléatoires pour chacune des sources, qui est souvent associée à un intervalle de confiance à 95% (IC95%) (Collins et al., 2010b ; Evrard et al., 2011 ; Furuichi et al., 2016 ; Wynants et al., 2020). L'avantage de ce modèle, par rapport à celui de Collins, est qu'il tire aléatoirement les différents échantillons source disponibles au lieu de prendre en compte la valeur moyenne de chaque source. En comparant ces deux modèles, Haddadchi et al. (2014) ont souligné la plus grande robustesse des résultats avec le tirage aléatoire des échantillons (MAE = 5,4%) qu'avec la moyenne par source (MAE = 28,3%).

Par la suite, Collins et al. (2010b, 2012, 2013) ont de nouveau amélioré cette approche Monte Carlo en optimisant le modèle en pondérant les données d'entrées afin d'obtenir des résultats plus robustes. Cette pondération permet de donner plus de poids aux propriétés présentant une faible variabilité des concentrations dans chaque source (l'écart-type le plus faible) dans le modèle de mélange. Ils ont aussi appliqué une analyse de Monte Carlo afin d'intégrer un échantillonnage aléatoire répété (technique de l'Hypercube Latin) des concentrations dans les sources pour estimer les contributions de ces sources pour chaque échantillon cible. Ces données d'entrées sont caractérisées par des distributions

des concentrations des traceurs qui sont déterminées par la médiane et un estimateur Qn (Equation 7) (Collins et al., 2010b).

$$Q_n = d\{|x_i - x_j|\} \qquad \text{Eq.7}$$

De plus, Collins et al. (2010b) ont souligné que la procédure d'optimisation locale du modèle, consistant à minimiser la somme des carrés des erreurs relatives, mène à des erreurs de représentativité des contributions. De ce fait, cette même étude compare cette procédure d'optimisation locale avec l'optimisation du modèle par des algorithmes génétiques. Les algorithmes génétiques permettent d'intégrer une composante évolutive dans la réalisation du modèle de mélange : le modèle est répété un certain nombre de fois avec, à chaque répétition, la prise en compte des résultats précédents (Collins et al., 2010b). L'intérêt d'appliquer une technique d'optimisation des résultats du modèle réside dans l'atténuation de l'impact d'un faible nombre d'échantillons sur les IC95% associés aux contributions des sources (Collins et al., 2012). L'application d'un algorithme génétique présente de meilleurs résultats que l'optimisation locale bien qu'elle reste fiable pour l'estimation des contributions des sources (Collins et al., 2010b).

La technique de l'Hypercube latin consiste en un échantillonnage aléatoire des échantillons plus précis en considérant plusieurs intervalles identiques de la distribution des concentrations pour chaque métal des sources (Collins et al., 2012). Ainsi, l'échantillonnage aléatoire de chaque source dans le modèle prend en compte la totalité de la distribution sans avoir recours à autant de répétitions que l'échantillonnage de Monte Carlo (Collins et al., 2012). Collins et al. (2012) ont pris en compte les deux méthodes d'échantillonnage aléatoire (analyse de Monte Carlo et méthode de l'hypercube latin) afin de déterminer laquelle est la plus appropriée au traçage des sources de MES. Ils concluent que, malgré une légère amélioration des valeurs du GOF dans le cas de l'échantillonnage par l'Hypercube latin, les résultats ne présentent pas de différences significatives entre les deux méthodes.

Ce même modèle peut être appliqué avec les distributions des concentrations des traceurs comme données d'entrée, intégrant ainsi la variabilité de ces concentrations : il s'agit du modèle de mélange de distribution présenté sous la forme de l'Equation 8 (Haddadchi et al., 2014 ; Davies et al., 2018). Cette distribution des concentrations peut être défini comme une distribution t de Student (Haddadchi et al., 2014) ou comme l'écart-type associé à la moyenne de chaque traceur (Chen et al., 2017 ; Davies et al., 2018). L'échantillonnage répété et aléatoire des distributions des concentrations permet d'appréhender la variabilité des données dans les sources et les cibles (Chen et al., 2017 ; Davies et al., 2018). De plus, l'utilisation de la distribution des données pour chaque source permet de pallier au manque d'échantillons collectés pour chaque source (Davies et al., 2018).

$$\sum_{i=1}^{n}\left(DC_i - \frac{\sum_{s=1}^{m} DS_{is} * DX_s}{DC_i}\right)^2 \qquad \text{Eq.8}$$

où DC_i représente la distribution normale du traceur i dans les sédiments cibles, DS_{is} est la distribution de Student du traceur i dans la source s et DX_s définit la distribution des contributions de la source s.

Plus récemment, le modèle Sed-SAT développé par Gorman-Sanisaca et al. (2017) intègre 5 étapes comprenant la préparation des données (suppression des valeurs aberrantes, correction des données), la sélection des traceurs (range test et AFD), puis le modèle de mélange proposé par Collins et al. (2010) mais sans la prise en compte des facteurs de correction dans le modèle (Equation 9).

$$\sum_{i=1}^{n}\left\{\frac{[C_i - (\sum_{s=1}^{m} P_s * S_{Si})]}{Ci}\right\}^2 * W_i \qquad \text{Eq.9}$$

Dans l'étude de Gellis et al. (2019), le modèle Sed-SAT a été appliqué sur un petit bassin versant des Etats-Unis combiné à plusieurs manières d'estimer les incertitudes associées au modèle et aux contributions des sources :

- La simulation de Monte Carlo appliquée pour l'échantillonnage aléatoire des valeurs des traceurs dans les distributions des sources résultant ainsi au calcul de l'IC95% ;
- Le « test de vérification à la source », qui consiste à tester si les catégories des sources intégrées au modèle sont bien distinctes. Pour cela, les échantillons des sources sont considérés comme des cibles. Les résultats de ce test vont permettre de déterminer si deux sources, ayant des signatures similaires, peuvent être regroupées en une seule catégorie de source ;
- La « validation croisée de Monte Carlo avec exclusion ». Elle consiste à modéliser les contributions des sources en retirant aléatoirement un échantillon de source et de comparer ces contributions avec celles du modèle de mélange. Cette étape permet de tester quantitativement l'influence du tirage aléatoire sur la modélisation des contributions. En se basant sur l'estimation du GOF, Gellis et al. (2019) assurent que le modèle appliqué n'est pas influencé par l'exclusion aléatoire d'échantillons sources (GOF > 90%).

Dans cette étude, ils établissent d'autres estimations de l'incertitude par le biais du calcul de la différence entre les contributions minimales et maximales des 1000 répétitions du modèle pour chaque échantillon cible.

Quel que soit le modèle appliqué, représenter l'incertitude des résultats par l'IC95% est souvent retrouvé dans la littérature et représente un avantage certain par rapport à l'écart-type, qui est fortement influencé par les valeurs extrêmes (Collins et al., 2013 ; Chen et al., 2017 ; Bahadori et al., 2019).

VII.2 L'approche bayésienne : modèle de mélange empirique ou complet

Pour le traçage des sources, le modèle bayésien est de plus en plus utilisé ces dernières années, notamment grâce au développement d'outils et de méthodes mathématiques puissants. Initialement, ce type de modélisation était considéré comme difficile à mettre en œuvre en raison des calculs complexes qu'elle implique (Davies et al., 2018). En effet, ce manque d'expertise relative aux modèles bayésiens et à leur interprétation peut induire des erreurs considérables associées aux estimations des contributions des sources (Davies et al., 2018).

Deux approches bayésiennes se distinguent dans la littérature : le modèle bayésien empirique, qui implique l'intégration de données d'entrée connues et constantes (concentrations des traceurs) (Franks et Rowan, 2000) ; le modèle bayésien complet, qui met en œuvre des informations préalables probabilistes comme données d'entrée (Cooper et Krueger, 2017 ; Davies et al., 2018). De manière générale, la structure de ces deux approches peut se résumer selon la Figure 12.

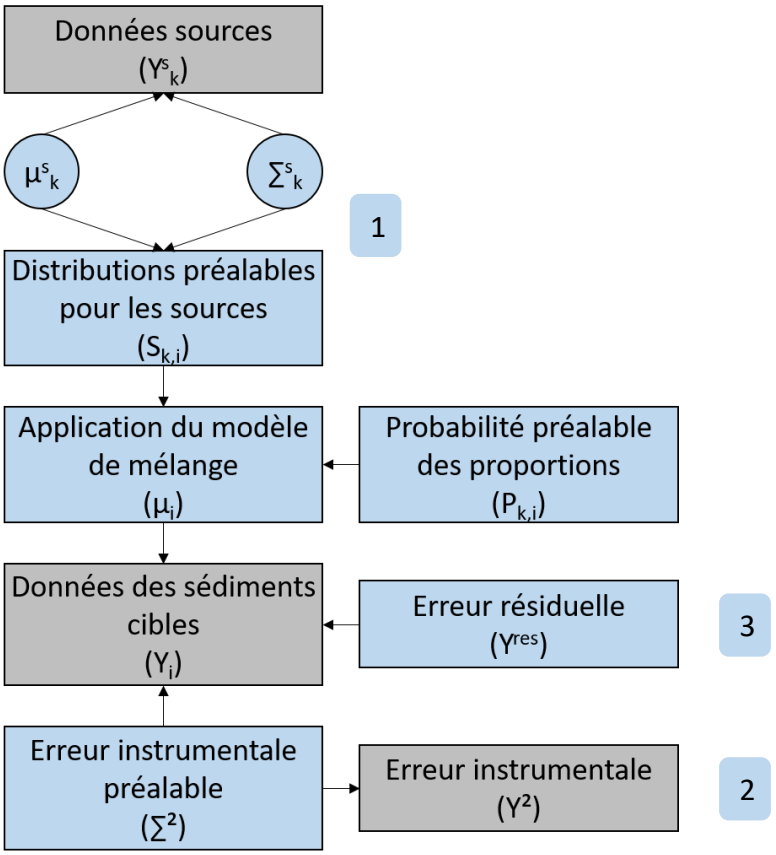


Figure 12: Structure du modèle bayésien avec en gris, les données mesurées, et en bleu, les données aléatoire probables (Source: Davies et al., 2018).

Dans un premier temps, le modèle se structure en identifiant plusieurs données préalables nécessaires à la modélisation des contributions des sources et de leur incertitude associée. Evidemment, la précision et le niveau de précision de ces informations dépend de leur disponibilité ou pas.

1 La distributions des données assimilées aux sources ($S_{k,i}$), qui doit suivre une loi normale, est représentée par la moyenne des concentrations des traceurs (μ^s_k) et la matrice de covariance ($\sum^s_k$), qui caractérise l'incertitude associée à ces données.

2 Les données relatives à l'erreur instrumentale sont intégrées sous la forme de matrice de variables aléatoire générée par la loi de Wishart (Kotz et al., 2000 ; Davies et al., 2018).

3 Le terme de l'erreur résiduelle représente l'erreur liée à la modélisation. Il s'agit d'intégrer, par ce terme, la totalité des erreurs non prise en compte par les autres données (Cooper et al., 2015 ; Davies et al., 2018).

Une fois que ces données sont identifiées et représentées sous la forme de matrice de variables aléatoires, le modèle bayésien s'appuie sur le théorème de Bayes (Equation 10) pour caractériser la « distribution postérieure ». Davies et al. (2018) et Nosrati et al. (2019) définissent cette « distribution postérieure » par les données connues ou modélisées à postériori qui permettent d'établir des estimations des contributions des sources. Ce théorème actualise les probabilités préalables des sources grâce aux données disponibles (Davies et al., 2018).

$$p(\theta|y) = \frac{p(y|\theta)p(\theta)}{p(y)} \qquad \text{Eq.10}$$

avec p(Θ|y) étant la « distribution postérieure », p(y|Θ), la fonction de vraisemblance (explications), p(Θ) représente les informations préalables intégrées au modèle et p(y) permet de normaliser les données (Davies et al., 2018).

Dans la plupart des études portant sur l'application du modèle bayésien, une simulation de Monte Carlo par Chaîne de Markov (MCMC) est intégrée à la procédure (Davies et al., 2018 ; Bahadori et al., 2019) ce qui permet de répéter la résolution de l'Equation 10 un certain nombre de fois en tirant aléatoirement les échantillons de la distribution postérieure (Davies et al., 2018). L'efficacité de cette technique d'échantillonnage de MCMC dépend de plusieurs paramètres : le nombre de chaînes de MCMC intégrées et exclues du modèle, le nombre de répétitions du modèle, la durée de la modélisation (durée au bout de laquelle le modèle permet d'obtenir la « distribution d'équilibre ») (Davies et al., 2018). La durée de la modélisation est importante car l'objectif est d'obtenir une « distribution postérieure d'équilibre ».

Dans la littérature, on retrouve, tout comme pour l'approche fréquentiste, plusieurs variantes du modèle bayésien : le modèle de mélange d'isotopes stables (SIMM), l'analyse des isotopes stables dans

R (SIAR ; Parnell et al., 2010) et le MixSIR (Moore et Semmens, 2008). Parmi ces trois types de modèles bayésiens, le SIAR reste le plus appliqué dans la littérature (12%).

VII.3 L'approche spectroscopique : modèle de régression des moindres carrés partiels

Le modèle PLSR (régression des moindres carrés partiels) représente 8% des modèles appliqués dans la littérature. Il s'agit d'un modèle impliquant la linéarité entre les données d'entrées (concentrations géochimiques dans les sources) et les pics d'absorbance des spectres des échantillons de sols et de MES (Torres-Astorga et al., 2018). Leur utilisation repose sur l'analyse DRIFT (Spectroscopie diffuse de réflectance à transformée de Fourrier) dans plusieurs régions spectroscopiques : l'UV-visible (Tiecher et al., 2015), le moyen infrarouge (MIR ; Ni et al., 2019) ou le proche IR (Brosinsky et al., 2014 ; Verheyen et al., 2014) en tant que signature des sources (Torres-Astorga et al., 2018).

La particularité du modèle PLSR est qu'il requiert, tout d'abord, une étape de calibration par la réalisation de mélanges artificiels (Poulenard et al., 2012 ; Evrard et al., 2013 ; Verheyen et al., 2014 ; Tiecher et al., 2015 ; Torres-Astorga et al., 2018 ; Uber et al., 2019). Cette calibration correspond au mélange de proportions connues des échantillons de source en conditions contrôlées. Ensuite les proportions théoriques, utilisées pour réaliser les mélanges, sont comparées aux proportions calculées par le modèle (Figure 13) (Verheyen et al., 2014 ; Tiecher et al., 2015). Pour cette étape de calibration, une partie de la base de données disponible est utilisée tandis que l'autre sert à vérifier la capacité du modèle à estimer des contributions des sources fiables et robustes (Tiecher et al., 2015 ; Uber et al., 2019). Dans le cadre du modèle PLSR, l'estimation des incertitudes, est réalisée aux différentes étapes de la modélisation :

- L'incertitude estimée suite à la calibration du modèle (RMSEC : erreur quadratique moyenne de la calibration ; Equation 11) (Evrard et al., 2013 ; Tiecher et al., 2015),

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum(P_{nex} - P_{nth})^2}{n}} \qquad \text{Eq.11}$$

avec P_{nex} la valeur de contribution estimée pour l'échantillon n utilisé pour la calibration, P_{nth} la contribution théorique pour l'échantillon n utilisé pour la calibration et n le nombre d'échantillons utilisés pour calibrer le modèle.

- L'incertitude associée aux résultats des contributions, qui correspond à l'erreur quadratique moyenne de la prédiction (RMSEP) calculé à partir de l'Equation 12 (Uber et al., 2019) et à l'intervalle de confiance à 95% (Evrard et al., 2013 ; Tiecher et al., 2015),

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum(P_{nex} - P_{nth})^2}{n_v}} \quad \text{Eq.12}$$

avec n_v étant le nombre d'échantillons utilisés pour la validation du modèle.

- L'incertitude associée à la validation des résultats, qui correspond à l'erreur quadratique moyenne de la validation croisée (RMSECV) (Evrard et al., 2013 ; Tiecher et al., 2015).

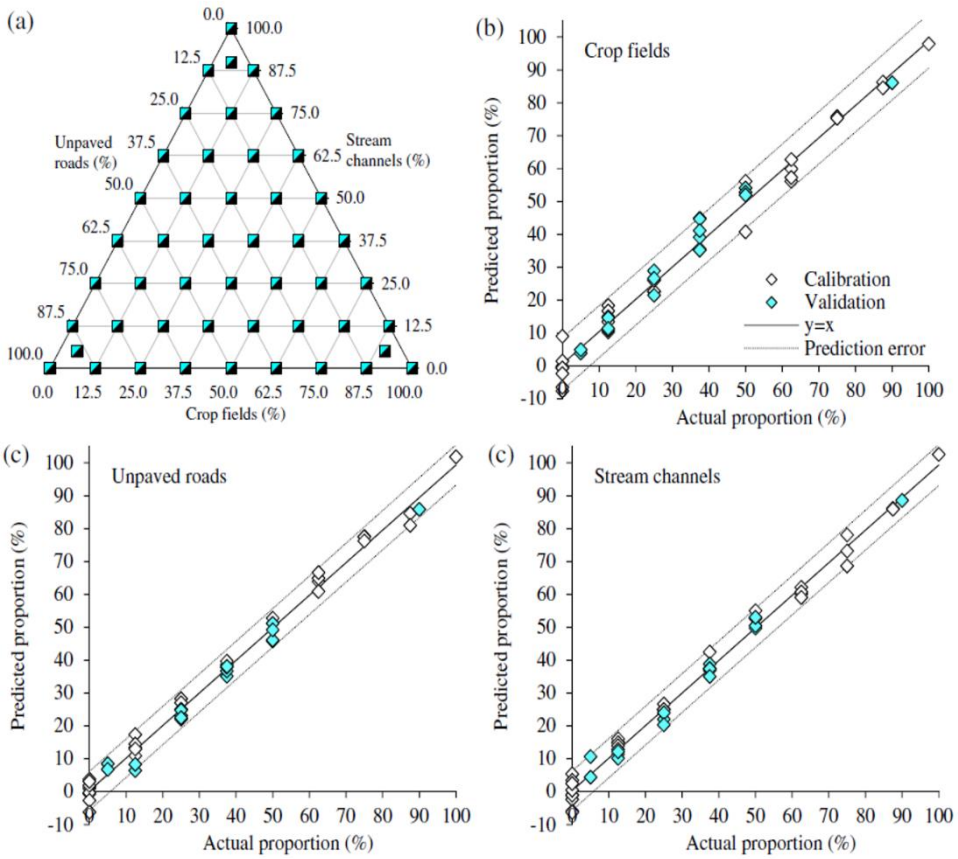


Figure 13 : Calibration modèle PLSR par des mélanges artificiels, 48 mélanges artificiels avec des proportions connues de chaque source (a) Source : Tiecher et al. (2015)

VII.4 Avantages et inconvénients des différentes méthodes

VII.4.1 L'approche fréquentiste : les modèles de mélange multivariés

Largement utilisés dans les études de traçage des sources, les modèles de mélange multivariés présentent plusieurs avantages comme la facilité d'application et la prise en compte de la variabilité des concentrations mesurées dans les sources (modèles de distribution ; Collins et al., 2017). L'intégration des distributions t de Student pour représenter les sources de MES dans les modèles de mélange permet de s'affranchir d'un nombre limité d'échantillons collectés pour chaque source (Collins et al., 2017 ; Davies et al., 2018). Enfin, l'approche fréquentiste ne requiert pas d'informations

préalables sur la répartition des sources à intégrer dans le modèle, ce qui peut être un facteur d'incertitude si ces données sont peu fiables (Davies et al., 2018).

Cependant, l'approche fréquentiste considère que les contributions des sources sont des valeurs inconnues fixes (Davies et al., 2018), ce qui implique que le système n'évolue pas. Cette approche suppose aussi que les concentrations des traceurs sont normalement distribuées et présentent une variance similaire à tous les traceurs (Davies et al., 2018). Comme cela a été précisé dans l'étude de Smith et al. (2018), que les traceurs choisis respectent ou non cette normalité des distributions des concentrations, l'important est de s'assurer que ces traceurs soient conservatifs.

VII.4.2 L'approche bayésienne : modèles de mélanges empiriques ou complet

L'approche bayésienne présente certains avantages, tels qu'une structure simplifiée par rapport à un modèle complet ou une analyse plus rapide, mais aussi des inconvénients qui relèvent de :

- La complexité et le grand nombre de calculs nécessaire à son application,
- La complexité liée aux informations préalables à indiquer : l'introduction de données préalables non représentatives de l'incertitude liée aux données et au modèle, peut s'avérer être une source d'erreur importante (Davies et al., 2018),
- L'hypothèse de la normalité des concentrations inhérente au modèle (Cooper et al., 2014 ; Davies et al., 2018),
- Les incertitudes liées à ces connaissances préalables peuvent être étendues aux résultats des modélisations suivantes.

Enfin, l'approche bayésienne, de par la série de calculs, l'intégration d'un nombre croissant de données préalables et le nombre de chaînes MCMC, présente un coût et une durée d'analyse plus importants que l'approche fréquentiste (Davies et al., 2018).

Cependant, la particularité du modèle bayésien repose sur l'intégration de connaissances préalables aidant à l'estimation de contributions plus précises (Nosrati et al., 2014 ; Davies et al., 2018). A chaque modélisation, les données sont réactualisées avec les modélisations antérieures (Davies et al., 2018). Ainsi, les contributions des sources sont considérées comme étant aléatoires au contraire de l'approche fréquentiste qui les définit comme étant des inconnues fixes (Davies et al., 2018). Ces connaissances, qui sont des hypothèses émises (« probabilités des paramètres »), peuvent être diverses (hypothèse sur la source dominante, données sur le transport sédimentaire, …) et varier d'une étude à l'autre (Davies et al., 2018). De plus, l'approche bayésienne a l'avantage de présenter des incertitudes réduites associées aux contributions par rapport à l'approche fréquentiste (Cooper et Krueger, 2017 ; Davies et al., 2018).

VII.4.3 L'approche spectroscopique : le modèle PLSR

Les études qui abordent le traçage des sources par l'approche spectroscopique mettent en évidence plusieurs avantages à utiliser cette méthode mais soulèvent peu d'inconvénients. Les avantages de ce type de modélisation des sources sont la prise en compte de l'aspect colinéaire multiple des données spectrales (Torres-Astorga et al., 2018 ; Uber et al., 2019), ainsi que la calibration du modèle à partir de mélanges artificiels.

VII.4.4 Représentation des résultats des estimations des contributions des sources

Il existe plusieurs façons de présenter les résultats des contributions relatives des sources. La plupart des études expriment les contributions relatives en % tandis que d'autres études vont les rapporter les contributions relatives aux valeurs de débit ou de la charge sédimentaire (Carter et al., 2003 ; Gellis et al., 2019), de la concentration en MES (Gellis et al., 2019). Cela permet d'obtenir des valeurs de contribution des sources plus précises en terme de flux sédimentaires (Carter et al., 2003) qui permettent de faciliter l'interprétation des résultats (Collins et al., 1997b). En effet, la plupart des études ne s'arrêtent pas à l'estimation des contributions relatives ou absolues mais établissent une comparaison avec les données disponibles (débits, charge sédimentaire, la concentration en MES, modèles d'érosion des sols, occupations des sols, histoire du bassin versant étudié) afin de valider et d'étudier la pertinence des résultats (Collins et Walling, 2006 ; Furuichi et al., 2016).

VII.4.5 Les incertitudes liées à la procédure de traçage

Les incertitudes sont définies ici comme la dispersion des valeurs autour de la moyenne tandis que la justesse des résultats fait référence à la différence entre la valeur modélisée et une valeur de référence. Dans la littérature, on retrouve plusieurs sources d'incertitudes associées à la méthode de traçage des sources :

- Un trop grand nombre de sources à identifier peut induire des erreurs dans la discrimination des sources (Small et al., 2004). Pour des sources qui ont des signatures similaires, les échantillons de ces sources peuvent être regroupés en une seule catégorie (Owens et al., 1999 ; Pulley et al., 2017b),
- L'absence de différence significative entre deux sources ou plus peut induire des erreurs supplémentaires sur les estimations des contributions (Bahadori et al., 2019),
- La variabilité des concentrations des traceurs dans chaque source (Small et al., 2004 ; Walling, 2013 ; Sherriff et al., 2015),
- Un faible nombre d'échantillons collectés pour caractériser les sources et les MES/sédiments. Pour pallier à cela, les études ont adopté l'analyse de Monte Carlo dans le modèle de mélange (Gholami et al., 2019),

- La représentativité des échantillons. L'échantillonnage ponctuel des MES/sédiments peut aboutir à la collecte d'échantillons peu représentatifs des sources (affluents) ou des cibles en raison de la variation des contributions des sources au cours d'un même évènement de crue (Collins et al., 1997b ; Carter et al., 2003). L'alternative proposée est l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs comme les pièges à particules, qui peuvent être mis en place pour toute la durée de l'évènement.
- Les incertitudes analytiques qui peuvent découler de la préparation des échantillons (possible contamination des échantillons lors de leur prétraitement) et de l'analyse (Small et al., 2004 ; Sherriff et al., 2015),
- L'impact de la sélection granulométrique au cours de l'érosion et du transport sédimentaire (Small et al., 2004 ; Uber et al., 2019),
- La non-conservativité des traceurs qui est associée aux transformations biogéochimiques (Small et al., 2004),
- Le nombre de traceurs utilisés pour discriminer les sources dans le modèle de mélange (Sherriff et al., 2015),
- La procédure d'optimisation locale ou globale peut avoir une incidence plus ou moins importante sur les résultats du modèle (Walling, 2013 ; Chen et al., 2017),
- L'utilisation de la moyenne des concentrations comme données d'entrée du modèle induit des incertitudes importantes sur les résultats des contributions (Lamba et al., 2015),
- Les résultats des contributions relatives des sources vont varier en fonction de la signature composite appliquée (Chen et al., 2017 ; Uber et al., 2019). Un type de source peut intégrer plusieurs zones de prélèvement différentes pouvant impliqué une variation intra-source des propriétés (Chen et al., 2017). En effet, chaque site de prélèvement pour un type de source peut présenter des processus d'érosion différents, ce qui impacte la signature des particules mobilisées (Walling, 2013 ; Chen et al., 2017).
- Le type de modèle utilisé. Uber et al. (2019) ont démontré que, selon les modèles (PLSR, bayésien, fréquentiste), les résultats des contributions des sources peuvent varier.

En raison de ces nombreuses sources d'incertitudes pouvant biaiser les résultats de la modélisation des contributions des sources, il est important de pouvoir valider ces résultats.

Synthèse :

Plusieurs modèles de mélanges sont utilisés pour estimer les contributions relatives des sources et les incertitudes associées : les modèles de mélange multivariés (approche fréquentiste), les modèles bayésiens (ou approche bayésienne) et les modèles PLSR (régression des moindres carrés partiels ou approche spectroscopique). Parmi ces trois types de modèles, le modèle de mélange multivarié combiné à une analyse de Monte Carlo (ou approche fréquentite) est le plus utilisé à ce jour (59% des études parmi les 156 considérées). Cela s'explique par la complexité de l'approche bayésienne ainsi que la nécessité d'inclure des informations préalables (i.e. estimations des contributions antérieures, …) pour les modélisations.

Dans le cas du bassin versant du Rhône, on dispose de peu d'informations relatives aux sources de MES, notamment pour le Rhône intermédiaire à Andancette et à l'exutoire à Arles. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des historiques des sources qui ont été étudiés à partir de deux carottes sédimentaires. A partir de ce constat, nous avons choisi d'appliquer le modèle de mélange de Monte Carlo (i.e. approche fréquentiste) pour tracer les sources de MES et de sédiments déposés dans le bassin versant du Rhône.

VIII. Procédures de validation des modèles

L'approche du traçage des sources par modélisation statistique nécessite une étape de validation des résultats des contributions obtenues (Gaspar et al., 2019b ; Uber et al., 2019). En effet, chaque étape de la procédure de traçage peut induire des incertitudes considérables (cf. VII.4.5). Notamment en ce qui concerne la sélection des traceurs, étape au cours de laquelle réside encore de nombreuses questions relatives à la conservativité des propriétés, la méthode de sélection la plus appropriée et les signatures composites optimales. Dans la littérature, plusieurs méthodes sont utilisées pour vérifier la robustesse et valider les résultats modélisés. Cette validation peut s'appliquer à différentes étapes de la procédure : l'utilisation de mélanges artificiels ou virtuels (Bahadori et al., 2019), le calcul d'indicateurs de la performance des modèles (Evrard et al.,2013 ; Collins et al., 2017), la comparaison avec des données disponibles telles que les flux de MES (Furuichi et al., 2016).

VIII.1 Les mélanges artificiels

Des mélanges artificiels ont été adoptés dans plusieurs travaux pour assurer la robustesse et la fiabilité des modèles de mélange (Lees, 1997 ; Hughes et al., 2009 ; Brosinsky et al., 2014 ; Haddadchi et al., 2014 ; Pulley et al., 2017 ; Collins et al., 2017 ; Gaspar et al., 2019b ; Uber et al., 2019). Cette validation consiste à réaliser des mélanges d'échantillons sources de proportions connues et à les comparer avec

les valeurs théoriques (Torres-Astorga et al., 2018) ou avec les résultats du modèle de mélange appliqué aux échantillons « réels » (Haddadchi et al., 2014 ; Pulley et al., 2017). Diverses proportions des sources peuvent être choisies pour réaliser les mélanges artificiels (Figure 14 ; Gaspar et al., 2019b). Aussi, utiliser les échantillons de MES d'une source (100% de chaque source) permet de vérifier les erreurs dans la procédure de traçage (Uber et al., 2019). Dans la modélisation, les mélanges artificiels sont considérés comme les échantillons cibles, tandis que les données des sources sont les concentrations mesurées dans les échantillons prélevés dans le bassin versant étudié (Batista et al., 2018).

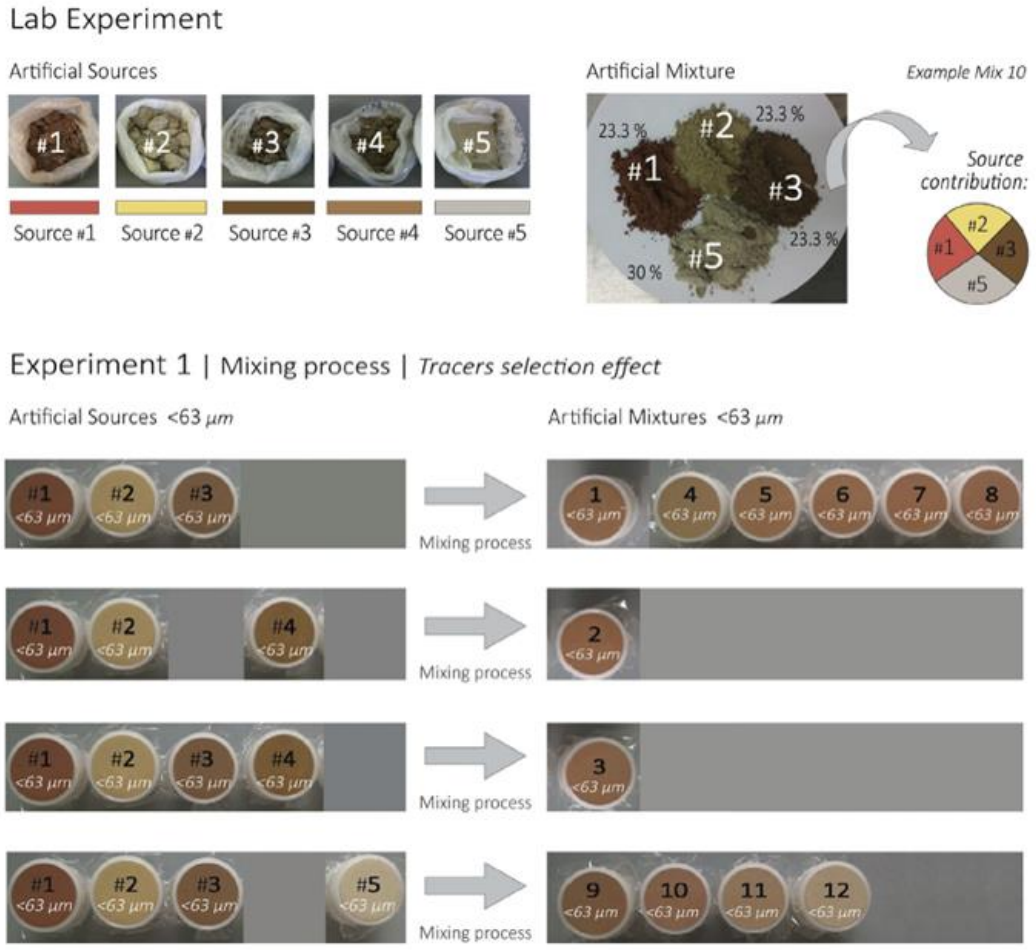


Figure 14 : Procédure de réalisation des mélanges artificiels pour tester l'impact de la sélection des traceurs sur les résultats de la modélisation des sources de MES. Source : Gaspar et al. (2019b)

Lees (1997) a utilisé les mélanges artificiels pour étudier l'additivité linéaire des propriétés, alors que d'autres études ont utilisé cette expérimentation pour étudier l'impact de la granulométrie sur les résultats de contributions des sources (Franks et Rowann, 2000 ; Gaspar et al., 2019b). Dans la majorité des études intégrant une étape de validation des résultats, la validation par des mélanges artificiels peut être réalisée soit dès l'étape de sélection des traceurs (sélection par des mélanges artificiels) (Zhang et Liu, 2016 ; Torres-Astorga et al., 2018 ; Gaspar et al., 2019b ; Evrard et al., 2019), soit après

la réalisation du modèle afin d'évaluer la performance du modèle (mélanges en laboratoire avec les traceurs identifiés pour le modèle « réel ») (Gaspar et al., 2019b). En dehors de ces études, il reste encore peu d'études (13 % sur 156 publications répertoriées) qui intègrent la validation des résultats dans la procédure générale de traçage des sources (Gaspar et al., 2019b).

De plus, dans certaines études, ces mélanges artificiels ont aussi permis d'étudier certains impacts de la non-conservativité des traceurs par l'ajout de MO dans certains mélanges (Pulley et al., 2017) ou l'introduction d'une propriété corrompue dans la signature composite (Smith et al., 2018). En effet, il est reconnu que ces expérimentations permettent d'étudier en détail chaque étape de la procédure de traçage (Bahadori et al., 2019 ; Uber et al., 2019).

VIII.2 Les mélanges virtuels

Une autre méthode de validation a été mentionnée dans la littérature. Elle repose sur le même principe que précédemment mais ne nécessite pas d'expérimentation en laboratoire : ce sont des mélanges dits « virtuels » (Palazón et al., 2015 ; Sherriff et al., 2015 ; Manjoro et al., 2017 ; Bahadori et al., 2019 ; Collins et al., 2019 ; Gaspar et al., 2019b). Pour la mise en œuvre de cette méthode, des proportions de sources sont appliquées aux concentrations des traceurs des échantillons sources aléatoirement sélectionnés, en respectant les deux contraintes du modèle (Figure 15 ; Palazón et al., 2015 ; Bahadori et al., 2019). Les mélanges réalisés correspondent aux échantillons cibles. Cette méthode a été appliquée dans certaines études afin de valider les résultats de la modélisation mais aussi d'étudier certaines étapes de la procédure du traçage. Par exemple, Collins et al (2019) ont procédé à ce type d'expérimentation pour étudier l'impact de l'échantillonnage des sources sur la discrimination des sources.

L'avantage des mélanges virtuels est qu'ils permettent d'éliminer une des sources d'incertitudes dans la procédure du traçage des sources : la préparation des mélanges (pesées, homogénéisation, minéralisation, analyses) (Bahadori et al., 2019).

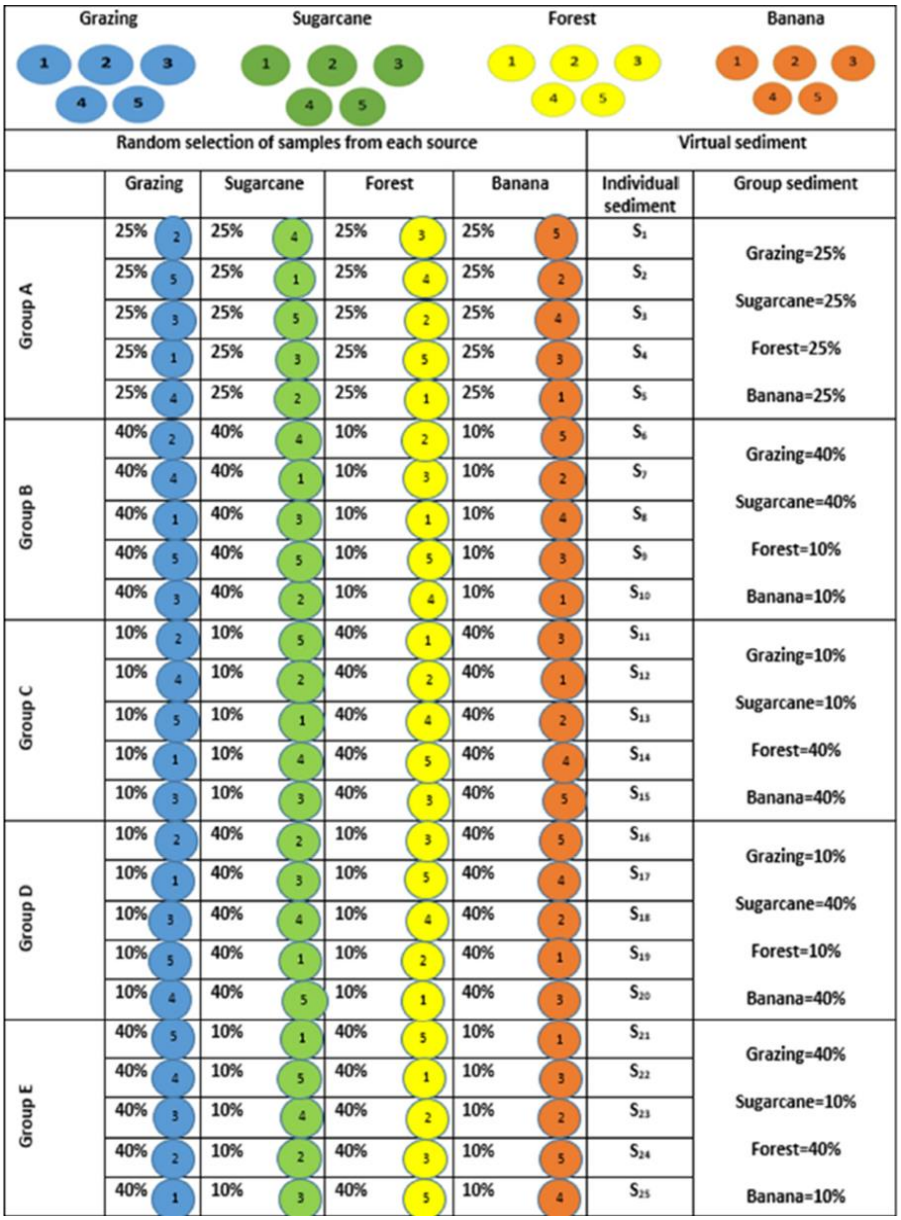


Figure 15 : Procédure de réalisation des mélanges virtuels à partir des contributions théoriques (en %). Source: Bahadori et al. (2019)

VIII.3 Les estimateurs de la performance des modèles

Dans les cas des mélanges artificiels et virtuels, les résultats des contributions des sources s'accompagnent du calcul du GOF (Goodness of Fit ; Equation 13) afin d'évaluer la fiabilité des résultats (Gellis et al., 2019).

$$GOF = 1 - \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n} \left\{ \frac{\left(C_i - \left(\sum_{s=1}^{m} P_s * S_{Si}\right)\right)}{C_i} \right\}^2 * W_i \right) / n} \qquad \text{Eq.13}$$

où Ci est la concentration du traceur i dans les échantillons cibles, Ps est la contribution relative de la source s, Ssi est la concentration moyenne du traceur i dans la source s, Wi représente la correction

relative au pouvoir discriminatoire du traceur i, n est le nombre de traceurs utilisés et m le nombre de sources.

La performance du modèle peut aussi être déterminée par le coefficient de détermination calculé à partir de la corrélation entre les contributions modélisées et les contributions théoriques (Tiecher et al., 2015). Aussi, que ce soit ou non accompagné de mélanges artificiels ou virtuels, de nombreuses études valident leurs résultats par des estimateurs de l'incertitudes : le **GOF** (Equation 13 ; Evrard et al., 2011 ; Collins et al., 2012 ; Palazón et al., 2015 ; Van der Waal et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Zhou et al., 2016 ; Manjoro et al., 2017 ; Palazón et Navas, 2017 ; Chen et al., 2019 ; Gaspar et al., 2019 ; Gellis et al., 2019 ; Gholami et al., 2019 ; Habibi et al., 2019), le **RME** (erreur moyenne relative ; Equation 14 ; Collins et al., 2010 ; Wilkinson et al., 2013 ; Haddadchi et al., 2015 ; Tiecher et al., 2016), le **RMSE** (Equation 15 ; Palazón et al., 2015 ; Vercruysse et Grabowski, 2018 ; Gholami et al., 2019) et le **MAE** (Equation 16 ; Haddadchi et al., 2014 ; Batista et al., 2018 ; Bahadori et al., 2019 ; Gholami et al., 2019).

Le GOF et le RME mettent en parallèle les concentrations des traceurs mesurées ou théoriques (mélanges artificiels/virtuels) dans les MES avec les concentrations estimées par le modèle (Carter et al., 2003 ; Walling, 2005 ; Chen et al., 2017). Au-delà d'un RME de 10% (Walling, 2013) et un GOF inférieur à 85%, les résultats présentent des incertitudes trop importantes et sont donc considérés comme peu fiables (Collins et al., 2017 ; Gellis et al., 2019). Le RMSE est appliqué pour évaluer la sensibilité du modèle (Gaspar et al., 2019b). Le RMSE met en parallèle les contributions modélisées avec les contributions théoriques choisies initialement pour chaque mélanges artificiels (Gaspar et al., 2019b). Enfin, le MAE permet de déterminer la justesse des résultats de la modélisation (Gaspar et al., 2019b).

$$RME = \frac{1}{r}\sum_{j=1}^{r}\left(\frac{Res}{m}\right) \qquad \text{Eq.14}$$

où r représente le nombre de répétitions du modèle de mélange, Res représente le résultat de la modélisation et m est le nombre de sources considérées.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(P_{théo} - P_{exp}\right)}{m}} \qquad \text{Eq.15}$$

où $P_{théo}$ est la contribution théorique des mélanges artificiels et P_{exp} est la contribution estimée par le modèle de mélange.

$$MAE = \sum_{s=1}^{m} \frac{|X_s - P_s|}{m} \qquad \text{Eq.16}$$

avec Xs étant la contribution théorique identifiée pour le mélange artificiel ou la concentration du traceur dans la source s, Ps la moyenne de la contribution des sources modélisée et m le nombre de sources identifiées (Batista et al., 2018).

Par exemple, sur la base du MAE, Bahadori et al. (2019) ont observé que les mélanges virtuels avec une contribution égale des 4 sources (25% de chaque source) présentent de meilleurs résultats (MAE = 0,3%) (Figure 16).

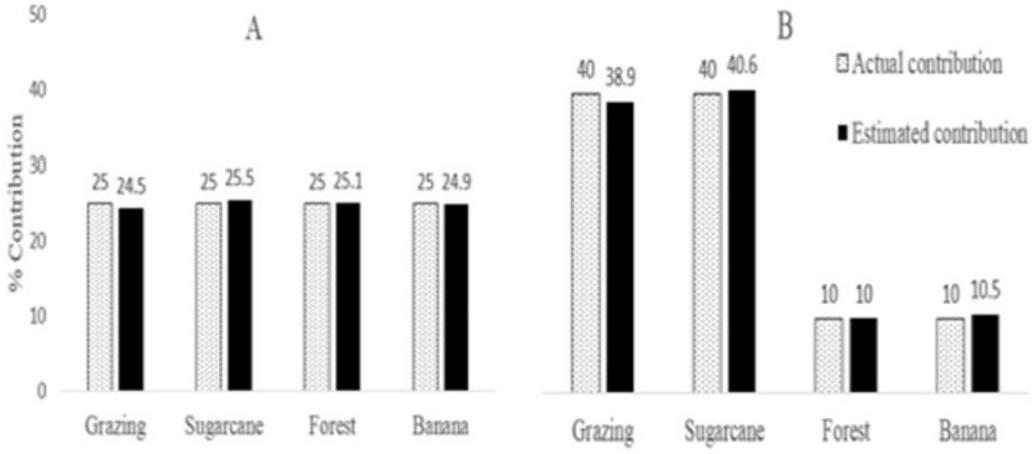


Figure 16 : Exemple de comparaison des contributions des quatre sources modélisées et théoriques pour deux mélanges virtuels. Source: Bahadori et al. (2019)

Cependant, la validation des résultats du modèle par le GOF, par exemple, peut s'avérer peu fiable. Gaspar et al. (2019) ont démontré que le GOF et le RMSE ne sont pas corrélés (r = 0,25). De ce fait, le GOF peut indiquer la présence d'une erreur dans la procédure mais n'est pas un bon estimateur de la robustesse et la validité des résultats de la modélisation (Palazón et al., 2015 ; Gaspar et al., 2019). Ainsi, la validation des résultats du modèle peut être difficile à réaliser car les méthodes alternatives pour estimer les contributions des sources (concentrations en MES, flux de MES issus des différentes sources) nécessitent une mise en œuvre onéreuse (main d'œuvre, temps, matériel) (Collins et al., 2017 ; Batista et al., 2018).

VIII.4 Autres méthodes de validation des résultats

Plus récemment, plusieurs auteurs ont proposé de valider les résultats de modélisation en respectant a posteriori la règle d'une somme des contributions égale à 100% (Tiecher et al., 2015 ; Uber et al., 2019). Cette contrainte n'est donc pas intégrée a priori dans le modèle. Cette méthode présente l'avantage d'identifier à la fois la présence d'une source manquante et l'incertitude liée à la non-conservativité des traceurs (Uber et al., 2019).

Plusieurs études ont aussi mis en parallèle les contributions des sources modélisées avec les données de suivi disponibles (e.g. les flux de MES, les débits, les précipitations) (Collins et al., 1997b ; Owens et Walling, 2002 ; Furuichi et al., 2016 ; Gateuille et al., 2019 ; Huang et al., 2019 ; Sellier et al., 2020). Par exemple, Furuichi et al. (2016) ont assimilé les flux de MES, mesure représentative de la dynamique sédimentaire fluviale, comme données de référence pour les résultats du modèle de mélange. Les données sur les flux de MES proviennent soit d'études préalables, soit d'un calcul réalisé à partir de la mesure du débit et de la concentration en MES pendant la collecte des échantillons (Furuichi et al., 2016). Cependant, ces données sont également entachées d'incertitudes. Par exemple, lorsqu'il n'est pas possible de mesurer ces flux de MES, surtout lors des périodes de crues, cela peut induire des erreurs dans les chroniques (Collins et Walling, 2004 ; Furuichi et al., 2016 ; Gaspar et al., 2019b).

Synthèse :

Dans la littérature, les mélanges artificiels ou virtuels sont de plus en plus appliqués pour valider les résultats des modélisations des sources de MES/sédiments. Au cours de ma thèse, le site du Rhône amont a été choisi pour optimiser la méthode de traçage des sources à partir des affluents et d'un modèle de mélange amélioré. Cette méthode a été ensuite appliquée pour les stations cibles du Rhône intermédiaire et du Rhône aval. Pour l'étude des sources du Rhône amont, nous avons réalisé des mélanges artificiels pour valider les résultats des modèles « réels » (cf. chapitre 3). En plus de cela, les résultats des contributions des sources ont été validés en utilisant le modèle hydro-sédimentaire 1D sur le Rhône amont, les données de flux de MES sur le Rhône intermédiaire et les évènements hydrologiques recensés pour les carottes sédimentaires. Enfin, le GOF a été calculé pour les mélanges artificiels et le MAE pour chaque modélisation réalisée afin de déterminer l'incertitude associée aux contributions des sources estimées.

Chapitre 2 :

Matériel et Méthode

I. Présentation du site d'étude : le bassin versant du Rhône du lac Léman à la Mer Méditerranée

I.1 Généralités

Le Rhône est un des plus grand fleuve d'Europe qui prend sa source dans les Alpes Suisses et se jette dans la Mer Méditerranée, 812 km en aval au sud de la France près de la ville d'Arles. Situé dans le Sud-Est du territoire français, du lac Léman à son embouchure, il draine une surface d'environ 90 000 km² couvrant une diversité géologique et climatique importante (Zebracki et al., 2015 ; Delile et al., 2020a). Globalement, le bassin versant du Rhône peut être divisé en trois zones géologiques principales : la Saône, affluent principal et dont la confluence avec le Rhône est située à Lyon, présente un substrat principalement calcaire ; les autres affluents du Haut-Rhône situés à l'amont de la ville de Lyon (Arve, Ain, Bourbre, Fier, Guiers) ainsi que les affluents au sud de Lyon, tels que l'Isère et la Durance, drainent une lithologie variée de roches sédimentaires, siliceuses cristallines et métamorphiques ; et enfin les affluents cévenols situés au sud de Valence en rive droite (les principaux sont l'Ardèche, le Cèze et le Gardon) sont caractérisés par des roches siliceuses cristallines (Zebracki et al., 2015). Concernant, la variété des régimes hydro-climatiques, le bassin versant est divisé en deux grandes typologies de crues : les affluents du nord, soumis plutôt à des crues océaniques (avec des crues se produisant surtout au cours de la période hivernale) et les affluents du Sud, avec des crues méditerranéennes (se produisent surtout en automne et au printemps). Les affluents du sud (à l'aval de l'Isère) peuvent encore être différenciés : les affluents cévenols (Ardèche, Cèze, Gardon) caractérisés par des crues intenses et ponctuelles suite à des précipitations importantes en automne et les affluents préalpins (Durance, Drôme) caractérisés par des crues méditerranéennes (Zebracki et al., 2015 ; Delile et al., 2020a). Dans le cadre de la thèse, l'étude du bassin versant du Rhône est conditionnée par la localisation des stations de mesure et de collecte des échantillons de MES, ce qui permet de diviser le bassin versant du Rhône en trois parties (Figure 17) :

- le Rhône amont, qui comprend la partie entre l'exutoire du lac Léman à l'amont de la ville de Lyon à la station de Jons avant la diffluence du Rhône entre le canal de Miribel et le canal de Jonage. La station de Jons, équipée d'un piège à particule et d'une centrifugeuse fixe depuis 2010, représente la station de mélange du Haut-Rhône.
- le Rhône intermédiaire, situé à la station d'Andancette (Saint Vallier), et qui intègre la ville de Lyon, la Saône et le Gier. La station d'Andancette a été instrumentée (piège à particules) en novembre 2018 dans le cadre de cette thèse. Elle permet ainsi d'étudier les sources de MES de façon progressive, de l'amont vers l'aval, en complexifiant le système étudié (apports du Rhône amont, de la Saône et du Gier).

- le Rhône aval, situé à l'exutoire du bassin à Arles et qui intègre le Rhône intermédiaire, l'Isère, la Durance et les affluents Cévenols. Ainsi, la station d'Arles permet la prise en compte de la totalité des affluents du Rhône en tant que sources et d'appliquer la méthode de traçage sur l'ensemble du bassin. Elle est équipée d'un piège à particule (à Beaucaire) et d'une centrifugeuse fixe (jusqu'à fin 2018).

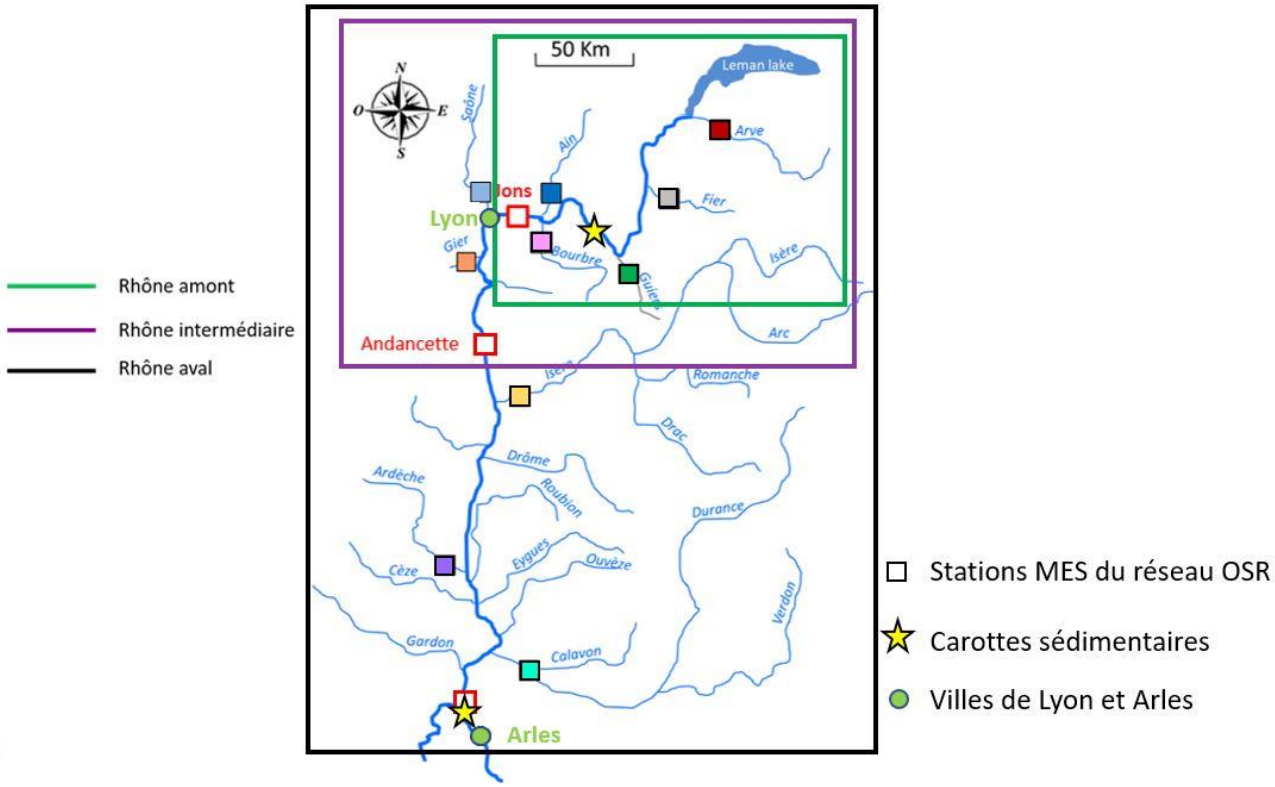


Figure 17: Carte du bassin versant du Rhône divisé en trois zones d'études: le Rhône amont (vert), le Rhône intermédiaire (violet) et le Rhône aval (noir).

De manière générale, le bassin versant du Rhône est occupé en majorité par des espaces naturels et forestiers (51%) et de surfaces agricoles (41%) (Figure 18 ;Comité de bassin Rhône-Méditerranée, 2014). Ces dernières occupent principalement les zones proches du système fluvial et représentent un risque d'érosion et d'apport sédimentaire important. Concernant les zones urbanisées, elles représentent 5,4% du bassin versant (Comité de bassin Rhône-Méditerranée, 2014). De nombreux aménagements tels que des barrages, des centrales nucléaires et des industries, l'artificialisation des sols et le développement urbain ont fait de ce fleuve un des plus impacté par l'activité humaine (Delile et al., 2020a).

Dès 1970, date de la construction du barrage sur le Nil, le Rhône devient le contributeur le plus important en terme d'apports sédimentaires à la Mer Méditerranée avec des flux annuels moyens de l'ordre de 3,2 Mt an^{-1} au cours des 30 dernières années (Cossa et al., 2018). De plus, plusieurs études ont mis en évidence la pollution historique du Rhône par les métaux (Ferrand et al., 2012) et les polychlorobiphényles (Mourier et al., 2014). Ainsi, depuis 2010, les flux et les niveaux de contamination des MES du Rhône et de ses 12 affluents principaux sont étudiés à travers la mise en place du réseau de surveillance de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR).

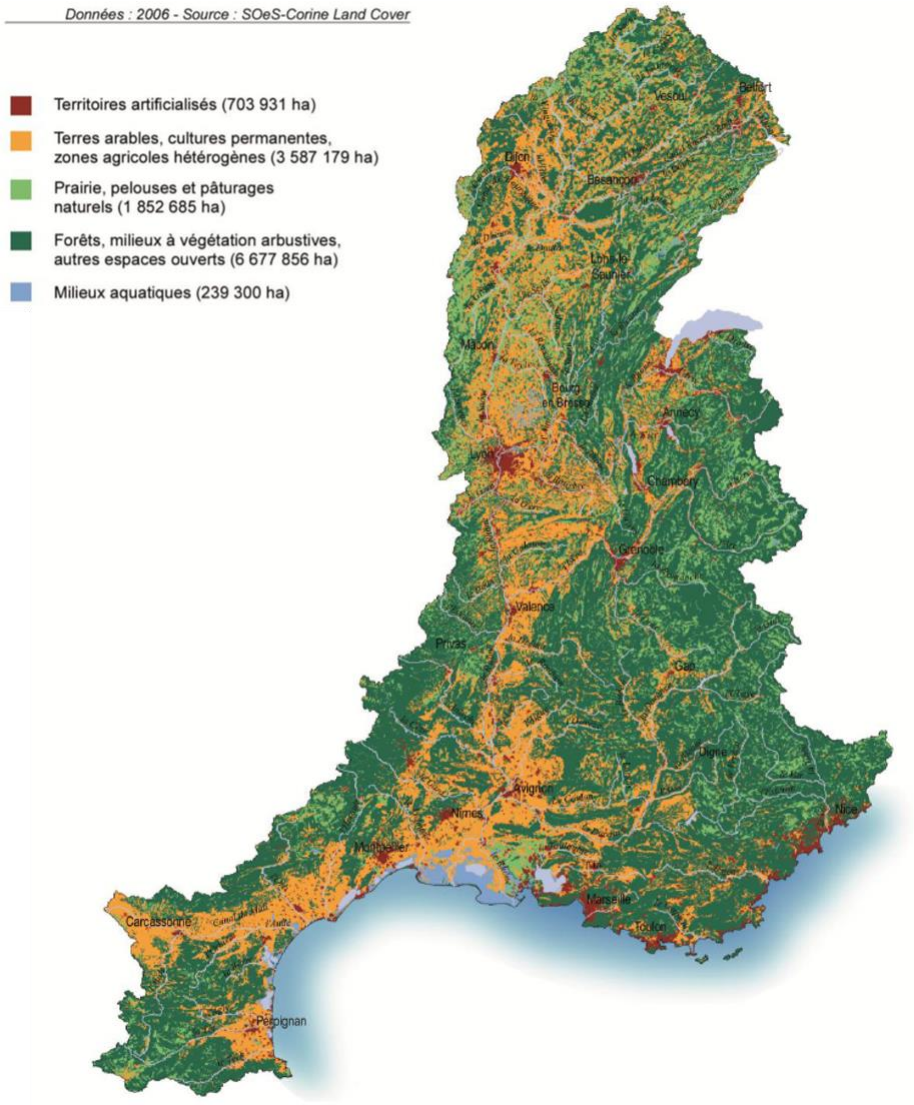


Figure 18: Carte d'occupation des sols du bassin versant du Rhône-Méditerranée. Source : Comité de bassin Rhône-Méditerranée, 2014

I.2 Les affluents du Rhône

Les principaux affluents du Rhône, c'est-à-dire ceux qui présentent une source potentiellement importante de MES dans le Rhône aux trois stations de mélange identifiées, sont considérés comme « sources » dans la procédure du traçage. Parmi les 12 affluents principaux pris en compte dans cette

étude, 5 sont situés sur le Haut-Rhône (l'Ain, l'Arve, la Bourbre, le Fier, et le Guiers), 3 sur le Rhône intermédiaire (la Saône, le Gier et l'Isère), et 4 sur le Rhône aval (la Drôme, l'Ardèche, la Durance et le Gardon). Chacun de ces affluents présentent des caractéristiques différentes en terme de géomorphologie et d'occupation des sols générant ainsi des signatures géochimiques de MES contrastées.

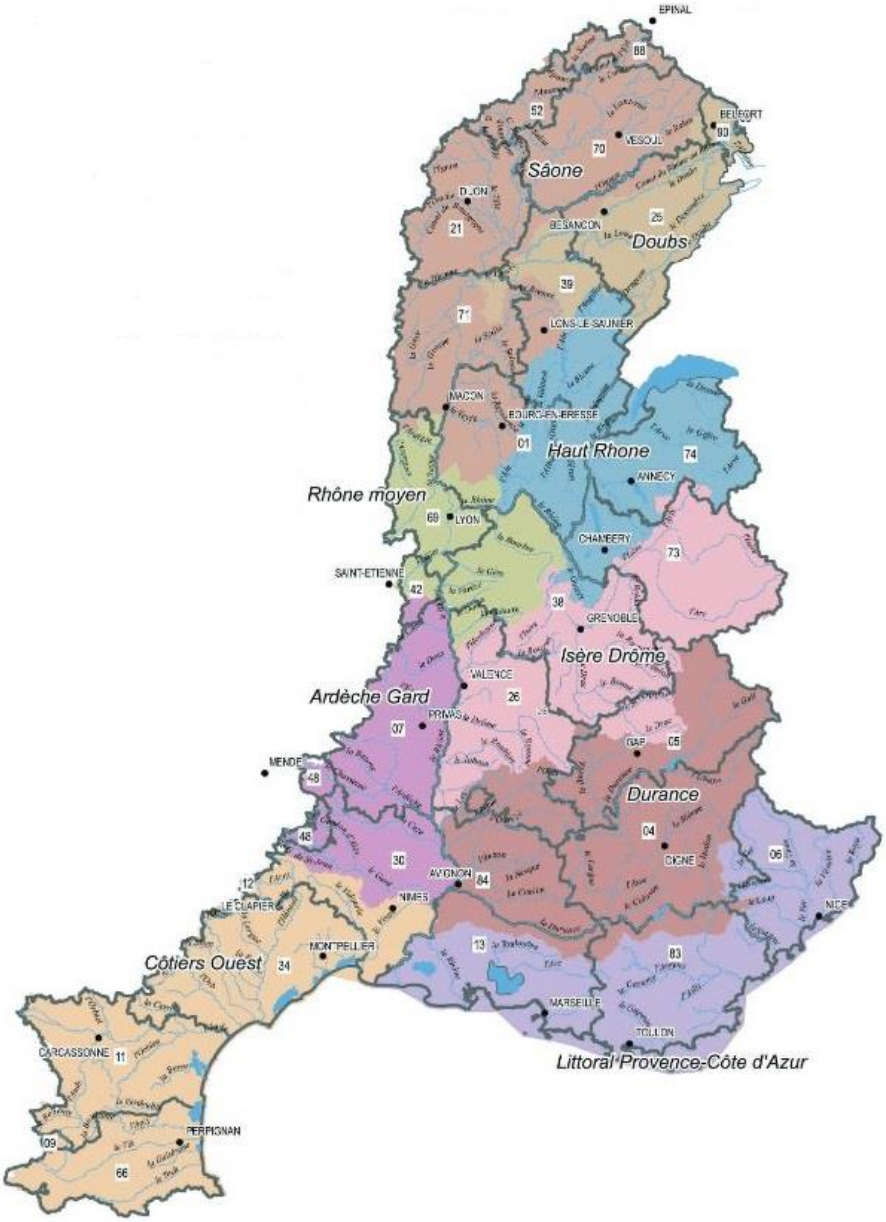


Figure 19: Carte des sous-bassins versants principaux du Rhône: le Haut-Rhône, la Saône, le Rhône intermédiaire, l'Isère, la Durance, l'Ardèche et le Gardon. Source: DCE, 2009.

Affluents du Haut-Rhône :

- Le sous bassin versant de l'Arve (2164 km²) représente en moyenne 0,49 Mt.an^{-1} de sédiments en suspension apportés au Rhône entre 2001 et 2011 (Launay, 2014). Les flux de MES présentés par Launay (2014) sont des premières estimations basées sur les données de débit et de concentrations en MES, mesures qui ne sont pas disponibles pour tous les affluents. Ainsi, il représente le principal apport de MES à l'échelle du Haut-Rhône, avec une grande partie des MES piégée dans les barrages notamment le barrage de Verbois. La gestion du barrage de Verbois consiste en des chasses de barrages tous les 4 à 5 ans, ce qui implique un apport conséquent en MES à l'aval (cf. chapitre 3). Il est représenté par une activité industrielle importante avec de nombreuses industries implantées sur son territoire (construction, métallurgie, carrières, usines de transformation du bois, industries chimiques…). De plus, 35% de sa surface est occupée par des zones forestières exploitées, impliquant une déforestation régulière des zones considérées. Le bassin versant compte aussi 46% de terres agricoles et 19% de zones urbaines (SAGE, 2018).
- Le Fier, avec son bassin versant de 1043 km², apporte en moyenne 0,18 Mt.an^{-1} de MES au Rhône entre 2001 et 2011 (Launay, 2014). Son territoire est principalement occupé par des zones naturelles forestières (57% de sa surface) et par des terres agricoles (30% du territoire). Les zones urbaines représentent environ 10% de la surface du bassin versant. Cependant, malgré l'industrialisation modérée du bassin versant (5 centrales hydroélectriques sont dénombrées), le Fier a été impacté par des extractions sédimentaires du lit pendant près de 40 ans (de 1950 à 1990), ce qui peut entraîner une remobilisation des sédiments dans la colonne d'eau.
- Le Guiers (778 km²) est caractérisé par un environnement partagé entre les zones naturelles forestières, qui occupent 52% de son territoire, et les zones agricoles (46% de sa superficie). Les 2% restants représentent les zones urbaines. Ainsi, de par sa faible anthropisation, le Guiers apporte seulement 0,07 Mt.an^{-1} de MES au Rhône au cours de la période 2001-2011 (Launay, 2014).
- La Bourbre présente un bassin versant de 750 km² et est largement dominé par les surfaces agricoles (75% de la superficie), suivies par les zones naturelles, qui occupent près de 17% du bassin, et les zones urbaines (9%) (SMABB, 2010). La Bourbre draine principalement des sols calcaires avec quelques zones morainiques et molassiques au sud et des formations glaciaires à l'ouest (SMABB, 2010). D'après les travaux de Launay (2014), les apports de cet affluent sont de l'ordre de 0,01 Mt.an^{-1} pour la période 2001-2011.
- Le bassin versant de l'Ain occupe 3672 km² du bassin versant du Rhône, avec une occupation des sols relativement peu urbanisée (environ 10% de zones urbaines) et principalement agricole (46% et 10% de prairies) et forestière (30%) (CLE Basse Vallée de l'Ain, 2013). La particularité de ce

bassin versant vient du fait de son faible apport sédimentaire au Rhône (environ 0,05 Mt.an^{-1} sur la période de 2001 à 2011 ; Launay, 2014). En effet, l'augmentation des zones forestières et la mise en place d'aménagements bloquant le transport des sédiments vers l'aval, a causé un déficit sédimentaire sur la rivière de l'Ain (CLE Basse Vallée de l'Ain, 2013).

Affluents sur le Rhône intermédiaire :

- La Saône, draine un bassin versant de 30000 km² et est principalement étendue sur un substrat calcaire et qui traverse divers paysages. Le bassin versant est partagé entre 5% de zones urbanisées, 36% de zones forestières et 58% de terres agricoles et prairies (EPTB Saône-Doubs, 2016). L'élevage est essentiellement localisé sur l'amont du bassin versant tandis que l'aval est surtout occupé par une activité agricole importante (viticulture, cultures céréalières, maraîchage). Ce bassin versant est très peu urbanisé avec la ville de Lyon à son exutoire et les villes de Dijon et Besançon (Lalande et al., 2012).
- Le Gier est un petit bassin versant de 418 km² situé à l'aval de la ville de Lyon, sur la rive droite du Rhône. Il est caractérisé principalement, à hauteur de 54% et 35%, par des surfaces agricoles et forestières, respectivement. Le reste de sa superficie est représenté par 11% de zones urbaines et industrielles. Le Gier présente des niveaux élevés de concentrations en polluants organiques et inorganiques adsorbés sur les particules sédimentaires en raison de cette industrialisation et du passé minier inhérent à ce bassin versant (Gay, 1996). Des études préalables de l'OSR ont permis de déterminer les niveaux de contamination pour plusieurs contaminants sur la période 2008-2018 (Delile et al., 2020b). Par exemple, le méthylmercure atteint jusqu'à 32 µg.kg^{-1}, la somme de 13 HAP est quantifiée à 2067 µg.kg^{-1}, la somme de 5 PCB de l'ordre de 90 µg.kg^{-1} et le glyphosate est mesuré à 150 µg.kg^{-1} (Delile et al, 2020b). En comparant avec les niveaux de contamination des autres affluents, l'étude de l'OSR5 a souligné l'importante pollution, organique et métallique, du Gier. Ainsi, malgré un débit faible (débit moyen annuel de 2,55 m^3.s^{-1}) et un transport solide relativement faible, comparé aux autres affluents majeurs du bassin versant du Rhône, nous le prenons en compte pour l'étude des sources de MES et de sédiments.

Affluents du Rhône aval :

- L'Isère, avec une superficie de 11 800 km², est un des affluents majeurs du Rhône avec l'apport, en moyenne, de 2,29 Mt.an^{-1}, soit près de 49% du flux transitant à l'exutoire, sur la période de 2001 à 2011 (Launay, 2014). Il s'agit d'un bassin versant très industrialisé qui a subi de nombreuses modifications telles que les extractions des sédiments du lit pendant près de 34 ans (arrêt en

1984), de nombreux ouvrages hydroélectriques et la création de gravières de 1990 à 2005 (SISARC, 2020).

- La Drôme draine une surface de 1640 km² qui va des massifs calcaires de montagnes au nord à la zone méditerranéenne au sud (principalement sédimentaire). De par la variabilité climatique qui régit ce bassin versant, les débits varient fortement en fonction des saisons (crues lors de la fonte des neiges, basses eaux voire étiages sévères en hiver et en été) avec des crues rapides et importantes lors d'évènements de pluies fortes (CLE Drôme, 2018). Ainsi, combiné avec la présence de nombreuses zones sensibles à l'érosion, le transport sédimentaire y est important. Concernant l'occupation des sols du bassin versant, les zones forestières dominent sur 71% du territoire suivies par les zones agricoles (26%), les espaces ouverts peu végétalisés (dunes, …2,1%), et les zones urbaines en très faible proportion (0,9%).
- Le bassin versant de l'Ardèche occupe une surface de 2340 km² sur la rive droite du Rhône, régit par une grande diversité géologique. En effet, 5 unités géologiques sont présentes sur son territoire : les roches métamorphiques représentant près de 50% du territoire (zones de plateaux et cévenoles), les roches calcaires (36% de la surface) plutôt au sud du bassin versant, les roches sédimentaires du Trias (environ 7%), les alluvions dans les vallées (4%) et les roches volcaniques pour environ 3% du territoire (CLE, 2011). Son territoire est surtout caractérisé par de grandes étendues de zones forestières et de prairies (81% soit la quasi-totalité du bassin versant), des surfaces agricoles (18%) utilisées pour des cultures permanentes (viticulture…) et très peu de zones urbanisées (de l'ordre de 2% ; CLE, 2007). Cet affluent est soumis à un régime de crues cévenoles, c'est-à-dire des crues rapides faisant suite à des précipitations intenses.
- La Durance, affluent situé proche de l'embouchure du Rhône, est caractérisée par un bassin versant montagneux de 14 300 km² soumis à un climat méditerranéen. Il s'agit d'une rivière fortement aménagée avec la déviation du canal naturel pour l'alimentation des centrales électriques. Ainsi, son débit à largement diminué pour atteindre un débit normal de 2 à 5 $m^3.s^{-1}$ (Launay, 2014). Cependant, ses crues peuvent être très importantes (exemple de la crue de 1994 avec un débit de près de 3000 $m^3.s^{-1}$) et ainsi entrainer des apports sédimentaires importants au Rhône. Ainsi, malgré le faible débit annuel, son apport sédimentaire annuel moyen est estimé à 1,65 $Mt.an^{-1}$ de 2001 à 2011, soit près de 35% du flux transitant à Arles (Launay, 2014). En outre, de manière générale, le bassin versant de la Durance est principalement occupé par des espaces naturels et forestiers (environ 67% de la surface du bassin). Quelques zones agricoles (occupant environ 25% de la surface du bassin) sont présentes le long du cours d'eau du bassin intermédiaire et aval ainsi que des zones urbaines (de l'ordre de 7% de la surface du bassin) dispersées le long du canal principal de l'amont à l'aval du bassin (Samie et al., 2017).

- Le Gard, dernier affluent avant l'exutoire du bassin du Rhône, représente un bassin versant de 2014 km² soumis à un régime méditerranéen. Ceci signifie que les débits enregistrés tout au long de l'année sont irréguliers, de même que pour le transport solide. Aussi, de la même façon que pour l'Ardèche, les crues sont rapides, conséquences des évènements cévenoles se produisant sur son territoire. Concernant les caractéristiques du bassin versant, il est composé de 3 unités géologiques (roches métamorphiques schisteuses en amont, roches sédimentaires calcaires et des alluvions) (SMAGE des Gardons, 2009). Pour ce qui est de l'utilisation des sols sur cette zone, elle est partagée entre 70% de milieux naturels et forestiers, 25% de surfaces agricoles et 5% de zones urbaines (CLE, 2016).

II. Echantillonnage des matières en suspension et des sédiments

II.1 Collecte des matières en suspension (MES)

Les échantillons de MES ont été collectés depuis 2011 avec la mise en place du réseau de l'OSR consistant à équiper chacun des affluents du Rhône d'un capteur turbidimétrique et d'un piège à particules (Figure 20). L'ensemble des données de débit et des concentrations en MES est bancarisé sous BDOH (Base de Données des Observatoires en Hydrologie) alors que les échantillons de MES sont collectés et stockés à long-terme et la liste des échantillons est consultable via la plateforme « Banquise » (Le Bescond et al., 2017 ; Gruat et al. 2020). La Figure 20 récapitule les périodes d'échantillonnage ainsi que le statut de chaque station du réseau de mesure de l'OSR. Pour les affluents du Rhône, les stations sont localisées à l'aval de chaque affluent et à quelques kilomètres en amont de la confluence avec le Rhône (Figure 20). Pour les sites représentant les zones de mélanges des MES sur le Rhône, trois stations ont été installées : sur le Rhône amont (Jons), le Rhône intermédiaire (Andancette) et à l'aval (Arles). Les stations de Jons et d'Arles ont été retenues puisqu'elles étaient déjà équipées depuis le début du réseau de l'OSR. Quant à la station à Andancette, le site a déjà été étudié en 2016 avec la présence d'une station de mesure quelques kilomètres à l'aval du point de collecte. En raison du vandalisme porté sur certaines stations, ou du coût de maintenance des stations, le piège à particule n'a pas été conservé sur tous les affluents sur plusieurs années. Par exemple, les affluents du Rhône tels que le Guiers, l'Ain ou la Bourbre font seulement l'objet d'échantillonnages ponctuels (manuellement ou par centrifugeuse mobile) lors de crues (stations temporaires ; Figure 20).

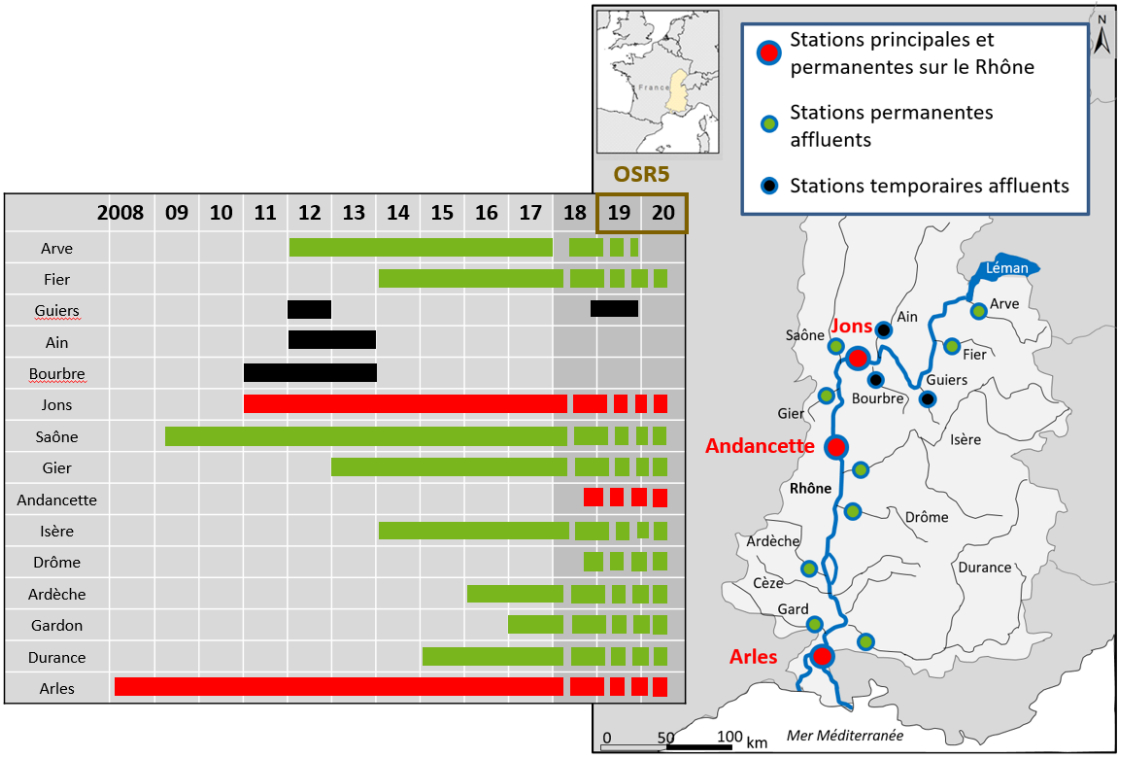


Figure 20: Récapitulatif de la période d'échantillonnage pour chaque station du réseau de l'OSR

Ces échantillons sont collectés de plusieurs façons. D'une part, par des pièges à particules (Figure 21) placés dans la rivière pendant 15 jours, à la station de Jons sur le Rhône (jusqu'en mars 2018), et un mois pour les stations situées sur les affluents et sur le Rhône à Andancette ; et d'autre part, par des centrifugeuses (mobiles ou fixes ; Figure 22) pendant environ 4 h, aux stations de Jons et d'Arles (Le Bescond et al., 2017 ; Masson et al., 2018 ; Poulier et al., 2019). A partir des MES collectés par ces différentes techniques, un aliquote est collecté dans un flacon à part pour l'analyse granulométrique.

II.1.1 Le piège à particule (PAP) :

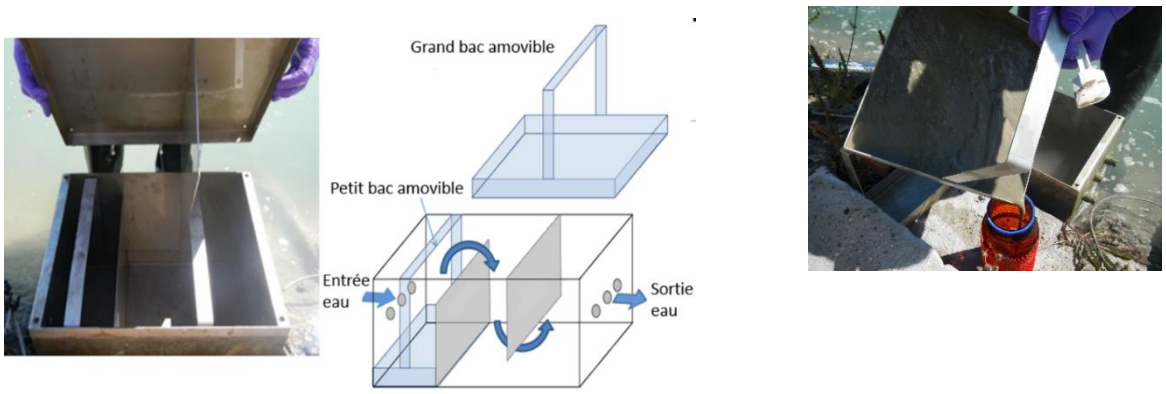


Figure 21: Photo de l'intérieur d'un piège à particule (a) et schéma explicatif de son fonctionnement (b). Une fois les particules piégées dans le PAP, elles sont récupérées dans les bacs amovibles puis transférées dans un flacon de verre ambré (c).

La Figure 21 présente un aperçu d'un piège à particule et de son fonctionnement. Il s'agit d'un outil de collecte des échantillons intégratif, ce qui signifie que les MES échantillonnées sont représentatives

d'une période donnée au contraire d'un échantillonnage ponctuel (Carter et al., 2003 ; Walling, 2005 ; Yu et Rhoads, 2018). Le PAP est constitué de trois trous d'entrée de l'eau et trois trous de sortie à l'opposé. A l'intérieur, deux cloisons en acier inoxydable ont été mises en place afin de diminuer le débit dans le PAP et ainsi favoriser la sédimentation des MES dans deux bacs de récupération (Figure 21-b). A la fin de la période d'échantillonnage, les MES sédimentées sont transférées dans un flacon de verre brun de 1L (Figure 21-c) avant d'être stocké au frais.

II.1.2 La centrifugeuse fixe

La Figure 22a montre le dispositif de centrifugation fixe (CEPA Z61) installé à la station de Jons. L'eau du Rhône est pompée à un débit d'environ 700 à 800 L h^{-1} dans la centrifugeuse où les MES sont séparées (9700 $tr.min^{-1}$) de l'eau et récoltées sur la feuille de téflon (Figure 22-b). Les particules concentrées sur la feuille de téflon sont récupérées à l'aide d'une spatule en silicone propre et transférées dans un flacon de verre brun de 250 mL. Les échantillons ainsi collectés sont congelés au moins 24 h avant leur lyophilisation.

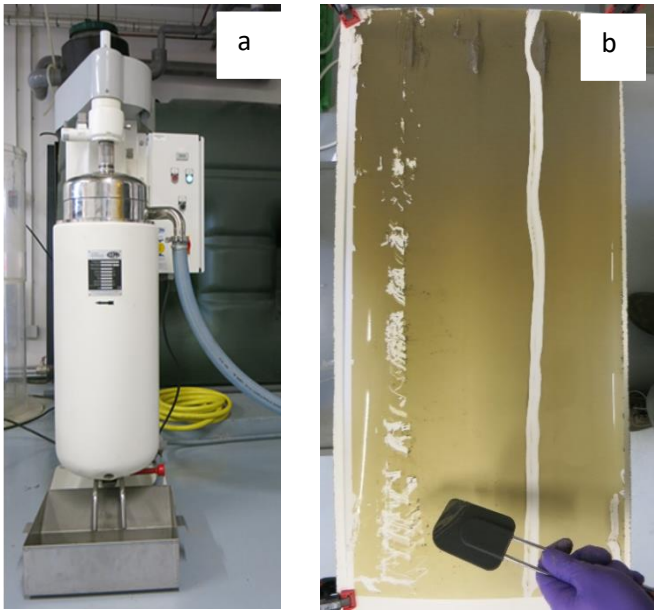


Figure 22: Centrifugeuse fixe (a) et particules récupérées sur la feuille de téflon (b)

II.1.3 La centrifugeuse mobile

Figure 23: Photo de la centrifugeuse mobile et de la récupération des particules dans un flacon de verre brun.

La centrifugeuse mobile (Westfalia KA 2-86-76 ; Figure 23) est utilisée lors d'évènements spécifiques (crues, étiage) que l'on souhaite caractériser. De la même façon que pour la centrifugeuse fixe, la centrifugeuse est alimentée en eau par une pompe submersible. Cependant, au lieu d'une feuille de

téflon, la centrifugeuse mobile recueille les MES dans un bol à partir duquel on transfère les MES dans un flacon de verre brun de 250 mL (Figure 23). De la même façon que pour les échantillons collectés avec la centrifugeuse fixe, les flacons sont stockés au congélateur avant d'être lyophilisés. Dans le cadre de la thèse, elle a été déployée pour la collecte d'échantillons ponctuels du Guiers en régime de crue.

II.1.4 L'échantillonnage manuel des MES pendant les crues

En ce qui concerne les prélèvements manuels de gros volumes d'eau, des bombonnes de 30 L sont remplies à l'aide d'un seau. De retour au laboratoire, les bombonnes sont placées en chambre froide pour laisser les particules décanter. Ensuite, le surnageant est siphonné pour ne garder que le minimum d'eau avec les MES collectées. Les échantillons récupérés sont ensuite stockés au congélateur avant la lyophilisation et le broyage des échantillons. Ce type d'échantillonnage a été utilisé pour pallier au manque d'échantillons du Guiers. Le récapitulatif de l'instrumentation de chaque station est présenté dans le Tableau 3.

Tableau 3: Récapitulatif de l'instrumentation (débitmètre, turbidimètre, échantillonneurs) des stations implantées pour chaque affluent. Plusieurs échantillonneurs peuvent être mis en place : un piège à particules (PAP), une centrifugeuse fixe (CF), un échantillonnage ponctuel ou un échantillonneur automatique.

Stations	Mesures		Echantillonneur			
	Débit	Turbidité	PAP	CF	Ponctuel	Automatique
Arve	Station OFEV	V	V (2012-2014)	X	V	V
Fier	Station CNR	V	V	X	X	V
Guiers	Station CNR	X	X	X	V	X
Ain	Station DREAL	X	X	X	V	X
Bourbre	Station DREAL	X	X	X	X	X
Jons	Station CNR	V	V	V	V	V
Saône	Station CNR	V	V	X	V	V
Gier	Station DREAL	V	V	X	X	V
Andancette	Station CNR à St Vallier		V	X	V	V
Isère	Station CNR	V	V	X	V	V
Drôme	Station CNR	V	V	X	V	V
Ardèche	Station CNR	V	V	X	V	V
Gardon	Station CNR	V	V	X	V	X
Durance	Station CNR	Station EDF	V	X	X	V
Arles	Station CNR	Station SORA	V	Arrêt octobre 2018	X	V

Pour toutes les stratégies d'échantillonnage, des précautions sont appliquées pour éviter toute contamination des échantillons. Par exemple, tout le matériel utilisé sur le terrain est soigneusement nettoyé au préalable (lavage en machine puis calcination à 500°C pour les flacons, lavage en machine

puis rinçage à l'acétone pour les spatules). De plus, toute manipulation se fait avec des gants en latex propres.

II.2 Echantillonnage des carottes de sédiment

Afin d'appliquer l'approche de traçage sur une échelle temporelle plus grande et rétrospective, deux carottes de sédiment ont été prélevées sur le Rhône dans le cadre du projet ArchéoRhône (projet AERMC/ZABR en collaboration avec l'ENTPE et l'IRSN). Dans le cadre de ce projet, le choix des sites avait été conditionné de façon à obtenir des historiques de contamination sur le Haut-Rhône ainsi que sur l'aval du Rhône. Préalablement, une étude approfondie des zones possibles de dépôts en s'appuyant sur des outils cartographiques avait été menée (Google Map pour identifier les zones de dépôt) dans le cadre d'une thèse (projet AERMC/ZABR) à l'IRSN. Enfin, l'étude plus détaillée des différentes zones sélectionnées a été réalisée sur le terrain à l'aide de sondages par géoradar des zones par l'ENTPE. Une fois le site choisi, le carottage a été effectué avec un carottier manuel aquatique à marteau et un tube transparent en PVC de diamètre 100 mm et 120 cm de long (Eyrolle et al., 2019). Les deux sites de carottage sont représentés dans la Figure 24.

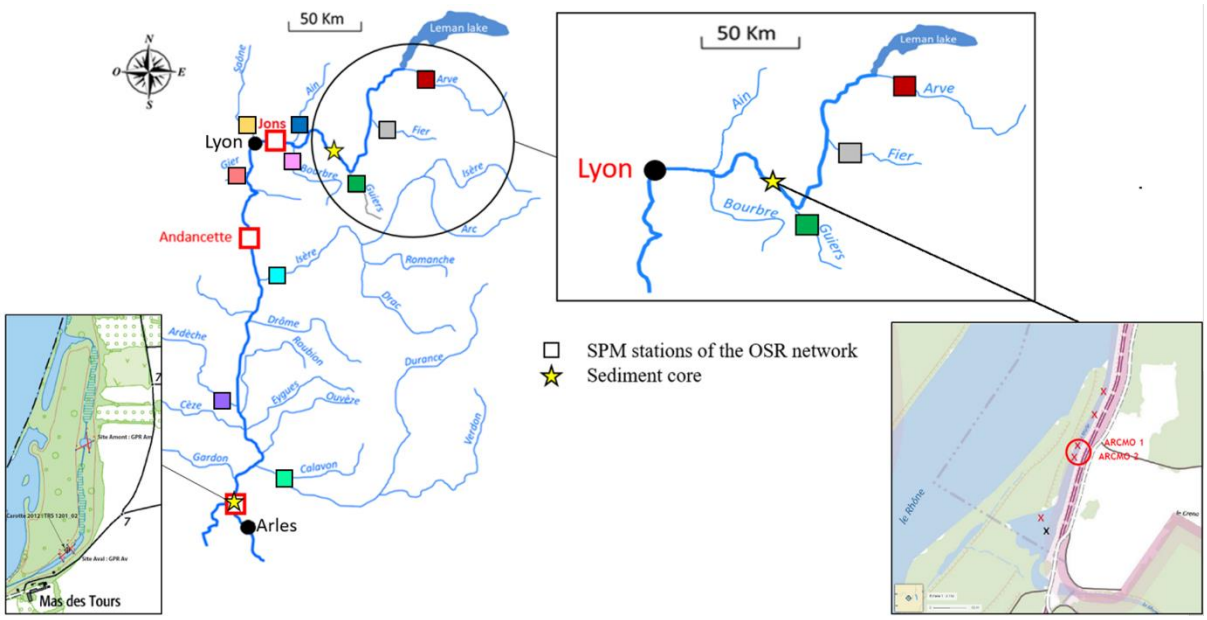


Figure 24: Localisation des deux carottes sédimentaires prélevées dans le cadre du projet ArchéoRhône

Carotte sur le Rhône amont :

Pour le Rhône amont, le site choisi est localisé sur la lône de La Morte, à l'aval de l'Arve, du Fier et du Guiers (Figure 24). En 2008, une carotte sédimentaire a été prélevée sur ce site par l'ENTPE et permettait de remonter jusque dans les années 60 (Eyrolle et al., 2019). La particularité de ce site est qu'il est continuellement alimenté par le Rhône à l'aval et est donc toujours en eau. Deux carottes sédimentaires ont été prélevées sur ce site. La première carotte (d'environ 83 cm ; Figure 25), échantillonnée en janvier 2018, ne permettait pas de remonter au-delà de 1989. Ainsi, afin d'obtenir des résultats plus anciens, une seconde carotte (d'environ 101 cm) a été prélevée et permet de remonter jusqu'à 1984. C'est pour cette raison que nous avons priorisé les analyses sur la seconde carotte.

Figure 25: Photo de la carotte prélevée sur le Rhône amont. Source: IRSN

Carotte sur le Rhône aval :

Pour la carotte sédimentaire prélevée à l'exutoire du bassin versant, le site est un ancien casier Girardon comblé avec le temps. Un casier Girardon est un espace aménagé du cours d'eau qui est délimité par des digues parallèles à la berge et qui sont reliées à la berge par d'autres digues transversales (Le Guern et al., 2015). Le site est ponctuellement connecté au Rhône lors des crues. Un total de 7 carottes a été collecté à différentes profondeurs, à partir de deux trous, jusqu'à atteindre une couche de galets (à environ 3 m). Afin d'obtenir une seule carotte de sédiment, les 7 carottes prélevées ont été regroupées à l'aide des analyses Itrax, résultant en une carotte d'une longueur de 306 cm. Cette technique de carottage, comme le montre la Figure 26, implique la collecte de plusieurs carottes (ici 7) à diverses profondeurs. L'avantage de cette carotte est qu'elle présente une stratification plus visible et donc les strates obtenues sont beaucoup mieux définies que celles de la carotte prélevée à l'amont (Figure 27).

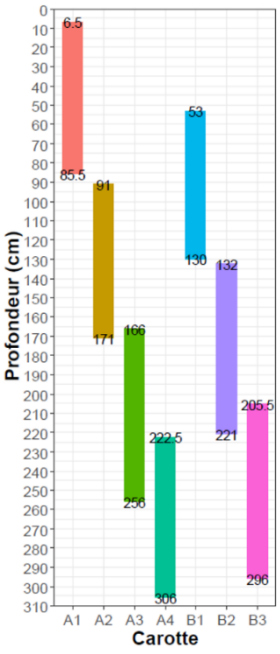


Figure 26: Méthode de carottage

Figure 27: Photo de la carotte prélevée à l'aval du bassin versant à Arles. Source: IRSN

Suite aux analyses Itrax réalisées à l'IRSN, les carottes sédimentaires ont été découpées en strates d'environ 4 cm pour la carotte sur le Rhône amont et entre 2 et 15 cm sur la carotte à l'aval. Les différentes strates ont été transférées dans des sacs plastiques à l'aide d'une spatule en plastique avant d'être lyophilisées, broyées et analysés.

III. Conditionnement des échantillons et analyses physico-chimiques

Excepté pour les sous-échantillons frais directement effectués lors de la collecte sur site des MES ou lors du découpage des carottes sédimentaires et destinés à l'analyse granulométrique, les échantillons de MES/sédiments sont congelés, lyophilisés, broyés avec un broyeur à billes en agate et stockés à l'abri de la lumière dans des flacons en verre ambré (Figure 28).

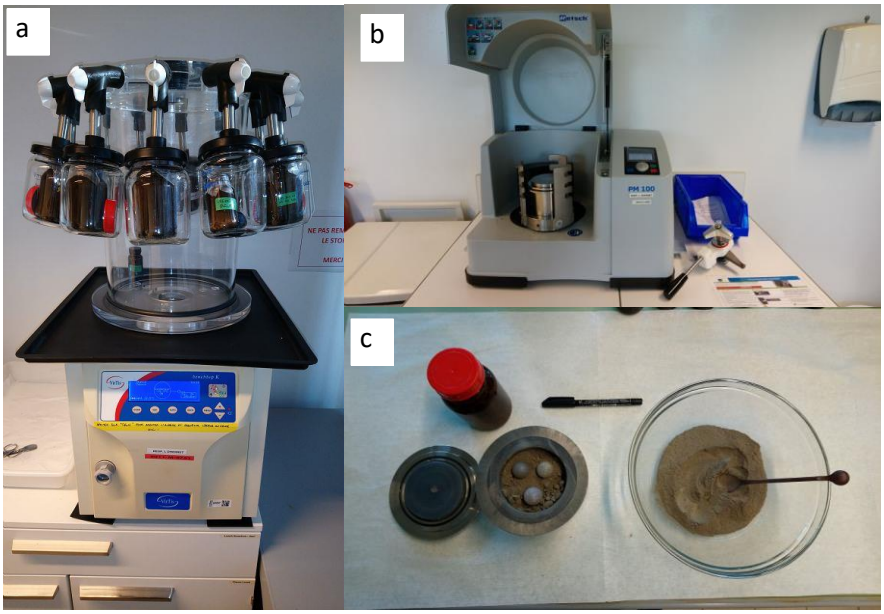


Figure 28: Illustrations du lyophilisateur (a), du broyeur à bille (b) et de sédiments broyées (c)

III.1 Caractérisation de la nature des MES/sédiment

III.1.1 Carbone organique particulaire

Pour les échantillons de MES prélevés avant décembre 2014, les analyses de carbone organique particulaire (COP) ont été réalisées par les laboratoire de l'INRA avec un analyseur de carbone (Thermo Electron, CHN Flash 2000) selon la méthode NF ISO 10694 (Masson et al., 2018). Cette méthode repose sur le principe d'oxydation du carbone organique en dioxyde de carbone (CO_2) à haute température (T= 900°C). Le CO_2 gazeux est ensuite quantifié par une détection à conductivité thermique (pont de Wheatstone). La limite de quantification est de 0,05 $g.kg^{-1}$ avec une incertitude analytique allant d'environ 3 à 6%. A partir de 2015, ces analyses ont été effectuées au sein de l'équipe LAMA (INRAE)

en utilisant le même analyseur de carbone et la même méthode standard. La limite de quantification de cette méthode est de 0,023% et l'incertitude élargie (k=2) est de 21%. Deux matériaux certifiés sont utilisés comme contrôle qualité : le NC-N°12A, un échantillon de sol, et l'AGLAE 15M9.1, qui est un échantillon de sédiment.

Pour les échantillons des carottes de sédiment, les analyses de COT ont été réalisées par l'équipe de Yoann Copard à l'Université de Rouen. La méthode utilisée est basée sur la géochimie organique en masse (pyrolyse Rock-Eval 6), qui implique la destruction totale de la matière organique grâce à des paliers de température. Cette dégradation entraine la formation d'hydrocarbones, quantifiés avec un détecteur à ionisation de flamme, et de CO_2 et CO, quantifiés par des cellules infrarouges (Copard et al., 2018).

Les données mesurées sont des concentrations en carbone organique exprimées en % de masse totale. Ensuite, pour s'assurer de quantifier la totalité du carbone organique des échantillons, ils sont de nouveau pyrolysés pour mesurer la fraction résiduelle du CO et CO_2. La somme des résultats des deux étapes permet d'obtenir la teneur en carbone organique particulaire des échantillons.

III.1.2 Distribution granulométrique

L'analyse de la distribution granulométrique des échantillons de MES est réalisée au LAMA (INRAE) à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (Cilas 1190) selon la méthode ISO 13320 (AFNOR, 2009 ; Masson et al., 2018). Cette analyse est réalisée sur des échantillons de MES/sédiments frais. Les données obtenues sont traitées à l'aide d'un modèle optique Fraunhofer afin d'obtenir des valeurs de D50, D90 et de pourcentage de chaque mode granulométrique présent dans les échantillons (limons, argiles, sable, …) (Masson et al., 2018).

III.2 Datation des carottes sédimentaires

Carotte sur le Rhône amont :

La datation de la carotte sédimentaire a été réalisée par l'IRSN à l'aide des concentrations en ^{210}Pb en excès et en ^{137}Cs (Figure 29). En effet, ces deux éléments sont souvent utilisés pour dater des carottes sédimentaires (Appleby, 1998). Des échantillons secs de sédiments ont été conditionnés dans des boîtes de 17 ou 60 ml selon la quantité de sédiments disponibles. Les boîtes ont été placées dans des emballages scellés sous vide et stockées pendant au moins un mois avant la mesure avec un détecteur de germanium pour assurer l'équilibre séculaire du ^{210}Pb nécessaire à la détermination de la concentration en ^{210}Pbxs (Morereau et al., 2020).

Communément utilisé dans la datation de carottes sédimentaires, le pic de ^{137}Cs reflétant les retombées atmosphériques de Tchenobyl définit la strate correspondant à 1986. Ainsi, le profil du ^{137}Cs

permet de situer le pic de Tchernobyl de 1986 à environ 90 cm de profondeur (Figure 29). La suite de la datation est réalisée avec les concentrations en ^{210}Pb en excès, estimant que le taux de sédimentation annuel est de 2,9 cm.an^{-1}.

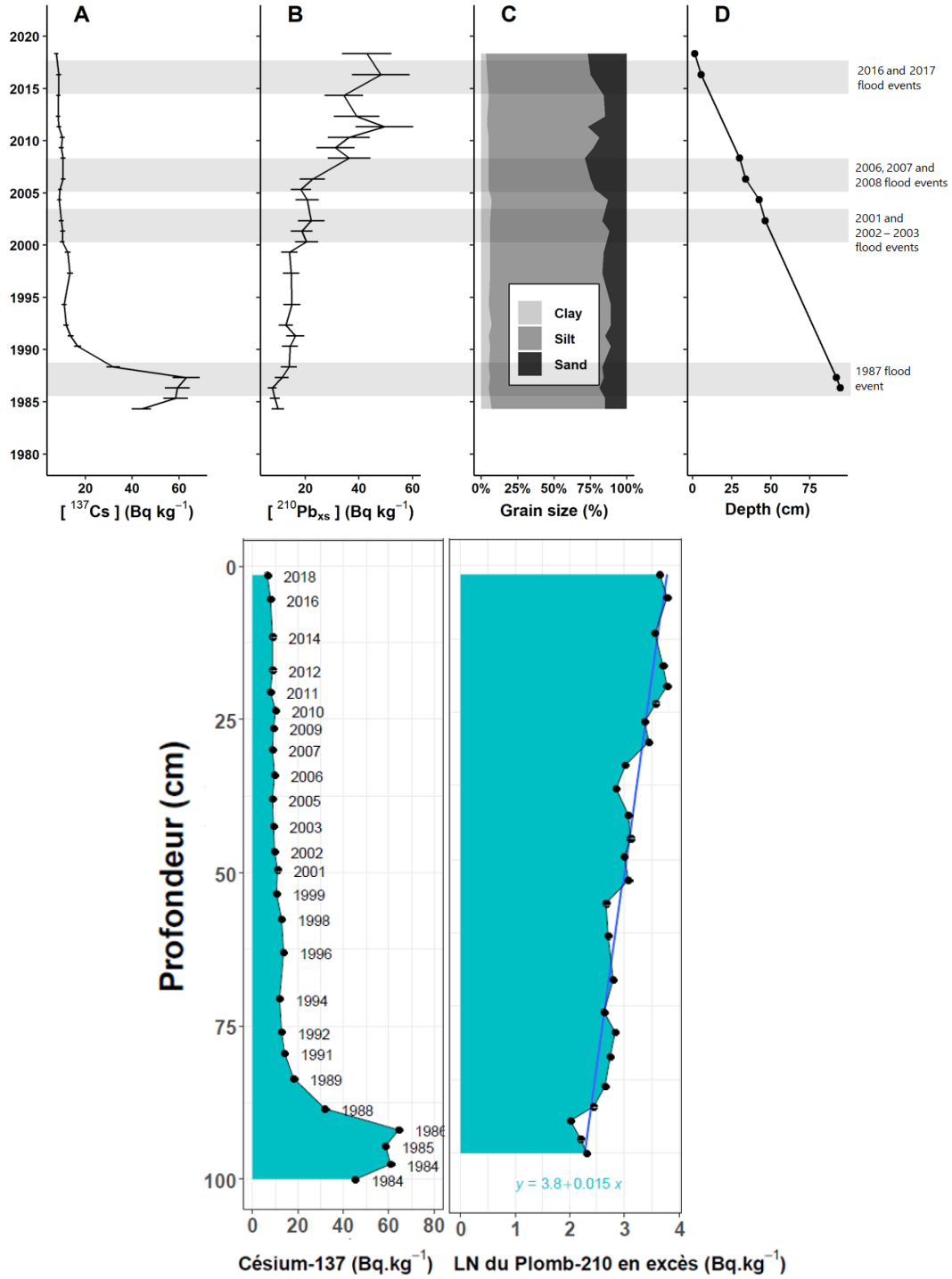


Figure 29: Concentrations en ^{137}Cs et ^{210}Pb en excès et datation de la carotte prélevée sur le Rhône amont. La distribution granulométrique (C) et le modèle âge-profodeur (D) sont également représentés. Les points illustrés dans la figure D représentent les marqueurs temporels utilisés pour déterminer le taux de sédimentation (Source: Eyrolle et al., 2019).

Carotte sur le Rhône aval :

Pour la carotte sédimentaire à l'aval, les concentrations en ^{137}Cs ont aussi été utilisées mais dans un autre contexte que les retombées atmosphériques. En effet, l'activité nucléaire est relativement importante dans ce secteur avec l'impact conséquent des rejets de l'usine de retraitement des combustibles usés de la centrale nucléaire de Marcoule. En 1991, une station de retraitement de ces rejets a été installée afin de diminuer le rejet de ces radionucléides dans le Rhône. La diminution drastique des concentrations en ^{137}Cs observée sur la Figure 30 a permis de dater les dépôts entre 156 et 175 cm de profondeur comme étant formés en 1991. A partir de ces données, certaines dates ont pu être déterminées par la modélisation de dispersion sédimentaire. Le $^{210}Pb_{ex}$ n'a pas pu être utilisé pour le reste de la datation car son utilisation suppose un taux de sédimentation constant, ce qui n'est pas vérifié dans ce cas. En effet, les concentrations en $^{210}Pb_{ex}$ varient avec la profondeur, ce qui peut se traduire par des apports atmosphériques étant donné que le site d'échantillonnage n'est pas en eau. De ce fait, la granulométrie combinée avec les débits a été utilisée pour terminer la datation en reliant l'occurrence de fortes crues, qui transportent les charges les plus grossières, avec la granulométrie. Ainsi, la strate à 96 cm de profondeur, présentant une distribution granulométrique plutôt sableuse, correspondrait à la crue de 2003 (débit maximal de 13 000 $m^3.s^{-1}$).

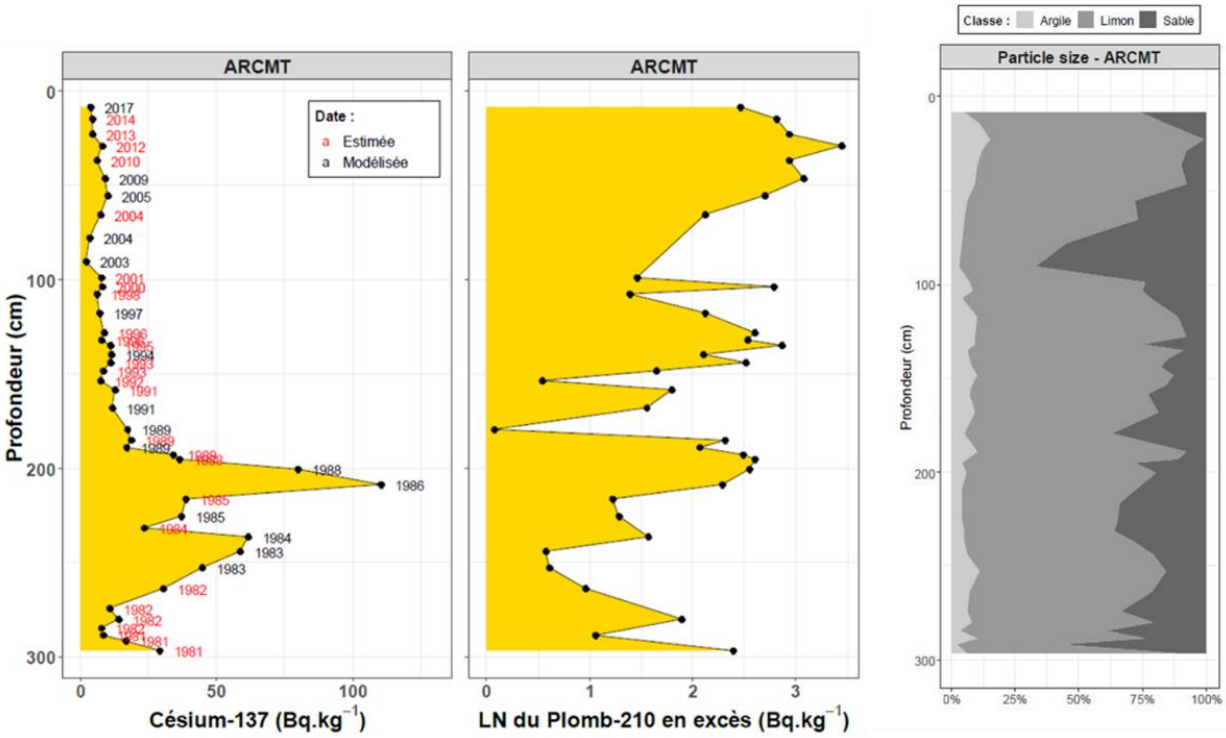


Figure 30: Concentrations en radionucléides (^{137}Cs et ^{210}Pb en excès) et profil granulométrique dans la carotte sédimentaire prélevée à l'aval du bassin versant. (Source: Eyrolle et al., 2019)

III.3 Analyses des fractions réactive et résiduelle dans les MES/sédiments

III.3.1 Méthodes d'extraction des ETM et cations majeurs des MES/sédiments

La méthode appliquée sur les échantillons de MES et sédiment repose sur l'analyse de la fraction résiduelle des sédiments afin de s'affranchir du comportement non-conservatif des éléments d'un point de vue biogéochimique (Dabrin et al., 2014). Afin d'obtenir cette fraction, deux extractions ont été réalisées sur deux sous-échantillons :

- Une extraction douce qui consiste à minéraliser l'échantillon à l'acide chlorhydrique 1 M pour solubiliser les phases porteuses réactives. Parmi ces phases réactives, on cherche à extraire les phases organiques, les oxydes de Fe et de Mn et les carbonates (Figure 31). Cette minéralisation est réalisée sous agitation pendant 24 h à température ambiante.
- Une minéralisation totale (triacide : 1,5 ml HCl, 0,5 ml HNO_3 et 2 ml HF) dans un bloc chauffant pour mettre en solution toutes les phases porteuses du sédiment.

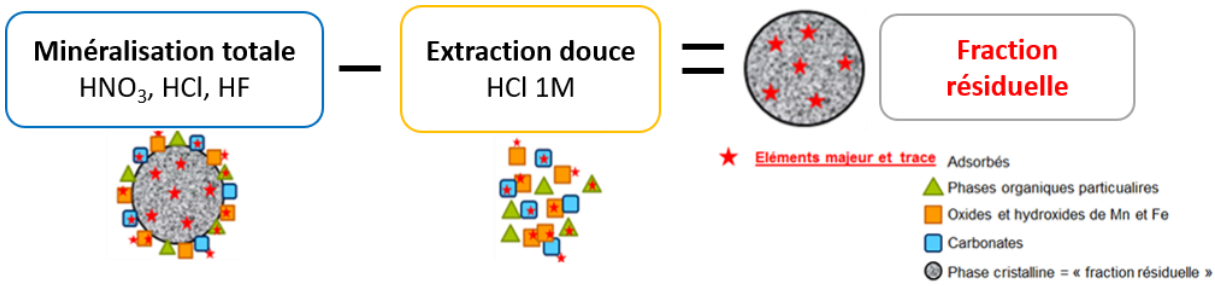


Figure 31: Protocole d'extraction des éléments traces et majeurs dans la matrice sédimentaire

Comme l'indique la Figure 31, la différence de concentration des ETM et cations majeurs entre la fraction totale et la fraction réactive (extraction douce) permet de calculer la concentration de ces éléments dans la fraction résiduelle. De ce fait, chaque étape de la procédure de traçage sera exécutée pour les fractions totales et résiduelles et seront comparées. Ceci, afin de mettre en avant la pertinence de la fraction résiduelle pour tracer les sources de MES/sédiments.

III.3.2 Analyse des ETM et cations majeurs

Les extraits des deux minéralisations ont ensuite été analysés par spectrométrie d'émission optique à couplage inductif (ICP-OES ; modèle 720-ES n°2013-X-001, Agilent Technologies) ou par spectrométrie de masse à triple quadripôle à couplage inductif (iCAP-TQ-MS (S/N : 00120), Thermo Electron) pour quantifier les concentrations en métaux. La concentration des éléments dans la fraction résiduelle est obtenue par la différence des concentrations entre la minéralisation totale et la minéralisation douce (HCl 1M).

Les minéralisats des deux extractions sont analysés par ICP-OES pour les éléments dont la limite de quantification (LQ) est de l'ordre du µg/L et par ICP-TQ-MS pour les éléments ayant une LQ plus faible (ng/L) (Tableau 4). 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).

Tableau 4: Limites de quantification(LQ) des éléments traces (exprimés en mg kg^{-1}) et majeurs (en g kg^{-1}) en fonction de la technique analytique utilisée (ICP-OES et ICP-MS). Les LQ sont calculées sur la base d'une masse de 30 mg pour les minéralisations totales et 200 mg pour l'extraction HCl.

Eléments	ICP-OES				ICP-MS	
	LQ_extraction totale		LQ_extraction HCl		LQ_extraction totale	LQ_extraction HCl
	g kg^{-1}	mg kg^{-1}	g kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}
Al	2.5	-	0.63	-	-	-
As	-	-	-	-	0.025	0.0063
Ba	-	2.5	-	0.63	-	-
Cd	-	-	-	-	0.025	0.0063
Co	-	2.5	-	0.63	-	-
Cr	-	5.0	-	1.25	-	-
Cu	-	5.0	-	0.63	-	-
Fe	2.5	-	0.63	-	-	-
Li	-	-	-	-	0.025	0.0063
Mg	2.5	-	0.63	-	-	-
Mn	-	2.5	-	0.63	-	-
Ni	-	-	-	-	0.05	0.0125
Pb	-	-	-	-	0.025	0.0125
Sr	-	2.5	-	0.63	-	-
Ti	-	2.5	-	0.63	-	-
V	-	2.5	-	0.63	-	-
Zn	-	2.5	-	0.63	-	-

En plus des échantillons, des triplicats de matériaux certifiés (IAEA-158 et LGC-6187) et des blancs de minéralisation ont été intégrés aux séries d'analyse afin de contrôler la justesse des résultats et de confirmer l'absence de contamination des échantillons pendant le processus analytique. Le certifié IAEA-158 est un échantillon de sédiment marin dont les concentrations de référence fournies sont valides pour une minéralisation totale, tandis que le LGC-6187 est composé de sédiment de rivière certifié pour une minéralisation à l'eau régale. Les coefficients de variations sont inférieurs à 11% pour chaque élément analysé (Tableau 5).

Tableau 5: Coefficients de variation (CV en %) des concentrations des éléments traces et majeurs pour le matériau certifié IAEA-158 pour chaque technique analytique (ICP-OES et ICP-MS).

Eléments	ICP-OES		ICP-MS	
	Extraction totale_CV (%)	Extraction HCl_CV (%)	Extraction totale_CV (%)	Extraction HCl_CV (%)
Al	8,3	8,9	-	-
As	-	-	9,3	4,2
Ba	7,7	4,1	-	-
Cd	-	-	9,3	7,9
Co	8,2	7,9	-	-
Cr	9,4	10,0	-	-
Cu	9,1	10,9	-	-
Fe	7,0	8,8	-	-
Li	-	-	6,3	9,5
Mg	8,1	6,7	-	-
Mn	9,4	5,4	-	-
Ni	-	-	7,3	4,9
Pb	-	-	4,5	5,1
Sr	5,4	4,0	-	-
Ti	9,0	8,6	-	-
V	6,6	5,8	-	-
Zn	9,2	8,0	-	-

III.4 Caractérisation globales des MES/sédiments

III.4.1 Caractérisation de la minéralogie des MES

Afin d'interpréter les résultats sur traceurs sélectionnés pour distinguer les différents affluents, des analyses minéralogiques ont été réalisées par Diffraction des Rayons X (DRX ; Figure 32). Cette technique analytique consiste en une caractérisation non destructive des minéraux cristallins par diffusion d'un faisceau monochromatique de RX à divers angles (Θ) sur un échantillon de poudre. Ces analyses ont été menées en collaboration avec le centre de diffractométrie Henri Longchambon à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance. Cet appareil est composé un tube à rayon X à anode Cu, deux fentes d'entrées, un dispositif au-dessus de l'échantillon limitant la diffusion des RX aux petits angles, deux fentes de sorties (dont un filtre Ni) et un détecteur (Figure 32). L'appareil utilisé permet une

analyse de diffraction sur une gamme d'angles entre 0,1° et 150°. Cette mesure permet l'obtention de diffractogrammes (Figure 34) qui amènent à définir la minéralogie des échantillons.

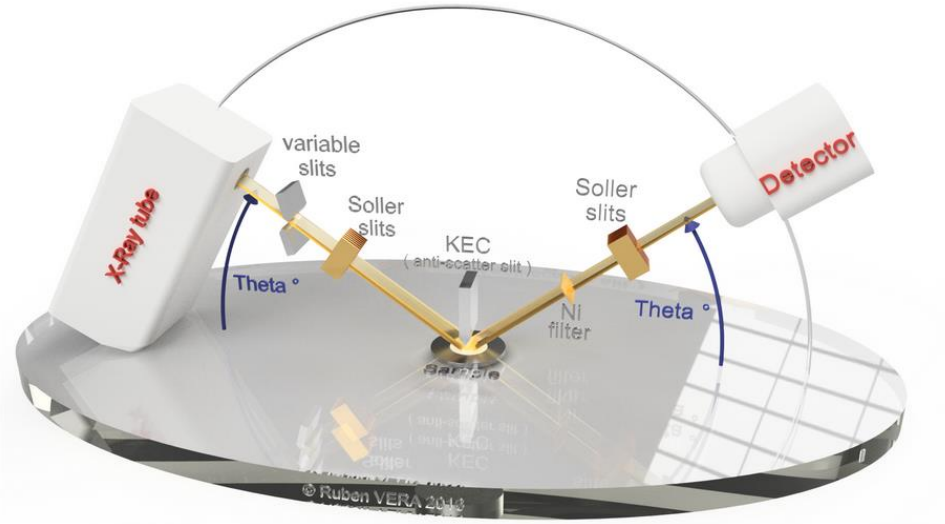


Figure 32: Schéma présentant le principe de l'analyse par diffractométrie des rayons X. (Source: Vera, 2013)

Afin d'identifier les minéraux cristallins qui caractérisent chacun des affluents du Rhône amont (Ain, Arve, Bourbre, Fier, Guiers), trois échantillons par affluent ont été analysés. Les échantillons lyophilisés et broyés sont disposés dans des supports « stries profondes » en PMMA (polyméthacrylate de méthyle) qui permettent de recueillir entre 350 et 500 mg de poudre (volume de la cavité est de 25 mm de diamètre sur 1,2 mm de haut ; Figure 33). Une fois l'échantillon dans la cavité du support, une plaque en quartz est utilisée pour lisser la surface de l'échantillon et ainsi éviter les interférences causées par des irrégularités. Les données résultantes sont obtenues sous la forme de diffractogramme pour chaque échantillon. Le traitement des diffractogrammes DRX est effectué grâce au logiciel DifracEva.

Figure 33: Illustration d'un support PMMA utilisé pour des échantillons d'environ 1 g. Source: Centre Henri Longchambon

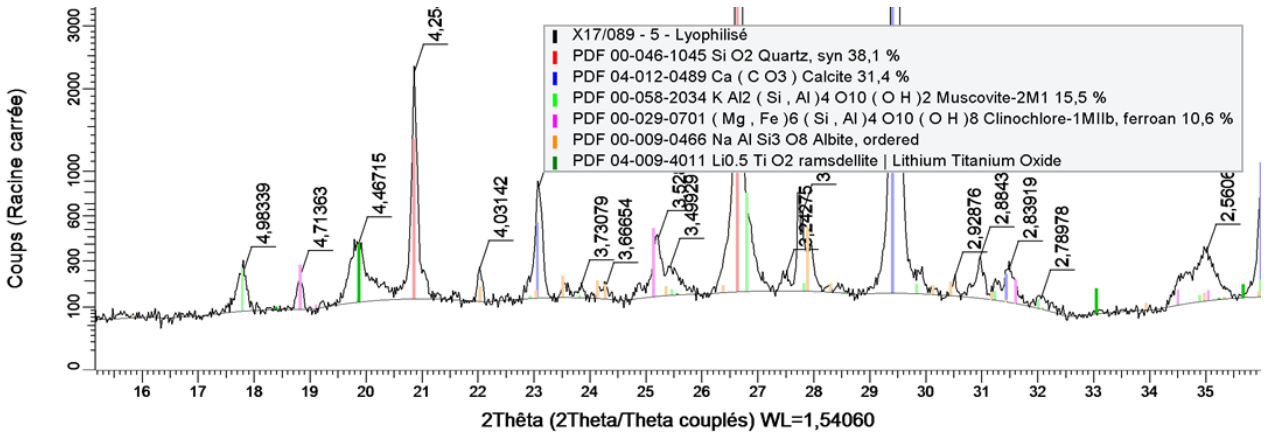


Figure 34: Exemple de diffractogramme obtenu par l'analyse DRX d'un échantillon de la carotte amont.

IV. Traitement des traceurs géochimiques et estimation des contributions des affluents

IV.1 Introduction générale présentant la méthodologie de traçage appliquée

Comme présentée dans le Chapitre 1, la méthode de traçage des sources de sédiment a connu de nombreuses améliorations ainsi que des points méthodologiques souvent controversés. De ce fait, la procédure choisie dans cette thèse est basée sur celle retrouvée plus généralement dans la littérature. Cependant, certaines préoccupations récemment mises en évidence (conservativité et sélection des traceurs) ainsi que le contexte de la thèse (historique des sources) ont été pris en compte pour appliquer de manière robuste et efficace la méthode de traçage. Elle s'appuie sur une phase d'échantillonnage des sources (e.g. les affluents principaux) et des cibles (les MES échantillonnées à l'aval ou des carottes sédimentaires), une partie d'analyses en laboratoire des propriétés utilisées comme traceurs (e.g. les propriétés géochimiques sélectionnées pour discriminer les sources) et une partie de traitement des données. Cette dernière est résumée dans la Figure 35 et inclut :

- La correction des données si nécessaire (Smith et Blake, 2014 ; Laceby et al., 2017). Par exemple, l'hétérogénéité granulométrique entre les sources et les cibles peut induire des incertitudes associées à l'estimation des contributions des sources. En effet, certains éléments présentent une affinité plus ou moins grande avec les particules plus fines (Navratil et al., 2012). Ainsi, il peut s'avérer nécessaire de corriger les concentrations en éléments traces et majeurs.
- La sélection des propriétés géochimiques qui permettent de discriminer les sources (par exemple, les différents affluents du Rhône),
- L'estimation des contributions à l'aide d'un modèle de mélange,
- L'estimation des incertitudes associées aux contributions par une analyse de Monte Carlo (Hughes et al., 2009),
- La validation du modèle de mélange, et donc de la procédure adoptée, par diverses techniques (mélanges artificiels, mélanges virtuels, calculs du GOF, analyses complémentaires). La seule différence avec la procédure suivie avec les données « réelles » est l'absence de l'étape de sélection des traceurs ; la validation du modèle dit « réel » doit être effectuée sur la base des mêmes traceurs intégrés dans le modèle de mélange. Au cours de ma thèse, la validation du modèle par les mélanges artificiels a été seulement entrepris sur le Rhône amont (station de Jons).

Dans ce chapitre, nous décrivons les différentes étapes qui ont été appliquées sur le bassin versant du Rhône à diverses échelles spatiales (Haut-Rhône, Rhône intermédiaire et sur la totalité du bassin

versant) et temporelles (MES contemporaines et historiques des sources) en prenant en compte deux fractions chimiques des propriétés géochimiques : la fraction totale et résiduelle. La Figure 35 reprend toutes les étapes suivies au cours de cette thèse à savoir le choix de travailler à différentes échelles (Haut-Rhône, Rhône intermédiaire et la totalité du bassin versant), l'adoption de l'approche du traçage sur la base des affluents en tant que sources et le travail à différentes échelles temporelles (MES contemporaines et historique des sources).

Chacune de ces étapes fera l'objet d'une comparaison entre les résultats obtenus avec la fraction totale et ceux obtenus avec la fraction résiduelle.

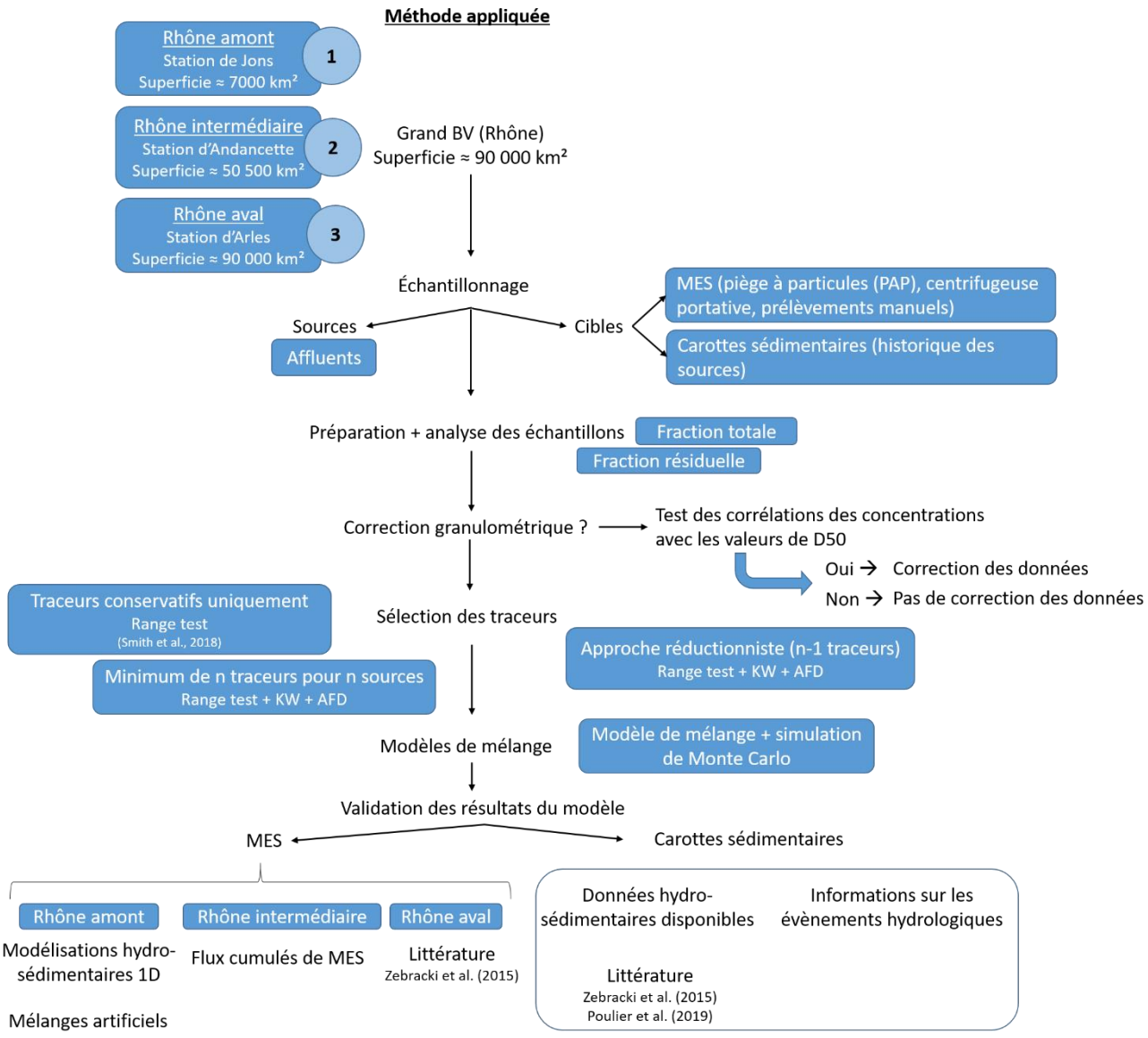


Figure 35: Arbre décisionnel de la procédure de traçage appliquée

IV.2 Correction des données par la granulométrie des échantillons

Dans la littérature, cette étape est très discutée (cf. Chapitre I, § V.5), c'est pour cela que dans le cadre de ma thèse, les données ont été étudiées en profondeur pour chaque propriété géochimique et les résultats obtenus avec des données corrigées de la granulométrie ont été comparés avec les données non-corrigées. Le proxy granulométrique appliqué ici est la médiane de la taille des particules (D50) présentes dans l'échantillon collecté (Gellis et Noe, 2013). Cette correction permet de palier à l'hétérogénéité granulométrique qui peut exister entre les sources, puis entre les sources et les échantillons cibles. Pour ce faire, la méthode appliquée est celle décrite dans les travaux de Gellis et Noe (2013), qui consiste à faire une régression entre :

- La concentration de la propriété géochimique « i » en fonction de la D50 de la source « s » (s affluents pris en compte ici)
- La concentration de la propriété géochimique « i » en fonction du logarithme de la D50 de la source « s »
- Le logarithme de la concentration de la propriété géochimique « i » en fonction de la D50
- Le logarithme de la concentration de la propriété géochimique « i » en fonction du log de la D50.

Pour tous les échantillons (MES et sédiments des carottes sédimentaires), toutes ces régressions sont testées, pour les ETM et les éléments majeurs, par le test de Pearson avec une corrélation significative pour les $p < 0,05$. Si aucune régression n'est significative après ces 4 tests, aucune correction n'est apportée pour les propriétés géochimiques concernées. Dans les cas où la régression est significative, la concentration de la propriété géochimique est corrigé selon l'équation 17 :

$$Cn = Ci - ([D50s - D50c] * p) \qquad \text{Eq. 17}$$

où Cn est la concentration du traceur après la correction, Ci, la concentration initiale du traceur « i », D50s est la D50 de l'échantillon source, D50c est la moyenne de la D50 des échantillons cibles et p, la pente de la droite de la régression.

Concernant la correction en fonction de la teneur en matière organique, Smith et Blake (2014) ont mis en évidence une sur-correction des données lorsque deux facteurs de correction sont appliqués. Etant donné qu'une correction granulométrique est appliquée et du fait de la faible teneur en MO des échantillons (COP < 5% ; Collins et al., 2017), aucune correction n'a été appliquée pour la teneur en MO.

IV.3 Tests de conservativité et de sélection des traceurs

Un test de conservativité, appelé également « range-test », est préalablement appliqué aux données de concentrations en élément traces et majeurs afin d'éliminer les propriétés géochimiques qui présentent des concentrations dans les échantillons cibles situées hors de la gamme des concentrations dans les sources. Les propriétés ne respectant pas le range-test sont retirées des étapes suivantes car sont considérées comme non-conservatives ou issues d'une source non quantifiée (Owens et al., 2016).

Ensuite le test de Kruskal-Wallis, test non-paramétrique, est appliqué afin d'identifier les propriétés qui sont capables de discriminer les sources et celles qui sont redondantes. Ce test permet ainsi de conserver uniquement les propriétés qui présentent des différences au moins entre deux sources, qui seront ensuite testées par une AFD. L'AFD permet de déterminer la proportion des échantillons sources correctement classés par les propriétés retenues et ainsi d'identifier la signature composite optimale des traceurs qui sera intégrée dans le modèle de mélange.

La procédure de sélection des traceurs est effectuée pour chacune des deux fractions (totale et résiduelle). Les traceurs géochimiques retenus suite au range-test feront l'objet d'une comparaison afin d'obtenir un premier indicateur concernant l'intérêt de la fraction résiduelle pour tracer les sources de MES/sédiment.

IV.4 Estimation des contributions des sources et des incertitudes associées

Ainsi, les concentrations des traceurs géochimiques sélectionnés sont intégrées au modèle de mélange combiné avec une analyse de Monte Carlo. Pour chaque traceur retenu, le modèle résout une équation linéaire (Equation 18).

$$Ci = \sum_{l=1}^{1000} \sum_{s=1}^{j} \frac{Ps * Cis}{1000} \qquad \text{Eq. 18}$$

où Ci est la concentration du traceur i dans les échantillons fluviaux, Ps, la proportion inconnue de chaque source s et Cis la concentrations du traceur i dans la source s (Hughes et al., 2009).

Cette équation est résolue pour 1000 répétitions du modèle, avec un tirage aléatoire des échantillons source, ce qui va permettre de déterminer la moyenne des contributions de chaque source, avec l'écart-type (SD) et l'intervalle de confiance à 95% (IC95% ; Equation 19) associés, pour chaque échantillon cible.

$$IC95 = Ps \pm (1.96 * \left(\frac{SD}{\sqrt{1000}}\right) \quad \text{Eq. 19}$$

avec Ps, la moyenne de la contribution relative de la source s, SD est l'écart-type associé à la contribution relative des sources. En plus de ces valeurs de SD et d'IC95%, l'erreur absolue moyenne (MAE) peut être calculée en utilisant le produit des contributions et des concentrations dans les sources pour obtenir une concentration théorique attendue, à laquelle la concentration prédite sera comparée (équation 20).

$$MAE = \left\{1 - \frac{\sum_{i=1}^{m} |[Ci - (\sum_{s=i}^{n} Ps * Cis]/Ci|}{m}\right\} \quad \text{Eq. 20}$$

où m est le nombre de propriétés intégrées au modèle. Ainsi si le MAE est supérieur à 0,85, les résultats du modèle sont considérés comme fiables. Il s'agit d'une manière de valider le modèle et est utilisée dans les travaux actuels (Huang et al., 2019).

IV.5 Validation des modèles géochimiques

IV.5.1 Expérimentation des mélanges artificiels

Cette étape de validation de la justesse des résultats des contributions a été réalisée uniquement sur la zone amont du bassin versant, à la station de Jons sur le Rhône. Elle repose sur le principe de mélanges artificiels en laboratoire réalisés à partir des MES issues des 5 sources (Ain, Arve, Bourbre, Fier, Guiers) mélangées en proportions connues (Tableau 6).

Tableau 6: Proportions (en %) de chaque affluent pour les 9 mélanges artificiels

Mélanges	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ain	5	20	25	10	100	0	0	0	0
Arve	80	20	0	50	0	100	0	0	0
Bourbre	5	20	25	0	0	0	100	0	0
Fier	5	20	25	30	0	0	0	100	0
Guiers	5	20	25	10	0	0	0	0	100

Ces mélanges ont été soigneusement choisis en fonction de :

1 : la source dominante dans les résultats obtenus sur le Haut-Rhône (cf. Chapitre 3)

2 : toutes les sources présentent des apports similaires en terme de MES

3 : la contribution de l'Arve est paramétrée à 0%. Ceci afin d'identifier si les 4 sources restantes sont suffisamment distinctes pour ne pas induire des contributions de l'Arve malgré la composition du mélange.

4 : les contributions choisies sont celles retrouvées généralement comme résultats du modèle de mélange obtenus avec les données dites « réelles » (issues de la base de donnée du traçage).

5, 6, 7, 8 et 9 : ces mélanges artificiels seront utilisés comme échantillons de la station de mélange. Ceci pour s'assurer que chacune des sources est bien discriminée par les traceurs intégrés, ainsi que pour tester les limites du modèle (dans quelle mesure le modèle va retrouver 100% de la source et 0% des autres).

Ces mélanges, contenant au total 1 g de matière sèche, sont réalisés dans un mortier en agate pour homogénéiser les échantillons lyophilisés et broyés. Puis les échantillons de mélange artificiel sont analysés pour les ETM selon la même procédure décrite précédemment (fraction totale et résiduelle, analyses ; cf III.3.1). Pour le traitement des résultats, les étapes de la procédure décrites précédemment sont appliquées à l'exception de la sélection des traceurs. En effet, pour valider le modèle réalisé avec les données « réelles », il est nécessaire d'utiliser les mêmes traceurs pour les mélanges en laboratoire. Ensuite, la performance du modèle peut être évaluée à travers la détermination du GOF (Equation 21) et la justesse des résultats (Equation 22).

$$GOF = 1 - \left[\frac{1}{m} * \sum_{i=1}^{n} \left\{\frac{(Ci - (\sum_{s=1}^{n} Ps * Cis)}{Ci}\right\}\right] \qquad \text{Eq. 21}$$

$$Justesse = 1 - \left[\frac{1}{s} * \left(\sum_{s=1}^{n} \frac{Pth - Pexp}{Pth}\right)\right] \qquad \text{Eq. 22}$$

avec s, le nombre de source, Pth est la contribution théorique attendue de la source s (Tableau 6) et Pexp est la contribution de la source s calculée par le modèle.

Chapitre 3 :

Traçage des sources de MES dans le bassin versant du Rhône

I. Contexte et objectifs

La méthode de traçage des sources développée dans le cadre de ma thèse, et présentée dans le Chapitre 2-IV, vise à tracer les sources de MES contemporaines dans un grand bassin versant à plusieurs échelles spatiales. Elle a été a été appliquée de façon progressive le long du corridor Rhodanien (Figure 17), en complexifiant au fur et à mesure le système, dans le but de vérifier sa fiabilité :

1) sur le Haut Rhône en amont de l'agglomération lyonnaise à la station de Jons, qui reçoit les apports de l'Arve, de l'Ain, du Guiers, de la Bourbre et du Fier ;

2) sur le Rhône intermédiaire à la station d'Andancette, incluant les apports du Rhône amont, de la Saône et du Gier ;

3) à l'exutoire du Rhône à la station d'Arles, qui englobe les apports du Rhône en amont de la station d'Andancette et de l'Isère, l'Ardèche, la Durance et le Gardon, principaux affluents au sud.

Dans la majorité des études, la méthode de traçage (ou fingerprinting) est appliquée sur les MES contemporaines comme échantillons cibles (cf. Chap. 1). La méthode est le plus souvent basée sur l'intégration de propriétés géochimiques dans des modèles de mélanges combinés à une simulation de type Monte Carlo. Cela implique que les propriétés utilisées soient conservatives, et cela signifie que la signature géochimique doit être identique entre sa zone d'émission (i.e. sources/affluents) et la station de mélange à l'aval (i.e. cible). Cependant, comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1 (§V.4), les concentrations totales des éléments traces et majeurs sont généralement utilisées pour tracer les sources, alors que certains métaux ont des concentrations majoritairement associées à des fractions très réactives des MES. Ceci peut induire des incertitudes importantes sur les résultats des contributions des sources. Par exemple, certaines propriétés, telles que le Cd, le Cu ou le Pb, sont reconnues comme étant très réactives (Audry et al., 2006). En effet, Audry et al. (2006) ont souligné que 60 à 75% en masse du Pb et environ 84% du Cd étaient associés à la fraction réactive (après une minéralisation HCl 1 M) des MES dans la rivière du Lot et de la Garonne. Afin de palier cette réactivité des propriétés, la méthode instaurée au cours de ma thèse a été inspirée par celle présentée par Dabrin et al. (2014) comme explicité dans le chapitre 2 (§ V.4.3).

Ma thèse s'appuie sur la disponibilité d'une banque d'échantillons de MES conséquente, et qui ont été prélevées sur l'ensemble des affluents du Rhône et sur trois stations de mélange sur une période allant de 2011 à aujourd'hui. Ainsi, ce chapitre se divise en trois parties :

a) L'étude des apports en MES des cinq affluents (Arve, Fier, Guiers, Bourbre, Ain) à la station de Jons. Grâce aux données disponibles pour valider les résultats, notamment les contributions des

sources estimées par modélisation hydro sédimentaire 1D, plusieurs points méthodologiques ont été étudiés. Le premier concerne la pertinence d'appliquer un facteur de correction granulométrique sur les concentrations totales et résiduelles des éléments traces et majeurs. Afin de vérifier si cette correction est pertinente pour les échantillons utilisés dans cette étude, les différences granulométriques entre les groupes d'échantillons ont été testées. Le second point réside dans l'étape de sélection des traceurs, pour lequel des études récentes ont remis en question l'application de l'approche réductionniste (test de Kruskal-Wallis suivi d'une analyse factorielle discriminante), qui est la plus utilisée dans la procédure de traçage. En ce sens, Sherriff et al. (2015) et Smith et al. (2018) ont mis en évidence que plus le nombre de traceurs utilisés augmente, meilleurs sont les résultats modélisés. Ainsi, trois stratégies de sélection des traceurs les plus adaptées à la discrimination des sources ont été comparées :

- Le range-test seul. Il permet de valider l'utilisation d'un traceur dès lors que la gamme des concentrations de toutes les sources, en appliquant une marge de 10% aux valeurs minimales et maximales, englobe les concentrations des sédiments cibles (Gorman-Sanisaca et al., 2017). Cette méthode suggère qu'une fois passés ce test, seuls les éléments conservatifs sont gardés, ce qui aboutit à des estimations des contributions des sources plus fiables (Smith et al., 2018).
- L'approche intégrant le plus grand nombre de traceurs possible, selon les recommandations de Sherriff et al. (2015) et Smith et al. (2018). Elle consiste à sélectionner les propriétés conservatives qui discriminent les sources et qui seront utilisées comme traceurs dans le modèle de mélange en appliquant le test de KW et l'AFD. Cela implique que dès que tous les échantillons sont correctement classés dans leurs groupes respectifs (100% de classification correcte pour chaque affluent), toutes les propriétés qui ont servi à cette classification ont été conservées.
- L'approche réductionniste. Elle consiste à sélectionner statistiquement un minimum de traceurs (au minimum n = nombre de sources -1) par le test de KW et de l'AFD.

Enfin, le dernier verrou méthodologique étudié est la pertinence de la fraction résiduelle pour pallier l'impact de la réactivité des traceurs sur les résultats des modélisations.

Pour comparer les résultats des contributions des sources (i.e. affluents) estimées pour chaque condition (correction granulométrique des données ou non, nombre plus ou moins important de traceurs, fraction totale et résiduelle), les contributions estimées à partir des modélisations hydro-sédimentaires 1D ont été utilisées (Launay et al., 2019). De plus, des mélanges artificiels ont été réalisés, procédure reconnue pour la validation des résultats (cf. Chap. 1 §VIII.1).

b) L'étude des sources de MES sur le Rhône intermédiaire à la station d'Andancette. Trois sources potentielles sont identifiées : le Rhône amont à la station de Jons, la Saône et le Gier. Nous avons choisi ce système simplifié, pour lequel on dispose des flux de MES pour chaque affluent comme référence, pour étudier les mêmes points que pour le Rhône amont : la correction granulométrique des données, la sélection des traceurs et l'intérêt d'appliquer la fraction résiduelle pour tracer les sources de MES. Ici, la validation des résultats pour la station d'Andancette a été réalisée sur la base des données hydro-sédimentaires (i.e. flux cumulés de MES sur la période d'échantillonnage, estimés à partir des données de débits et charge de MES journalières) (Thollet et al., 2018).

c) L'étude des sources de MES à la station d'Arles située à l'exutoire du bassin versant du Rhône. Sur la base des conclusions tirées des deux parties précédentes, seules les contributions des sources modélisées à partir des concentrations résiduelles ont été évaluées. Ces résultats ont été comparés à ceux de l'étude de Zebracki et al. (2015), qui porte sur l'estimation des contributions de trois groupes d'affluents à la station d'Arles.

II. Evaluation des contributions des sources des MES sur le Rhône amont

II.1 Rappel des objectifs et de la méthode

Les trois points méthodologiques présentés précédemment ont été abordés sur le Haut-Rhône, qui occupe une superficie d'environ 20 000 km² entre l'exutoire du lac Léman et la station de Jons, en amont de Lyon. Cette zone d'étude intègre cinq affluents majeurs, qui sont assimilés comme sources potentielles de MES : l'Arve, le Fier, le Guiers, la Bourbre et l'Ain (Figure 17). La stratégie d'échantillonnage et les méthodes d'analyse des échantillons de MES ont été présentées dans le chapitre 2. L'estimation des contributions des sources est réalisée par l'application d'un modèle de mélange de Monte Carlo dans lequel sont intégrées les concentrations totales ou résiduelles des éléments traces et majeurs conservatifs. Afin de valider les résultats obtenus pour chaque condition testée, les résultats des deux fractions ont été comparés aux résultats du modèle hydro-sédimentaire 1D puis à des mélanges artificiels en laboratoire.

II.2 Concentrations mesurées dans les échantillons de MES sur le Haut-Rhône

Pour les cinq affluents, 17 métaux et cations majeurs ont été quantifiés pour la caractérisation de la fraction totale et résiduelle des MES (Figure 36). Pour la fraction totale, l'Arve présente les plus hauts niveaux de contamination en Al (47,5 ± 4,9 g kg^{-1}), As (16,1 ± 7,1 mg kg^{-1}), Ba (276 ± 16 mg kg^{-1}), Cu (30,7 ± 17,3 mg kg^{-1}), Fe (21,4 ± 4,8 g kg^{-1}), Li (35,2 ± 8,3 mg kg^{-1}), Ni (36,3 ± 8,2 mg kg^{-1}), Sr (350 ± 37 mg kg^{-1}) et Ti (2377 ± 403 mg kg^{-1}). L'Arve est donc l'affluent le plus contaminé sur le Haut-Rhône. Au

contraire, l'Ain montre les concentrations les plus faibles en Al (29,8 ± 7,2 g kg^{-1}), Ba (104 ± 20 mg kg^{-1}), Co (6,63 ± 1,36 mg kg^{-1}), Cr (42,0 ± 10,3 mg kg^{-1}), Cu (16,9 ± 4,6 mg kg^{-1}), Ni (23,2 ± 5,8 mg kg^{-1}) et Sr (172 ± 19 mg kg^{-1}). Les niveaux de concentrations totales de la Bourbre sont proches de ceux mesurés dans les MES de l'Ain excepté pour Cd (0,99 ± 0,30 mg kg^{-1}), Mn (633 ± 149 mg kg^{-1}), Pb (26,5 ± 6,39 mg kg^{-1}) et Zn (143 ± 38 mg kg^{-1}). Les MES du Fier présentent globalement des concentrations proches de celles de l'Arve (i.e. Co, Mg, Ni, Cd, Cu, Mn, Sr et Zn) mais peuvent être distinguées des autres affluents par des concentrations plus élevées en Cr (72,5 ± 17,2 mg kg^{-1}).

Pour la fraction résiduelle, l'Arve reste l'affluent pour lequel les concentrations mesurées sont les plus élevées pour tous les éléments, sauf pour le Cd, le Cr et le Ni. Les concentrations résiduelles de l'Arve sont similaires à celles du Fier pour le Co et à celles de la Bourbre et du Fier pour le Cr. Pour le Mn et le Zn, aucune différence significative (au seuil de significativité de 0,05) n'est observée entre les cinq affluents, ce qui suggère que ces deux métaux ne peuvent pas distinguer efficacement les cinq sources. Enfin, le Sr présente des niveaux de concentrations les plus faibles pour l'Ain par rapport aux quatre autres affluents, qui ne sont pas significativement différents les uns des autres. Ainsi, le Sr, à condition d'être conservatif, peut s'avérer efficace pour identifier les MES issues de l'Ain.

La comparaison des deux fractions montre que les métaux et cations majeurs présentent une réactivité différente en fonction de l'affluent considéré. Cette différence de réactivité a aussi été évaluée par le calcul de la proportion de la fraction réactive par rapport à la fraction totale. En effet, les concentrations totales en Cr diffèrent des concentrations résiduelles uniquement pour les MES de la Bourbre, ce qui suggère que le Cr est légèrement plus réactif dans les MES de la Bourbre (fraction réacive de 18 %) que dans les quatre autres affluents (fraction réactive de 11% en moyenne). Pour As, Ba, Co, Fe, Mg et Ni, il n'y a pas de différences significatives entre les deux fractions pour tous les affluents. Par exemple, dans le cas du Ba, ces différences sont significatives seulement pour les MES de l'Arve (la fraction réactive représentant 19 %), de la Bourbre (fraction réactive de 25 %) et du Fier (fraction réactive de 17 %) ; tandis que pour As, les concentrations totales sont significativement différentes des concentrations résiduelles pour le Fier (fraction réactive de 20 %) et le Guiers (31 %). Enfin, pour un nombre restreint de propriétés (Al, Li, Ti et V), les deux fractions présentent des concentrations similaires pour tous les affluents avec des proportions de la fraction réactive inférieures à 15%. A partir de ces observations et du calcul des proportions de la fraction réactive par rapport à la fraction totale, les 17 éléments trace et majeurs ont été classés en trois groupes de réactivité :

- les propriétés qui ont une faible réactivité (i.e. Al, Ba, Cr, Li, Ti et V ; Figure 36-A). La proportion de fraction réactive est inférieure à 20 %,

- une réactivité modérée c'est-à-dire une proportion de la fraction réactive entre 20 et 50% (i.e. As, Co, Fe, Mg et Ni ; Figure 36-B),
- une réactivité très élevée avec la proportion de la fraction réactive supérieure à 50% (i.e. Cd, Cu, Mn, Pb, Sr et Zn ; Figure 36-C). D'après la Figure 36-C, on observe que, pour ces métaux très réactifs, la variabilité des concentrations résiduelles est moins importante que pour les concentrations totales.

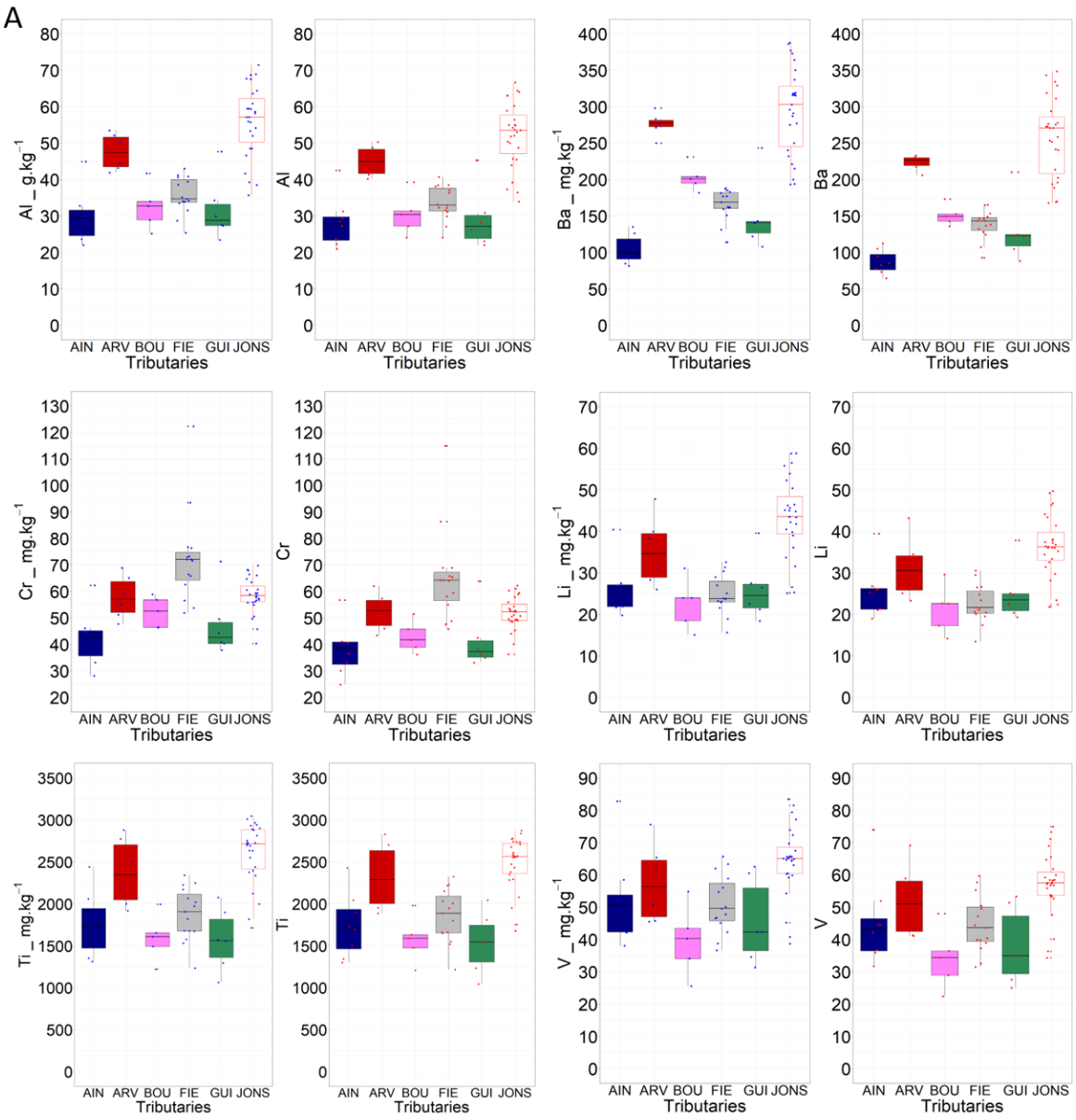
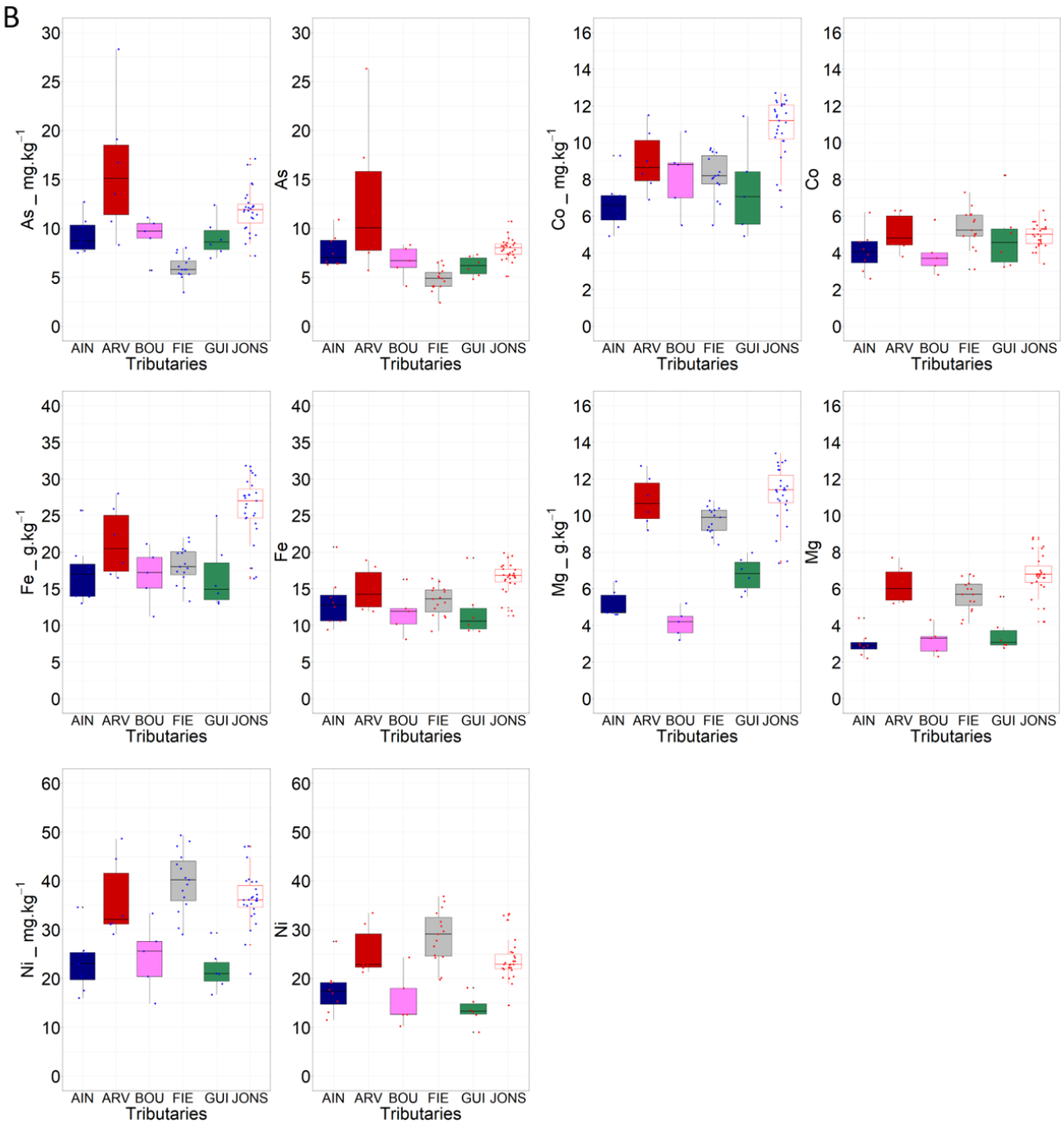
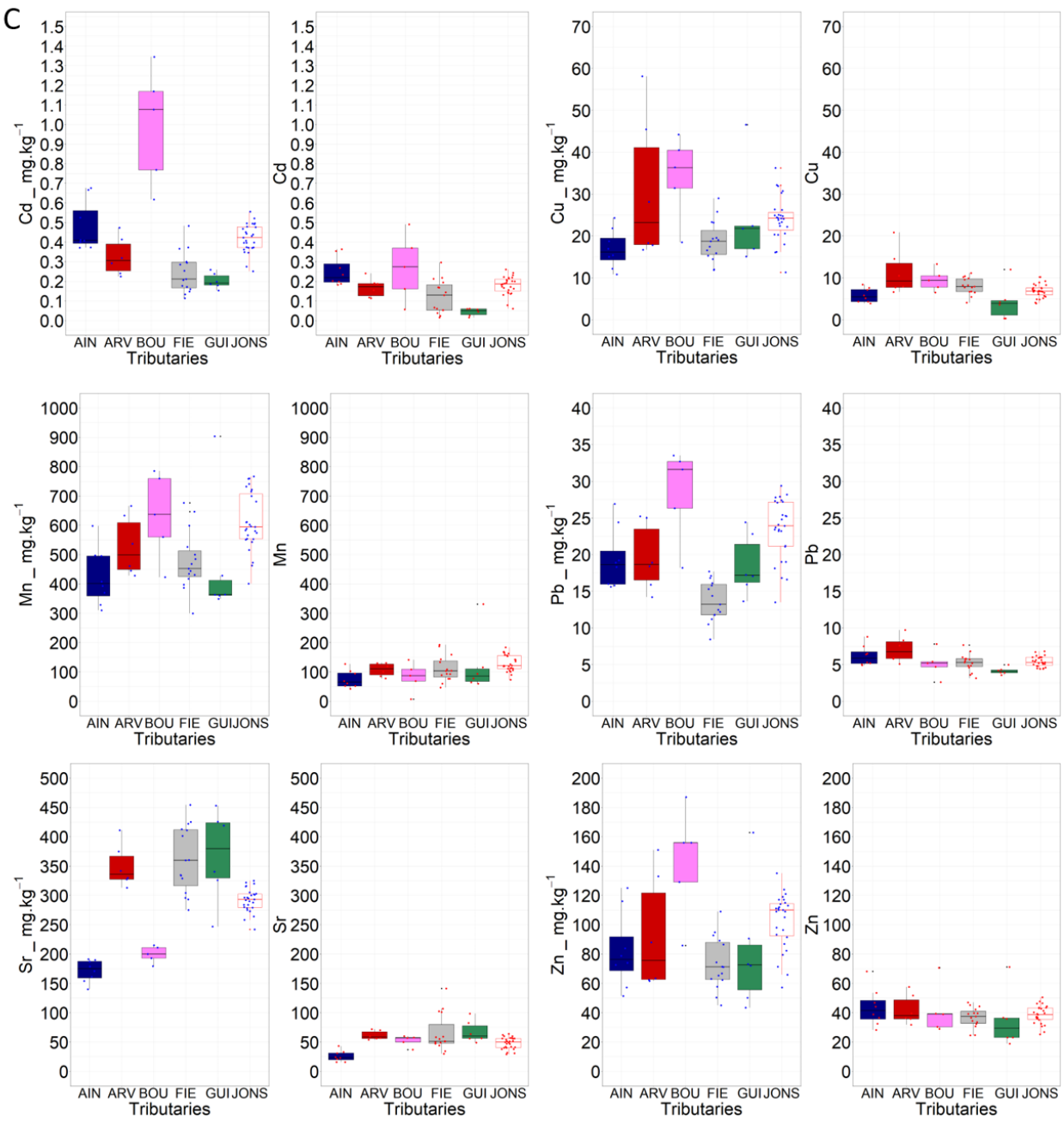


Figure 36: Concentrations en éléments traces et majeurs mesurées dans la fraction totale (points bleus) et résiduelle (points rouges) des MES des affluents du Rhône amont et de la station cible (JONS). Les éléments sont classés en 3 groupes en fonction de leur réactivité : peu (A), modérément (B) et fortement (C) réactifs. Les boxplots représentent la dispersion des valeurs des concentrations autour de la médiane. Les points représentent les différentes valeurs mesurées pour l'Ain (n=9), l'Arve (n=7), la Bourbre (n=5), le Fier (n=15), le Guiers (n=6) et Jons (n=28).

B



Suite Figure 36



Suite Figure 36

II.3 Etude de la pertinence de la correction granulométrique

Dans la littérature, la correction granulométrique des concentrations en éléments traces et majeurs est soumise à controverse. Suite à notre revue de littérature (cf. chap. 1 §V.4.2), nous avons choisi d'appliquer une méthode de correction granulométrique, qui implique la correction des concentrations des métaux pour lesquels les concentrations sont corrélées aux valeurs de D50 (Gellis et Noe, 2013). Par conséquent, un facteur de correction granulométrique a été appliqué uniquement dans le cas où les D50 diffèrent significativement entre les sources et les cibles et pour les affluents où

les concentrations en métaux sont significativement corrélées aux D50. Les précisions relatives aux concentrations corrigées de la granulométrie sont détaillées dans la partie II.5

II.3.1 Modélisations géochimiques à partir de la fraction totale

Les contributions des sources modélisées à partir des concentrations totales brutes et corrigées de la granulométrie sont comparées aux contributions estimées par le modèle hydro-sédimentaire 1D (Figure 37). A partir des concentrations totales brutes (As, Cd, Ni, Pb et V), les estimations des contributions des sources diffèrent des contributions des sources modélisées à partir des concentrations totales corrigées de la granulométrie et des résultats de la modélisation hydro-sédimentaire 1D. En effet, les apports en MES de l'Arve, estimés à partir des concentrations brutes, sont toujours inférieurs à 60%, ce qui n'est pas cohérent avec les résultats obtenus avec la modélisation hydro-sédimentaire 1D, notamment pour les échantillons prélevés en régime de base et de chasse de barrage. En condition de crue, pour l'échantillon JON_15, la modélisation 1D montre que les apports du Fier (55%) et de l'Ain (28 %) sont majoritaires, suivis du Guiers (15 %) ; tandis que le modèle de mélange géochimique total estime que les apports du Fier (58 %) et de l'Arve (22 %) sont majoritaires, suivis de la Bourbre (12 %). De la même façon, pour l'échantillon JON_30, les contributions de l'Arve sont plus importantes (21 %) avec le modèle géochimique total qu'avec le modèle hydro-sédimentaire 1D (5 %), alors que l'Ain représente des apports en MES plus importantes (33 %) selon le modèle 1D.

Les modélisations réalisées à partir des concentrations totales corrigées de la granulométrie des cinq traceurs conservés (Mg, Ni, Sr, Mn, As) diffèrent des contributions estimées avec les concentrations totales brutes. En période de crue et en régime de base, les contributions des sources estimées sont significativement différentes de celles modélisées avec le modèle hydro-sédimentaire 1D. Par exemple, l'échantillon de crue JON_30 présente des apports en MES essentiellement issus du Fier (35 %), de l'Ain (33 %) et du Guiers (24 %) pour la modélisation hydro-sédimentaire 1D, tandis que la modélisation à partir des concentrations totales estime les apports du Guiers plus faibles (14 %) et des apports de l'Arve plus importants (20 % contre 5 % pour le modèle 1D). Un autre exemple, celui de l'échantillon de crue JON_1, démontre que le modèle de mélange géochimique total estime des apports majoritaires du Fier (44 %) tandis que le modèle 1D montre la contribution majeure du Guiers (49%). Pour les échantillons prélevés en régime de base (JON_24, 25, 26, 27, 28, 29), les apports en MES de l'Arve sont largement sous-estimés par le modèle géochimique comparé au modèle hydro-sédimentaire 1D. Pour les échantillons collectés pendant la chasse du barrage (JON_6, 8, 21, 17), les apports en MES sont à 71% de l'Arve et 20 % du Fier pour trois échantillons (JON_6, 8, 21). Pour l'échantillons JON_21, les contributions relatives des sources modélisées sont significativement différentes des contributions estimées à partir du modèle hydro-sédimentaire 1D. Cet échantillon

présente des apports majeurs de l'Ain (42 %) et du Guiers (33 %), tandis que le modèle hydro-sédimentaire 1D estime les apports de l'Arve comme étant majoritaires (90 %).

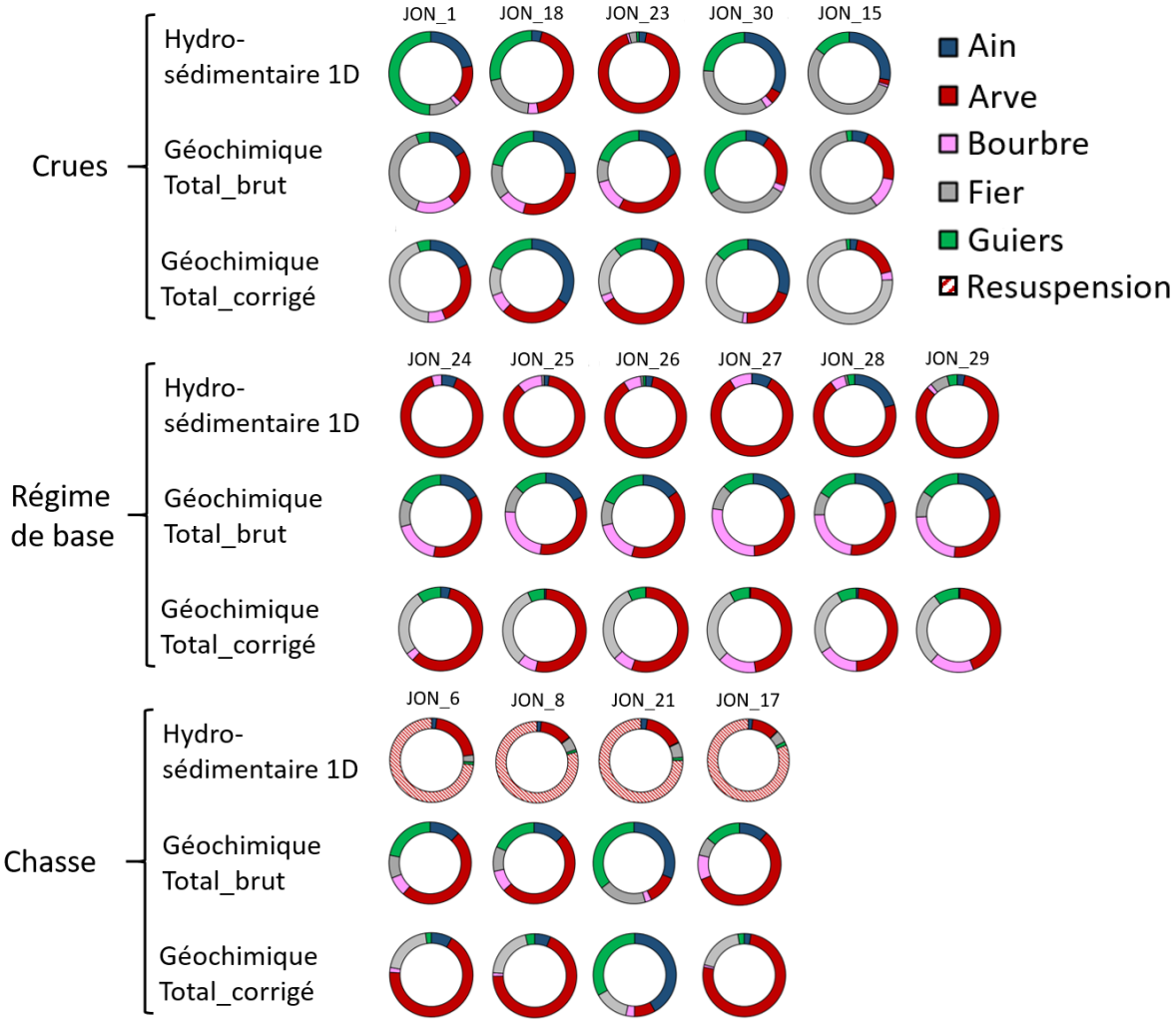


Figure 37 : Illustrations des contributions des sources modélisées - modèle géochimique - à partir des concentrations totales brutes (As, Cd, Ni, Pb, V) et corrigées de la granulométrie des traceurs (Mg, Ni, Sr, Mn, As). Les résultats sont présentés pour les échantillons de MES collectés en crue, en régime de base et lors de chasse de barrage et ont été comparés aux contributions obtenues par le modèle hydro-sédimentaire 1D.

A partir de ces observations, nous pouvons souligner que les modélisations réalisées à partir des concentrations totales brutes ne sont pas fiables en comparaison de la modélisation 1D. En ce qui concerne les données totales corrigées par la granulométrie, les résultats sont relativement plus pertinents vis-à-vis du modèle 1D. Ainsi, pour utiliser les concentrations totales en métaux pour tracer les sources de MES sur le Rhône amont, il est nécessaire d'appliquer une correction granulométrique des concentrations en métaux. Cependant, les résultats obtenus restent peu fiables avec des contributions des sources estimées avec le modèle de mélange géochimique qui diffèrent significativement des contributions obtenues avec le modèle 1D.

II.3.2 Modélisations géochimiques des contributions à partir de la fraction résiduelle

Les résultats sont présentés dans la Figure 38 pour les modélisations géochimiques réalisées avec les concentrations de la fraction résiduelle des particules. Pour les modélisations à partir des concentrations corrigées par la granulométrie, les échantillons JON_16 et JON_17 ont été traités à part en raison de la non-conservativité du Mg. Etant donné que cet élément est la principale propriété discriminante des sources, nous avons choisi de traiter ces deux échantillons séparément, avec un jeu de traceurs différent.

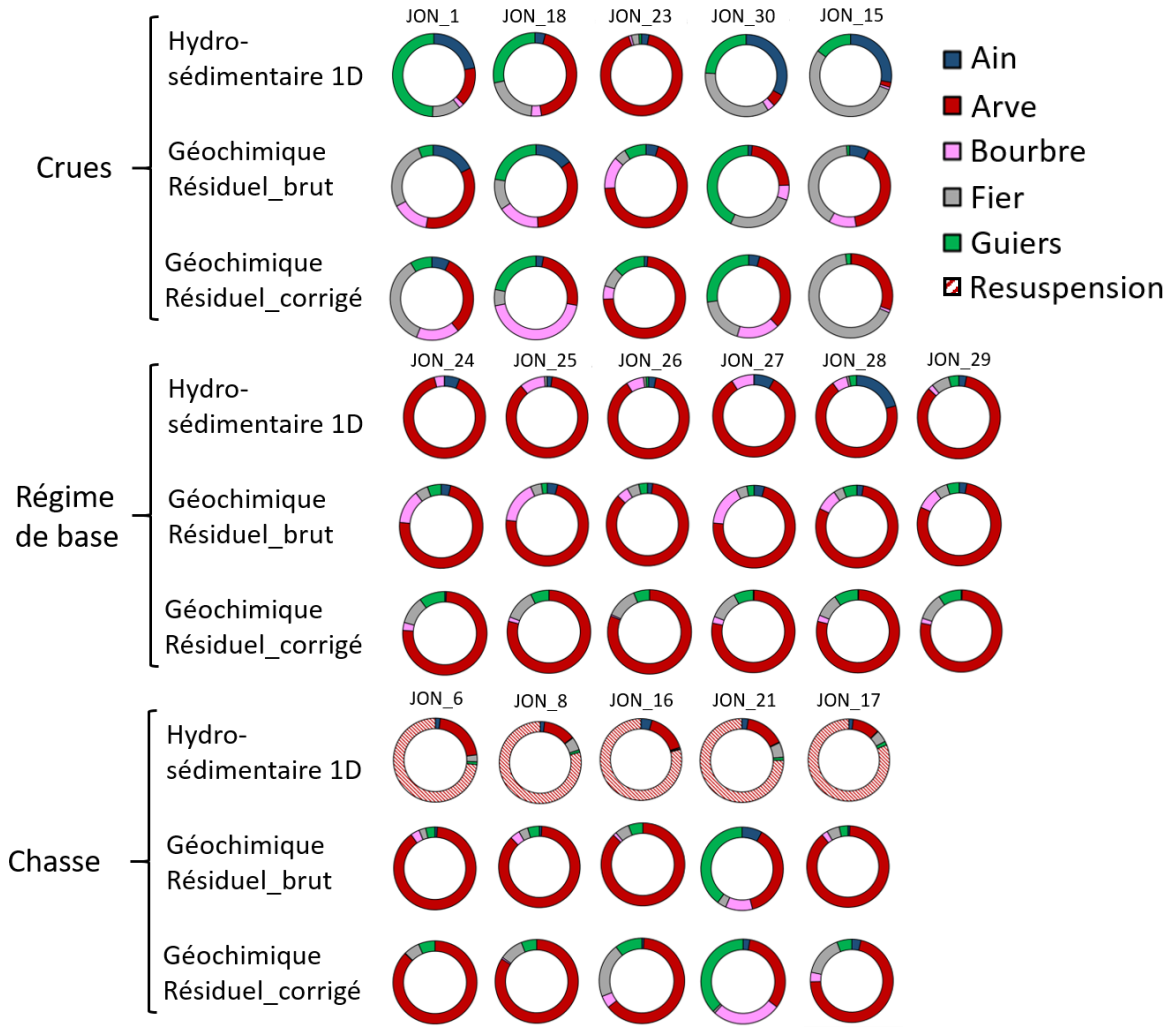


Figure 38 : Illustrations des contributions des sources modélisées – modèle géochimique - à partir des concentrations en métaux résiduelles brutes (Ba, Cd, Fe et Ni) et corrigées de la granulométrie (Ba, Fe, Mg, Ni et V). Les résultats sont présentés pour chaque condition hydrologique étudiée (crues, régime de base, chasse de barrage) et sont comparés aux contributions obtenues pour le modèle hydro-sédimentaire 1D.

A partir des concentrations brutes, les modélisations estiment que les contributions relatives de l'Arve sont plus élevées (88 %) que les quatre autres sources (< 1 % de l'Ain, 3 % de la Bourbre, 4 % du Fier et 4% du Guiers) pour trois échantillons de chasse (JON_6, 8 et 17 ; Figure 38). Pour ces trois échantillons, les estimations des contributions de l'Arve ne sont pas significativement différentes des estimations

obtenues suite à la modélisation hydro-sédimentaire 1D. Pour l'échantillon de chasse JON_16, les contributions estimées diffèrent de celles déterminées par le modèle hydro-sédimentaire 1D. En effet, alors que le modèle hydro-sédimentaire 1D estime que les apports de l'Arve sont largement majoritaires (90 %), le modèle de mélange géochimique résulte en des contributions majeures partagées entre le Guiers (40%) et l'Arve (38%). Pour les échantillons collectés pendant des évènements de crue, les résultats du modèle de mélange géochimique ne correspondent donc pas toujours aux résultats du modèle hydro-sédimentaire 1D. Par exemple, d'après les résultats du modèle hydro-sédimentaire 1D, l'échantillon JON_15 est caractérisé par des apports à 55 % du Fier, 28 % de l'Ain et 15 % du Guiers. Pour ce même échantillon, le modèle de mélange géochimique estime que les apports du Fier (41%) et de l'Arve (40%) sont majoritaires suivis de la Bourbre (11%) et de l'Ain (8%). L'Ain est très peu représenté par le modèle de mélange géochimique comparé au modèle hydro-sédimentaire 1D. Cela peut s'expliquer par la stratégie d'échantillonnage appliquée à la station de Jons. En effet, le piège à particule a été installé sur le canal de Jonage (Figure 39). Du fait de la faible distance entre l'exutoire de l'Ain et de la station de Jons (7 km) et de l'absence du mélange complet des eaux, les MES issues de l'Ain ne sont probablement pas collectées par le piège à particule dans certaines conditions hydrologiques.

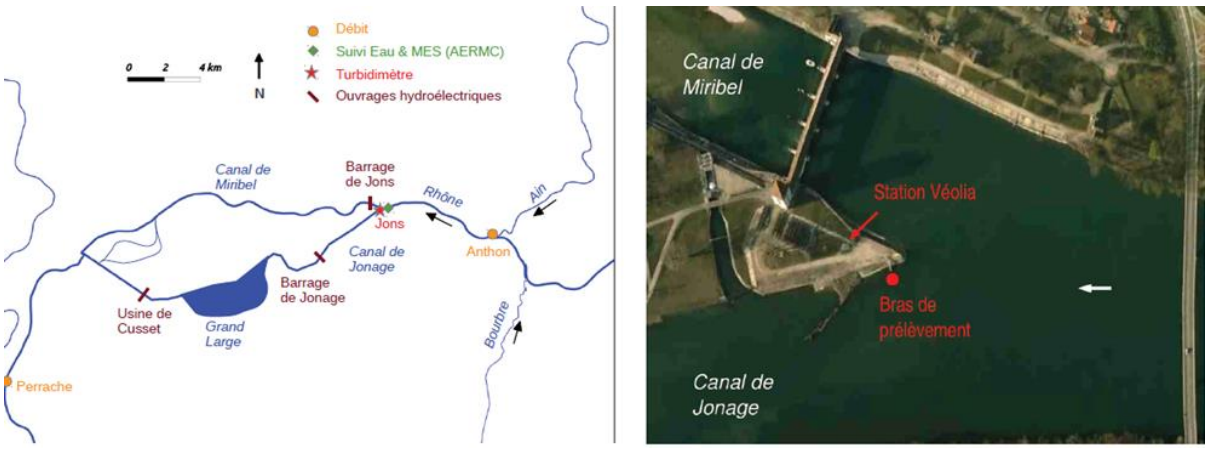


Figure 39 : Réseau hydrographique du Rhône à la station de Jons (a) et positionnement du piège à particules (canal de Jonage) de la station de Jons (b). Source : Launay, 2014.

De façon générale, les contributions en MES de l'Arve modélisées avec les concentrations corrigées de la granulométrie ne diffèrent pas significativement des estimations faites à partir des concentrations résiduelle brutes. Les deux exceptions sont les échantillons JON_16 et JON_17, qui présentent des contributions de l'Arve plus faibles que celles obtenues avec les données brutes (Figure 38). Cela peut s'expliquer par le fait que les modélisations des contributions relatives, à partir des données corrigées de la granulométrie, pour ces deux échantillons ont impliqué des traceurs différents que ceux utilisés pour les autres échantillons. Pour les autres affluents, des différences de contributions peuvent être observées selon l'échantillon considéré. Par exemple, pour l'échantillon de crue, JON_15, les

contributions du Fier et de l'Arve sont significativement différentes entre le modèle « brut » (41% et 40%, respectivement) et le modèle « corrigé » (66% et 30%, respectivement). En comparant avec le modèle hydro-sédimentaire 1D, les résultats obtenus avec le modèle corrigé sont plus pertinents sur la base des contributions du Fier (66%), qui est le principal contributeur (modèle 1D : 55 %). Pour l'échantillon JON_25, en régime de base, les apports relatifs du Fier (modèle brut : 4% ; modèle corrigé : 12 %) et de la Bourbre (modèle brut : 17% ; modèle corrigé : 2%) diffèrent significativement entre les deux modèles. Pour les deux modèles, les résultats des contributions des sources sont validés par le modèle hydro-sédimentaire-1D, qui estime que 87 % des apports de MES viennent de l'Arve.

En conclusion, les contributions relatives des sources sont comparables entre les modèles bruts et corrigés pour la fraction résiduelle, ce qui ne permet pas d'avantager l'une ou l'autre méthode de modélisation. En revanche, pour la fraction totale, nous avons clairement mis en évidence que la correction granulométrique des concentrations en métaux permet d'obtenir des résultats plus fiables que si les concentrations non corrigées sont utilisées. Ainsi, l'utilisation de la fraction résiduelle permettrait de s'affranchir du biais granulométrique.

II.4 Influence de la méthode de sélection des traceurs sur les estimations des contributions des sources

Les estimations des contributions des sources par les modèles de mélange géochimique total et résiduel ont été comparées sur la base de quatre signature géochimiques sélectionnées selon trois méthodes. La première approche de sélection implique seulement l'utilisation des traceurs conservatifs (sélection après le range-test), la seconde inclue cinq traceurs sélectionnés statistiquement (KW couplé à l'AFD), et la troisième intègre un minimum de traceurs (quatre, approche réductionniste). Pour étudier la méthode de sélection des traceurs, seuls les modèles réalisés à partir des concentrations corrigées de la granulométrie ont été présentés.

II.4.1 Présentation des signatures géochimiques sélectionnées et testées

Dans la littérature, plusieurs méthodes de sélection des traceurs sont appliquées, dont la méthode conventionnelle qui consiste à sélectionner statistiquement (KW + AFD) le plus petit nombre de traceurs (n-1, avec n le nombre de sources) pour limiter les incertitudes associées à la redondance des traceurs incluent dans le modèle de mélange (Collins et al., 2010b). Cependant, certaines études ont remis en cause l'efficacité de cette méthode de sélection. Par exemple, Sherriff et al (2015) ont démontré que plus le nombre de traceurs augmente, plus la fiabilité des résultats modélisés augmente. Cette conclusion est partagée par Smith et al. (2018) qui précisent que la sélection des traceurs uniquement par le range-test résulte en de meilleurs résultats que pour la sélection réductionniste. Par conséquent, nous avons choisi de tester ces trois approches.

II.4.1.1 Approche n°1 : sélection de traceurs conservatifs après le range-test

Pour la fraction totale, 13 métaux et cations majeurs (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) respectent le range-test, lesquels ont été intégrés dans la signature géochimique de l'approche n°1. Cela signifie que les autres métaux (Al, Ba, Fe et Li) présentent des concentrations totales à la station de Jons qui sont inférieures, ou supérieures, aux concentrations dans les sources. Ces résultats sont en accord avec les résultats des tests statistiques qui montrent que les concentrations mesurées dans les cinq affluents sont significativement différentes des concentrations quantifiées dans les MES de Jons.

Concernant la fraction résiduelle, le Mg ne respecte pas le range test pour deux échantillons mais représente un des principaux éléments discriminants des sources. Afin de tracer les sources de MES de façon optimale, les deux échantillons pour lesquels le Mg est non-conservatif sont traités séparément. Ainsi, deux jeux de traceurs conservatifs ont été conservés : la première comprend 14 propriétés (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) tandis que la seconde conserve 16 propriétés (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) mais nous avons fait le choix d'enlever deux échantillons. Ces deux échantillons, collectés du 08/06/12 au 10/06/12 et du 14 au 15/06/12, sont caractérisés par des concentrations en Li et Mg supérieures à celles mesurées dans les MES des sources (Figure 36). Pour Al, les différences entre les concentrations résiduelles des MES des sources et des cibles sont significatives, ce qui appuie les résultats du range-test.

II.4.1.2 Approche n°2 : utilisation d'un grand nombre de traceurs

Pour la fraction totale et résiduelle, la sélection statistique par le test de KW couplé l'AFD permet de conserver une signature géochimique intégrant cinq traceurs, qui sont présentées dans le Tableau 7 pour la fraction totale et le Tableau 8 pour la fraction résiduelle.

- Résultats de la sélection des traceurs pour la fraction totale :

Pour l'approche 2, incluant cinq traceurs (As, Mg, Mn, Ni, Sr), 100% des échantillons de l'Ain, de l'Arve, de la Bourbre et du Fier et 80% des échantillons du Guiers sont correctement classés. Le test des différences entre les concentrations particulaires des affluents et de Jons montre que, pour As, Mg et Ni, il n'y a pas de différences significatives entre les MES de l'Arve et de Jons. Pour le Ni, les concentrations totales sont plus élevées dans les MES du Fier, bien que les valeurs ne soient pas significativement différentes de celles mesurées dans les échantillons de l'Arve. Par conséquent, on suppose que le Ni permet de distinguer l'Arve et le Fier des trois autres affluents. De ce fait, il est nécessaire d'inclure un autre traceur dans la signature qui permettra de différencier les apports en MES du Fier de ceux de l'Arve. Ce traceur peut être l'As, dont les concentrations mesurées dans les MES de l'Arve sont significativement différentes des quatre autres affluents, ce qui suggère que l'As est une spécificité permettant de discriminer l'Arve des autres affluents. Concernant les

concentrations en Mg et Mn, la Bourbre se distingue des autres affluents avec des concentrations plus faibles en Mg et plus élevées en Mn (Figure 36-B et C). De plus, les valeurs des concentrations en Mn de la Bourbre sont similaires à celles mesurées dans les MES de la station de Jons, ce qui n'est pas le cas des concentrations en Mg. Ainsi, on suppose que la signature géochimique de la Bourbre inclut le Mn et le Mg. Cependant, le Mg présente des concentrations significativement différentes entre les MES du Guiers et celles des autres affluents, ce qui signifie que la signature géochimique du Guiers est représentée par le Mg. De par cette propriété commune entre les signatures de la Bourbre et du Guiers, il est probable que les apports en MES de la Bourbre soient surestimées au profit des apports du Guiers, et inversement. Enfin, pour le Sr, les concentrations ne diffèrent pas significativement entre l'Arve, la Bourbre, le Fier et le Guiers, tandis que l'Ain est caractérisé par les concentrations les plus faibles (Figure 36-C).

Tableau 7: Récapitulatif des résultats du range-test et de la sélection statistique (test de Kruskal-Wallis et analyse factorielle discriminante) pour les propriétés analysées dans la fraction totale des MES. Dans le cas de l'AFD, le pouvoir discriminatoire de chaque élément est exprimé en pourcentage.

Propriétés	Range test	KW	AFD
Al	X	X	-
As	V	V	**100**
Ba	X	X	-
Cd	V	V	-
Co	V	X	-
Cr	V	V	-
Cu	V	V	-
Fe	X	X	-
Li	X	X	-
Mg	V	V	**71**
Mn	V	V	**100**
Ni	V	V	**95**
Pb	V	V	-
Sr	V	V	**98**
Ti	V	V	-
V	V	V	-
Zn	V	V	-

- Résultats des tests de la sélection des traceurs pour la fraction résiduelle :

Pour cette signature géochimique 2, qui comprend le Ba, Fe, Mg, Ni et le V (Tableau 8), les capacités discriminatoires des traceurs s'expliquent par les différences de concentrations entre les MES des affluents puis avec les MES de la station cible. Par exemple, les concentrations en Ni et en V mesurées dans les MES de l'Arve et du Fier sont proches des niveaux de concentrations quantifiés dans les MES collectées à la station de Jons. Ainsi, les concentrations en Ni mesurées dans les MES de Jons peuvent être expliquées par les apports en MES de l'Arve et du Fier. Afin de différencier l'Arve du Fier, un autre

traceur doit être intégré à la signature composite finale, ce qui permettrait d'améliorer la fiabilité des estimations des contributions des sources. Parmi les traceurs sélectionnés dans la signature 1, l'As et le Ba permettent de distinguer ces deux affluents (Figure 36-A et B). En effet, les MES du Fier présentent les concentrations en As les plus faibles (4,82 ± 1,17 mg kg^{-1}) et les MES de l'Arve sont caractérisées par des niveaux en Ba significativement plus élevés que les autres affluents. Concernant le Fe, les concentrations pour l'Arve ne diffèrent pas significativement de celles mesurées pour les échantillons de Jons. Par conséquent, le Fe peut expliquer les apports en MES de l'Arve à la station de Jons. Finalement, les concentrations en Mg ne diffèrent pas entre l'Arve et le Fier mais permettent de les distinguer des trois autres affluents.

Tableau 8: Récapitulatif des résultats de la sélection des traceurs de la fraction résiduelle pour l'approche n°2. Dans le cas de l'AFD, le pouvoir discriminatoire de chaque élément est exprimé en pourcentage.

Propriétés	Range test	KW	AFD
Al	X	X	-
As	V	V	-
Ba	V	V	86
Cd	V	V	-
Co	V	X	-
Cr	V	V	-
Cu	V	V	-
Fe	V	V	91
Li	V	X	-
Mg	V	V	**52**
Mn	V	X	
Ni	V	V	**95**
Pb	V	V	
Sr	V	V	
Ti	V	V	
V	V	V	98
Zn	V	X	-

II.4.1.3 Approche n°3 : approche réductionniste

Deux signatures géochimiques comprenant quatre traceurs ont été étudiées pour la fraction totale (Mg, Mn, Ni, Sr) et résiduelle (Ba, Cd, Cu, Ni). Pour la fraction totale, le Mg et le Ni permettent de distinguer les MES de l'Arve et du Fier des MES de l'Ain, de la Bourbre et du Guiers. Cependant, le Mn et le Sr ne peuvent pas améliorer la discrimination de ces deux affluents. En effet, les concentrations en Mn dans les MES de la Bourbre sont similaires à celles mesurées dans les MES à Jons mais sont significativement différentes des concentrations mesurées dans les quatre autres affluents. Enfin, avec le Sr, les apports de l'Ain peuvent être différenciés des autres affluents avec des concentrations

significativement plus faibles que pour les MES des autres affluents et de la station de Jons. Ainsi, la discrimination des sources n'est pas optimale puisque l'Arve et le Fier ne sont pas correctement différenciés avec les traceurs sélectionnés. Par conséquent, les estimations des contributions de l'Arve et du Fier peuvent être différentes de celles obtenues pour le modèle hydro-sédimentaire 1D.

Pour la fraction résiduelle, les concentrations en Ni sont similaires entre les MES de l'Arve, du Fier et de la station de Jons. Pour différencier les apports en MES de l'Arve des apports du Fier, il y a le Ba, qui présentent des concentrations significativement différentes entre les MES de l'Arve, de Jons et celles des autres affluents (Figure 36-A). Par conséquent, le Ni peut vraisemblablement permettre de distinguer les apports du Fier. Pour la Bourbre, les concentrations en Cd sont similaires à celles mesurées dans les MES du Fier. Cependant, étant donné que les MES du Fier se distinguent des MES des autres affluents par les concentrations en Ni, le Cd est identifié comme étant la signature éventuelle de la Bourbre. Enfin, les concentrations en Cu permettent de distinguer les apports en MES de l'Ain et du Guiers des apports des autres affluents. Cependant, aucun autre traceur n'est intégré à la signature géochimique composite pour différencier les MES de l'Ain de celles du Guiers. En conclusion, les estimations des contributions de l'Ain peuvent être sous-estimées au profit des contributions du Guiers, et inversement.

II.4.2 Influence de la méthode de sélection des traceurs sur les modélisations des contributions des sources pour la fraction totale

Pour la fraction totale, les trois signatures géochimiques présentées précédemment ont été intégrées dans les modèles de mélange géochimiques pour estimer les contributions relatives des affluents.

II.4.2.1 Approche n°1 : sélection des traceurs après le range-test

Pour les modélisations à partir des traceurs conservatifs (As, Cd, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn), les contributions de l'Arve sont largement sous-estimées (inférieures à 51% pour tous les échantillons étudiés ; Figure 40) par rapport aux contributions estimées par le modèle hydro-sédimentaire 1D (supérieures à 80% pour la plupart des échantillons). Les échantillons de crue JON_1, JON_15, JON_18, JON_23 et JON_30 sont les cinq exceptions. L'échantillon JON_1 est caractérisé par des apports en MES de l'Ain et de l'Arve (modèle de mélange géochimique) similaires aux apports de ces affluents estimés par le modèle hydro-sédimentaire 1D. En ce qui concerne les apports du Guiers, de l'ordre de 49% avec le modèle 1D, ils sont significativement réduits à 4% au profit du Fier (45%) pour le modèle de mélange géochimique total. L'échantillon JON_15 présente des apports majeurs du Fier, à hauteur de 71% pour la modélisation géochimique et 35% pour la modélisation hydro-sédimentaire 1D. La différence entre les deux modèles réside dans la surestimation des contributions

de l'Arve par le modèle de mélange géochimique (17%) alors que le modèle hydro-sédimentaire 1D les estime à 5%. Pour l'échantillon JON_18, les contributions de l'Ain et du Fier sont relativement proches de celles obtenues avec le modèle de référence tandis que la contribution de l'Arve est moins importante (19%), au bénéfice des MES de l'Ain (40%), pour le modèle de mélange géochimique que celles estimées par le modèle hydro-sédimentaire 1D (43% de MES de l'Arve et 4% des MES de l'Ain). Ces mêmes observations peuvent être faites pour l'échantillon JON_30.

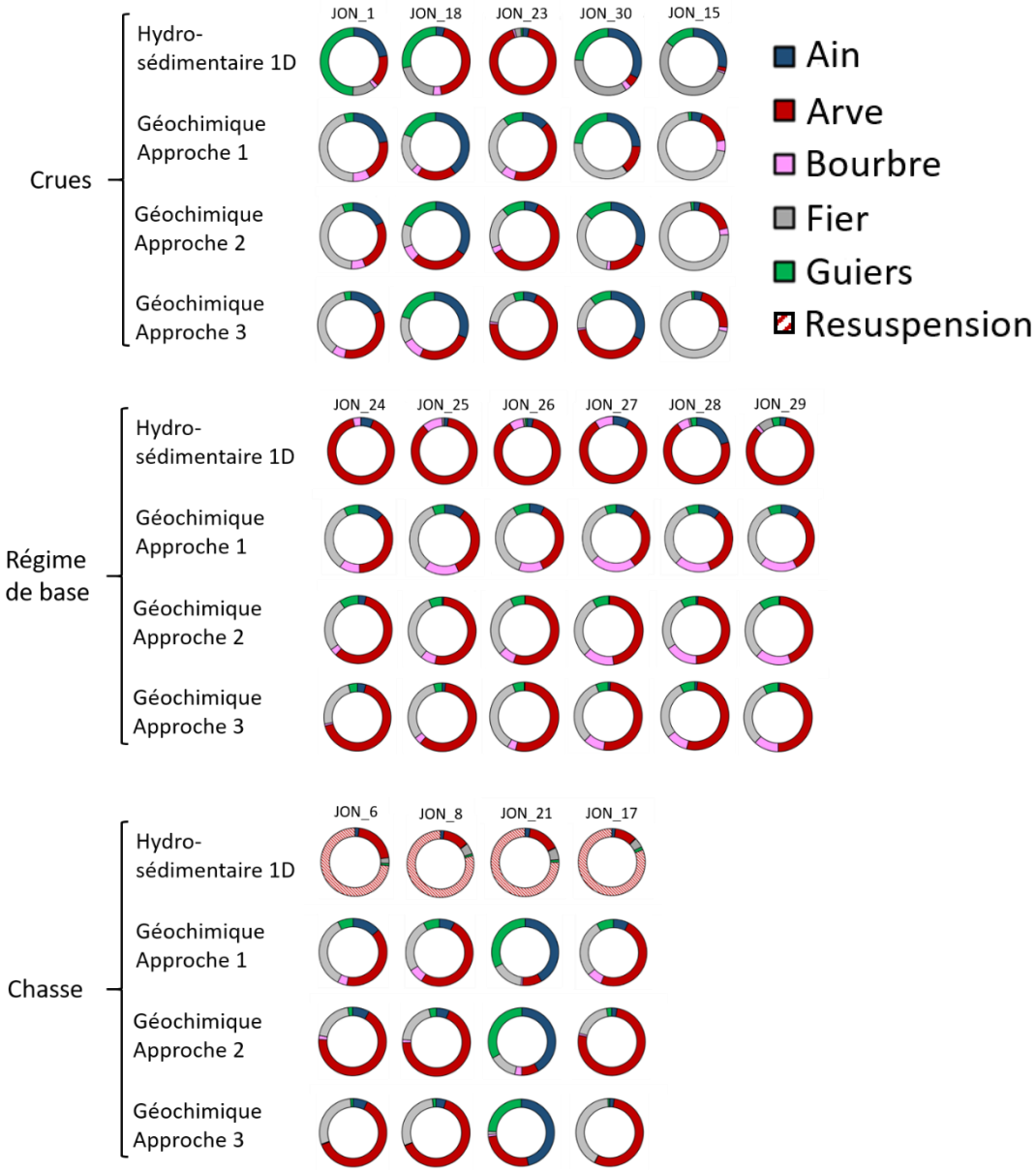


Figure 40 : Illustrations des contributions des sources modélisées – modèle géochimique - à partir des concentrations totales, corrigées de la granulométrie, des traceurs sélectionnés par l'approche 1 (range-test), l'approche 2 (signature intégrant un plus grand nombre de traceurs) et l'approche 3 (approche réductionniste). Les résultats sont présentés pour chaque condition hydrologique étudiée (crues, régimes de base, chasse de barrage) et comparés aux résultats du modèle hydro-sédimentaire 1D

II.4.2.2 Approche n°2 : intégration d'un plus grand nombre de traceurs

Pour l'approche n°2, les contributions relatives des sources modélisées à partir de cinq traceurs sont présentées dans la Figure 40. En comparant les résultats du modèle géochimique avec ceux du modèle hydro-sédimentaire 1D, les principales contributions des affluents entre les deux modèles sont différentes pour les échantillons JON_1, JON_18 et JON_28. Pour l'échantillon JON_30, les apports du Fier (34%) et de l'Ain (30%) estimées par le modèle de mélange géochimique sont similaires aux apports de ces affluents quantifiés par le modèle hydro-sédimentaire 1D (35 et 33% pour le Fier et l'Ain, respectivement). Concernant les apports en MES du Guiers, estimés à 24% par le modèle 1D ils sont remplacés par des apports de l'Arve (20%) pour le modèle géochimique total. Pour cet échantillon, cela suggère que la signature de l'Arve et du Guiers ne sont pas assez distinctes pour discriminer les deux affluents. Pour l'échantillon JON_15, collecté le 16/12/12, que ce soit pour la modélisation hydro-sédimentaire 1D ou la modélisation géochimique, le Fier contribue majoritairement aux apports en MES à la station de Jons. Cependant, pour le modèle géochimique, cette contribution du Fier est légèrement surestimée, avec une contribution de 74%, comparée à celle du modèle hydro-sédimentaire (55%). Cela suggère que ces apports supplémentaires du Fier intègrent aussi les apports en MES de l'Ain, qui sont quantifiés à 28% par le modèle hydro-sédimentaire. Pour le modèle géochimique, la contribution de l'Arve (18%) est plus importante que pour le modèle hydro-sédimentaire, qui estime que le Guiers contribue à 15% des apports en MES à Jons pour cet échantillon JON_15. Par conséquent, comme supposé pour l'échantillon JON_30, les traceurs intégrés dans la signature géochimique testée ne permettent pas de discriminer les deux affluents.

Pour les échantillons prélevés en régime de base et pendant la chasse de barrage, bien que les contributions de l'Arve sont plus faibles pour le modèle géochimique que pour le modèle hydro-sédimentaire, elles restent majoritaires pour les échantillons JON_24, 25, 26, 27, 28, 29 (en régime de base) et JON_6, 8, 17 (chasse). Pour les échantillons en régime de base (JON_24, 25, 26, 27, 28 et 29), les contributions de l'Arve modélisées à partir des signatures géochimiques restent inférieures à 50% contre 70-90% pour les modélisations hydro-sédimentaire 1D. Quant aux échantillons JON_6, 8 et 17, collectés pendant la chasse du barrage, ils sont caractérisés par une contribution moyenne de l'Arve de 71 ± 4% et du Fier de 20 ± 1% pour le modèle géochimique. A partir des résultats du modèle 1D indiquant que les apports en MES de l'Arve sont de l'ordre de 90 à 95% et les apports du Fier de 0 à 6%, cela suggère que les traceurs utilisés dans les modèles géochimiques ne permettent pas de différencier les deux affluents. Puisque la signature de l'Arve se confondaient avec celle du Guiers pour les échantillons de crue, l'hypothèse émise est que la signature géochimique des MES remises en suspension par la chasse du barrage est différente de celle des MES apportées par les crues de l'Arve.

II.4.2.3 Approche n°3 : sélection des traceurs par l'approche réductionniste

Les résultats des modélisations réalisées à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (approche n° 3) sont représentés dans la Figure 40. De manière générale, les résultats sont similaires aux contributions estimées avec cinq traceurs intégrés dans les modèles de mélange excepté pour deux échantillons de crues (JON_1 et JON_30) et les échantillons de chasse (JON_6, 8, 16, 21 et 17). Pour les échantillons de chasse, les proportions des apports du Fier sont plus conséquentes que pour les modèles réalisés avec cinq traceurs, ce qui conduit à la même hypothèse relative aux signatures des MES de l'Arve et du Fier qui sont similaires. Quant aux échantillons de crue, ce sont les contributions de l'Arve qui sont plus élevées que celles du Fier en comparaison avec les modèles utilisant cinq traceurs. Cette observation rejoint l'hypothèse émise précédemment.

En conclusion, pour la fraction totale, l'utilisation des traceurs seulement conservatifs (passant le range-test) dans les modélisations des sources des MES à la station de Jons, ne permet pas de certifier que les estimations des contributions relatives des sources sont fiables. En effet, excepté pour les cinq échantillons de crue (JON_1, 18, 23, 30, 15), les résultats sont différents de ceux du modèle hydro-sédimentaire 1D. Ainsi, parmi les trois signatures géochimiques testées, l'approche n°2, qui consiste à conserver un minimum de *n* traceurs, reste la méthode la plus fiable pour estimer les contributions relatives des *n* sources à partir des concentrations totales en métaux. Cela rejoint la conclusion de l'étude de Sherriff et al. (2015), qui ont démontré que les résultats des contributions des sources étaient plus fiables lorsque le nombre de traceurs intégrés dans les modèles augmente.

II.4.3 Influence de la méthode de sélection des traceurs sur les modélisations des contributions à partir des concentrations résiduelles

Les trois signatures géochimiques choisies (cf. II.4.1) selon trois approches ont été testées et les résultats des contributions des sources modélisées ont été comparées aux contributions obtenues par le modèle hydro-sédimentaire 1D.

II.4.3.1 L'approche n° 1 : sélection des traceurs après le range-test

En sélectionnant les traceurs seulement conservatifs (signature 1), les contributions en MES de l'Arve sont inférieures à 54% pour tous les échantillons (Figure 41). Excepté pour quatre échantillons de crue (échantillons JON_1, 18, 30 et 15), ces contributions de l'Arve estimées par le modèle de mélange géochimique ne reflètent pas les mêmes apports en MES quantifiés par le modèle hydro-sédimentaire 1D. Dans le cas de la Bourbre, les modélisations géochimiques estiment les apports en MES entre 8 et

19% tandis que le modèle hydro-sédimentaire 1D les quantifient inférieurs à 3% en moyenne. Pour l'Ain, les contributions sont largement surestimées par rapport au modèle 1D.

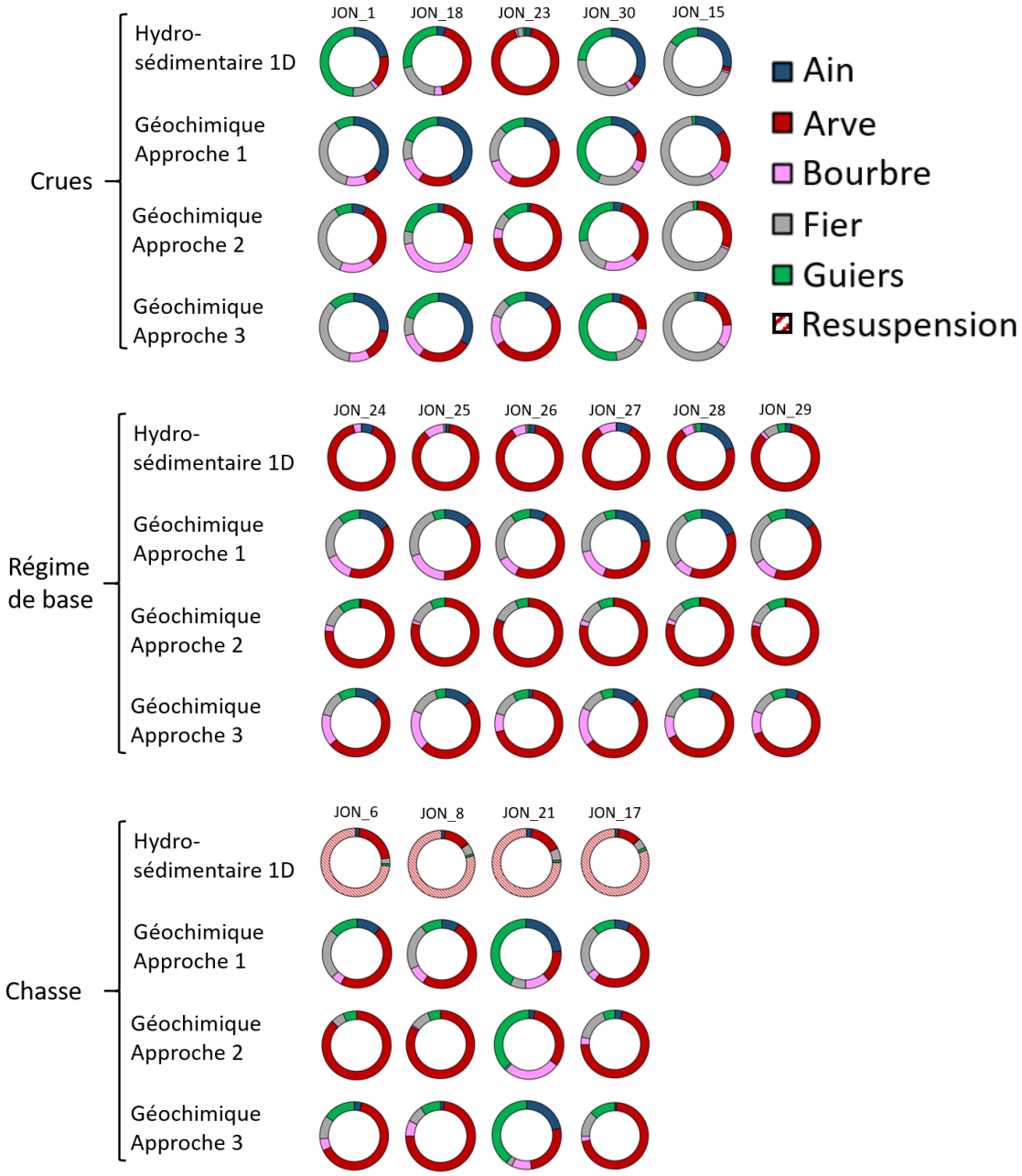


Figure 41 : Estimations des contributions des sources modélisées à partir des concentrations résiduelles, corrigées de la granulométrie, des traceurs sélectionnés par l'approche (après le range-test), l'approche 2 (signature intégrant un plus grand nombre de traceurs) et l'approche 3 (approche réductionniste). Les résultats sont présentés pour chaque condition hydrologique étudiée (crues, régimes de base, chasse de barrage) et comparés aux résultats du modèle hydro-sédimentaire 1D

Pour les échantillons de crue, le modèle géochimique, en comparaison avec le modèle 1D, quantifie des apports du Fier plutôt que des apports en MES du Guiers (Figure 41). De plus, pour l'échantillon JON_23, les contributions sont significativement différentes entre les deux modèles : quand le modèle 1D estime que 91% des MES viennent de l'Arve, le modèle géochimique répartit les apports en MES

entre les cinq affluents. Pendant les opérations de chasse de barrage, le modèle géochimique sous-estime les contributions de l'Arve (< 54%) par rapport aux résultats attendus (90-95%). Enfin, en régime de base, les contributions de l'Arve sont de nouveau sous-estimées principalement au profit du Fier. Ainsi, de manière générale, les résultats sont différents du modèle 1D, excepté pour l'échantillon JON_28. Ce dernier présente des contributions de l'Ain de 20% et de 21% pour le modèle géochimique et 1D, respectivement.

Globalement, du fait de la sous-estimation de l'Arve et la surestimation du Fier et de la Bourbre, les signatures des affluents ne sont pas distinctes entre elles. Par conséquent, ces résultats démontrent que les traceurs utilisés par l'approche n°1 pour discriminer les sources ne permettent pas de différencier les MES de l'Arve des autres affluents.

II.4.3.2 L'approche n°2 : sélection statistique avec un plus grand nombre de traceurs

La seconde approche considérée implique un plus grand nombre de traceurs que l'approche réductionniste et moins de traceurs que pour l'approche après le range-test pour discriminer les sources. Le Tableau 8 présente la signature géochimique qui intègre cinq traceurs pour discriminer les cinq affluents.

La modélisation réalisée à partir des traceurs sélectionnés par l'approche 2 (Figure 41) montre que, pour 9 échantillons parmi les 15 étudiés, l'Arve contribue majoritairement au MES qui transitent à la station de Jons. Trois autres échantillons, collectés en période de crue, sont caractérisés par des apports majeurs de deux à trois affluents (le Fier, le Guiers ou la Bourbre). Quant au dernier échantillon, JON_15, il est principalement influencé par les apports du Fier (66%) puis de l'Arve (30%). Le modèle 1D montre bien que les apports du Fier sont majoritaires (55%) mais l'Arve ne contribue qu'à 2% des apports en MES à Jons. Pour les échantillons de crue (Figure 41), les résultats diffèrent en fonction de l'affluent en crue. Par exemple, pour l'échantillon JON_1, le modèle hydro-sédimentaire 1D détecte une crue du Guiers qui apporte 49% des MES passant à la station de Jons, tandis que le modèle géochimique quantifie autant de MES issues de l'Arve (32%) que du Fier (35%). Pour l'échantillon JON_18, le modèle géochimique détecte presque 44% de MES de la Bourbre alors que ses apports sont censés être négligeables (4 % par le modèle 1D) par rapport aux apports de l'Arve (43%), du Guiers (28%) et du Fier (20%). Pour l'échantillon JON_23, les résultats ne diffèrent pas entre les deux modèles et montrent que l'Arve est le principal contributeur de MES entre le 20/06/12 et le 03/07/12 à la station de Jons. Enfin, pour les échantillons JON_30 et 15, les apports attendus de l'Ain (33% et 28 %, respectivement) sont sous-estimés par le modèle géochimique (4% et < 1%, respectivement) au profit de l'Arve (33% et 30%, respectivement). Pour le Guiers, les contributions estimées à partir des concentrations totales pour JON_30 ne diffèrent pas de celles estimées par le

modèle 1D ; tandis qu'elles deviennent négligeables (2% pour le modèle géochimique contre 15% pour le modèle 1D) pour l'échantillon JON_15.

En régime de base, l'Arve est le principal contributeur de MES pour tous les échantillons (moyenne de 78,3 ± 1,8 %), ce qui est pertinent vis-à-vis du modèle 1D (moyenne de 92,5 ± 1,8 %). Bien que les valeurs modélisées par la géochimie sont plus faibles que celles du modèle 1D, le test statistique de Wilcoxon-Mann-Whitney montre que les résultats des deux modèles ne sont pas significativement différents.

Enfin, pendant la chasse du barrage, les résultats sont similaires à ceux du modèle 1D pour les échantillons JON_6 et JON_8 mais diffèrent significativement entre les deux modèles pour l'échantillon JON_21. Pour ce dernier, les contributions sont partagées entre l'Arve (33%), le Guiers (37%) et la Bourbre (26%), ce qui suggère que les traceurs utilisés ne permettent pas de discriminer l'Arve des deux autres affluents pour cet échantillon.

II.4.3.3 Approche n°3 : sélection des traceurs par l'approche réductionniste

Les traceurs conservés pour l'estimation des contributions des sources sont au nombre de quatre, comprenant le Ba, le Ni, le Cd et le Cu.

Pour les échantillons JON_1, 18, 23, 30 et 15, prélevés en crue, les résultats sont significativement différents, pour les contributeurs principaux, entre le modèle géochimique (Figure 41) et le modèle 1D. Par exemple, d'après le modèle 1D, l'échantillon JON_23 est influencé par des crues de l'Arve, avec des contributions de 91%. Cependant, ces niveaux de contributions de l'Arve ne sont pas retrouvés suite à la modélisation géochimique, qui estime ces apports en MES de l'ordre de 52 % pour l'échantillon JON_23. Pour l'échantillon JON_1, les contributions majeures du Guiers (49%), modélisées par le modèle 1D, sont remplacées par celles du Fier (35%) dans le modèle géochimique alors que les contributions de l'Ain et de l'Arve ne sont pas significativement différentes entre les deux modèles.

Au cours des opérations de chasse du barrage de Verbois, les MES de l'Arve sont transportées en grandes quantités à la station de Jons et, d'après le modèle 1D, ces apports représentent entre 90 et 95 % de MES à Jons. Or, ces apports ne sont quantifiés qu'à hauteur de 26 -73% de MES de l'Arve par le modèle géochimique. On peut en conclure que, pour des conditions aussi particulières que des chasses de barrage, les quatre traceurs intégrés dans le modèle de mélange géochimique ne permettent pas de quantifier correctement les apports des affluents à la station de Jons.

Enfin, pour les échantillons collectés en régime de base, on émet les mêmes observations que pour les échantillons des chasses de barrage (Figure 41) : les apports de l'Arve sont sous-estimés par le modèle géochimique par rapport aux modélisations hydro-sédimentaires 1D.

II.4.4 Conclusion de l'étude de la sélection des traceurs pour la fraction résiduelle

En s'appuyant sur les contributions majeures de l'Arve estimées par le modèle 1D pour les échantillons de chasse et de base, les résultats obtenus par le modèle géochimique intégrant cinq traceurs sont les plus fiables (approche 2). Ces résultats sont aussi validés par les débits et flux de MES mesurés pour chaque affluent. En effet, la charge sédimentaire de l'Arve, par rapport aux quatre autres affluents, est plus importante et appuie donc les estimations des modèles géochimiques à cinq traceurs et du modèle 1D. Par conséquent, pour tracer les sources de MES sur le Rhône amont avec la fraction résiduelle des particules, l'approche réductionniste (approche 3) n'est pas la méthode de sélection la plus appropriée.

Aussi, on observe que les contributions modélisées pour les échantillons de crue sont rarement en adéquation avec le modèle 1-D. Cela peut s'expliquer par la différence de composition géochimique des MES en période de crue et en régime de base. Rose et al. (2018) ont démontré que de telles différences existent entre les MES collectées pendant les périodes de crue et d'étiage, ce qui suggère que, même en utilisant la fraction résiduelle, il est difficile de s'affranchir de la production autochtone de MES à l'étiage. Par conséquent, cela suppose de déterminer des signatures géochimiques pour les MES sources/cibles en période d'étiage pour s'affranchir de cette « source additionnelle de MES » liée à la production autochtone de MES.

II.5 Etude de la pertinence de la fraction non-réactive pour estimer les contributions des sources (*Article n°1 - Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France. Publié dans Journal of Soils and Sediments, DOI: 10.1007/s11368-020-02856-0*)

II.5.1 Résumé des principaux résultats

L'estimation des contributions des sources implique que les traceurs utilisés pour discriminer les sources potentielles soient conservatifs. De ce fait, l'intégration de traceurs de la fraction résiduelle dans les modèles de mélange géochimiques a été étudiée et comparée à la fraction totale. L'étude de la réactivité des éléments traces et majeurs a été réalisée sur la base de la proportion de la fraction réactive par rapport aux concentrations totales (résultats présentés dans la partie II.2).

De manière générale, les métaux sont influencés par la distribution granulométrique des matières en

suspension (MES), ce qui entraîne un comportement non-conservatif de ces métaux le long du continuum fluvial. Dans cette étude, la correction granulométrique des concentrations en métaux a été considérée au cas par cas, à travers l'étude des relations entre les concentrations et la D50. Cette correction consiste à s'affranchir des différences granulométriques entre les échantillons sources et les échantillons cibles. Ainsi, les propriétés qui ont une relation significative avec la D50 sont corrigées afin de pallier à l'hétérogénéité granulométrique des différents affluents. Cependant, malgré cette correction, certains éléments comme Al, Ba, Co, Fe et Ti de la fraction totale et Al, Ba, Li, Mn et Ti de la fraction résiduelle, ne passent pas le range-test. En effet, ces propriétés sont exclues des signatures géochimiques discriminantes par le range-test en raison de leur comportement non-conservatif. Aussi, quelle que soit la fraction géochimique utilisée, 5 traceurs sont inclus dans les modèles de mélange pour estimer les contributions des sources. Dans la signature géochimique conservée pour la fraction totale, un des traceurs est classé comme étant moyennement réactif et deux autres comme étant très réactifs ; tandis que pour la fraction résiduelle, deux des traceurs sont classés dans le groupes de propriétés peu réactives et trois sont considérés comme moyennement réactifs. En s'appuyant sur d'autres travaux de la littérature, nous avons démontré que la minéralisation HCl 1M est suffisante pour dégrader les phases porteuses les plus réactives. Ainsi, utiliser la fraction résiduelle, suite à une minéralisation HCl 1M, pour estimer les contributions relatives des sources semble prometteur comparé à l'utilisation universelle des concentrations totales des traceurs.

Afin d'étudier la pertinence de la fraction résiduelle, les résultats des deux modèles géochimiques (total et résiduel) ont été comparés aux résultats du modèle hydro-sédimentaire-1-D pour 15 échantillons cibles (station de Jons). Les résultats des contributions des sources pour les trois modèles ont été modélisés pour trois types d'évènements hydrologiques (e.g. chasse du barrage de Verbois, crues et régime de base) et sont présentés dans la Figure 42. Globalement, le modèle réalisé à partir des concentrations résiduelles des traceurs résulte en des contributions des sources plus proches de celles estimées par le modèle hydro-sédimentaire 1-D que pour le modèle total. Pour les conditions de chasse de barrage, le modèle géochimique résiduel estime que les apports sédimentaires sont majoritairement issus de l'Arve avec des contributions relatives de 57-88 % et le modèle hydro-sédimentaire 1D estime que 91-95% des MES viennent de la resuspension des MES de l'Arve piégées dans le réservoir. Pour les échantillons en régime de base, les contributions relatives de l'Arve sont de 75-81% et 70-91% pour les modèles géochimiques résiduels et hydro-sédimentaire 1D, respectivement. Le modèle géochimique avec les concentrations totales sous-estime les apports de l'Arve (44-58%) et surestime les apports du Fier (entre 26 et 33%). Concernant les évènements de crue, les contributions des sources varient d'un échantillon à l'autre avec quelques différences entre les modèles. Par exemple, pour l'échantillon JON_01, les deux modèles géochimiques présentent des

résultats différents de ceux du modèle hydro-sédimentaire 1-D avec une contribution majeure du Fier (44%) et de l'Arve (26%) pour la fraction totale, du Fier (36%) et de l'Arve (32%) pour la fraction résiduelle et du Guiers (49%) pour le modèle hydro-sédimentaire 1-D. Enfin, pour les échantillons collectés en régime de base, les estimations sont variables et diffèrent des modélisations hydro-sédimentaires 1D, ce qui suggère que les résultats peuvent être biaisés par les conditions hydrologiques particulières. En effet, en régime de base, il est possible que des MES soient produites in situ ce qui induirait une signature géochimique de ces MES autochtones différente de celle des affluents.

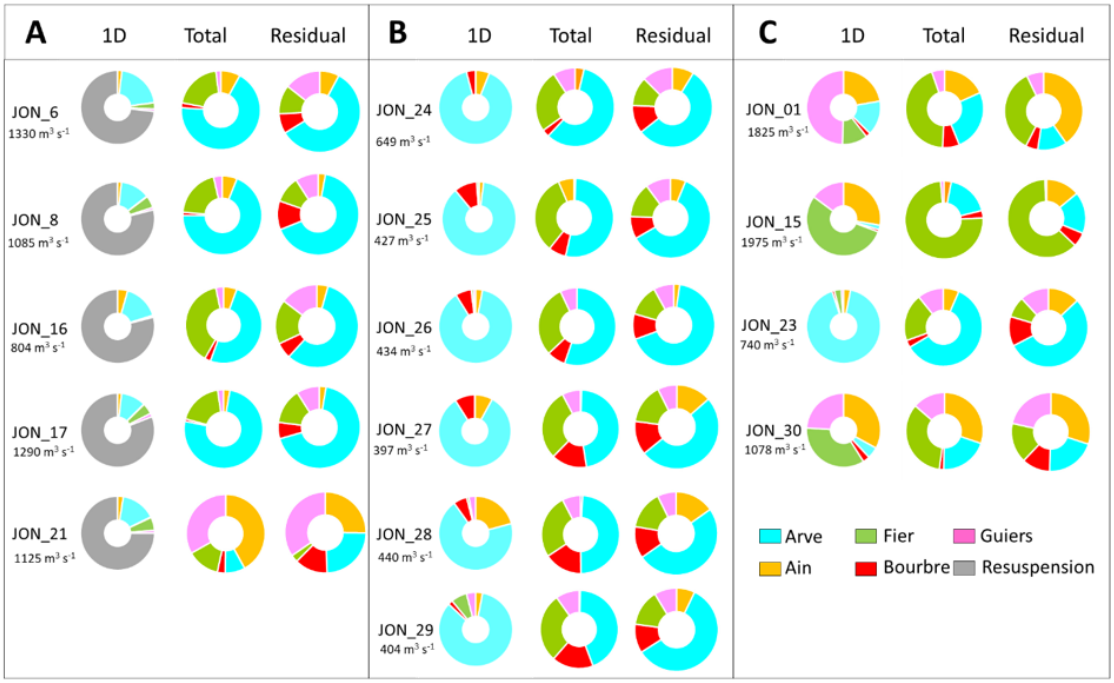


Figure 42 : Estimation des contributions relatives (en %) des sources de MES collectées à la station de Jons pendant les opérations de chasse de barrage (A), de régime de base (B) et de crues (C). Les contributions présentées ici sont modélisées à partir du modèle hydro-sédimentaire 1-D et des modèles géochimiques total et résiduel.

En conclusion, sur la base de la comparaison des modèles, des incertitudes associées aux contributions estimées et des données disponibles dans la littérature, utiliser les concentrations résiduelles des traceurs pour estimer les contributions des sources, à une petite échelle en considérant le Rhône, apparaît comme plus pertinent et robuste que l'utilisation des concentrations totales. Ceci est d'autant plus valable pour l'étude des sources en prenant en compte la remise en suspension de particules suite aux chasses de barrage, pour lesquelles les traceurs ont été soumis aux processus d'oxydo-réduction.

Article n°1 –Journal of Soils and Sediments : « Réactivité des concentrations des éléments particulaires : évaluation de la répartition des sources des matières en suspension dans la partie amont du bassin versant du Rhône, France ». DOI: 10.1007/s11368-020-02856-0

Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France

Dabrin A., Bégorre C., Bretier M., Dugué V., Masson M., Le Bescond C., Le Coz J., Coquery M.

INRAE, UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, CS 20244, F-69625 *Villeurbanne Cedex, France*

Abstract

Purpose

Suspended particulate matter (SPM) transport through rivers is a major vector of nutrients and pollutants to continental shelf areas. To develop efficient sediment management strategies, there is a need to obtain quantitative information on SPM sources. For many years, the geochemical properties of SPMhave been commonly used as tracers to identify sediment sources. In large watersheds, with numerous sources, the expected alteration of tracers during their transport requires that their reactivity be taken into account.

Materials and methods

To overcome this issue, we tested the use of major and trace element signatures in the residual fraction of SPM, using two different extraction methods. This original fingerprinting approach was applied to the Upper Rhône River basin (~20,000 km2) in order to assess the respective SPM contributions of its main five tributaries (Arve, Ain, Fier, Guiers, and Bourbre Rivers) for contrasted hydrological conditions (base flow periods, flood events and dam flushing). By incorporating element concentrations previously corrected from particle size distribution in a mixing model coupled to Monte Carlo simulations, we estimated the associated uncertainties of the SPM contributions from each tributary. The relative SPM contributions obtained using this fingerprinting approach were compared with those calculated with a 1-D hydro-sedimentary model.

Results and discussion

The use of element concentrations, such as Zn, P, Cu, Pb, Mn, or Sr, in the total fraction of SPM as conservative fingerprinting properties was not suitable, since they are mainly bound (> 50%) to reactive carrier phases. By using Ba, Ni, Fe, Mg, Cu, Sr, and V concentrations in the SPM residual fraction, the apportionment modeling of SPM sources was successfully assessed. The fingerprinting approach showed that, in base flow conditions, SPM originated mainly from the Arve River. During dam flushing event, the fingerprinting approach consistently estimated that re-suspended sediments came from the Arve River, while the 1-D hydro-sedimentary model estimated a proportion of re-suspended sediment originating within the Rhône River.

Conclusions

This original fingerprinting approach highlighted the relevance of using geochemical properties in the non-reactive fraction of SPM in order to obtain reliable information on spatial sources of SPMin a large river basin. This methodology opens up promising perspectives to better track SPM sources in highly reactive environments such as estuaries/delta or in historical sediment archives.

Keywords: fingerprinting, SPM fluxes, trace metals, sediment, hydro-sedimentary model, uncertainties

1. Introduction

Natural processes such as soil weathering and erosion strongly control suspended particulate matter (SPM) inputs to rivers (Koiter et al. 2013). These particles are essential for aquatic ecosystems as they control the transport of nutrients, essential elements, and organic matter (House and Warwick 1999; Collins et al. 2005). However, excessive inputs of SPM can ultimately degrade water quality. Indeed, several contaminants such as trace metals, polychlorinated biphenyls, or polycyclic aromatic hydrocarbons can be bound to particles characterized by large surface specific area and high surface reactivity, which makes SPM a major source of contaminant fluxes in surface freshwaters (Heemken et al. 2000). Gellis and Walling (2011) showed how vital it is to combine source estimation and SPM budget approaches in order to provide resource managers with the necessary information and support for reducing SPM and associated contaminant fluxes. Source estimation approaches can quantify the relative importance of potential sources of SPM, while SPM budget approaches provide information on the magnitude of the SPM fluxes and the links between SPM sources and sinks. Since the estimation of SPM sources through monitoring networks is expensive and requires ongoing maintenance, several fingerprinting methods have been developed in the past 40 years to obtain quantitative information on spatial distribution (e.g. individual tributaries, geological zones) and type (e.g. surface soils and channel banks) of SPM sources (e.g. Walling 2013). These methods are based on the fact that SPM from each sub-catchment are characterized by distinct geophysical and geochemical and biochemical properties, which could be used to determine the relative proportion of SPM from each potential upstream source (Walling et al. 1999). As no single property can reliably distinguish various sources of SPM (Collins et al. 1997), various physico-chemical characteristics of SPM have been used to assess their origin, such as major elements and trace metals (Collins et al. 2012), rare earth elements (Kimoto et al. 2006), mineralogy and magnetism (Rotman et al. 2008), radionuclides (Zebracki et al. 2015), color properties (Martínez-Carreras et al. 2010; Legout et al. 2013), isotopes (Mukundan et al. 2010), pollens (Brown et al. 2008), or biomarkers (Chen et al. 2016).

In order to determine SPM sources at any time and location within a watershed, the properties of SPM used in any fingerprinting method have to be conservative from the source area through the final area of sampling (Walling 2013). In some studies, a simple range test is incorporated into the data screening to confirm that the property values characterizing the target sediment fall within the range of the property values associated with the potential sources (Walling 2013). As mentioned by Walling (2013), enrichment and depletion effects caused by selective mobilization and transport, resulting in different grain size composition and organic matter content between target and source material samples, can be viewed as a form of non-conservative behavior. To overcome this problem, it is possible to remove organic matter from SPM by ashing and analyze only their mineral fraction (e.g.

Wilkinson et al. 2013). However, this approach only corrects element concentrations that are strongly linked to particulate organic matter but fails to account for other reactive phases (e.g. carbonates). Laceby et al. (2017) reported in their review that to address particle size effect, fractionation of source sediment material (e.g. isolation of particle size fractions) or concentration correction (normalization) are often used in sediment fingerprinting studies. Some approaches simply restrict tracer analysis to specific particle size fractions of the SPM sample (e.g. below 63 µm or 10 µm) (e.g. Fu et al. 2008), but these fine fractions are not necessarily representative of the total SPM load. In order to compare samples with similar particle size distribution or organic matter content, several approaches have been applied, such as using pre-sieved sediment or by applying correction factors (Motha et al. 2002). Gellis and Noé (2013) proposed to determine for each source if significant relationships exist between median values of the particle size distribution (D50) or total organic carbon (TOC) content and tracer concentrations. In case of a significant relationship, a correction factor could be applied to the tracer concentration. However, although particle size correction is widely applied, there are some documented limitations. For example, particle size corrections (i.e. positive linearity between particle size and tracer concentration) do not apply to all tracer properties or not equally to all tracers of SPM samples from different sources (Smith and Blake 2014).

In large-sized watersheds, the notion of conservative behavior of tracer properties is even more important than in small watersheds. Indeed, in addition to logistical difficulties to retrieve SPM over the entire system, tracer properties are subjected to intense modifications of physico-chemical conditions (e.g., ionic strength, pH, and redox potential) during their transport, which will influence their partition between particulate and dissolved phases (Dabrin et al. 2009) by adsorbing, precipitating, or releasing them. Thus, tracer properties associated with highly reactive particulate carrier phases, such as Fe and Mn oxy-hydroxides, particulate organic matter, carbonates, and sulfides, may eventually be released in the dissolved phase, modifying the tracer signature in SPM or sediment. But, in the vast majority of fingerprinting studies, tracer properties, such as major and trace element concentrations, are commonly obtained after a total mineralization of SPM or sediment samples (e.g. triacid mineralization by using HCl, HNO3 and HF; Le Cloarec et al. 2011; Evrard et al. 2011). As this total extraction reflects the signature of the sum of the different carrier phases, this implies that the source signature inferred from total element concentrations may be modified according to the physico-chemical conditions that SPM will encounter during their transport. To overcome this issue, Maher et al. (2009) successfully used magnetic inclusions (protected within host silicate grains) to assess sediment sources in a tropical and marine context. In a similar way, Dabrin et al. (2014) proposed to use trace metal concentrations in the residual fraction of SPM, a fraction supposedly

invariable. This approach was successfully applied to distinguish two main SPM sources on the French Atlantic coast.

Validation of fingerprinting estimation also represents a big challenge. One of the most commonly used approaches is to comparemodel estimation with SPM and discharge monitoring data (e.g. Evrard et al. 2011). However, SPM sampling techniques represent some limitations in terms of practicalities and costs of deployment both spatially and temporally (Collins and Walling 2004). Moreover, SPM monitoring provides information on SPM fluxes but not directly on the origin of the remobilized sediment (Vale et al. 2016). Another way to address this problem is to prepare experimental mixtures in the laboratory with known proportions of SPM and their subsequent analysis (e.g. Franks and Rowan 2000). This validation by using real or virtual sediment mixtures (e.g. Palazon et al. 2015) is highly promising even if dealing with contrasted particle size distribution in source samples represents a challenge. A promising alternative is the use of a 1-D numerical model to simulate sediment transport (e.g. Launay et al. 2015; Maleki and Khan 2016). At the river network scale, most 1-D numerical models are able to simulate complex,multi-reach hydraulic etworks, including artificial structures as well as bifurcations and confluences. Thus, these models are able to estimate the relative contributions of water discharge and SPM fluxes from each tributary at a downstream monitoring station, accounting for SPM propagation, deposition, and re-suspension.

In light of these findings, the objective of the present study was to assess the benefits of using major and trace element concentrations in the residual fraction of SPM rather than the total element concentrations, in order to fingerprint SPM sources in a large river catchment. The Upper Rhône, a large-sized watershed (~20,000 km2) in France, including five main tributaries (the Ain, Arve, Bourbre, Guiers, and Fier Rivers), was used as a case study. Major and trace elements were analyzed in the total and in the residual fractions of SPM collected during contrasting hydrological conditions at the outlet of the main tributaries and at the outlet of the Upper Rhône River (Jons station) in order to characterize SPM sources. Then, source apportionment modeling was applied to SPM sampled for different hydrological conditions (base flow, floods, or dam flushing) at Jons station. Source apportionments inferred from fingerprinting approaches were compared to simulations obtained on the same sampling periods through 1-D hydro-sedimentary model computations.

2. Material and Methods

2.1 *Study area and SPM sampling strategy*

The Rhône River is one of Europe's major rivers: at its outlet (Beaucaire station), its length is 812 km, its mean discharge is 1690 m3 s−1, and its catchment area is 95,590 km2 (Fig. 1). It is the main source of water and SPM to the Mediterranean Sea since the Aswan Dams were built across the Nile (Antonelli et al. 2008; Ollivier et al. 2011). Data on SPM sources are scarce and limited to the most southern tributaries of the Rhône catchment (Navratil et al. 2012; Zebracki et al. 2015).

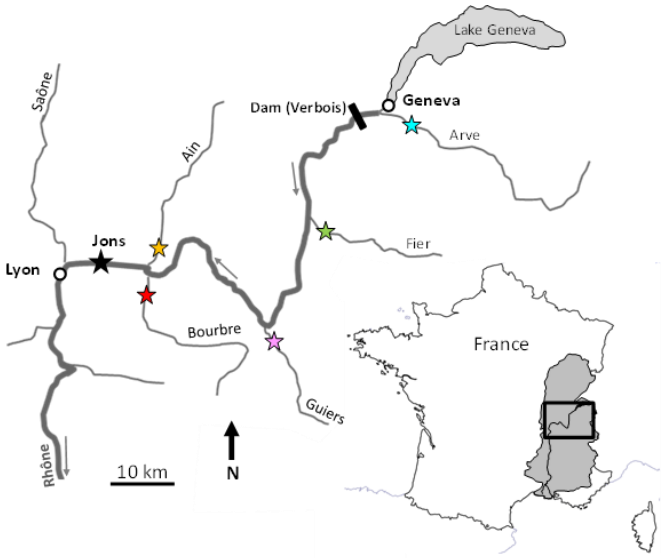


Figure 1. Map of the Upper Rhône River (France), with the location of the sampling station at Jons and the 5 sampling stations on the main tributaries (Arve, Fier, Guiers, Ain and Bourbre Rivers).

From Lake Geneva in Switzerland to the Mediterranean Sea, the Rhône River is strongly affected by industrial installations including factories, 21 hydroelectric plants, and four nuclear power plants. The SPM output of Lake Geneva is assumed to be negligible due to the large trapping capacity of the lake (Launay et al. 2019). At Jons station (JON, ~20,000 km2), upstream of the city of Lyon, the Rhône receives water and SPM inputs from five main tributaries (Fig. 1, Table 1), namely, the Arve (ARV), the Fier (FIE), the Guiers (GUI), the Bourbre (BOU), and the Ain (AIN) Rivers. Monitoring stations (permanent or temporary) have been implemented at the outlet of each tributary since 2011 for the oldest, as part of the Rhône Sediment Observatory (OSR) program (Poulier et al. 2019). For each sampling station, all data of water discharge and SPM concentrations are available on the BDOH website (Thollet et al. 2018).

Table 1. Location of the sampling stations on the Upper Rhône River and characteristics of the 6 studied rivers and watersheds.

	River	Mean annual discharge ($m^3 s^{-1}$)	Mean annual SPM concentrations ($mg L^{-1}$)	Sampling station name	Surface area (km^2)	Distance from Jons station (km)	Sampling station location Lat./Long (WGS84)	
ARV	Arve	73	154	Geneva, Bout du Monde	2060	175	46° 10' 49.19" N	6° 09' 33.74" E
FIE	Fier	41	35	Motz	1380	113	45° 56' 00.13" N	5° 50' 28.29" E
GUI	Guiers	16	27	Belmont-Tramonet	609	77	45° 34' 23.28" N	5° 39' 04.09" E
BOU	Bourbre	7.8	71	Tignieux	728	13	45° 42' 55.20" N	5° 09' 33.05" E
AIN	Ain	123	5.4	Pont de Chazay	3600	27	45° 49' 55.11" N	5° 13' 44.46" E
JON	Rhône	600	28	Jons	20 300	-	45° 48' 42.62" N	5° 05' 08.86" E

For each tributary, SPM samples ($9 \leq n \leq 16$, depending on the station) were collected between March 2011 and January 2015 by contrasting hydrological conditions (Table 2), i.e. during base flow periods and flood events (defined as peak water discharges with a return period greater than 2 years). Each tributary drains a large sub-basin that cannot be considered homogeneous in terms of land use, soil types, and geology. Therefore, it is important to collect samples under different hydrological conditions in order to take into account (i) as many different sources of SPM as possible within the subbasins and (ii) the idea of connectivity, whereas certain parts of the watersheds are only connected during high magnitude and low frequency events (Fryirs 2013). This sampling strategy allowed collecting samples for SPM concentrations ranging from 8.0 to 38 mg L^{-1} (AIN), 10 to 680 mg L^{-1} (ARV), 64 to 210 mg L^{-1} (BOU), 2.3 to 34 mg L^{-1} (FIE), and 8.0 to 269 mg L^{-1} (GUI). Moreover, 16 SPM samples were collected at the mixing station (Jons) during base flow periods, flood events, and dam flushing operations on the Verbois dam (June 2012, Lepage et al. 2020). Indeed, in 2012, the hydroelectric dam at Verbois, located 12 km downstream of the confluence of the Arve and Rhône Rivers (Fig. 1), was opened to avoid accidental flooding of the city of Geneva by flushing sediments from the Arve River accumulated since 2003. On the Rhône River at Jons station, SPM samples were collected for SPM concentrations ranging from 11 to 280 mg L^{-1}, while during dam flushing operations SPM concentrations ranged from 160 to 660 mg L^{-1}.

Suspended particles were retrieved by two complementary sampling methods (Table 2): time-integrative sediment particle traps (PT) or a continuous flow centrifuge (CFC;Westfalia KA 2-86-075–1978; 9700 rpm) as described by Masson et al. (2018). Comparisons between PT and CFC sampling methods conducted by Masson et al. (2018) have shown that no significant differences were found in PCB and Hg concentrations. We assume that such differences would also be negligible for metals. Two SPM samples were also retrieved using an automatic water sampler (Bühler 4011) at Jons station during the dam flushing event. The PTs were high-quality stainless steel boxes with three holes through the front and back faces allowing water to circulate inside. The PTs were typically installed at 50–100 cm below the water surface. Sampling with CFC was done by pumping water from the river into the centrifuge at a flow rate of ~700–800 L h^{-1}. The PTs and the CFC provided the amount of SPM (several grams of dry weight) necessary for the analysis of several parameters. Particles retrieved from the PT or obtained after centrifugation were homogenized in a glass bottle with a silicon spatula and were conditioned in an amber glass bottle for chemical analysis and in a polypropylene (PP) tube for grain size determination. Then, SPM collected in glass bottles were freeze-dried, ground, and stored at ambient temperature until chemical analysis. Suspended particulate matters collected in PP tubes were stored at 4 °C in the dark until particle size distribution analysis.

Table 2. List of collected SPM samples, sampling methods, hydrological conditions and SPM concentrations and particle size during base flow periods, flood events and dam flushing operations. (ND: not determined)

River	Sample	SPM sampling method	Date/period of sampling	Hydrological condition	Mean discharge ($m^3 s^{-1}$)	Mean SPM concentration (mg L^{-1})	Particule size D50 (µm)
Ain	AIN_1	Mobile centrifuge	08/12/2011	Base flow	368	ND	13
	AIN_2	Mobile centrifuge	02/01/2012	Flood	688	ND	11
	AIN_3	Mobile centrifuge	05/01/2012	Flood	511	ND	7
	AIN_4	Mobile centrifuge	06/01/2012	Flood	679	ND	6
	AIN_5	Mobile centrifuge	11/11/2012	Flood	721	83	5
	AIN_6	Particle trap	28/08/2012 - 25/09/2012	Base flow	72.9	8.4	20
	AIN_7	Particle trap	25/09/2012 - 23/10/2012	Base flow	158	23	18
	AIN_8	Particle trap	23/10/2012 - 21/11/2012	Flood	178	38	19
	AIN_9	Particle trap	21/11/2012 - 28/01/2013	Flood	269	34	27
Arve	ARV_1	Mobile centrifuge	09/03/2011	Base flow	17.4	ND	ND
	ARV_2	Mobile centrifuge	20/01/2012	Base flow	41.6	ND	12
	ARV_3	Mobile centrifuge	13/11/2012	Base flow	101	70	7
	ARV_4	Mobile centrifuge	11/12/2012	Base flow	40.8	10	12
	ARV_5	Particle trap	14/03/2014 - 22/04/2014	Base flow	71.1	90	ND
	ARV_6	Particle trap	11/12/2012 - 22/01/2013	Base flow	76.4	169	28
	ARV_7	Particle trap	22/01/2013 - 19/02/2013	Flood	62.7	343	50
	ARV_8	Particle trap	27/03/2013 - 16/04/2013	Flood	92.2	296	28
	ARV_9	Particle trap	16/05/2013 - 05/06/2013	Base flow	122	101	ND
	ARV_10	Particle trap	19/06/2013 - 30/07/2013	Flood	114	680	ND
	ARV_11	Particle trap	30/07/2013 - 26/08/2013	Base flow	77.8	397	ND
	ARV_12	Particle trap	26/08/2013 - 24/09/2013	Flood	68.9	84	ND
Bourbre	BOU_1	Mobile centrifuge	02/01/2012	Flood	22.3	205	21
	BOU_2	Mobile centrifuge	11/11/2012	Flood	16.9	ND	15
	BOU_3	Mobile centrifuge	27/11/2012	Flood	30.8	ND	9
	BOU_4	Particle trap	05/03/2012 - 30/03/2012	Base flow	5.96	164	ND
	BOU_5	Particle trap	05/03/2012 - 30/03/2012	Base flow	5.96	164	ND
	BOU_6	Particle trap	30/03/2012 - 07/05/2012	Flood	9.65	161	ND
	BOU_7	Particle trap	30/03/2012 - 07/05/2012	Flood	9.65	161	ND
	BOU_8	Particle trap	15/03/2013 - 11/04/2013	Flood	13.7	104	20
	BOU_9	Particle trap	11/04/2013 - 06/05/2013	Flood	15.7	159	24
	BOU_10	Particle trap	01/07/2013 - 25/07/2013	Base flow	5.7	64	19
	BOU_11	Particle trap	25/07/2013 - 28/08/2013	Flood	5.55	134	3
Fier	FIE_1	Particle trap	05/03/2014 - 15/04/2014	Base flow	48.1	2.0	26
	FIE_2	Particle trap	15/04/2014 - 20/05/2014	Base flow	40.8	13	17
	FIE_3	Particle trap	20/05/2014 - 25/06/2014	Base flow	25.5	21	20
	FIE_4	Particle trap	25/06/2014 - 29/07/2014	Flood	52.4	28	22
	FIE_5	Particle trap	29/07/2014 - 25/08/2014	Flood	49.2	7.0	24
	FIE_6	Particle trap	25/08/2014 - 18/09/2014	Base flow	17.5	50	12
	FIE_7	Particle trap	18/09/2014 - 20/10/2014	Base flow	10.3	20	10
	FIE_8	Particle trap	20/10/2014 - 25/11/2014	Flood	31.8	34	37
	FIE_9	Particle trap	25/11/2014 - 20/01/2015	Base flow	18.9	31	26
	FIE_10	Particle trap	18/02/2015 - 18/03/2015	Flood	53.9	351	43
	FIE_11	Particle trap	18/03/2015 - 20/04/2015	Flood	66.5	510	65
	FIE_12	Particle trap	01/09/2015 - 28/09/2015	Flood	26.7	232	32
	FIE_13	Particle trap	28/10/2015 - 23/11/2015	Flood	17.1	167	37
	FIE_14	Particle trap	21/12/2015 - 19/01/2016	Flood	61.9	154	43
	FIE_15	Particle trap	19/01/2016 - 18/02/2016	Flood	72	136	47
Guiers	GUI_1	Mobile centrifuge	05/04/2012	Base flow	20	8.4	ND
	GUI_2	Mobile centrifuge	27/04/2012	Base flow	42.7	ND	ND
	GUI_3	Particle trap	05/04/2012 - 27/04/2012	Flood	32	48	ND
	GUI_4	Particle trap	05/04/2012 - 27/04/2012	Flood	32	48	ND
	GUI_5	Particle trap	11/05/2012 - 25/05/2012	Flood	30.4	57	ND
	GUI_6	Particle trap	11/05/2012 - 25/05/2012	Flood	30.4	57	ND
	GUI_7	Particle trap	19/06/2012 - 19/07/2012	Base flow	2.83	9.0	ND
	GUI_8	Mobile centrifuge	10/12/2018	Flood	109	119	17
	GUI_9	Mobile centrifuge	11/12/2018	Flood	35	19	20
	GUI_10	Manual sampling	15/03/2019	Base flow	15	264	18
	GUI_11	Mobile centrifuge	04/04/2019	Flood	32	18	18
	GUI_12	Mobile centrifuge	20/05/2019	Flood	216	259	9
	GUI_13	Manual sampling	13/06/2019	Flood	32	269	17
Rhône at Jons	JON_1	Mobile centrifuge	06/01/2012	Flood	1825	130	9
	JON_6	Mobile centrifuge	13/06/2012	Dam flushing	1330	662	11
	JON_8	Mobile centrifuge	15/06/2012	Dam flushing	1085	336	13
	JON_15	Mobile centrifuge	16/12/2012	Flood	1975	283	7
	JON_16	Automatic sampler	08/06/2012 - 10/06/2012	Dam flushing	804	163	9
	JON_17	Automatic sampler	14/06/2012 - 15/06/2012	Dam flushing	1290	507	12
	JON_18	Particle trap	22/05/2012 - 05/06/2012	Flood	641	30	60
	JON_21	Particle trap	11/06/2012 - 14/06/2012	Dam flushing	1125	510	45
	JON_23	Particle trap	20/06/2012 - 03/07/2012	Flood	740	62	17
	JON_24	Particle trap	03/07/2012 - 17/07/2012	Base flow	649	39	18
	JON_25	Particle trap	17/07/2012 - 01/08/2012	Base flow	427	17	14
	JON_26	Particle trap	01/08/2012 - 14/08/2012	Base flow	434	13	13
	JON_27	Particle trap	14/08/2012 - 28/08/2012	Base flow	397	12	12
	JON_28	Particle trap	28/08/2012 - 11/09/2012	Base flow	440	11	13
	JON_29	Particle trap	11/09/2012 - 25/09/2012	Base flow	404	9.2	13
	JON_30	Particle trap	04/12/2012 - 17/12/2012	Flood	1078	82	27

2.2 Particle size distribution

Volumetric particle size distribution of SPM was assessed by laser diffraction using a Cilas 1190 particle size analyzer according to the ISO 13320 standard method (AFNOR 2009b). A representative wet subsample was introduced into the analyzer respecting good obscuration rate (typically 15%). An ultrasonic pretreatment was applied before (30 s) and during the analysis to prevent particle aggregation. The volumetric particle size distribution of the sample was computed using the Fraunhofer optical model (AFNOR 2009b). The median diameters of particle size distribution (D50; in µm), D10 and D90, were computed from the volumetric particle size distributions with the manufacturer's data processing software. An internal standard sample of sediment (Azergues River) was systematically used to determine the analytical error (relative standard deviation, n = 30) for the D50, D10, and D90 values that were below 3%, 4%, and 2%, respectively.

2.3 Extraction and analysis of major and trace elements

Total trace and major element concentrations in SPM were analyzed from representative sub-samples (30 mg d.w.) digested in closed Teflon reactors using 1.5 mL HCl (12 M, Suprapur), 0.5 mL HNO_3 (14 M, Suprapur), and 2 mL HF (22 M, Suprapur). Reactors were kept at 110 °C in an automatic heating block (SC154 HotBlock, Environmental Express) for 2 h. After complete cooling, the digested solutions were evaporated to dryness. The dry residues were dissolved with 250 µL HNO_3 (14 M, Suprapur) and 5 mL of ultrapure water (Elga, Veolia) then heated for 30 min at 100 °C. Exactly 3.5 mL of the solution were made up to 10 mL with 6.5 mL of ultrapure water (Elga, Veolia) and stored at 4 °C in the dark until further analysis.

Extraction of acid-soluble elements (HCl 1 M) is commonly applied to quantify the element fraction bound to the most reactive phases of SPMor sediment (e.g. Morse and Luther III 1999). The HCl-available fraction was extracted by HCl (1 M, Suprapur; 12.5 mL) from 200 mg d.w. of SPM continuously agitated for 24 h in PP tubes (50 mL, Starstedt). Samples were then centrifuged (Heraeus Multifuge, X1R) for 20 min at 3000 rpm. Aliquots (10 mL) of the supernatant were transferred into PP tubes (15 mL, Starstedt) and stored at 4 °C in the dark until further analysis.

Depending on the instrumental limits of quantification (LQ) and SPM concentrations, 18 major and trace elements (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe,Li,Mg,Mn, Na, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, andZn) were analyzed by either ICP-OES (Agilent, 720 Series) or ICPMS (Thermo X7, Series II). The LQ for each element/extraction method were determined according to the standard method NF T 90-210(AFNOR 2009a) and are indicated in Table 3. The determination of LQ consists in the measurement of the target LQ concentration in a matrix similar to the samples (HNO_3 or HCl), in duplicate over five different days. The target LQ is validated if the mean value and associated standard deviation are within ±60% of the

target LQ value. Blanks and certified reference materials (IAEA-158, marine sediment; LGC-6187, River Sediment) were systematically used to control analytical accuracy and precision. Concentrations of major and trace elements in extraction blanks were systematically below the LQ. According to the element, the accuracy of the total extractionmethod ranged between 94 and 134% (SI 1) and results were not corrected for extractions yields. Typical expanded uncertainties (i.e. 95% confidence intervals) calculated as international standard NF ISO 11352 (2012) were lower than 20%. Assessment of major and trace element concentrations in the residual fraction of SPM was calculated as the difference between concentrations obtained in the total fraction and HCl-extracted fraction. All trace and major element concentrations inferred from the residual fractions were expressed as a mass of element (µg or mg) related to the total (initial) mass of SPM (d.w.).

Table 3. Element concentrations (means and relative standard deviation) in total and HCl-extracted SPM fractions for the Ain, Arve, Bourbre, Fier, Guiers Rivers and the Rhône River at Jons station (LQ: limit of quantification; n : number of SPM samples).

			Ain (n = 9)		Arve (n = 12)		Bourbre (n = 11)		Fier (n = 9)		Guiers (n = 13)		Jons (n = 16)	
		LQ	**Mean**	RSD (%)	**Mean**	RSD (%)	**Mean**	RSD (%)	**Mean**	RSD (%)	**Mean**	RSD (%)	**Mean**	RSD (%)
[Al] (g kg^{-1})	Total	0.01	**29.2**	*24*	**47.4**	*20*	**31.8**	*15*	**35.6**	*16*	**28.7**	*35*	**55.4**	*21*
	HCl	0.001	**1.55**	*26*	**2.56**	*30*	**2.08**	*23*	**2.01**	*20*	**1.29**	*48*	**3.72**	*30*
[As] (mg kg^{-1})	Total	0.10	**9.30**	*18*	**14.1**	*38*	**9.21**	*19*	**6.50**	*15*	**7.93**	*34*	**11.8**	*21*
	HCl	0.01	**1.55**	*17*	**3.74**	*51*	**2.76**	*21*	**1.10**	*13*	**2.20**	*53*	**3.91**	*40*
[Ba] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**102**	*19*	**296**	*14*	**203**	*7*	**161**	*15*	**142**	*28*	**292**	*23*
	HCl	0.62	**17.2**	*24*	**47.2**	*28*	**54.1**	*21*	**29.8**	*19*	**16.5**	*49*	**36.6**	*21*
[Co] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**6.53**	*20*	**8.13**	*21*	**8.75**	*18*	**8.17**	*17*	**6.11**	*42*	**10.7**	*18*
	HCl	1.25	**2.49**	*14*	**3.69**	*18*	**4.91**	*24*	**3.30**	*17*	**2.38**	*43*	**5.92**	*26*
[Cr] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**41.4**	*24*	**49.2**	*25*	**53.3**	*11*	**68.3**	*14*	**42.59**	*38*	**57.4**	*13*
	HCl	0.62	**4.03**	*22*	**5.13**	*47*	**10.2**	*31*	**7.17**	*9*	**6.67**	*108*	**6.52**	*13*
[Cu] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**16.6**	*26*	**26.9**	*67*	**40.5**	*26*	**20.7**	*25*	**16.7**	*69*	**23.0**	*25*
	HCl	1.25	**10.7**	*29*	**14.2**	*75*	**29.8**	*31*	**12.6**	*26*	**12.7**	*96*	**16.6**	*30*
[Fe] (g kg^{-1})	Total	0.002	**17.0**	*23*	**20.4**	*21*	**16.8**	*18*	**18.5**	*15*	**14.3**	*37*	**25.6**	*20*
	HCl	0.001	**3.97**	*14*	**6.57**	*24*	**5.31**	*21*	**4.79**	*12*	**3.59**	*42*	**9.57**	*30*
[Li] (mg kg^{-1})	Total	0.50	**25.9**	*24*	**33.2**	*23*	**21.8**	*20*	**26.0**	*17*	**24.5**	*48*	**42.7**	*27*
	HCl	0.06	**0.76**	*14*	**4.46**	*42*	**1.26**	*16*	**1.92**	*17*	**1.41**	*47*	**6.93**	*38*
[Mg] (g kg^{-1})	Total	0.01	**5.19**	*13*	**9.80**	*20*	**4.16**	*14*	**9.61**	*7*	**6.07**	*29*	**11.1**	*17*
	HCl	0.001	**2.22**	*20*	**4.13**	*17*	**0.99**	*9*	**3.65**	*11*	**2.52**	*34*	**4.41**	*13*
[Mn] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**415**	*23*	**470**	*22*	**592**	*20*	**504**	*24*	**420**	*49*	**599**	*18*
	HCl	6.25	**342**	*21*	**356**	*25*	**507**	*25*	**419**	*27*	**321**	*49*	**472**	*22*
[Na] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**1850**	*37*	**13300**	*32*	**4880**	*11*	**6370**	*25*	**5380**	*29*	**10000**	*17*
	HCl	6.25	**106**	*12*	**78.9**	*54*	**89.4**	*24*	**93.2**	*11*	**68.8**	*38*	**82.6**	*22*
[Ni] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**22.8**	*24*	**30.4**	*30*	**24.2**	*22*	**42.1**	*16*	**19.3**	*43*	**35.1**	*17*
	HCl	0.62	**5.54**	*16*	**9.56**	*40*	**8.43**	*26*	**11.3**	*12*	**6.14**	*48*	**12.3**	*19*
[P] (g kg^{-1})	Total	0.50	**0.86**	*31*	**1.11**	*76*	**1.47**	*18*	**0.85**	*20*	**1.01**	*41*	**0.77**	*12*
	HCl	0.003	**0.39**	*24*	**0.78**	*68*	**0.93**	*21*	**0.51**	*15*	**0.38**	*64*	**0.58**	*13*
[Pb] (mg kg^{-1})	Total	0.10	**19.1**	*21*	**20.3**	*40*	**32.4**	*22*	**14.9**	*17*	**15.9**	*36*	**23.2**	*21*
	HCl	0.01	**12.8**	*22*	**11.8**	*28*	**25.8**	*24*	**9.54**	*18*	**11.27**	*47*	**17.8**	*26*
[Sr] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**175**	*12*	**335**	*15*	**198**	*5*	**336**	*16*	**297**	*31*	**293**	*7*
	HCl	31.2	**150**	*18*	**262**	*21*	**145**	*5*	**288**	*20*	**246**	*32*	**245**	*7*
[Ti] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**1720**	*22*	**2320**	*21*	**1600**	*13*	**1990**	*14*	**1396**	*41*	**2580**	*17*
	HCl	0.001	**11.2**	*20*	**80.6**	*80*	**18.7**	*16*	**15.6**	*25*	**16.0**	*48*	**123**	*45*
[V] (mg kg^{-1})	Total	5.00	**51.3**	*26*	**52.8**	*23*	**38.8**	*21*	**52.3**	*19*	**39.2**	*46*	**63.0**	*21*
	HCl	1.25	**6.91**	*13*	**5.22**	*20*	**5.61**	*23*	**5.74**	*10*	**5.33**	*45*	**7.03**	*18*
[Zn] (mg kg^{-1})	Total	2.50	**81.5**	*30*	**82.7**	*37*	**170**	*24*	**81.3**	*22*	**66.7**	*57*	**97.8**	*21*
	HCl	12.5	**44.8**	*50*	**41.7**	*58*	**125**	*31*	**43.6**	*26*	**36.1**	*65*	**60.2**	*25*

2.4 Data treatment

2.4.1 Particle size correction

Correctingmajor and trace element concentrations from particle size effect may be necessary because the SPM particle size distribution may not be conservative from the sources to the mixing station, due to deposition, erosion, and grain sorting during transport (Laceby et al. 2017). To implement this correction, we applied the methodology proposed by Gellis and Noé (2013). This method is aimed at estimating the element concentrations in the source SPM characterized by the same particle size distribution as the target SPM. It is based on the correlation of the element concentrations in the source samples against their D50, in order to obtain a particle size correction factor, when necessary. In the present study, if the linear correlation of the major or trace element concentrations (total and residual fractions) versus D50 was significant and had a high degree of correlation (Pearson test, $R > 0.7$, $p < 0.05$) for a given tributary, a correction factor was applied to the element concentrations in both the total and residual fractions as follows:

$$C_{i,j} = C^{*}_{i,j} - m_{i,j} \times \left(D50_j - D50_{\mathrm{ref}}\right) \qquad \text{Eq.1}$$

where $C^{*}_{i;\,j}$ is the initial major or trace element (i) concentration in a tributary (j), $C_{i,\,j}$ is the major or trace element concentration after particle size correction, $D50_j$ is the median diameter of the tributary sample, $D50_{ref}$ is the mean D50 of target SPM, and $m_{i,\,j}$ is the slope of the regression line of the element concentrations i versus D50 in the tributary j.

2.4.2 Range test

To assess major and trace element conservativeness during SPM transport from the five tributaries to the sampling station at the outlet of the Upper Rhône River (Jons), we checked that element concentrations in Jons samples remained within the range of the concentrations obtained in SPM samples of the five tributaries. We used the method used by Gellis and Sanisaca (2018) consisting for each target sample that each tracer must be bracketed by the source samples' tracer concentrations (< 10% of the minimum and > 10% of maximum tracer concentration). Major and trace elements which did not meet this condition were removed from data treatment. This range test was performed on total and residual fractions element concentrations after particle size correction.

2.4.3 Selection of discriminant properties and estimation of the relative contribution of each tributary

Here, we applied the method first formalized by Collins et al. (1997), following a two-stage procedure. The method involved using the Kruskal-WallisH test to determine suitable properties for discriminating potential sources. Then, a discriminant factor analysis (DFA)was applied to the

parameters previously selected by the Kruskal-WallisH test. A step-by-step algorithm, based on the minimization of the Wilk's lambda, was used to determine the most restrictive combination of parameters that discriminate the maximum number of sources. Then, a linear mixing model was built with the parameters selected by the DA. This model is based on the resolution of a linear equation system, assuming that the SPM flux at the downstream station is a mixture of SPM contributions from the S considered sources as follows:

$$C_i = \sum_{j=1}^{S} P_j \times C_{i,j} + E \qquad \text{Eq. 2}$$

where C_i is the concentration of the fingerprint element i in the target sample (e.g. SPM at the downstream station JON); P_j is the proportional SPM contribution of the distinct source j; $C_{i,j}$ is the concentration of the fingerprint element i in SPM from the distinct source j; and E is the error accounting for imperfect mixing and ignored sources (e.g. ignored tributaries). This equation assumes that SPM at Jons station are a mix of SPM from the Ain, Arve, Bourbre, Fier, and Guiers tributaries. This hypothesis agrees with the first estimation done by Launay (2014) who showed that for an entire hydrological year, 92% of all SPM fluxes at Jons station corresponded to SPM inputs from these five tributaries. Here, the weighting coefficients have to match the two following conditions:

$$\sum_{j=1}^{S} P_j = 1 \quad \text{and} \quad P_j \geq 0$$

The least squares method (R software, package nnls) was applied in order to minimize the E value:

$$E^2 = \left\| \sum_{j=1}^{S} P_j \times C_{i,j} - C_i \right\|^2 \qquad \text{Eq. 3}$$

2.4.4 Uncertainties of relative contributions

Finally, a Monte Carlo approach was used in order to take into account the variability of major and trace element concentrations of each source and to quantify the uncertainties of each tributary SPM contribution obtained with the mixing model. A frequentist approach was preferred to a probabilistic approach since Davies et al. (2018) reported that probabilistic was better at dealing with non-conservative tracers. For each JON sample, a total of 1000 linear equation systems were generated by randomly selecting one Ci,j value among all the concentrations measured for each tributary. The proportional SPM contribution of each source was expressed as the mean of the 1000 mixing model iterations. After verifying that the distributions of the model outputs are approximately normal (Shapiro-Wilk test), a confidence interval (C.I.) with a 95% confidence level based on the standard normal distribution obtained from the 1000 iterations of the mixing model was estimated as follows:

$$C.I. = \left[m - k \times \frac{s}{\sqrt{n}} \; ; \; m + k \times \frac{s}{\sqrt{n}} \right] \qquad \text{Eq. 4}$$

where m and s are the mean and standard deviation of the n iterations (n = 1000) and k is equal to 1.96 for a confidence level of 95%.

2.5 1-D numerical hydro-sedimentary model and simulation

The Rhône River system was modeled using MAGE, a 1-D numerical hydrodynamic code for unsteady flows, coupled with Adis-TS, an advection–dispersion resolution for solute and suspended sediment transport with deposition and erosion (Andriès et al. 2011; Launay et al. 2019). The flow resistance factors of the multi-reach network were calibrated and tested using measured longitudinal water profiles. Cross-sectional profiles of the major tributaries, such as the Arve and Ain Rivers, are included from their confluence with the Rhône to their nearest water and SPM monitoring station. Other tributaries are simply represented as local inputs.

The eight hydropower schemes located upstream Jons station, and their regulation rules were integrated in the model (Launay et al. 2019). The regulation rules include minimum compensation discharge in the by-passed Rhône River, maximum discharge through the plant and bypass canal, and stage–discharge relation in the reservoir. Theoretical rules like this do not reflect the real fluctuations due to hydropeaking and maintenance during routine operation. Input data include water discharges monitored by the Rhône national company (CNR), FOEN (Swiss Hydrological Services) and Regional Directorate of Environment, Development and Housing (DREAL). The SPM concentrations were also provided for the five investigated tributaries (Arve, Fier, Guiers, Bourbre and Ain Rivers). The SPM concentrations of the Arve and Fier Rivers have been continuously recorded at turbidity stations operated by the OSR since 2012 and 2014, respectively (Thollet et al. 2018). Temporary stations have been operated in the Guiers, Bourbre, and Ain Rivers during limited periods. When SPM measurements were not available as calibrated turbidity records, we used SPM concentrations inferred from discharge-SPM concentration relations (sediment rating curves) estimated by Launay (2014). The 1-D numerical model of the Rhône River was used to decompose the flow hydrographs according to water inputs from the different tributaries. This decomposition process provided the relative contributions of the water flowing at the downstream monitoring station at Jons. The SPM fluxes were equally decomposable. All the details on the 1D hydro-sedimentary model are available in Launay et al. (2019).

For each SPM sampling period on the Rhône at Jons station (Table 2), a simulation over the sampling period was used to decompose the flow hydrograph according to water discharge (Fig. 2a) and the SPM fluxes, accounting for SPM propagation and sediment deposition and erosion. The SPM concentration distributions were considered homogenous, with a mean diameter d = 20 µm (Fig. 2b).

Calibration of the hydro-sedimentary parameters was performed according to Guertault (2015). During the dam flushing event, the SPM re-suspension from the hydropower scheme reservoirs was calibrated against the SPM records measured downstream of the dams.

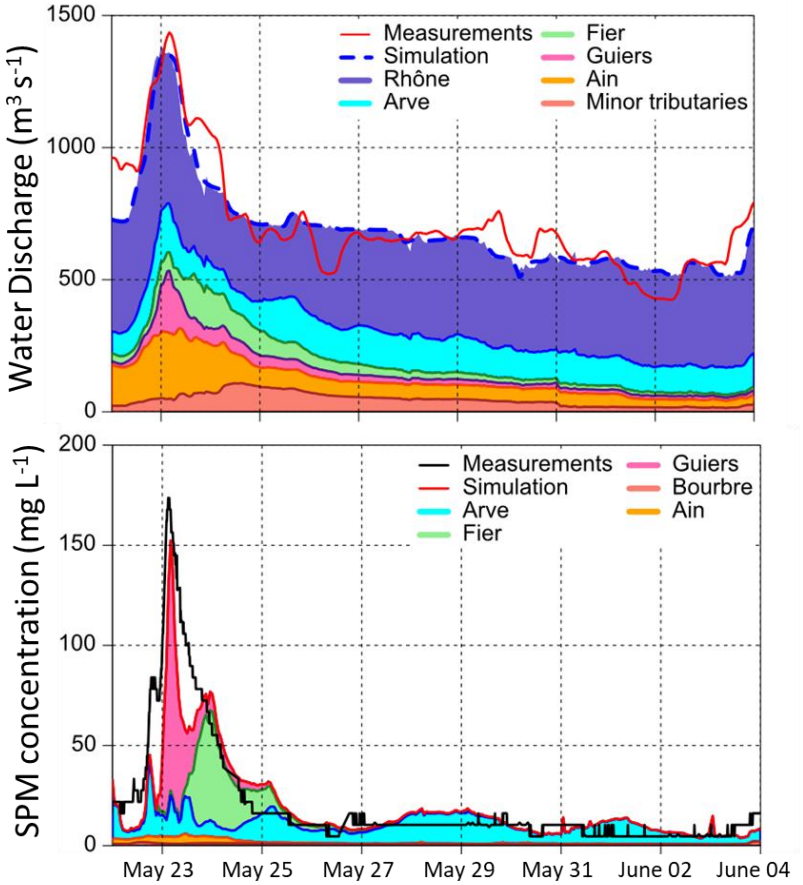


Figure 2. Example of results from the 1-D hydro-sedimentary numerical model in the upper Rhône River: (a) discharge hydrograph decomposition; (b) SPM concentration decomposition.

3. Results

3.1 Major and trace element concentrations in total and HCl-extracted SPM fractions

Means and standard deviations of element concentrations in SPM from the five potential sources (Ain, Arve, Bourbre, Fier, and Guiers Rivers) and at the mixing station are detailed in Table 3. The lowest total element mean concentrations were measured on SPM from the Guiers and Ain Rivers. In contrast, the highest total element mean concentrations were obtained on the Arve, the Bourbre, and the Fier Rivers. Total mean concentrations of Al, Co, Fe, Li, Mg, Mn, Ti, and V were higher in SPM of the Rhône at Jons station than in the five tributaries.

Similar to total element concentrations, the Guiers River displayed the lowest HCl-extracted mean concentrations for several elements. The Arve and Fier Rivers displayed only the one highest HCl-extracted SPM concentration for As and Sr, respectively. In contrast, the Bourbre River displayed

the highest HCl-extracted mean SPM concentrations for Ba, Cr, Cu, Mn, P, Pb, and Zn. On the Rhône at Jons station, HClextracted concentrations of Al, As, Co, Fe, Li, Mg, Ni, Ti, and V were higher than in the five tributaries.

The mean HCl-extracted element fractions in SPM from the Rhône River and its tributaries represented from 1% to 86% of the total element mean concentrations depending on the element (Fig. 3). The HCl-extracted fraction ranged from 1% to 25% for Na, Ti, Al, Li, V, Cr, Ba and As. For Fe, Ni, Mg, and Co, the mean contribution of the HCl-extracted fraction was higher, ranging from 29% (Fe) to 47% (Co). Finally, Zn, P, Cu, Pb, Mn, and Sr displayed the highest HCl-extracted fractions, ranging from 57% to 86%.

The PCA analysis on total and HCl-extracted element concentrations (SI 3) suggests that the variabilities of the element concentrations in SPM of the Bourbre, Ain, and Fier Rivers were lower than those observed for the Guiers and Arve River. At this point, this analysis also shows that the raw (without particle size correction and tracer selection) fingerprint of the Bourbre River seems to be distinct from those of the Ain and Guiers Rivers and from those of the Arve and Fier Rivers.

3.2 Effect of particle size distribution on element concentrations and range test

When the correlation between element concentrations and particle size distribution was significant (Pearson test, $R > 0.7$, $p < 0.05$; SI 2), a correction factor was applied. As an example, plots of element concentrations versus median particle diameter (expressed as the logarithm of D50) are showed for total and residual As concentrations in SPM samples from the Ain River (Fig. 4, Table 4, SI 3). In SPM samples from the Arve River, total concentrations for eight elements (Co, Cu, Fe,Mg, Mn, Pb, V, and Zn) displayed significant relationships with particle size, and only Mg and V concentrations in the residual fraction showed a significant relationship with particle size. In the Bourbre River, total concentrations for 12 elements (Al, As, Ba, Co, Cr, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Ti, and V) were significantly correlated with particle size. A significant relationship was also displayed for these elements in the residual fraction except for Ba, Mn, Cu, and Zn (Table 4). For the Fier River, 13 elements (Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Pb, Ti, V, and Zn) and 11 elements (Al, As, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Pb, Ti, V, and Zn) were significantly correlated to particle size in the total and in the residual fractions, respectively. For all these elements and according to the SPM fraction considered (total or residual), a correction factor was applied (Table 4). For the Guiers River, only Li was correlated with particle size in total and residual fractions.

The conservativity test performed for each individual sample at Jons station showed that all elements were within the acceptable range of the corresponding elements concentrations in SPM

samples of the five potential sources, except for Al, Ba, Fe, and Li in the total fraction and, for Al, Li, and Mg in the residual fraction (Table 4).

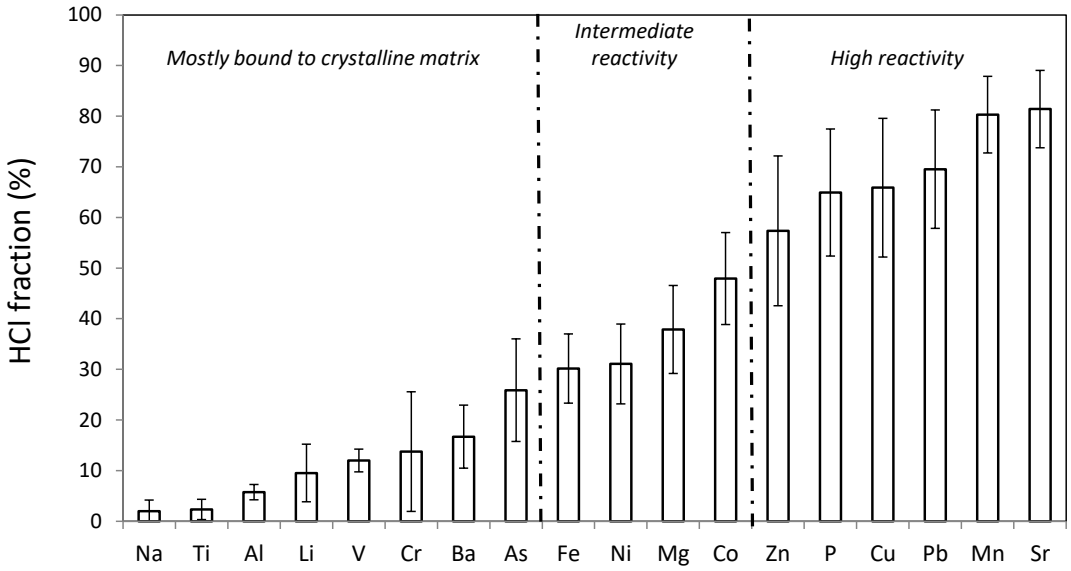


Figure 3. Mean contributions and standard deviation (n = 64) of the HCl-extracted fraction of total element concentration in SPM for all stations (Rhône at Jons and 5 main tributaries).

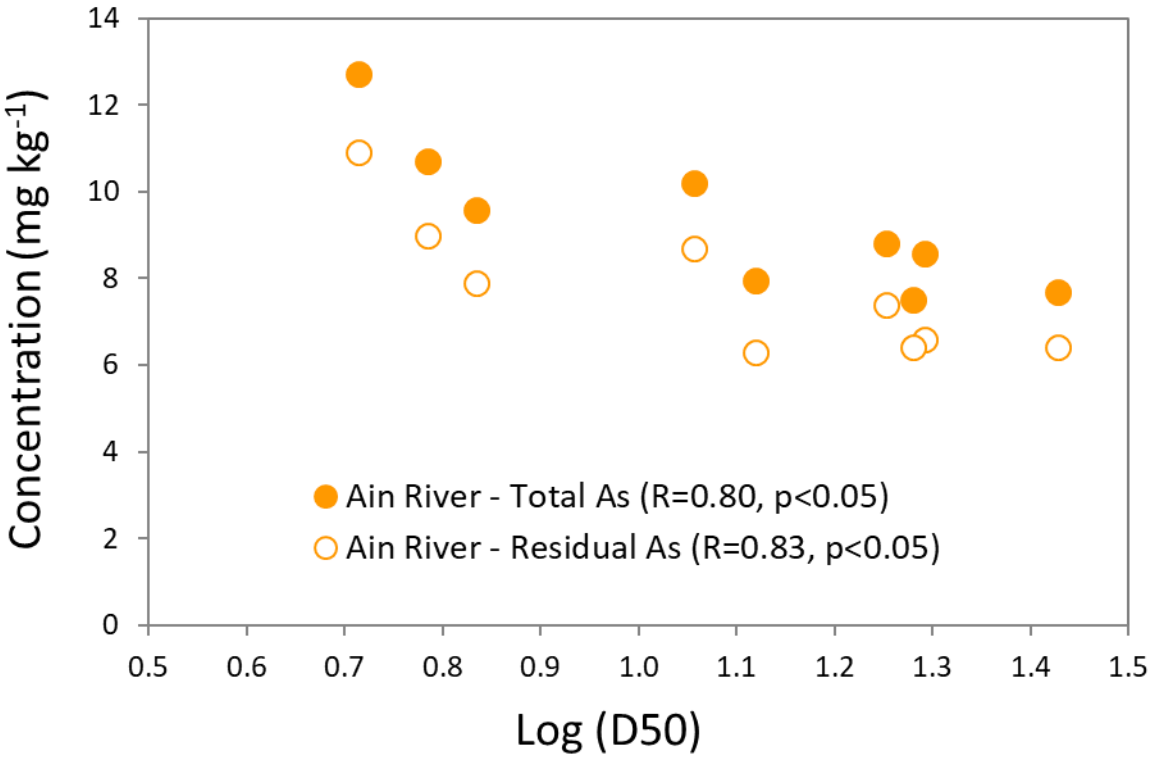


Figure 4. Relation between As concentrations in total and residual SPM fractions as a function of median particle size (D50) of SPM on the Ain River.

Table 4. Correction factors applied for elements displaying a significant correlation between log (D50) versus element concentrations in total and residual fraction of SPM for the Ain, Arve, Bourbre Fier and Guier Rivers,results of conservativity test and discriminant factor analysis obtained after particle size correction for the two studied fractions.

Element	Total element concentration							Element concentration in residual fraction							
	Ain River	Arve River	Bourbre River	Fier River	Guier River	Excluded after conservativity test	Cumulative source correctly classified (%) All samples	Ain River	Arve River	Bourbre River	Fier River	Guier River	Excluded after conservativity test	Cumulative source correctly classified (%) All samples excepts JON_16 and 17	Cumulative source correctly classified (%) JON_16 and JON_17
	Correction factor														
Al			1.36	1.25		Jon_06, 08, 16, 17, 25, 26, 27, 28				1.11	1.15		JON_06, 16, 17		
As	0.99		1.43	1.19			100	0.99		1.16	1.14				
Ba			1.14	1.18		JON_06, 08, 16, 17, 26								86	68
Co		1.31	1.47	1.22						1.18					
Cr			1.17	1.17						1.07	1.10				
Cu		3.04		1.00						1.13	1.20				93
Fe		1.34	1.48	1.21		JON_16, 17				1.17	1.40			91	
Li			1.56	1.25	1.12	JON_06, 16, 17				1.18	1.17	1.13	JON_16, 17		
Mg	0.99	1.20	1.35				71.4		1.13	1.15	1.01		JON_16, 17	52	
Mn		1.38	1.48	1.35			100								
Na															
Ni			1.66				95			1.29				95	91
P															
Pb		1.01		1.22							1.01				
Sr							98								98
Ti			1.10	1.12						1.10	1.12				
V		1.32	1.61	1.30					1.13	1.19	1.21			98	
Zn		1.00		1.33						1.22	1.18				

3.3 Discrimination of tracers

The DFA applied to element concentrations in SPM sources, previously corrected by particle size, indicated that five elements allowed to correctly discriminate the five tributaries. For the total fraction, the selected elements were Mg, Ni, Sr, Mn, and As (Table 4). For the residual fraction, Ba, Fe, Ni, Mg, and V were selected as the most discriminating elements for all the samples except JON_16 and JON_17 for which Ba, Cu, Ni, and Sr were selected as the most discriminant elements (Table 4).

3.4 Relative contribution of SPM sources: fingerprinting and 1-D hydro-sedimentary approaches

The concentrations of the five elements for the total (Mg, Ni, Sr, Mn, and As) and residual (Ba, Fe, Mg, Ni, and V or Ba, Cu, Ni, and Sr) fractions were used separately in the mixing model to estimate the SPM contributions of each tributary for 15 SPM samples retrieved at Jons station during three contrasting hydrological conditions: base flow, flood, and dam flushing event (Fig. 5).

In general, the relative contributions estimated from element concentrations in the residual fraction are in better agreement with the 1D hydro-sedimentary model than the relative contributions

estimated from element concentrations in the total fraction. For four of the five SPM samples retrieved during the dam flushing event, the relative SPM contributions were mainly represented by the Arve River, whether using total or residual element concentrations (Fig. 5a). The contributions of the Arve River were lower for the fingerprinting method using total element concentrations (50% to 76%) than when using element concentrations in the residual fraction (57% to 88%). For JON_21 sample, both fingerprinting methods estimated similar contributions (33 and 37%) for the Guiers River. However, the fingerprinting model using the total fraction estimated a main contribution of the Ain River (42%) with a low contribution of the Arve River (8%). By contrast, the fingerprinting model using the residual fraction estimated higher and similar contributions from the Arve (33%) and the Bourbre (26%) Rivers.

For base flow conditions (Fig. 5b), the fingerprinting method using the residual fraction displayed a main contribution (75% to 81%) from the Arve River. These contributions are in agreement with those obtained with the 1D-hydrosedimentary model that estimated that SPM in transit at Jons station were mainly originated from the Arve River (70% to 91%). Concerning the fingerprinting method using the total fraction, the Arve River was also determined as the main source of SPM, but with lower contributions, ranging from 44% to 58%. The lower contributions of the Arve River were counterbalanced by a higher contribution of the Fier River, ranging from 26% to 33%.

For flood events (Fig. 5c), both fingerprinting approaches using total and residual fractions estimated a lower contribution of the Guiers River for JON_01 sample, with a relative contribution of 5% and 8%, respectively, in comparison to 49% according to the 1-D hydro-sedimentary model. The fingerprinting method using the total and residual fractions estimated a higher contribution for the Fier (44% and 36%, respectively) and Arve (26% and 32%, respectively) Rivers. For JON_15 sample, both fingerprinting approaches estimated a main contribution from the Fier River (74% and 67%), which is consistent with the contribution of the Fier River (55%) estimated by the 1D hydro-sedimentary model. However, while the 1Dhydrosedimentary model estimated that the Ain River was the second main source of SPM (28%), both fingerprinting methods estimated a lower contribution from the Ain River (< 3%), and a higher contribution from the Arve River (18% and 30%). For JON_23 sample, the fingerprinting approach using the residual fraction estimated that the Arve River was the main source of SPM (73%), which is in agreement with the relative SPM contribution estimated for the Arve River by using the 1D-hydrosedimentary model (92%). By using total element concentrations, the fingerprinting method estimated that the contribution of the Arve River was lower (60%), with a higher contribution from the Fier River (20%).

For JON_30 sample, the fingerprinting approach using the residual fraction displayed that SPM contributions were equally distributed between the Arve (33%), Guiers (27%), Fier (18%), and Bourbre

(17%) Rivers. The fingerprinting method using the total fraction estimated similar contributions for the Fier River (34%), Arve River (20%), and Ain River (30%). Similar and according to the 1D-hydrosedimentary model, relative contributions were fairly distributed between the Fier (35%), Ain (33%), and Guiers (24%) Rivers.

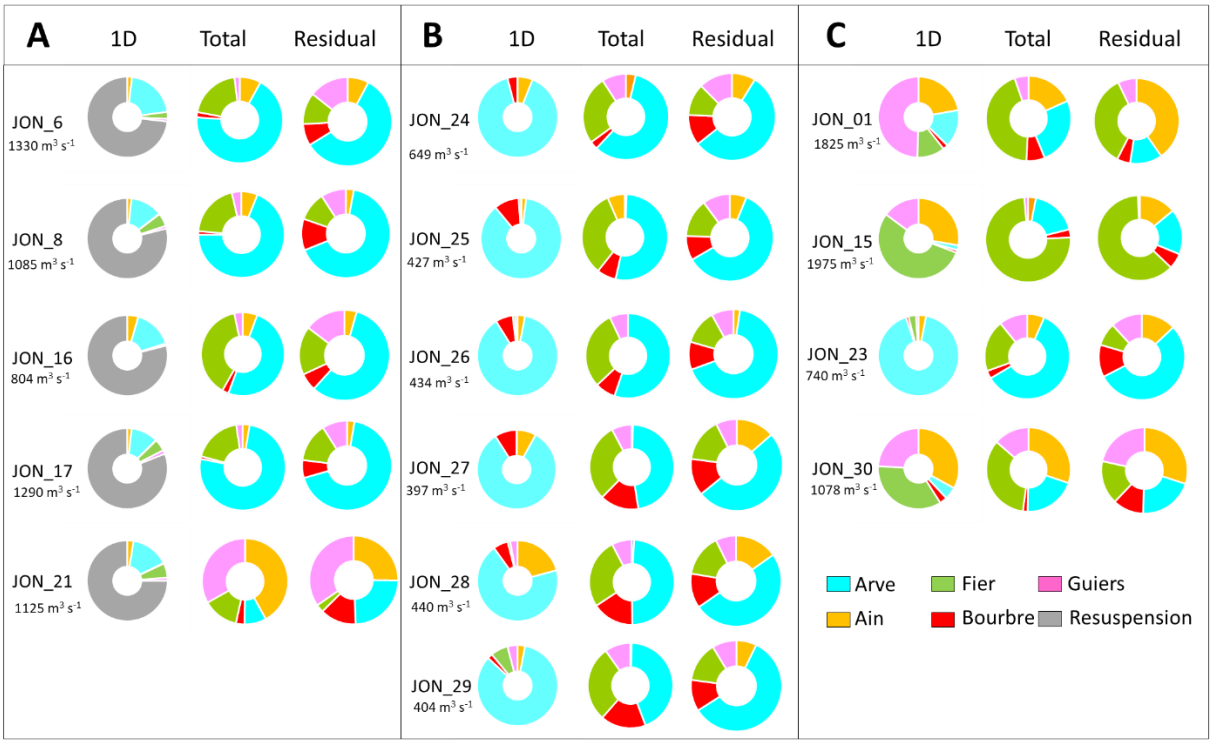


Figure 5. Relative SPM contribution at Jons station (Rhône River) for SPM collected during dam flushing (A), base flow (B) and flood events (C), estimated by the 1D hydro-sedimentary model and by the fingerprinting approach using element concentrations in the total or in the residual SPM fractions.

The results of the Monte Carlo simulations showed that confidence intervals were very low (< 4%) for each contribution, whether using total or residual fractions (Fig. 6).

4. Discussion

4.1 Relevance of using element concentrations in the residual fraction of SPM to assess sediment sources

In SPM from the Upper Rhône River, the HCl-extracted fraction represented less than 25% of the total concentration for Na, Ti, Al, Li, V, Cr, Ba, and As, suggesting that the total concentrations of these elements could be used as conservative tracers, due to their low reactivity. This result could be surprising for Na, since this element is widely recognized to be non-conservative and is often removed from sediment fingerprinting studies, notably in the fine particles (< 63 µm) of sediment samples (Gholami et al. 2019). As mentioned by Negrel et al. (2015), soil weathering causes a rapid flushing of Na as dissolved ions. This non-conservative behavior results in the depletion of particulate Na during

SPM transport, which is mainly derived from weathering of alumino-silicate phases (dissolution of plagioclase) and evaporites (Negrel et al. 2015). However, through X-ray diffraction (XRD) analysis, Slomberg et al. (2016) reported that mineral composition of SPM sampled at Jons station was mainly represented by five minerals, including the albite (a feldspar plagioclase mineral). If these minerals are still present in SPM at Jons station, this suggests that they are resistant to weathering. This hypothesis is consistent with the study of Aström et al. (1998) who demonstrated that in soils and sediment, elements such as Na are only to a limited extent extracted in acid aqua regia (1 HCl/3 HNO_3, v/v), so mainly associated with "resistant" minerals such as feldspar. Thus, the low reactivity of Na (a major constituent of albite mineral) in SPMin Upper Rhône tributaries is consistent since HCl 1 M extraction is weaker than an aqua regia extraction.

A second group of elements, Fe, Ni, Mg, and Co, displayed an intermediate reactivity, with a HCl-extracted fraction ranging from 29% to 47%, which is consistent with the results obtained by El Nemr et al. (2006), with HCl-extracted fractions of 43% for Fe and 58% for Ni in fine sediments of the Suez Gulf. This higher reactivity suggests that attention should be paid before using the total concentrations of these elements to assess sediment sources since there are subjected to change during their transport.

For Zn, P, Cu, Pb, Mn, or Sr, the use of total concentration as conservative tracers may be even more problematic due to their high reactivity, since the HCl-extracted fraction was above 50% (Fig. 3). These results are comparable to those obtained by Dabrin et al. (2014) on SPM from the Garonne River, with contributions of the HCl-extracted fraction representing between 55% and 78% of the total Cu and Pb concentrations, respectively. Indeed, Cu, Pb, or Zn concentrations in SPM are affected by pollution or anthropogenic-based processes, leading to an increase of concentrations in the particulate available fractions (Choi et al. 2012).

Since the tracer selection for SPM source discrimination was only done on a statistical basis (DFA), our results showed that for total element concentrations, four (Mg, Ni, Mn, and Sr) of the five elements selected by the DFA (Mg, Ni, Sr, Mn, and As) were intermediate (Mg and Ni) to highly reactive (Mn and Sr; Fig. 3). This highlights that a common statistical analysis enabled selecting the best combination of elements, without taking their potential reactivity into account. On the contrary, As was mainly bound to the crystalline matrix and was also selected as a fingerprinting tracer. Arsenic is commonly used in fingerprinting approaches (e.g. Theuring et al. 2015), corroborating the idea that total concentrations of As could be used as fingerprinting property.

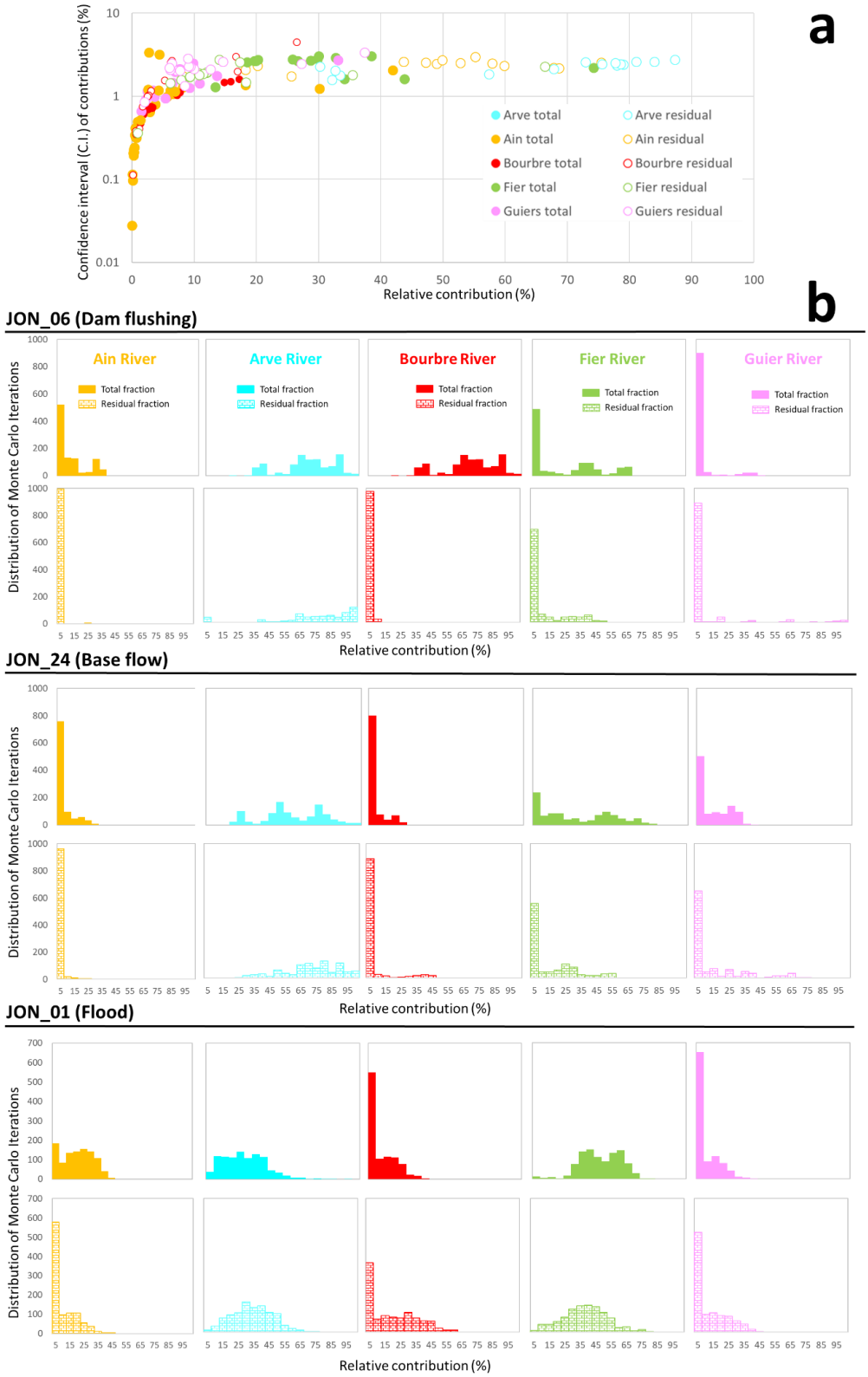


Figure 6. Confidence interval (C.I.) of each relative SPM contributions (%) obtained after Monte Carlo simulations by using element concentrations of total and residual SPM fractions (a). Example of Monte Carlo distribution (1000 iterations) for JON_06 (Dam flushing), JON_24 (Base flow) and Jon_01 (Flood) samples (b).

For the residual fraction, the DFA selected five elements (Ba, Fe, Mg, Ni, V, or Ba, Cu, Ni, and Sr) including two low reactive elements (Ba and V), which confirms the relevance of using elements mainly associated with the crystalline matrix of the sediment. The DFA analysis applied on the residual fraction singled out highly-reactive elements such as Sr and Cu, which were determined as highly reactive elements in the total fraction, with HCl-extracted contributions of 82% and 65%, respectively. Hence, highly reactive elements that should not be considered relevant for fingerprinting approaches could be considered discriminant fingerprinting properties by using the residual fraction concentrations.

Our approach could be compared to another promising method proposed by Maher et al. (2009) who performed magnetic measurements on untreated and acid-treated samples (HCl 12 M) of river channel, estuarine, and inner shelf sediments. Despite the measurements of only four magnetic parameters (magnetic susceptibility, anhysteretic remanent magnetization, saturation remanence, and remanence ratios), they showed that the use of acid-treated samples eliminated any influence of post-depositional processes that may modify the initial signature of sediment source. As previously mentioned by Collins et al. (1997), since the fine particle fractions are more geochemically active, they are likely to discriminate sources more robustly. However, this benefit can be counterbalanced because these finer particles are also more subject to transformation and non-conservative behaviors during transport. Most fingerprinting studies use major and trace element concentrations in the total fraction of SPM or sediments after a total digestion (typically by using HCl, HNO_3 and HF or aqua regia; e.g. Le Cloarec et al. 2011; Evrard et al. 2011). Authors of these studies assumed that the total element concentrations in SPM or sediments are conservative during transport, settlement, and remobilization. However, several elements are known to be highly reactive, such as flocculation or precipitation of Fe and Mn, co-precipitation with Fe/Mn oxides of trace metals (e.g. As and V), dissolution, or formation of authigenic iron sulfide in reduced or anoxic conditions (e.g. Morse 2002). Despite their potential non-conservative behaviors, these elements are still used in the literature and in total fraction of our study. Collins et al. (2017) mentioned that despite risks of misinterpretation, some studies have included tracers prone to transformations such as P, as identified by Owens et al. (2000). To assess element concentrations in the most conservative fraction of SPM or sediment, several extraction methods were developed, allowing extracting major and trace elements from different matrices (e.g. exchangeable fraction, carbonates, Fe/Mn oxides, and organic matter) of the sediment (Tessier et al. 1979). Extraction of elements from sediment using HCl 1 M is empirically defined as an extraction allowing to assess elements potentially bioavailable (Bryan and Langston 1992).Hydrochloric acid is a strong acid that can solubilize the most reactive phases of the sediment: its reducing properties allow extracting elements from Fe/Mn oxides, and it is efficient to decompose labile organic matter and

amorphous sulfides (Snape et al. 2004). The concentration of 1MHCl is sufficient to buffer the dissolution of carbonates but is low enough to limit the extraction of the residual fraction (Snape et al. 2004). As a result, the difference of element concentrations between total extraction (by using HCl, HNO_3 and HF) and 1 M HCl extraction represents element concentrations in the residual fraction that is mainly primary and secondary minerals of SPM and sediment. This fraction is considered conservative under environmental conditions encountered in the different compartments of the river and avoids any influence of post-depositional processes that may alter the initial signature of SPM.

By using HCl 1 M, all the particulate reactive carrier phases of elements that could be modified at short or long temporal scale are broken down (Sutherland et al. 2002). This includes adsorbed elements, elements bound to carbonates, to Fe/Mn oxide/hydroxides, and to sulfides. The extraction using HCl 1 M is used to assess acid volatile sulfides (AVS) and simultaneously extractable metals (SEM), conditioning the mobility and toxicity of elements in anoxic sediments (Di Toro et al. 1992). This ability to break down sulfides is interesting to assess sediment sources during flood or dam flushing events, as it overcomes transformed properties of elements coprecipitated with iron and sulfide under anoxic conditions (e.g. sediments stored behind dams). Moreover, Agemian and Chau (1976, 1977) demonstrated that the use of 0.5 N HCl satisfied the essential requirement of minimal dissolution of the silicate detrital lattice and produced the highest contrast between anomalous and background samples. However, Cooper and Morse (1998) reported that HCl 1 M was not sufficient to break down Cu and Ni sulfide minerals and particulate organic matter. Thus, it would be interesting to improve our methodology, as inferred from the residual fraction of SPM, by adjusting a more appropriate soft extraction allowing to also break down particulate organic matter and/or by adapting soft extractions according to each element. In this way, Dold et al. (2003) demonstrated that H_2O_2 extraction (in water bath) was able to dissolve organic matter and supergene Cu-sulfides.

4.2 SPM source apportionment: strengths and weaknesses of fingerprinting approach compared to 1D hydro-sedimentary approach

Five samples of SPMwere retrieved at Jons station during the dam flushing event (Jon_6, JON_8, JON_16, JON_17, and JON_21; Table 1, Fig. 5). Both total and residual fractions fingerprinting approaches estimated that SPM from Jons station were mainly constituted by SPM from the Arve River, except for one sample (JON_21). This result is consistent with the literature since the Arve River is known to carry about 500,000 t $year^{-1}$ of flysch and molasses particles, 50% of which being trapped behind the Verbois dam (Grimardias et al. 2017). For this event, the hydro-sedimentary model simulated the SPM contribution of each tributary and allowed to estimate that the main input of SPM at Jons station originated from dam flushing re-suspension, with contributions ranging from 69%

(JON_16) to 79% (JONS_8 and JON_17; Fig. 5a). This may suggest that the relative contribution of resuspended sediment estimated by the 1D-hydrosedimentary model may be attributed to SPM coming from the Arve River. Indeed, by adding the SPM flux from the Arve River and the re-suspended sediment contribution, the 1D hydrosedimentary model estimated that the Arve River contributed about 90–95% of SPM fluxes at Jons during this event. For JON_21 sample, the relative SPM contributions estimated from the fingerprinting and 1D hydro-sedimentary approaches do not match. This could be explained by the sampling method, since this sample was collected with a particle trap exposed during the first days of the dam flushing event. We can assume that, in the first days of the event, the particle trap integrated re-suspended sediment from different origins and/or that it induced a bias during SPM sampling in these unusual conditions (Masson et al. 2018). Nonetheless, except for this sample, our results highlighted the complementarity of the fingerprinting and hydro-sedimentary approaches: while the 1-D hydro-sedimentary model allowed to estimate the contribution of sediment re-suspension, the fingerprinting approach using residual fraction allowed to determine its primary origin.

For all the six samples retrieved during base flow conditions (Fig. 5b), the relative contribution of the Arve River obtained using the residual fraction (75–81%) was in better agreement with results obtained by the 1D hydro-sedimentary (70–91%) model than those obtained using the total fraction (44–58%). Indeed, fingerprinting using the total fraction estimated that about 26% to 33% of the contribution was represented by SPM from the Fier River. By contrast, the results for the fingerprinting approach using the residual fraction of SPM displayed relatively high contributions (75–81%, Fig. 6) from the Arve River. Indeed, in base flow conditions, Rose et al. (2017) demonstrated that SPM were represented by autochthonous SPM mainly made of particulate organic matter and co-precipitated metals. This corroborates the idea that fingerprinting properties in SPM sampled during low flow conditions do not reflect the composition of SPM coming from erosional sources, suggesting using element concentrations in the residual fraction, as it is more representative of eroded material. Thus, according to the fingerprinting approach using element concentrations in the residual fraction, SPM at Jons station mainly originated from the Arve River during base flow discharge. To date, no accurate estimation of SPM flux contributions for a given time for the Upper Rhône basin has been published yet. Based on discharge and SPM measurements at Jons station and tributaries, Launay (2014) estimated that for an entire hydrological year, the Arve River contributed to 45% of SPM fluxes despite a low water discharge contribution (14%).

At last, for samples retrieved during flood events (Fig. 5c), the fingerprinting approach using the residual fraction estimated a contribution of the Arve River similar (73%) to the 1D hydro-sedimentary model (91%) for JON_23 sample. In comparison, the fingerprinting model using the total

element concentrations estimated a contribution of 60% for the Arve River. For JON_1 sample and according to the 1-D hydrosedimentary model, the period of sampling was characterized by a main SPM input from the Guiers River with a contribution of 49%. However, both fingerprinting approaches and 1D hydro-sedimentary model do not match each other to estimate the SPM contribution from the Guiers River. For JON_15 sample, results obtained for both fingerprinting approaches were in agreement with contributions from the Fier River of 74% for the approach using total element concentrations and 67% for the approach using element concentrations in the residual fraction of SPM. This is in agreement with the SPM contribution estimated by the 1-D hydro-sedimentary model with a main contribution of the Fier River (55%). By contrast, both fingerprinting approaches estimated that the Arve River was the second main input of SPM (18% and 30%) with a low contribution of the Ain River (< 3%), while the 1-D hydro-sedimentary model estimated that the second contributor was the Ain River (28%). Two hypotheses could explain these differences: first, the underestimation of the estimated SPM flux by the fingerprinting models suggests that during these high hydrological conditions, SPM from the Ain River were not well homogenized in the cross-section of the Rhône downstream of the confluence between the Rhône and the Ain Rivers. Indeed, the sampling station at Jons is located in the middle of the Rhône River, upstream of its separation in two main channels (the "Miribel" and "Jonage" channels) and located only at 6 km downstream the confluence of the Rhône and Ain Rivers (Launay 2014; Fig. 1). We hypothesized that during floods of the Ain River, particles are still flowing on the right side of the Rhône River and are poorly sampled by the particle trap at the Jons station. This hypothesis is corroborated by the study conducted by Bouchez et al. (2010), which showed that lateral mixing downstream confluences in large rivers are at least of several tens of kilometers. The second hypothesis is related to an overestimation of the Arve River input: since this tributary is the main input of SPMthrough an entire hydrological year (Launay 2014), we could assume that bed sediment is mainly represented by SPM from the Arve River. During high water discharge, a fraction of SPM sampled at Jons station may be represented by bed-sediment remobilization with a composition strongly derived from the Arve River. For JON_30 sample, the 1-D hydro-sedimentary model estimated that SPM contributions were equally distributed between SPM inputs from the Fier (35%), Ain (33%), and Guiers (24%) Rivers. During this high hydrological condition, the estimation of SPM contribution through both fingerprinting approaches was more uncertain. The two fingerprinting approaches estimated a non-negligible contribution from the Guiers River (14% and 27% respectively) and from the Fier River (34 and 18%). However, in the same way as for JON_15 sample, both fingerprinting approaches overestimated the Arve River contribution (20% and 33% respectively for total and residual fractions). During flood, when SPM contribution is not predominantly represented by one tributary, the fingerprinting approach slightly differed from the 1-D hydro-sedimentary model, probably (i) by overestimating the Arve River contribution due to resuspension of bed sediment

(mainly composed by sediment from the Arve River) and (ii) by a sampling method not suitable to take into account SPM inputs from the Ain River.

5. Conclusion

Trace and major element concentrations were determined in SPM sampled during contrasting hydrological conditions in the Upper part of the French Rhône River and its main tributaries, the Arve, Ain, Bourbre, Fier, and Guiers Rivers. Using a total (HCl, HNO_3, and HF) and a soft extraction (HCl 1 M) of elements in SPM, we highlighted the potential reactivity of major and trace elements in SPM for a large-sized catchment such as the Upper Rhône hydrosystem. Through the use of a mixing model combined with a Monte Carlo procedure, using total and residual element concentrations, we estimated the SPM contributions of the main tributaries of the Upper Rhône River at Jons station for contrasting hydrological conditions. This methodology is proposed to avoid taking into account the most reactive part of the sediments whose geochemical signature can change during transport. The crossvalidation of the results allowed a critical interpretation of the results obtained by the use of fingerprinting approach. By comparing the mixing model results of both fingerprinting approaches with those of a 1-D numerical hydro-sedimentary model, we showed that it was more relevant to use element concentrations in the residual fraction of SPM to identify SPM sources at large-watershed scale. This study demonstrated that in base flow conditions, SPMfluxes at Jons station were mainly made of SPM originating from the Arve River. We further showed that this fingerprinting approach could discriminate the SPM origin of the sediment re-suspended during dam flushing events and was complementary to the 1-D hydrosedimentary model for such events. A next step will be to validate this geochemical approach by applying it to the entire Rhône watershed and to sediment cores to assess the present and historical relative SPM contributions of the Rhône tributaries and sub-catchments to the Mediterranean Sea.

Acknowledgments

This study was supported by the Rhône Sediment Observatory (OSR), a multi-partners research program partly funded by the *Plan Rhône* and by the European Regional Development Fund (ERDF). We would like to thank the partner organizations that provided data to the OSR database, especially for this study: CNR (Compagnie Nationale du Rhône), FOEN (Federal Office of the Environment, Switzerland), Grand Lyon urban council, Veolia, DREAL (French hydrological services), EDF (Electricité de France). We thank our Irstea colleagues Mickaël Lagouy, Josselin Panay, Fabien Thollet, Lysiane Dherret for their invaluable assistance for SPM sampling, field campaigns, sample treatment and analyses, and Benjamin Renard for his help in the statistical treatment of data.

References

AFNOR, 2009. NF T 90-210: Water quality - Protocol for the initial evaluation of the performance of a method in a laboratory, 43 pp

AFNOR, 2009. NF ISO 10694: Particle Size Analysis - Laser Diffraction Methods, 51 pp

Agemian H, Chau ASY (1976) Evaluation of extraction techniques for the determination of metals in aquatic sediments. The Analyst 101(1207):761-767

Agemian, H., A. S. Y. Chau (1977) A study of different analytical extraction methods for nondetrital heavy metals in aquatic sediments. Arch Environ Contam Toxicol 6(1):69-82

Andriès E, Le Coz J, Camenen B, Faure JB, Launay M (2011) Impact of dam flushes on bed clogging in a secondary channel of the Rhône River. Proceedings of RCEM (River, Coastal and Estuarine Morphodynamics), Beijing, China

Antonelli C, Eyrolle F, Rolland B, Provansal M, Sabatier F (2008) Suspended sediment and 137Cs fluxes during the exceptional December 2003 flood in the Rhone River, southeast France. Geomorphology 95:350-360

Aström M (1998) Mobility of Al, P and alkali and alkaline earth metals in acid sulphate soils in Finland. Sci Total Environ 215:19-30

Bouchez J, E Lajeunesse J, Gaillardet C, France-Lanord P, Dutra-Maia and Maurice L (2010) Turbulent mixing in the Amazon River: The isotopic memory of confluences. Earth Planet Sc Lett 290:37-43

Brown AG, Carpenter RG, Walling DE (2008) Monitoring the fluvial palynomorph load in a lowland temperate catchment and its relationship to suspended sediment and discharge. Hydrobiologia 607:27-40

Bryan GW, Langston WJ (1992) Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. Environ Pollut 76:89-131

Chen F, Fang N, Shi Z (2016) Using biomarkers as fingerprint properties to identify sediment sources in a small catchment. Sci Total Environ 557-558:123-133

Choi KY, Kim SH, Chon HT (2012) Relationship between total concentration and dilute HCl extraction of heavy metals in sediments of harbors and coastal areas in Korea. Environ Geochem Health 34:243-250

Collins AL, Walling DE, Leeks GJL (1997) Source type ascription for fluvial suspended sediment based on a quantitative composite fingerprinting technique. Catena 29:1-27

Collins AL, Walling DE (2004) Documenting catchment suspended sediment sources: Problems, approaches and prospects. Prog Phys Geog 28:159-196

Collins AL, Walling DE, Leeks GJL (2005) Storage of fine-grained sediment and associated contaminants within the channels of lowland permeable catchments in the UK. IAHS-AISH Publ. 291, pp 259-268

Collins AL, Zhang Y, Walling DE, Grenfell SE, Smith P, Grischeff J, Locke A, Sweetapple A, Brogden D (2012) Quantifying fine-grained sediment sources in the River Axe catchment, southwest England: Application of a Monte Carlo numerical modelling framework incorporating local and genetic algorithm optimisation. Hydrol Process 26:1962-1983

Collins AL, Pulley S, Foster IDL, Gellis A, Porto P, Horowitz AJ (2017) Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: A review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. J Environ. Manage 194:86-108

Collins, AL, Burak, E Harris,P Pulley,S Cardenas L, Tang Q (2019) Field scale temporal and spatial variability of δ13C, δ15N, TC and TN soil properties: Implications for sediment source tracing. Geoderma 333:108-122

Cooper DC, Morse JW (1998) Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: Application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. Environ Sci Technol 32(8):1076-1078

Dabrin A, Schäfer J, Blanc G, Strady E, Masson M, Bossy C, Castelle S, Girardot N, Coynel A. (2009) Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary. Estuar Coast Shelf S 84:429-439

Dabrin A, Schäfer J, Bertrand O, Masson M, Blanc G (2014) Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. Cont Shelf Res72:119-130

Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT (1992) Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Environ Sci Technol 26:96-101

Dold B. (2003) Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulfide mine waste. J Geochem Explor 80(1):55-68

El Nemr A, Khaled A, El Sikaily A (2006) Distribution and statistical analysis of leachable and total heavy metals in the sediments of the Suez Gulf. Environ Monit and Assess 118:89-112

Evrard O, Navratil O, Ayrault S, Ahmadi M, Nemery J, Legout C, Lefèvre I, Poirel A, Bonte P, Esteves M (2011) Combining suspended sediment monitoring and fingerprinting to determine the spatial origin of fine sediment in a mountainous river catchment. Earth surf Proc Land 36:1072-1089

Franks SW, Rowan JS (2000) Multi-parameter fingerprinting of sediment sources: Uncertainty estimation and tracer selection. Computational methods in water resources, Volume 2, Computational methods, surface water systems and hydrology 1067-1074

Fu B, Newham LTH, Field JB (2008) Influence of particle size on geochemical suspended sediment tracing in Australia. IAHS-AISH Publ. 325, pp 23-30

Gellis A, Noe G (2013) Sediment source analysis in the Linganore Creek watershed, Maryland, USA, using the sediment fingerprinting approach: 2008 to 2010. J Soils Sediment 13:1735-1753

Gellis AC, Walling DE (2011) Sediment source fingerprinting (Tracing) and sediment budgets as tools in targeting river and watershed restoration programs. Geoph Monog Series, pp 263-291

Guertault L (2015) Evaluation of the hydro-sedimentary processes of an elongated reservoir: application to the Génissiat reservoir on the Upper Rhône. University of Lyon, France

Gholami H, Takhtinajad EJ, Collins AL, Fathabadi A (2019) Monte carlo fingerprinting of the terrestrial sources of different particle size fractions of coastal sediment deposits using geochemical tracers: Some lessons for the user community. Environ Sci Pollut R 26:13560-13579

Grimardias D, Guillard J, Cattanéo F (2017) Drawdown flushing of a hydroelectric reservoir on the Rhône River: Impacts on the fish community and implications for the sediment management. J Environ Manage 197:239-249

Heemken OP, Stachel B, Theobald N, Wenclawiak BW (2000) Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. Arch Environ Contam Toxicol 38:11-31

House WA, Warwick MS (1999) Interactions of phosphorus with sediments in the River Swale, Yorkshire, UK. Hydrol Process 13:1103-1115

Kimoto A, Nearing MA, Zhang XC, Powell DM (2006) Applicability of rare earth element oxides as a sediment tracer for coarse-textured soils. Catena 65:214-221

Koiter AJ, Owens PN, Petticrew EL, Lobb DA (2013) The behavioural characteristics of sediment properties and their implications for sediment fingerprinting as an approach for identifying sediment sources in river basins. Earth Sci Rev 125:24-42

Laceby JP, Evrard O, Smith HG, Blake WH, Olley JM, Minella JPG, Owens PN (2017) The challenges and opportunities of addressing particle size effects in sediment source fingerprinting: A review, Earth-Sci Rev 169:85-103

Launay M (2014) Fluxes of suspended particulate matters, particulate mercury and PCBs in the Rhône river from lake Geneva to the Mediterranean. University of Lyon, France

Launay M, Le Coz J, Camenen B, Walter C, Angot H, Dramais G, Faure JB, Coquery M (2015) Calibrating pollutant dispersion in 1-D hydraulic models of river networks. J Hydro Environ Res 9:120-132

Launay M, Dugué V, Faure JB, Coquery M, Camenen B, Le Coz J (2019) Numerical modelling of the suspended particulate matter dynamics in a regulated river network. Sci Total Environ 665:591-605

Le Cloarec MF, Bonte PH, Lestel L, Lefèvre I, Ayrault S (2011) Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. Phys and Chem Earth 36:515-529

Legout C, Poulenard J, Nemery J, Navratil O, Grangeon T, Evrard O, Esteves M (2013) Quantifying suspended sediment sources during runoff events in headwater catchments using spectrocolorimetry. J Soils Sediments 13:1478-1492

Lepage H, Launay M, Le Coz J, Angot H, Miege C., Gairoard S., Radakovitch O, Coquery M (2020) Impact of dam flushing operations on sediment dynamics and quality in the upper Rhône River, France. J Environ Manage 255

Maher BA, Watkins SJ, Brunskill G, Alexander J, Fielding CR (2009) Sediment provenance in a tropical fluvial and marine context by magnetic 'fingerprinting' of transportable sand fractions. Sedimentology 56:841-861

Maleki FS, Khan AA (2016) 1-D coupled non-equilibrium sediment transport modeling for unsteady flows in the discontinuous Galerkin framework. J Hydrodyn 28:534-543

Martínez-Carreras N, Krein A, Gallart F, Iffly JF, Pfister L, Hoffmann L, Owens PN (2010) Assessment of different colour parameters for discriminating potential suspended sediment sources and provenance: A multi-scale study in Luxembourg. Geomorphology 118:118-129

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

Morse JW (2002) Sedimentary geochemistry of the carbonate and sulphide systems and their potential influence on toxic metal bioavailability. In Chemistry of Marine Water and Sediments, Ed A Gianguzza, E Pelizzetti, S Sammartani. Berlin, Germany, Springer-Verlage, 164-189

Motha JA, Wallbrink PJ, Hairsine PB, Grayson RB (2002) Tracer properties of eroded sediment and source material. Hydrol Process 16:1983-2000

Mukundan R, Radcliffe DE, Ritchie JC, Risse LM, McKinley RA (2010) Sediment fingerprinting to determine the source of suspended sediment in a southern Piedmont stream. J Environ Qual 39:1328-1337

Navratil O, Evrard O, Esteves M, Ayrault S, Lefèvre I, Legout C, Reyss JL, Gratiot N, Nemery J, Mathys N, Poirel A, Bonté P (2012) Core-derived historical records of suspended sediment origin in a mesoscale mountainous catchment: the River Bléone, Frenc Alps. J Soils Sediments 12:1463-1478

Negrel P, Sadeghi M, Ladenberger A, Reimann C, Birke M (2015) Geochemical fingerprinting and source discrimination of agricultural soils at continental scale. Chem Geol 396:1-15

Ollivier P, Radakovitch O, Hamelin B (2011) Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. Chem Geol 285:15-31

Owens PN, Walling DE, Leeks GJL (2000) Tracing fluvial suspended sediment sources in the catchment of the River Tweed, Scotland, using composite fingerprints and a numerical mixing model. In: Foster, I.D.L. (ed), Tracers in Geomorphology, Wiley, Chichester, pp 291-308

Palazón L, Latorre B, Gaspar L, Blake WH, Smith HG, Navas A (2015) Comparing catchment sediment fingerprinting procedures using an auto-evaluation approach with virtual sample mixtures. Sci Total Environ 532:456-466

Poulier G, Launay M, Le Bescond C, Thollet F, Coquery M, Le Coz J. (2019) Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. Sci Total Environ 658:457-473

Rose LA, Karwan DL, Aufdenkampe AK (2017) Sediment fingerprinting suggests differential suspended particulate matter formation and transport processes across hydrologic regimes. J Geophys Res Biogeosci 123:1213-1229

Rotman R, Naylor L, McDonnell R, MacNiocaill C (2008) Sediment transport on the Freiston Shore managed realignment site: An investigation using environmental magnetism. Geomorphology 100:241-255

Slomberg D, Ollivier P, Radakovitch O, Baran N, Sani-Kast N, Miche H, Borschneck D, Grauby O, Bruchet A, Scheringer M, Labille J (2016) Characterisation of suspended particulate matter in the Rhône River: insights into analogue selection. Environ Chem 13:804-815

Smith HG, Blake WH (2014). Sediment fingerprinting in agricultural catchments: A critical re-examination of source discrimination and data corrections. Geomorphology 204:177-191.

Snape I, Scouller RC, Stark SC, Stark J, Riddle MJ, Gore DB (2004) Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. Chemosphere 57:491-504

Sutherland RA (2002) Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. J Appl Geochem 17(4):353-365

Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal Chem 51:844-851

Theuring P, Collins AL, Rode M (2015) Source identification of fine-grained suspended sediment in the Kharaa River basin, northern Mongolia. Sci Total Environ 526:77-87

Thollet F, Le Bescond C, Lagouy M, Gruat A, Grisot G, Le Coz J, Coquery M, Lepage H, Gairoard S, Gattacceca JC, Ambrosi JP, Radakovitch O (2018) Observatoire des Sédiments du Rhône, Irstea https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR

Vale SS, Fuller IC, Procter JN, Basher LR, Smith IE (2016) Application of a confluence-based sediment-fingerprinting approach to a dynamic sedimentary catchment, New Zealand. Hydrological Processes 30:812-829

Walling DE (2013) The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. J Soil Sediments 13:1658-1675

Walling DE, Owens PN, Leeks GJL (1999) Fingerprinting suspended sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. Hydrol Process 13:955-975

Wilkinson SN, Hancock GJ, Bartley R, Hawdon AA, Keen RJ (2013) Using sediment tracing to assess processes and spatial patterns of erosion in grazed rangelands, Burdekin River basin, Australia. Agric Ecosyst Environ 180:90-102

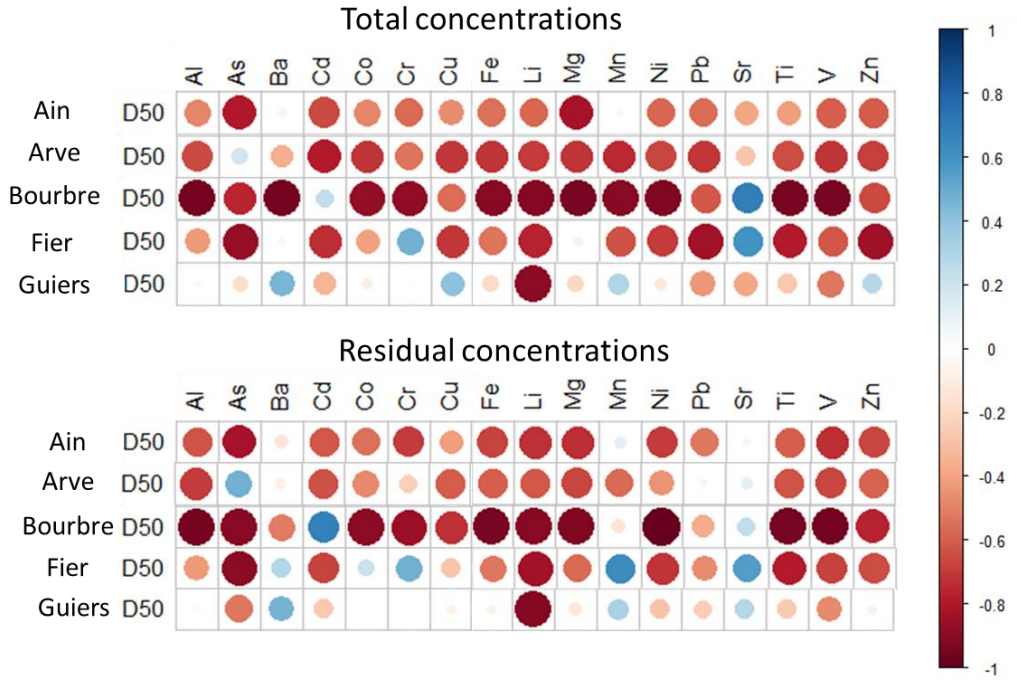
Zebracki M, Eyrolle-Boyer F, Evrard O, Claval D, Mourier B, Gairoard S, Cagnat X, Antonelli C (2015) Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. Sci Total Environ 502:122-132

Suppementary material

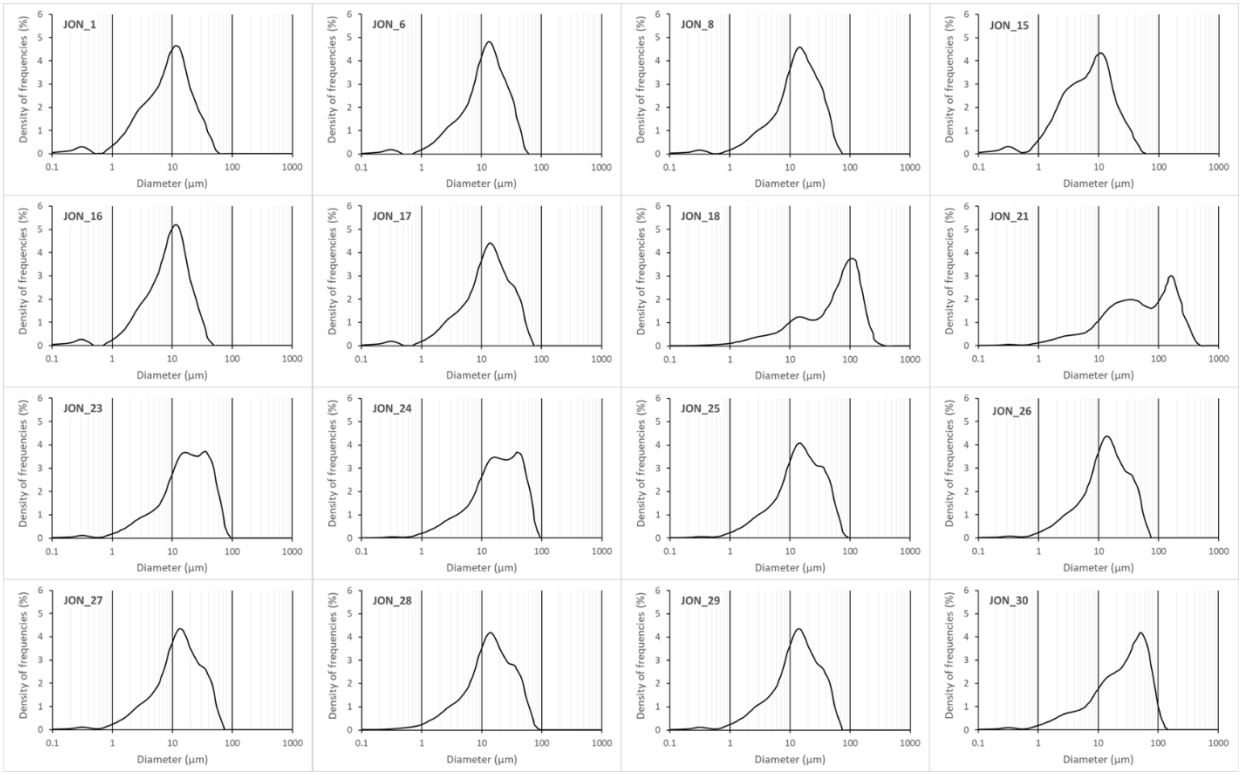
SI 1.Measured and certified element concentrations (mean ± standard deviation) in certified reference material IAEA-158 for a total mineralization and mean accuracy of the method.

	[Al] (g kg^{-1})	[As] (mg kg^{-1})	[Ba] (mg kg^{-1})	[Co] (mg kg^{-1})	[Cr] (mg kg^{-1})	[Cu] (mg kg^{-1})	[Fe] (g kg^{-1})	[Li] (mg kg^{-1})	[Mg] (g kg^{-1})
Certified total mineralization (IAEA-158)	51.8 ± 6.8	11.5 ± 2.4	1028 ± 92	9.2 ± 2.2	74.4 ± 11.6	48.3 ± 8.4	26.3 ± 2.8	32.5 ± 7.4	10.4 ± 1.9
Measured	57.7 ± 8.9	10.85 ± 7.31	1036 ± 79	12.3 ± 2.8	72.1 ± 6.72	45.9 ± 7.04	30.1 ± 5.3	42.7 ± 6.1	12.6 ± 1.02
Accuracy	111%	94%	101%	134%	97%	95%	114%	131%	121%
	[Mn] (mg kg^{-1})	[Na] (mg kg^{-1})	[Ni] (mg kg^{-1})	[P] (g kg^{-1})	[Pb] (mg kg^{-1})	[Sr] (mg kg^{-1})	[Ti] (mg kg^{-1})	[V] (mg kg^{-1})	[Zn] (mg kg^{-1})
Certified total mineralization (IAEA-158)	356 ± 48	23.8 ± 2	30.3 ± 5.8	N.C	39.6 ± 9.4	473 ± 50	3490 ± 340	73.0 ± 7.4	140.6 ± 19
Measured	391 ± 36	26.5 ± 2.93	32.0 ± 4.3	1.02 ± 0.14	40.8 ± 7.0	473 ± 113	3615 ± 455	82.8 ± 5.48	150.5 ± 15.9
Accuracy	109%	111%	105%	-	1.03	100%	103%	113%	107%

SI 2. Table of correlation between element concentrations in the total or residual fractions of SPM and median grain size (D50) for the Rhône at Jons station and its tributaries.



SI 3. Principal component analysis (PCA) of element concentrations in total and 1M HCl-extracted fractions of SPM.



SI 4. Particle size distribution of SPM at Jons station.

II.6 Validation des résultats des modèles de mélange : mélanges artificiels

La réalisation de mélanges artificiels en laboratoire a permis de valider les résultats des contributions obtenues à partir des deux fractions (totale et résiduelle) et pour les différentes signatures géochimiques utilisées. La seule condition ne pouvant pas être discutée ici est celle relevant de la correction granulométrique des concentrations des métaux. En effet, étant donné que les indices granulométriques ne sont pas additifs, les valeurs de D50 pour les mélanges artificiels, nécessaires au calcul des facteurs de correction, n'ont pas pu être calculés.

II.6.1 Etude de la sélection des traceurs

Le modèle de mélange de Monte Carlo a été appliqué sur les échantillons des mélanges artificiels en intégrant les traceurs déjà utilisés dans les modèles réalisés sur les échantillons réels et les résultats sont présentés dans l'Annexe 1. La justesse des contributions majeures a été évaluée pour chaque mélange étudié et pour chaque condition testée (sélection des traceurs pour la fraction totale et résiduelle).

II.6.2 Etude de la pertinence de la fraction résiduelle pour le traçage des sources par les mélanges artificiels

L'intérêt de l'application de la fraction résiduelle par rapport à la fraction totale pour tracer les sources de MES a été étudié et validé sur la base des mélanges artificiels. Les modélisations des sources ont été réalisées à partir des traceurs sélectionnés selon l'approche 2 (As, Mg, Mn, Ni, Sr pour la fraction totale et Ba, Fe, Mg, Ni, V pour la fraction résiduelle) et sont présentées dans la Figure 43 pour la fraction totale et la Figure 44 pour la fraction résiduelle. Pour ces modèles, les valeurs de justesse ont aussi été présentés dans le Tableau 9 et mettent en évidence que, pour la fraction totale, un seul mélange (MEL_2) est caractérisé par une justesse inférieure à 70%, tandis que pour la fraction résiduelle, un mélange (MEL_3) a une justesse de moins de 70% et deux autres mélanges (MEL_2 et 4) présentent une justesse de moins de 40%. Par conséquent, les mélanges artificiels démontrent que les résultats obtenus avec la fraction totale sont plus fiables que ceux obtenus avec la fraction résiduelle. Les conclusions avancées pour les mélanges artificiels ne sont pas les mêmes que pour les modélisations « réelles » indiquant que l'utilisation des concentrations résiduelles est plus pertinente que l'utilisation des concentrations totales.

Tableau 9: Résultats du calcul de la justesse (en %) des contributions modélisées pour les mélanges artificiels pour la fraction totale et résiduelle.

Mélanges artificiels	Justesse (%)	
	Fraction totale	Fraction résiduelle
MEL_1	87	86
MEL_2	63	31
MEL_3	72	65
MEL_4	72	39
MEL_5	87	88
MEL_6	98	92
MEL_7	93	88
MEL_8	94	86
MEL_9	75	92

Pour le MEL_2 de la fraction totale, les contributions modélisées de l'Ain (moyenne de 16 ± 2% pour les réplicats 1 et 3), de l'Arve (22 ± 7%), du Fier (24 ± 4%) et du Guiers (21 ± 5%) sont proches des valeurs théoriques (20%), alors que les apports en MES de la Bourbre sont sous-estimées (inférieures à 2% pour les réplicats 2 et 3) par rapport à la valeur théorique au profit, pour le réplicat 2, des MES de l'Ain (42%) et, pour le réplicat 3, de l'Arve (30%), du Fier (29%) et du Guiers (25%). Ces résultats sont appuyés par ceux obtenus par les mélanges artificiels composés de 100% de MES de chaque affluent. En effet, pour le MEL_5, caractérisé par des MES de l'Ain, des contributions de la Bourbre (16%) et du Guiers (6%) sont aussi quantifiés. De plus, pour le MEL_9, incluant 100% de MES du Guiers, les MES de la Bourbre ont été détecté à hauteur de 39% pour le réplicat 3 et les MES de l'Ain à 6% et 24% pour les réplicat 1 et 2. On suppose donc que les traceurs inclus dans la signature géochimique ne permettent pas de discriminer de façon optimale les MES de la Bourbre, de l'Ain et du Guiers, notamment lorsque tous les affluents contribuent équitablement à la station d'Andancette.

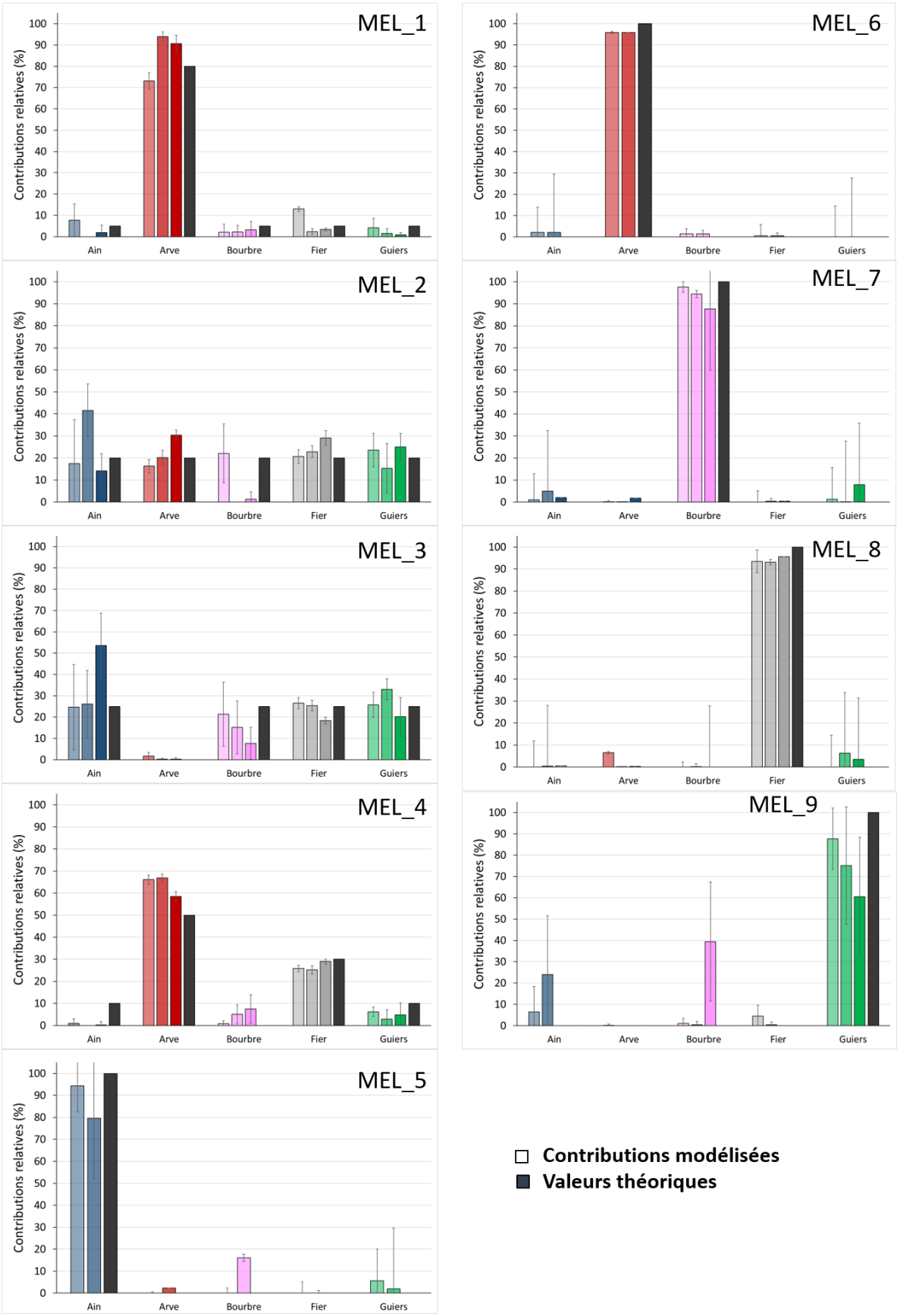


Figure 43 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (As, Mg, Mn, Ni, Sr) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

Pour la fraction résiduelle, les résultats montrent des justesses inférieures à 70% pour les mélanges artificiels MEL_2, 3 et 4, ce qui signifie que les contributions modélisées divergent plus ou moins des contributions théoriques. En effet, le MEL_2, caractérisé par une justesse de 31%, montre que, pour le réplicat 1, les contributions modélisées de l'Ain et de la Bourbre sont plus élevées (respectivement de 35% et 34%) et celles du Fier et du Guiers sont plus faibles (respectivement de 9% et 4%) par rapport aux contributions théoriques de 20% pour chaque affluent. Pour les réplicats 2 et 3, les tendances s'inversent avec des valeurs de contributions de l'Ain et de la Bourbre largement sous-estimées (inférieures à 1% et 4 ± 6%, respectivement) au profit de l'Arve et du Guiers (moyennes de 36 ± 18% et 38 ± 6%, respectivement). Les résultats obtenus pour les mélanges artificiels réalisés avec 100% de MES de chaque affluent (MEL_5, 6, 7, 8, 9), montrent que les MES de l'Ain peuvent être peu distinctes des MES de l'Arve et du Guiers et que les MES de l'Arve peuvent être caractérisées par une signature géochimique similaires aux MES du Fier. Ces résultats peuvent aussi expliquer ceux du MEL_4, pour lequel les contributions de l'Arve sont surestimées (81 ± 6%) alors que celles du Fier sont plus faibles (12 ± 2%) que la valeur théorique (respectivement de 50% et 30%). Enfin, pour le mélange MEL_3, les différences entre les contributions modélisées et théoriques ne sont pas aussi marquées que pour les mélanges MEL_2 et 4. En effet, le MEL_3 présente des contributions modélisées proches des valeurs théoriques pour deux réplicats de l'Ain et de la Bourbre, un réplicat de l'Arve et du Guiers puis les trois réplicats du Fier. En revanche, l'Arve est quantifié à hauteur de 11% pour deux réplicats alors que les mélanges artificiels ne contiennent pas de MES de cet affluent. Aussi, les contributions de la Bourbre sont faibles pour les réplicats 2 et 3 (12 ± 7%), ce qui peut expliquer, en s'appuyant sur les résultats du MEL_7, les contributions surestimées du Guiers.

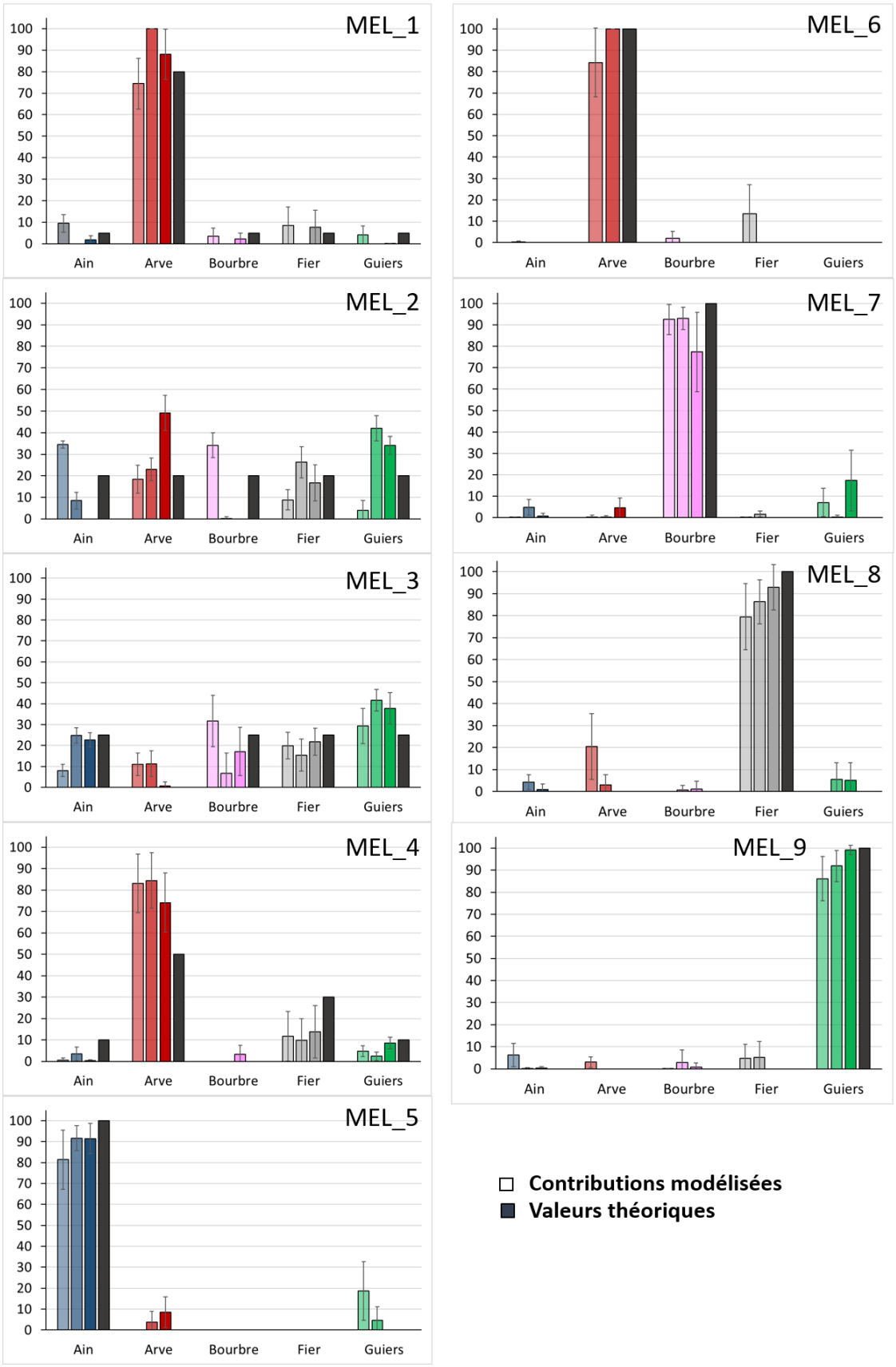


Figure 44 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (Ba, Fe, Mg, Ni, V) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

II.6.3 Conclusion sur la validation des résultats des contributions à la station de Jons à partir de mélanges en laboratoire

En conclusion, les résultats de l'expérimentation avec des mélanges artificiels n'aboutissent pas aux mêmes conclusions que celles mises en évidence par les modélisations réalisées par les modèles « réels » pour la station de Jons. En effet, pour la fraction totale et résiduelle, l'étude de la méthode de sélection des traceurs par les modèles géochimiques « réels » à la station de Jons montre que l'utilisation d'un minimum de n traceurs, sélectionnés par l'approche 2, pour discriminer les n affluents résulte en des contributions des sources plus fiables que pour les approches 1 et 3. Par conséquent, pour la fraction totale, l'approche réductionniste (approche 3) ne permet pas la modélisation des contributions les plus fiables, que ce soit à partir des données « réelles » ou des mélanges artificiels. Nos résultats montrent que pour les mélanges artificiels, les contributions modélisées sont plus fiables avec les traceurs sélectionnés par l'approche 1 et 2 pour la fraction totale. En revanche, pour la fraction résiduelle, les trois approches de sélection des traceurs résultent en des justesses similaires et avec trois mélanges artificiels qui sont caractérisés par des justesse inférieures à 70% voire 50%. Les modélisations des contributions pour les mélanges artificiels à partir des concentrations totales présentent des résultats plus fiables que pour la fraction résiduelle, contrairement à ce qui a été démontré pour les modèles « réels » en se basant sur les modélisations hydro-sédimentaires 1D.

Ces différences entre les modèles « réels » et les mélanges artificiels peuvent s'expliquer par la validation des résultats de modélisations « réelles » réalisées à partir de concentrations corrigées de la granulométrie alors que les concentrations en métaux dans les mélanges artificiels ne peuvent pas être corrigées. En effet, le facteur de correction appliqué nécessite d'avoir les valeurs de D50 des mélanges artificiels qui ne peuvent pas être calculées en raison de la non-additivité des valeurs de D50. De plus, la procédure appliquée ici implique l'utilisation d'un seul échantillon, analysé en triplicat, pour chaque source. Or, Smith et al. (2018) ont démontré que mélanger 10 échantillons de chaque source pour produire des mélanges virtuels permet d'augmenter la fiabilité de la validation. Ces auteurs ont aussi démontré que l'utilisation d'un seul ou de cinq échantillons pour chaque source réduit la justesse des contributions modélisées par rapport à la valeur théorique. Dix échantillons par source ont aussi été utilisés par Gaspar et al. (2019b) pour réaliser des mélanges artificiels.

Par conséquent, il serait envisageable de réaliser de nouveaux mélanges artificiels créés à partir de 10 échantillons de chaque source afin d'augmenter la représentativité des sources. D'un autre côté, réaliser des mélanges virtuels serait plus intéressant du fait de la possibilité d'utiliser les concentrations corrigées de la granulométrie et de diminuer le temps d'expérimentation comparé à la réalisation de mélanges artificiels.

III. Estimation des contributions des sources de MES sur le Rhône intermédiaire

III.1 Rappel des objectifs et de la méthode

A la station d'Andancette (Rhône intermédiaire), deux des verrous présentés pour le Rhône, à savoir la pertinence de corriger les concentrations par les différences granulométriques entre les sources et les cibles et la non-conservativité des traceurs, ont été étudiés dans un système simplifié intégrant trois sources : le Rhône amont à la station de Jons, la Saône et le Gier (Figure 17). Cette étude, réalisée à une plus grande échelle (surface d'environ 50 500 km² ; Launay, 2014), permet de vérifier que les résultats obtenus pour le Rhône amont se confirme pour un bassin versant plus grand. De plus, la validation des résultats a pu être réalisée sur la base des données de débit et flux de MES qui permettent de calculer les flux cumulés de MES, et donc des contributions relatives de chaque affluent, sur les deux périodes d'échantillonnage (période de chasse de barrage sur le Haut-Rhône en 2016, période à partir de laquelle la station a été équipée d'un piège à particules de façon pérenne en 2018). Etant donné que ces flux de MES sont disponibles pour tous les affluents considérés, les contributions relatives calculées peuvent être utilisées comme référence.

III.2 Niveaux des concentrations des métaux et cations majeurs des affluents

Seuls Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr, Ti, V et Zn ont été quantifiés (valeurs supérieures à la limite de quantification) dans tous les échantillons. Les concentrations dans les fractions totales et résiduelles sont représentées dans la Figure 45. Les différences de valeurs entre les deux fractions sont plus ou moins importantes selon les propriétés considérées. En effet, quand certaines propriétés sont majoritairement présentes dans la fraction résiduelle (fraction réactive ≤ 20%), d'autres propriétés sont principalement quantifiées dans la fraction réactive (> 50%). Par exemple, les concentrations réactives en Al, Ba, Cr, Ti et V représentent respectivement 6%, 19%, 13%, 3% et 12%, de la fraction totale. Pour les concentrations en Co, Fe et Ni, la proportion de la fraction réactive est comprise entre 50 et 70% (58%, 69% et 67%, respectivement). Celles-ci sont considérées comme ayant un comportement réactif modéré. Enfin, Cu, Sr et Zn font partis des propriétés les plus réactives avec une proportion de la fraction réactive de 66%, 62% et 57%, respectivement, par rapport à la fraction totale. Ainsi, trois groupes sont identifiés quant à la réactivité des propriétés : celles qui sont peu, modérément et très réactives. Par rapport aux proportions de la fraction réactive calculées à la station de Jons, les propriétés sont classées de la même façon selon leur réactivité avec des proportions de résiduel similaires (Tableau 10).

Tableau 10: Proportions (en %) des concentrations en éléments traces et majeurs dans la fraction réactive par rapport à la fraction totale pour les stations de Jons et d'Andancette.

Propriétés	Al	Ba	Co	Cr	Cu	Fe	Ni	Sr	Ti	V	Zn
Station de Jons	6	16	45	11	67	31	32	82	3	12	56
Station d'Andancette	6	19	42	13	66	31	33	62	3	12	57

Les niveaux de concentration dans la fraction totale dans les échantillons du Gier sont les plus élevées pour Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn avec une dispersion des valeurs plus importante (Figure 45). En effet, le Gier est l'un des affluents du Rhône le plus impacté par les activités anthropiques (Gay, 1996) avec une contamination importante des MES (Delile et al., 2020b). Par exemple, les concentrations en Cd et Ni sont près de deux fois plus élevées que pour les autres affluents. De plus, Poulier et al. (2018) ont calculé le risque environnemental pour de nombreuses substances organiques et le mercure pour chaque affluent majeur du Rhône. Ils en ont conclu que le Gier est l'affluent ayant le risque environnemental le plus important parmi tous les affluents du Rhône (Poulier et al., 2018).

En dehors du Gier, les concentrations totales en Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr, Ti, V et Zn sont significativement différentes (au seuil de significativité de 0,05) entre les échantillons de Jons et de la Saône. Pour la plupart des métaux (Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ti, V et Zn), les concentrations particulaires du Rhône amont (Jons) sont de l'ordre de 1,3 à 2 fois plus élevées que pour la Saône. Ces observations sont similaires aux résultats présentés par Radakovitch et al. (2014). Par exemple, ils mettent en évidence que la Saône est caractérisée par des concentrations particulaires en V plus importantes que pour les concentrations mesurées à la station de Jons. La Figure 45 montre que pour le Sr, les échantillons de Jons ont des concentrations totales 2,6 fois plus élevées (moyenne de 292 ± 20 $mg.kg^{-1}$) que pour les deux autres affluents (moyenne de 115 ± 32 $mg.kg^{-1}$ et de 112 ± 11 $mg.kg^{-1}$ respectivement pour le Gier et la Saône). Concernant Ti, le Gier présente une variabilité des concentrations plus importante sur la période étudiée (2012-2019) que les deux autres affluents. Cependant, les concentrations du Gier ne diffèrent pas significativement de celles mesurées dans les échantillons de la Saône (au seuil de 0,05). Les concentrations en Ti mesurées dans les échantillons de Jons sont les plus faibles (2608 ± 357 $mg.kg^{-1}$ en moyenne), tandis que les concentrations du Gier (4505 ± 1545 $mg.kg^{-1}$) et de la Saône (3915 ± 304 $mg.kg^{-1}$) sont 1,5 et 1,7 fois plus élevées, respectivement, que les concentrations à Jons. Les mêmes observations sont valables pour les concentrations totales en V : les valeurs les plus faibles sont mesurées à Jons (moyenne de 64,4 ± 10,8 $mg.kg^{-1}$) par rapport à celles du Gier (moyenne de 99,6 ± 34,9 $mg.kg^{-1}$) et de la Saône (moyenne de 99,7 ± 9,7 $mg.kg^{-1}$). Enfin, pour le Sr, les valeurs quantifiées sont largement plus élevées dans les échantillons de la station de Jons (292 ± 20 $mg\ kg^{-1}$), ce qui reflète les niveaux de concentrations mesurés dans les MES de l'Arve, du Fier

et du Guiers, tandis que les concentrations mesurées pour la Saône (112 ± 11 mg kg^{-1}) et le Gier (115 ± 32 mg kg^{-1}) ne sont pas significativement différentes.

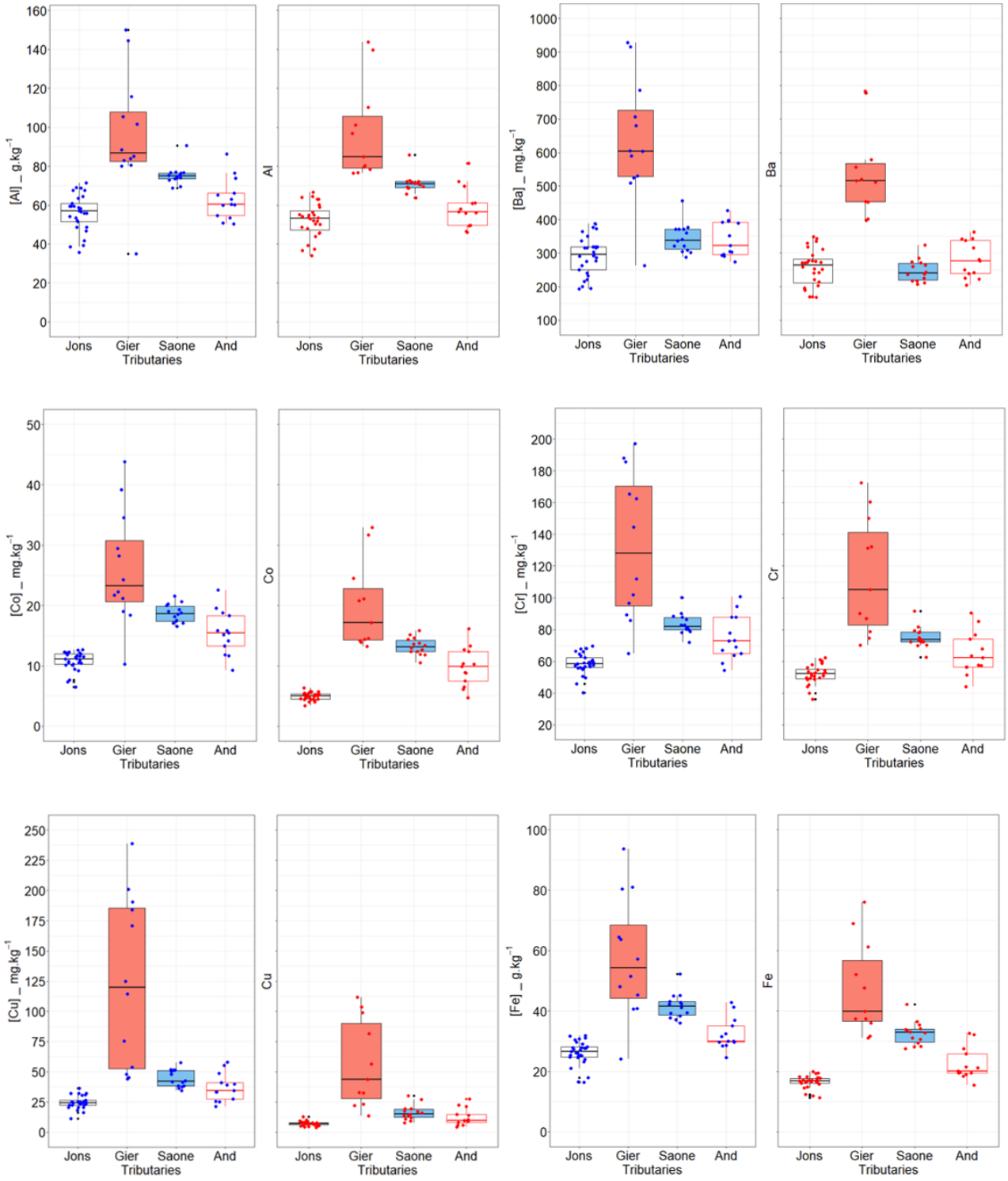
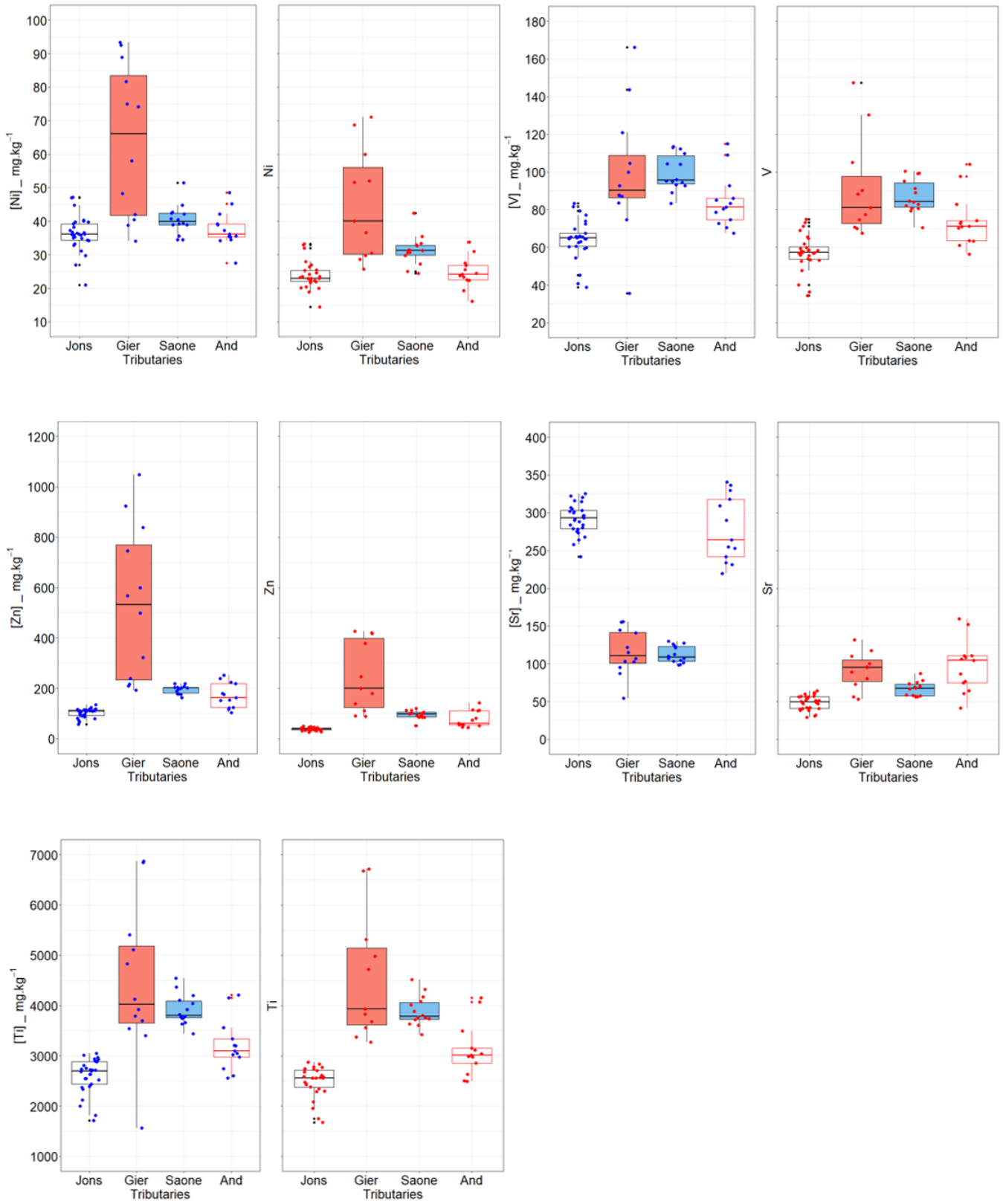


Figure 45: Concentrations des éléments traces et majeurs dans la fraction totale (bleu) et non-réactive (rouge) pour chaque source (Jons, Gier, Saône : boxplots noirs) et dans les cibles à Andancette sur le Rhône (Andancette : boxplot rouge).



Suite Figure 45

Dans la fraction résiduelle brute, les concentrations mesurées dans les échantillons du Gier restent les plus élevées pour Al (97,1 ± 24,7 g.kg^{-1}), Ba (541 ± 132 mg.kg^{-1}), Co (19,9 ± 7,2 mg.kg^{-1}), Cr (114 ± 37 mg.kg^{-1}), Cu (56,3 ± 36,2 mg.kg^{-1}), Fe (47,2 ± 15,5 g.kg^{-1}), Ni (44,9 ± 16,5 mg.kg^{-1}) et Zn (245 ± 140

mg.kg^{-1}). Concernant les deux autres affluents, les concentrations en Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr, Ti, V et Zn sont significativement différentes ($p < 0,05$) entre les échantillons de Jons et de la Saône (Figure 45). Pour le Ba, les niveaux des concentrations résiduelles ne sont pas significativement différents entre Jons et la Saône ($p < 0,05$). Concernant le Ti, les concentrations résiduelles (2486 ± 312 mg.kg^{-1}, 4548 ± 1251 mg.kg^{-1} et 3886 ± 300 mg.kg^{-1} pour Jons, le Gier et la Saône, respectivement) sont presque égales ($p > 0,05$) aux concentrations totales (2608 ± 357 mg.kg^{-1}, 4505 ± 1545 mg.kg^{-1} et 3915 ± 304 mg.kg^{-1} pour Jons, le Gier et la Saône, respectivement). En effet, la fraction résiduelle du Ti représente 97% de la fraction totale. Enfin, pour V, les observations rejoignent celles avancées pour la fraction totale : les concentrations les plus faibles sont mesurées à Jons (57,2 ± 9,8 mg.kg^{-1}) que celles mesurées pour le Gier (91,1 ± 26 2 mg.kg^{-1}) et la Saône (87,1 ± 8,9 mg.kg^{-1}). De plus, comme pour le Ti, le V présente de faibles différences entre les concentrations totales (64,4 ± 10,6 mg.kg^{-1}, 99,6 ± 34,9 mg.kg^{-1} et 99,7 ± 9,7 mg.kg^{-1} pour Jons, le Gier et la Saône, respectivement) et résiduelles (57,2 ± 9,8 mg.kg^{-1} à Jons, 91,1 ± 26,2 mg.kg^{-1} pour le Gier et 87,1 ± 8,9 mg.kg^{-1} pour la Saône). En effet, le V résiduel compte pour 88% des concentrations totales. Enfin, de manière générale, les tendances spatiales des concentrations en métaux dans la fraction totale et résiduelle sont similaires excepté pour le Sr, élément pour lequel les concentrations totales les plus élevées sont quantifiées à la station de Jons tandis que, pour la fraction résiduelle, les concentrations sont plus élevées dans les MES du Gier. Ainsi, cela suggère que, lorsque les concentrations totales sont utilisées, le Sr permet d'identifier les apports en MES du Rhône amont (Jons), alors que pour la fraction résiduelle, le Sr discriminera les MES du Gier des deux autres affluents.

III.3 Etude de la pertinence de la correction granulométrique des concentrations des propriétés

III.3.1 Influence de la distribution granulométrique des particules sur les concentrations des métaux

Afin de vérifier que cette correction granulométrique est pertinente pour les échantillons utilisés dans cette étude, à l'échelle du Rhône intermédiaire, les D50 ont été comparé à l'aide du test de Wilcoxon Mann-Whitney. La Figure 46 montre que le D50 du Gier est significativement différente ($p < 0,05$) de la D50 des trois autres stations (Jons, Saône, Andancette). Aussi, la D50 à la station de Jons (ou Rhône amont) ne diffère pas de celle de la Saône ($p = 0,83$) mais est significativement différente de la D50 à Andancette. Cela démontre que la correction granulométrique des concentrations s'avère pertinente. Aussi, l'avantage de la méthode de correction des données de Gellis et Noe (2013) réside dans la considération individuelle du comportement de chaque propriété vis-à-vis de la granulométrie. Ainsi,

les propriétés présentant des concentrations significativement corrélées à la D50, dont les diagrammes de corrélation sont présentés dans la *Figure 47*, ont été corrigées.

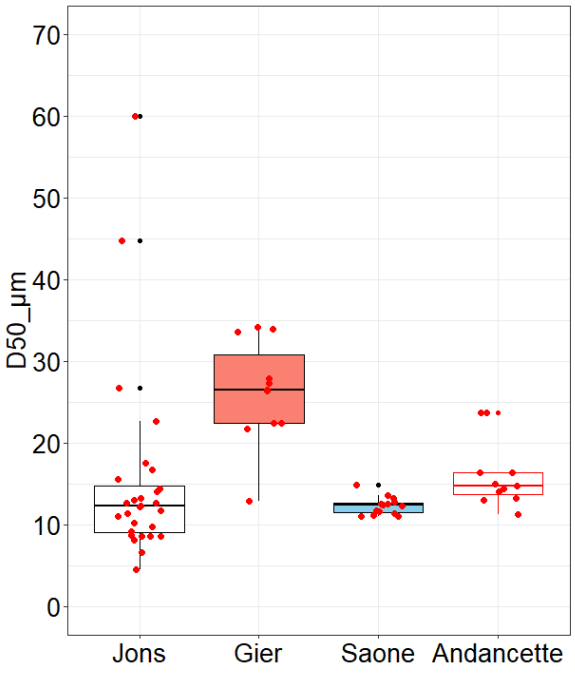


Figure 46 : Valeurs de D50 (médiane de la taille des particules) pour la station de Jons, le Gier, la Saône et la station cible (Andancette).

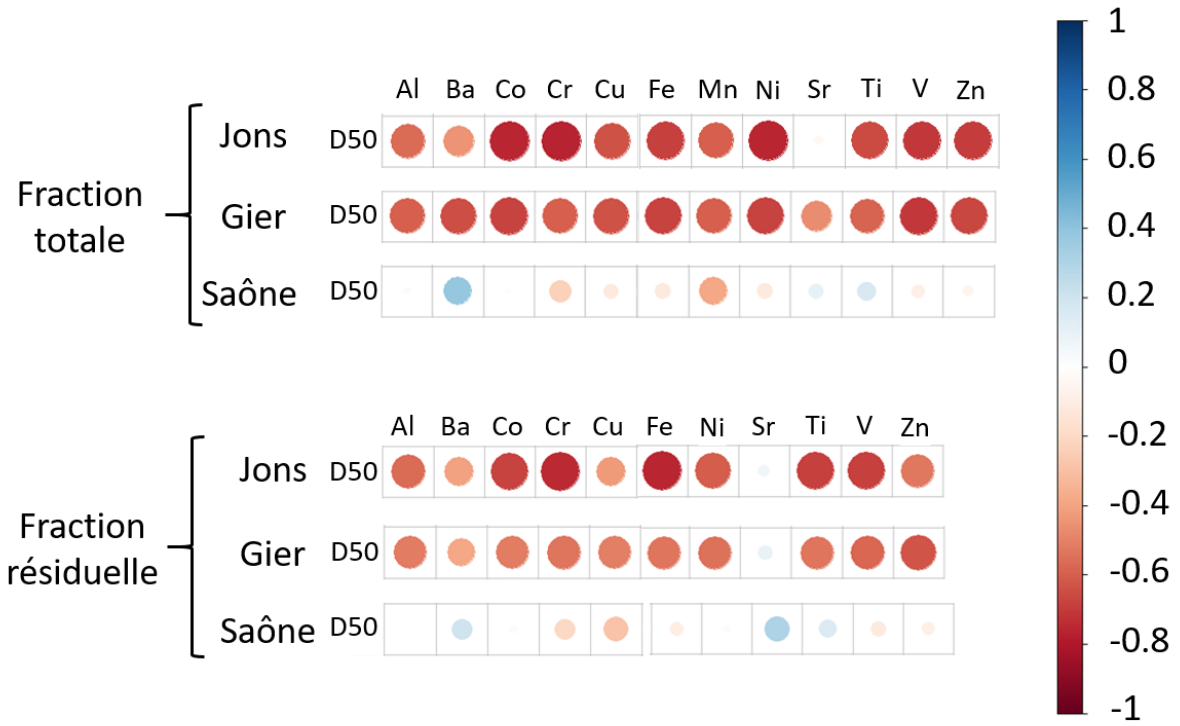


Figure 47 : Diagrammes de corrélation de Pearson entre les concentrations en métaux et la D50 pour la fraction totale et résiduelle. Les cercles rouges représentent un coefficient de corrélation négatif tandis que les bleus sont utilisés pour les corrélations positives. La significativité de la corrélation est assimilée à la taille du cercle.

D'après les diagrammes de corrélation et le test de significativité, il y a plus de métaux significativement corrélés à la D50 pour la fraction totale que pour la fraction résiduelle, notamment dans le cas du Gier (*Figure 47*).

Ensuite, la dispersion des échantillons de chaque source a été étudiée, à travers une analyse en composante principale (ACP), à chaque étape de sélection des traceurs pour les données brutes et corrigées pour la fraction totale et résiduelle (Annexe 2). Par exemple, pour la fraction totale, lorsque toutes les propriétés sélectionnées après le range-test sont prises en compte (approche 1 ; Annexe 2), les trois sources sont mieux séparées lorsque les concentrations sont corrigées. Pour les approches 2 et 3, les affluents sont bien distincts que ce soit pour les concentrations totales brutes et corrigées de la granulométrie.

Pour la fraction résiduelle, quel que soit le type de données utilisées (concentrations brutes ou corrigées de la granulométrie), les trois affluents sont bien discriminés les uns des autres (Annexe 2). Ces résultats démontrent qu'en considérant les concentrations totales, la correction granulométrique des données est nécessaire lorsqu'un grand nombre de traceurs est utilisé dans la signature géochimique, tandis que la correction granulométrique des concentrations résiduelles n'améliore pas la discrimination des affluents. Ces résultats confirment ce qui a été démontré par l'étude réalisée sur le Rhône amont (cf. II.3)

III.3.2 Influence de la correction granulométrique des concentrations des métaux sur les estimations des contributions des sources

III.3.2.1 Fraction totale

Pour la fraction totale, les modélisations des contributions des sources réalisées à partir des concentrations en traceurs brutes (Co, Ba, Ti) et corrigées de la granulométrie (Zn, Co) sont présentées, pour trois échantillons, dans la Figure 48 et sont comparées aux contributions des affluents en terme de flux cumulés. Les deux modèles géochimiques pour l'échantillon AND_3 donnent des résultats similaires à ceux obtenus par le calcul des contributions relatives avec les flux cumulés de MES. Pour l'échantillon AND_5, dont la référence démontre que les apports en MES de la Saône et du Rhône amont sont respectivement de l'ordre de 52% et 44%, les modèles géochimiques résultent en une surestimation des contributions du Gier (10% pour le modèle brut et corrigé). En considérant les apports de la Saône pour cet échantillon, le modèle géochimique réalisé à partir des concentrations totales corrigées de la granulométrie donne une contribution (58%) plus fiable, par rapport à la référence (52%), que le modèle avec les concentrations brutes (73%). Ainsi, on rejoint les conclusions mises en évidence pour le Rhône amont quant à l'amélioration de la procédure de traçage suite à la correction granulométrique des concentrations pour la fraction totale. Enfin, l'échantillon AND_6 a été

collecté au cours de la crue du Rhône amont, ce qui suppose que le Rhône amont est le principal contributeur de MES à la station d'Andancette. En ce sens, les flux de MES cumulés, disponibles pour chaque affluent, ont permis de déterminer des contributions relatives de 89% pour le Rhône amont et de 11% pour la Saône. Concernant les apports en MES du Gier, ils sont négligeables (inférieurs à 1%) avec des débits qui ne dépassent pas le seuil de crue de 33 m^3 s^{-1}. Pour cet échantillon AND_6, les contributions des trois affluents estimées à partir des concentrations totales en métaux brutes et corrigées de la granulométrie (Figure 48) reportent une contribution majeure du Rhône amont (70% et 67%, respectivement), ce qui est cohérent avec les contributions relatives calculées sur la base des flux cumulés de MES. En considérant les contributions de la Saône, le modèle réalisé à partir des données corrigées de la granulométrie résulte en des contributions similaires à celles obtenues pour la modélisation avec les concentrations brutes. Enfin, d'après les contributions calculées à partir des flux cumulés de MES, les apports en MES du Gier sont inférieurs à 1% alors que les deux modèles géochimiques estiment ces apports inférieurs à 6%.

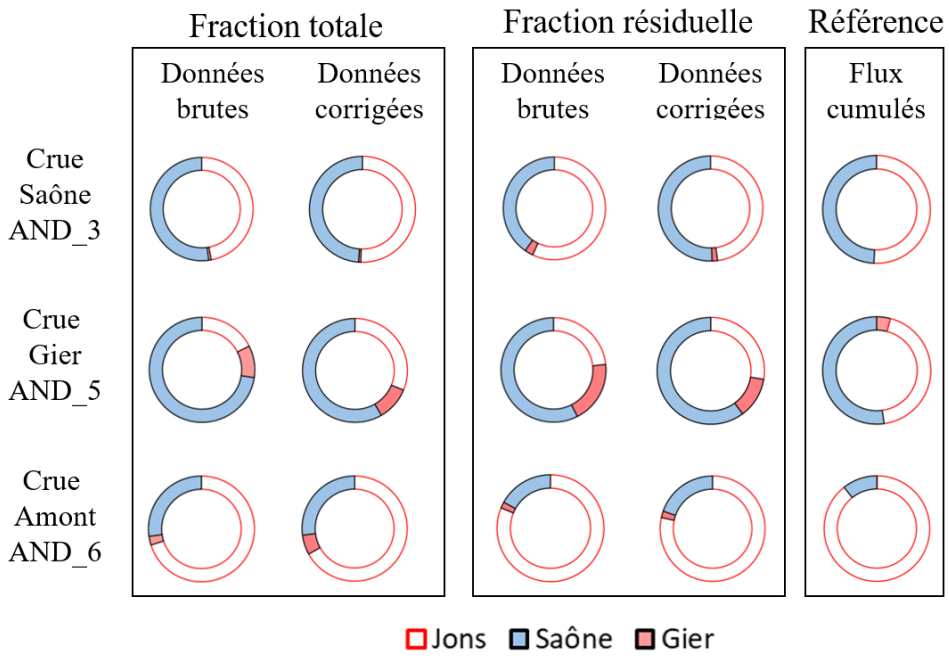


Figure 48 : Illustrations des contributions des affluents modélisées à partir des concentrations en métaux brutes et corrigées de la granulométrie pour la fraction totale et résiduelle. Les estimations des contributions des sources sont présentées pour trois échantillons prélevés lors d'une crue de la Saône (AND_3), d'une crue du Gier (AND_5) et d'une crue du Rhône amont (AND_6). Pour chaque période d'échantillonnage (14/12/2018-14/01/2019, 15/04/2019-16/05/2019, 12/05/2019-14/06/2019), les flux de MES cumulés sont calculés comme référence pour valider les résultats des modèles géochimiques.

III.3.2.2 Fraction résiduelle

Pour les modélisations géochimiques réalisées à partir des concentrations résiduelles brutes (Fe, Ba, V, Ni, Al, Ti, Cr, Zn) et corrigées de la granulométrie (Ba, Ti, V, Zn), les contributions des affluents illustrées dans la Figure 48 sont relativement similaires aux contributions de référence. Pour l'échantillon AND_3, caractérisé par une ou plusieurs crues de la Saône, la contribution de la Saône est

plus faible avec les données brutes (40%) que pour les données corrigées (50%) et la valeur de référence (49%). A l'inverse, les contributions du Rhône amont sont plus élevées pour le modèle brut que pour le modèle corrigé et la valeur de référence tandis que les contributions en MES du Gier restent négligeables. Ainsi, sur la base des contributions de la Saône et du Rhône amont, les modélisations à partir des données corrigées sont plus fiables, par rapport aux contributions calculées en terme de flux cumulés de MES. Pour AND_5, échantillon caractérisé par une crue du Gier, les deux modèles géochimiques (concentrations résiduelles brutes et corrigées) surestiment les apports en MES du Gier (19% et 12% respectivement) par rapport à la valeur de référence (4%). Pour cet échantillon, quelles que soient les données utilisées pour la fraction résiduelle (brutes et corrigées), les contributions des affluents sont similaires. Pour l'échantillon AND_6, les apports en MES du Rhône amont à la station de Jons ne diffèrent pas significativement entre le modèle avec les données brutes (81%) et le modèle avec les données corrigées de la granulométrie (78%). Ces résultats aboutissent à la même conclusion que pour les valeurs de référence, à savoir la contribution majeure du Rhône amont aux apports en MES à la station d'Andancette. Pour les contributions de la Saône, elles sont du même ordre de grandeur pour les deux modèles géochimiques et la valeur de référence. En s'appuyant sur les résultats modélisés pour l'échantillon AND_6, aucune décision ne peut être prise quant à la pertinence de la correction granulométrique des concentrations résiduelles pour estimer les contributions des sources. En revanche, pour les deux autres échantillons, les modélisations géochimiques sont plus proches des valeurs de référence en utilisant les concentrations résiduelles corrigées de la granulométrie par rapport aux modélisations avec les concentrations résiduelles brutes.

III.3.2.3 Conclusion sur la pertinence de la correction granulométrique

De manière générale, les contributions des sources obtenues à partir des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie sont plus pertinentes vis-à-vis des données hydro-sédimentaires mesurées. On peut donc en conclure que la correction granulométrique des données est nécessaire dans le cas du Rhône intermédiaire. Ceci est aussi en accord avec les résultats obtenus dans le cas du Rhône amont, notamment lorsqu'on utilise les concentrations totales en métaux et cations majeurs.

III.3.3 Etude de la pertinence de la fraction résiduelle

Afin d'étudier la pertinence de la fraction résiduelle pour tracer l'origine des MES à la station d'Andancette, les deux fractions (totale et résiduelle) ont été comparées aux contributions en terme de flux cumulés de MES sur la base des concentrations corrigées de la granulométrie et de l'approche de sélection des traceurs la plus fiable. Les signatures géochimiques comprenant deux (Zn, Co) et

quatre (Ba, Ti, V, Zn) traceurs, respectivement pour la fraction totale et résiduelle, sont utilisées (*Figure 49*). Pour cette étude, sont présentés trois échantillons prélevés à la station d'Andancette lors d'une crue de la Saône (AND_3), d'une crue du Gier (AND_5) et d'une crue du Rhône amont (AND_6).

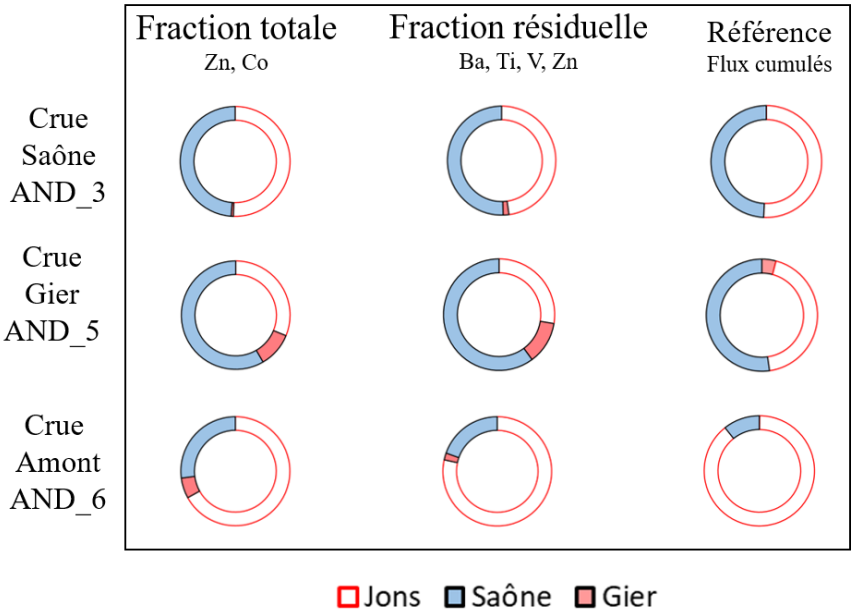


Figure 49 : Illustrations des contributions des affluents modélisées à partir des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie pour la fraction totale et résiduelle à la station d'Andancette. Les estimations des contributions des sources sont présentées pour trois échantillons prélevés lors d'une crue de la Saône (AND_3), d'une crue du Gier (AND_5) et d'une crue du Rhône amont (AND_6). Pour chaque période d'échantillon, les flux de MES cumulés sont calculés comme référence pour valider les résultats des modèles géochimiques.

Pour l'échantillon AND_3, le modèle géochimique total et résiduel estiment des contributions des affluents similaires et qui sont comparables aux valeurs de référence. Les apports en MES sont répartis entre le Rhône amont, avec 52 % de MES pour la fraction totale et 49 % pour la fraction résiduelle, et la Saône, qui compte pour 47% et 49 % des apports respectivement pour la fraction totale et résiduelle (*Figure 49*). A partir flux cumulés de MES, 51% et 49% des MES sont respectivement apportées par le Rhône amont et la Saône, ce qui permet de valider les deux modèles géochimiques. Les contributions du Gier restent négligeables avec des contributions inférieures à 2%. Ces résultats sont en accord avec la valeur de référence (inférieure à 1%). Ainsi, pour cet échantillon, on ne peut pas conclure par rapport à la méthode d'extraction des métaux la plus adaptée à l'estimation des contributions des sources de MES.

L'échantillon AND_5 est principalement caractérisé par des MES issues de la Saône (52%) et du Rhône amont (44%). En considérant les modèles géochimiques, les contributions de la Saône sont majoritaires avec 58% et 60% respectivement pour la fraction totale et résiduelle. Les contributions en MES du Rhône amont sont sous-estimées, avec des contributions de 31% et 28% pour la fraction totale et résiduelle, respectivement, par rapport à la valeur de référence de 44%. Enfin, les contributions relatives du Gier sont de 4% d'après les données de flux cumulés de MES tandis que les modèles

géochimiques les estiment près de deux fois plus élevées (10% et 12% respectivement pour la fraction totale et résiduelle). Cependant, étant donné que les résultats des contributions pour la fraction totale et résiduelle ne présentent pas de différences majeures, il n'est pas possible de conclure sur l'avantage de l'utilisation des concentrations résiduelles en métaux par rapport aux concentrations totales.

Pour l'échantillon AND_6 caractérisant les apports en MES lors d'une crue du Rhône amont, les contributions des trois affluents estimées à partir du modèle géochimique résiduel sont similaires aux valeurs de référence définies par les flux cumulés de MES. En effet, le Rhône amont contribue à 78% des apports en MES à la station d'Andancette contre 20% et 2% respectivement pour la Saône et le Gier. Pour la fraction totale, les apports en MES du Rhône amont sont sous-estimés (67%) au profit de la Saône (27%) et du Gier (6%). Pour cet échantillon, les résultats obtenus à partir de la fraction résiduelle ont plus fiables que ceux modélisés avec les concentrations totales.

Ainsi, en combinant ces observations avec celles avancées pour le cas du Rhône amont, on suppose que la fraction résiduelle présente un outil efficace pour améliorer la procédure de traçage des sources de MES.

IV. Estimation des contributions des sources de MES à l'exutoire du bassin versant du Rhône

IV.1 Introduction

Le développement de la méthode de traçage réalisé sur le Rhône amont puis transposé au Rhône intermédiaire a permis de mettre en avant les avantages à appliquer un facteur de correction granulométrique aux concentrations en métaux et à utiliser la fraction résiduelle pour l'estimation des contributions relatives des sources. De plus, l'étude des méthodes de sélection des traceurs, pour le Rhône amont et intermédiaire, a mis en évidence que le nombre de traceurs utilisé pour définir une signature géochimique optimale dépend du site étudié. Ainsi, pour appliquer la méthode de traçage des sources à l'exutoire du bassin versant (superficie d'environ 90 000 km² ; Figure 17), la station d'Andancette a été utilisée pour représenter les apports en MES du Rhône amont et de la Saône. Ainsi, cinq sources potentielles sont identifiées : le Rhône amont et la Saône (Andancette), l'Isère, l'Ardèche, la Durance et le Gardon. Une seule étude, celle menée par Zebracki et al. (2015), a été réalisée sur les sources de MES à l'exutoire du bassin versant du Rhône. Zebracki et al. (2015) ont identifié trois sources comme le Rhône amont (qui intègre le Rhône amont et l'Isère), les affluents cévenoles et les affluents préalpins, qui ont été distingués sur la base des radionucléides. Ils estiment que la Durance contribue largement aux apports en MES à Arles même lorsqu'il y a une crue majeure sur le Rhône

amont. Zebracki et al. (2015) ont alors supposé que le stockage d'une partie des MES transportées dans les réservoirs des barrages et le temps de transport nécessaire entre l'amont et l'exutoire impliquent que les contributions du Rhône amont sont sous-estimées par rapport à celles attendues. A partir de ces observations, des contributions majeures sont attendues pour la Durance ou des affluents cévenoles lors de cures majeures. Cependant, pour ce site d'étude, on ne dispose ni de données des flux de MES pour tous les affluents, ni de base de comparaison pour valider les résultats. L'objectif de cette étude est d'éprouver la méthode de traçage des sources, basée sur la fraction totale et résiduelles des MES, sur un système impliquant un plus grand nombre de sources.

IV.2 Résultats

IV.2.1 Niveaux des concentrations en métaux et cations majeurs des affluents

La *Figure 50* montre les concentrations en métaux et cations majeurs mesurées dans la fraction totale et résiduelle des MES. Dans la fraction totale, le Gardon présente les concentrations les plus élevées en Al (95,7 ± 3,4g kg^{-1}), Ba (808 ± 25 mg kg^{-1}), Co (23,5 ± 2,2 mg kg^{-1}), Cr (102 ± 2 mg kg^{-1}), Fe (50,3 ± 3,4 g kg^{-1}), Ni (51,2 ± 2,6 mg kg^{-1}), V (136 ± 2 mg kg^{-1}) et Zn (283 ± 34 mg kg^{-1}). Pour le Sr, les concentrations sont significativement plus élevées pour la Durance que pour les quatre autres sources. En dehors du Sr, la Durance présente les concentrations les plus faibles pour l'Al (43,3 ± 6,8 g kg^{-1}), le Ba (204 ± 39 mg kg^{-1}), le Fe (22,3 ± 1,8 g kg^{-1}), le Mn (613 ± 33 mg kg^{-1}) et le Zn (73,3 ± 5,7 mg kg^{-1}), tandis que les concentrations en Ni (27,5 ± 3,3 mg kg^{-1}) et V (65,4 ± 9,3 mg kg^{-1}) sont plus faibles dans les échantillons de l'Ardèche. Pour le Co, le Cr, le Cu et le Ti, les concentrations sont significativement similaires entre l'Ardèche et la Durance.

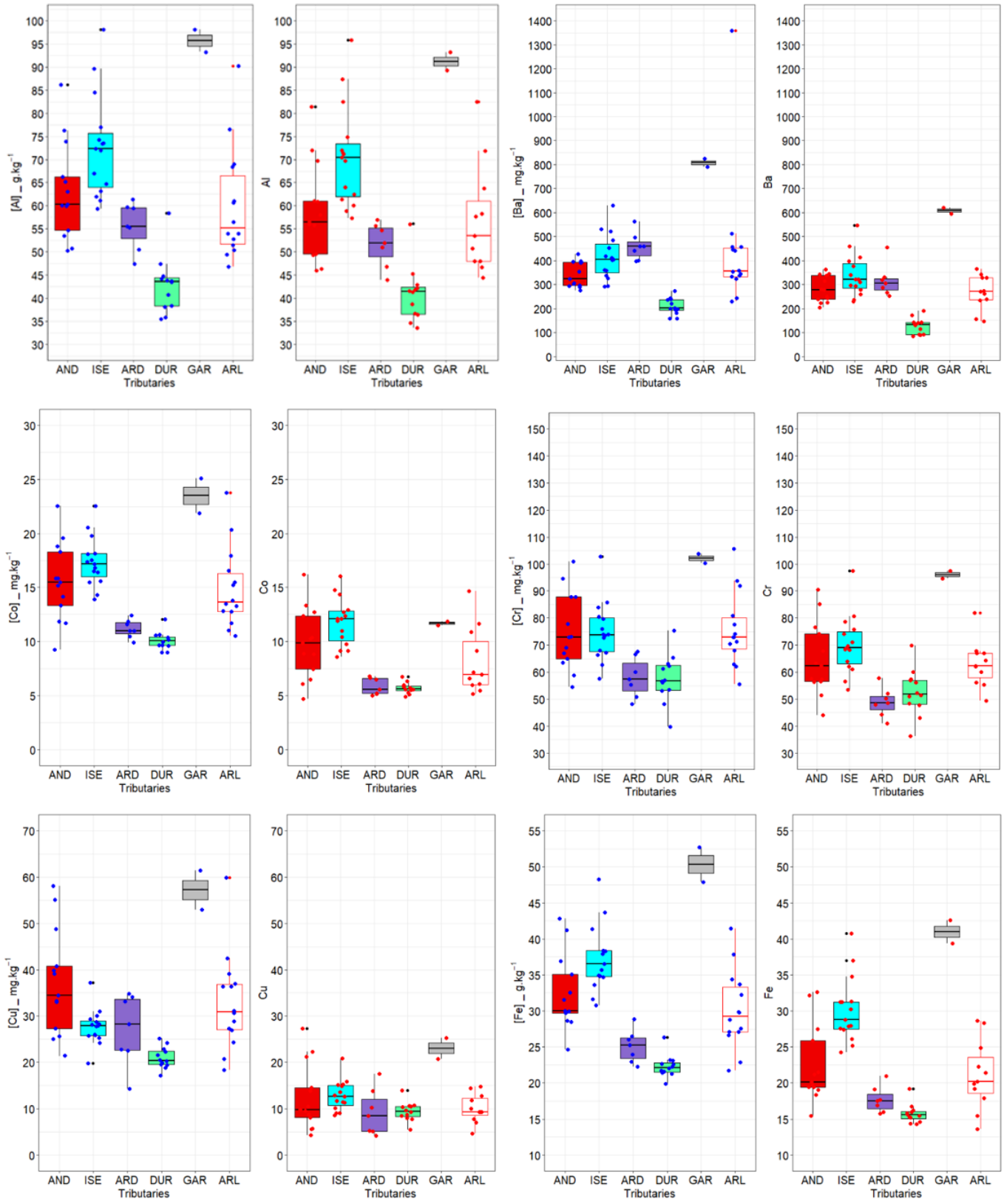
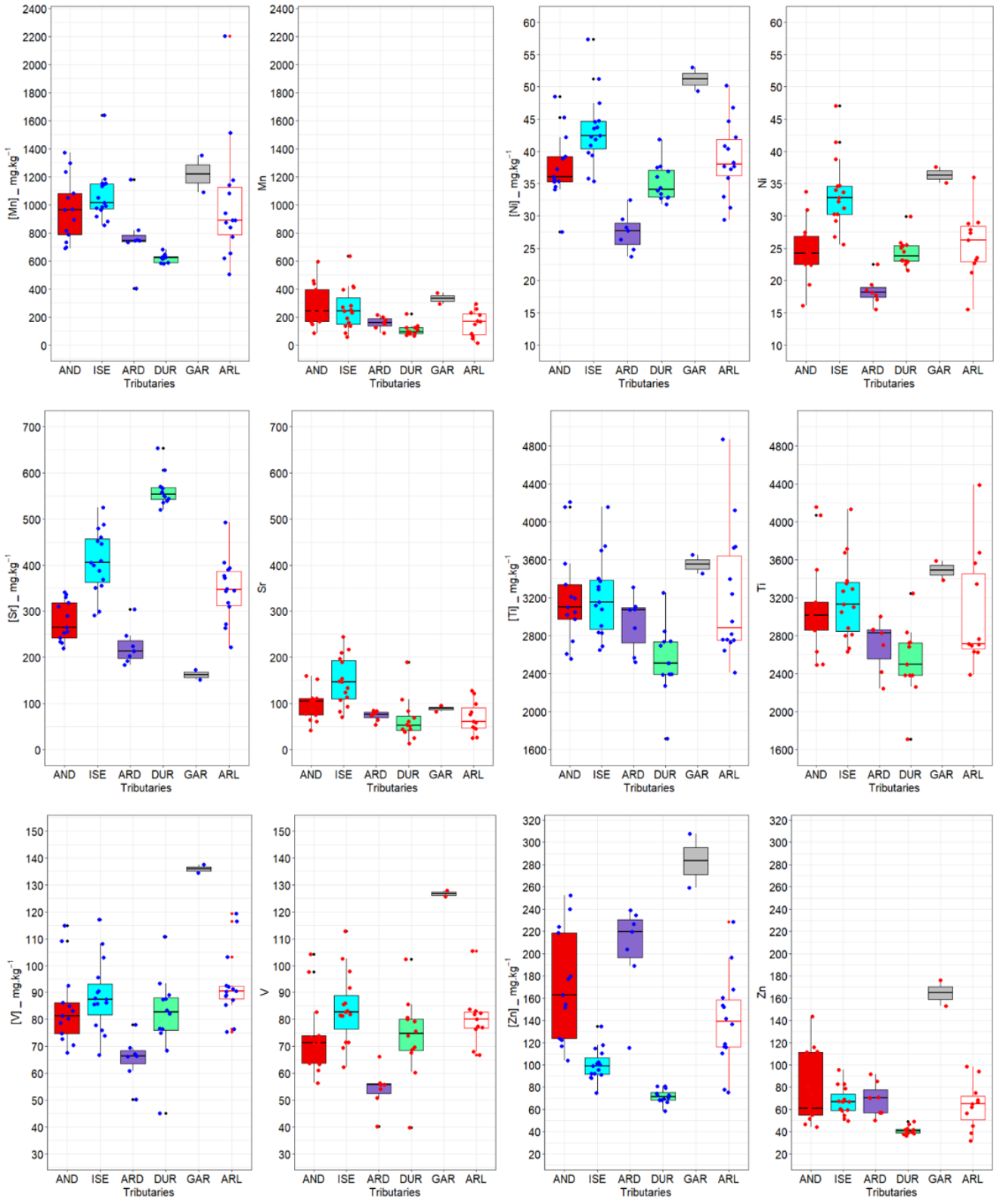


Figure 50 : Concentrations totales (points bleus) et résiduelles (points rouges) mesurées dans les échantillons de MES des cinq sources (Andancette, Isère, Ardèche, Durance, Gardon) et de la station cible (Arles).



Suite figure 50

Concernant les concentrations résiduelles, le Gardon est caractérisé par des concentrations en Al (91,2 ± 2,8 g kg^{-1}), Ba (608 ± 18 mg kg^{-1}), Cr (96,1 ± 1,9 mg kg^{-1}), Fe (41,0 ± 2,3 g kg^{-1}), V (127 ± 2 mg kg^{-1}) et Zn (165 ± 16 mg kg^{-1}) les plus élevées, tandis que les concentrations les plus faibles sont quantifiées

dans les échantillons de la Durance pour Al (40,9 ± 5,9 g kg^{-1}), Ba (126 ± 34 mg kg^{-1}) et Zn (41,1 ± 3,7 mg kg^{-1}), et l'Ardèche pour Ni (18,4 ± 2,2 mg kg^{-1}) et V (54,2 ± 7,8 mg kg^{-1}). Pour Co, Cr, Cu, Sr et Ti, les concentrations ne sont pas significativement différentes entre la Durance et l'Ardèche. Pour les concentrations en Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ti et Zn, il n'y a pas de différences significatives entre les MES du Rhône amont (Andancette) et les MES de l'Isère.

Globalement, les concentrations résiduelles ne sont pas significativement différentes des concentrations totales pour Al, Cr, Ti et V. Ces propriétés sont considérées comme étant peu réactives et donc il est possible d'utiliser les concentrations totales de ces propriétés pour estimer les contributions des sources. De la même façon que pour les études sur le Rhône amont et le Rhône intermédiaire, les propriétés sont classées en fonction de leur réactivité : réactivité faible (Al, Cr, Ti et V), modérée (Ba, Co, Fe et Ni) et forte (Cu, Mn, Sr et Zn). Le Tableau 11 reprend cette classification à la station de Jons (Rhône amont), la station d'Andancette (Rhône intermédiaire) et à la station d'Arles (Rhône aval).

Tableau 11: Récapitulatif des classifications des propriétés en fonction de leur réactivité (faible, modérée et forte) pour les trois sites étudiés: le Rhône amont (station de Jons), le Rhône intermédiaire (station d'Andancette) et le Rhône aval (station d'Arles).

Propriétés	Jons	Classification réactivité	Andancette	Classification réactivité	Arles	Classification réactivité
Al	6%	Faible	6%	Faible	6%	Faible
Ba	16%	Faible	19%	Faible	23%	Modérée
Co	45%	Modérée	42%	Modérée	42%	Modérée
Cr	11%	Faible	13%	Faible	12%	Faible
Cu	67%	Forte	66%	Forte	63%	Forte
Fe	31%	Modérée	31%	Modérée	28%	Modérée
Mn	79%	Forte	72%	Forte	75%	Forte
Ni	32%	Modérée	33%	Modérée	31%	Modérée
Sr	82%	Forte	62%	Forte	66%	Forte
Ti	3%	Faible	3%	Faible	3%	Faible
V	12%	Faible	12%	Faible	11%	Faible
Zn	56%	Forte	57%	Forte	51%	Forte

On remarque alors que le Ba est la seule propriété pour laquelle la réactivité augmente sensiblement. Alors qu'il est considéré comme étant peu réactif aux stations de Jons et d'Andancette, il présente une

réactivité modérée à la station d'Arles. Pour les autres propriétés, la réactivité reste la même de l'amont vers l'aval du bassin versant du Rhône.

IV.2.2 Sélection des traceurs

Etant donné que nous ne disposons pas de données de flux de MES pour tous les affluents sur la période étudiée et d'aucune autre base de validation, les comparaisons de la préparation des données (correction granulométrique) et des méthodes de sélection des traceurs ne seront pas abordées pour le Rhône aval. Pour les deux sites d'étude à l'amont, les modélisations réalisées à partir des concentrations résiduelles corrigées de la granulométrie résultent en des estimations des contributions des affluents plus fiables. Par conséquent, seuls les résultats obtenus avec les fractions résiduelles corrigées de la granulométrie ont été traités.

Pour l'étude des sources de MES à la station d'Arles, les traceurs conservés suite à la sélection statistique ont été répertoriés dans le Tableau 12. La capacité de ces propriétés à discriminer efficacement les cinq affluents est évaluée par la comparaison statistique des concentrations des métaux et éléments majeurs entre les affluents.

Pour Ba, les concentrations résiduelles ne diffèrent pas significativement entre les MES à la station d'Andancette, de l'Isère et de l'Ardèche. Ainsi, Ba permet de distinguer les MES issues plutôt de l'amont et de l'Ardèche des MES des affluents méditerranéens (Durance et Gardon). Les MES de l'Ardèche peuvent être distinguées des MES d'Andancette et de l'Isère avec les concentrations en Co. Cependant, en utilisant Co, la discrimination entre les MES de la Durance et celles de l'Ardèche est moins évidente. Dans le cas du Cr, on ne discrimine pas les apports en MES d'Andancette et de l'Isère, ce qui peut s'expliquer par des caractéristiques géologiques similaires du fait de leur proximité. Lorsque l'on considère le Cu, la discrimination du Gardon est optimale bien que les concentrations en Cu dans les MES du Gardon restent significativement différentes des concentrations à Arles. Par conséquent, les apports en MES du Gardon ne permettent pas d'expliquer les concentrations en Cu dans les MES à Arles. Dans le cas du Fe, les MES prélevées à Andancette sont caractérisées par des concentrations significativement différentes des quatre autres affluents mais sont similaires aux concentrations mesurées dans les MES de la station d'Arles. Ainsi, le Fe permet de discriminer les MES d'Andancette des MES des autres affluents. Pour le Ti, les concentrations des MES de la Durance ne diffèrent pas significativement des concentrations dans les MES de l'Ardèche. Enfin, le Sr et le V permettent de distinguer les MES apportées par l'Isère, avec des niveaux de concentrations similaires à ceux mesurés dans les MES de la station d'Arles.

Tableau 12 : Résultats de la sélection statistique des traceurs qui discriminent les cinq affluents pour l'étude des sources à la station d'Arles. La méthode de sélection comprend l'exclusion des propriétés non-conservatives via le range-test, l'exclusion des propriétés qui ne présentent pas de différences de concentrations entre les sources (test de Kruskal-Wallis) puis la sélection des traceurs discriminants par l'AFD.

Propriétés	Range-test	Test de KW	AFD
Al	V	V	-
Ba	V	V	95
Co	V	V	97
Cr	V	V	95
Cu	V	V	97
Fe	V	V	62
Mn	X	X	-
Ni	V	V	-
Sr	V	V	95
Ti	V	V	95
V	V	V	81
Zn	X	X	-

En conclusion, les huit traceurs géochimiques intégrés dans le modèle de mélange permettent de discriminer les cinq affluents et donc de favoriser des modélisations fiables des contributions de ces sources. Dans la littérature, une seule étude, menée par Zebracki et al. (2015), a été réalisée sur la totalité du bassin versant du Rhône pour tracer les sources de MES en transit à la station d'Arles. Cependant, les affluents n'ont pas été considérés individuellement en tant que sources mais ont été regroupés selon leur caractéristiques hydrologiques : les affluents du Nord sont caractérisés par des crues océaniques, l'Ardèche et le Gardon influencés par des crues cévenoles puis la Durance soumise à des crues méditerranéennes (Zebracki et al., 2015). Pour distinguer ces trois groupes d'affluents, ils ont intégré les traceurs radiométriques dans le modèle de mélange. Ainsi, l'avantage d'utiliser les traceurs géochimiques dans notre étude est qu'ils permettent de distinguer chacun des affluents considérés.

IV.2.3 Estimations des contributions relatives des sources de MES à l'exutoire du bassin versant du Rhône

Pour chaque échantillons collectés à Arles, les données de débits ont été répertoriées dans le Tableau 13. Ces données permettent d'appréhender, de façon globale, les apports de chaque affluent à la station d'Arles sans toutefois valider les contributions obtenues.

Tableau 13: Récapitulatif des données de flux cumulés de MES (en t) pour la station d'Arles et les données de débits (en $m^3 s^{-1}$) pour chaque échantillon et pour tous les affluents. Données issues de banque Hydro et BDOH. Les seuils de crue présentés sont issus de Launay, 2014. Les valeurs de débits qui dépassent le seuil de crue définit sont surlignées en rouge (Arles) en gris clair (Amont), jaune (Isère), violet (Ardèche), gris foncé (Gardon) et vert (Durance).

Dates	Code échantillons	Flux MES Arles (t)	Débits ($m^3 s^{-1}$)					
			Arles	Amont (Andancette)	Isère	Ardèche	Gardon	Durance
Seuil crues	-	-	3000	1383	600	845	402	300
03/01/2012	ARL_1	27 804	2961	2600	489	35	-	118
20/02/2012	ARL_2	518.8	770	605	284	10	-	79
17/04/2012	ARL_3	5714	2087	1128	368	160	-	86
12/11/2012	ARL_4	475 810	3964	2083	935	234	110	484
04/09/2013	ARL_5	1536	745	505	177	6.14	3.93	162
20/01/2014	ARL_6	885 563	5234	1560	436	1050	282	951
14/10/2014	ARL_7	69 727	3299	975	194	1096	729	129
07/11/2014	ARL_8	73 191	2970	1332	126	1322	63	210
15/11/2014	ARL_9	109 246	4907	1420	482	1490	660	538
13/01/2015	ARL_10	4 759	1807	1422	-	25	18	145

La Figure 51 illustre les résultats des contributions des cinq affluents modélisés à partir des concentrations résiduelles corrigées de la granulométrie des huit traceurs sélectionnés (Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Sr, Ti, V ; Tableau 12) pour quatre échantillons caractérisant une crue pour chaque affluent. ARL_1 permet de caractériser les sources de MES pour une crue à la station d'Andancette, ARL_4 pour une crue de l'Isère et de la Durance, ARL_6 pour une crue de l'Ardèche et de la Durance et ARL_9 pour une crue de l'Ardèche, du Gardon et de la Durance.

Pour l'échantillon ARL_1, on estime que les apports de l'Isère sont les plus importants et représentent 39% des MES à Arles tandis que les apports en MES du Rhône amont (station d'Andancette) sont de 21 %. Etant donné que le Rhône à Andancette était en crue à cette période, les contributions du Rhône amont devraient être plus importantes. Cependant, la charge en MES du Rhône amont peut s'avérer moindre que celle de l'Isère, mais l'absence de données de flux de MES pour ces affluents ne garantit aucune validation. Ensuite les contributions de l'Ardèche et de la Durance sont similaires et contribuent à 17% et 20 % aux MES de la station d'Arles. Les travaux de Zebracki et al. (2015) ont étudié les apports en MES du Rhône amont (Amont + Isère), des affluents cévenoles et préalpins ainsi que les apports en MES des différents types de crues (océaniques, cévenoles, méditerranéennes et généralisées) à la station d'Arles entre 2001 et 2011. En ce qui concerne les contributions du Rhône amont, ils estiment que les valeurs ne sont pas aussi importantes que celles attendues, notamment pendant les crues océaniques. Zebracki et al (2015) émettent l'hypothèse que l'absence de contributions marquées du Rhône amont pendant ces évènements est due au temps de transport nécessaire entre l'amont et l'exutoire du bassin versant mais aussi à cause du stockage d'une partie des MES dans les réservoirs des nombreux barrages le long du corridor rhodanien. Par conséquent, cela peut expliquer ces contributions du Rhône amont plus faibles que celles prévues.

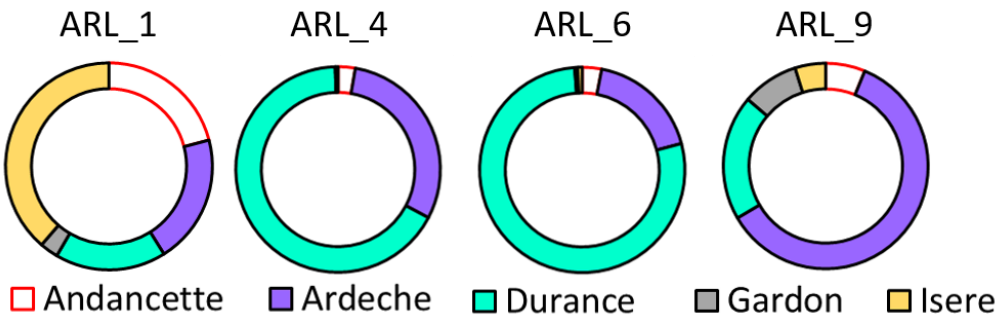


Figure 51 : Estimations des contributions des cinq affluents (le Rhône amont à la station d'Andancette, l'Ardèche, l'Isère, la Durance et le Gardon) pour 9 échantillons prélevés à la station d'Arles entre janvier 2012 et septembre 2015.

Pour les échantillons ARL_4 et ARL_6, les contributions en MES sont partagées entre la Durance (67% et 78%, respectivement) et l'Ardèche (30% et 18%, respectivement). Cela peut s'expliquer par la crue de la Durance et une augmentation du débit de l'Ardèche pour ARL_4 et une crue de la Durance et de l'Ardèche pour ARL_6. On peut aussi observer que la crue répertoriée sur l'Isère pour l'échantillon ARL_4 n'apporte pas de MES à l'exutoire, ce qui appuie l'hypothèse précédente sur le temps de transport qu'il y a entre la confluence de l'Isère et la station d'Arles. Par conséquent, du fait du décalage existant entre les crues des affluents du nord et la détection de leur MES à Arles, il est normal de ne pas quantifier d'apports en MES de l'Isère.

Enfin, l'échantillon ARL_9 est caractérisé par 60 % de MES de l'Ardèche, 20 % de la Durance et 9 % du Gardon, ce qui est cohérent avec les crues répertoriées sur ces trois affluents, notamment celle de l'Ardèche (Tableau 13).

Le Tableau 14 regroupe les résultats des contributions des affluents modélisées pour tous les échantillons prélevés à la station d'Arles. Pour les échantillons de MES collectés en régime de base (ARL_2, ARL_3, ARL_5, ARL_10), les apports en MES de la Durance sont majoritaires avec une moyenne de 50 ± 7 % (Tableau 14). Pour trois des échantillons de base (ARL_2, ARL_3 et ARL_5), l'Ardèche représente le deuxième contributeur en MES à la station d'Arles. Cependant, hormis ARL_3, les débits sont très faibles, ce qui ne reflète pas les contributions de l'ordre de 24% et 27% pour ARL_2 et ARL_5. Etant donné qu'aucun des affluents considérés n'est en crue et n'ayant pas les données de flux de MES qui caractérisent les affluents pour ces périodes de prélèvements, on suppose que ces répartitions des contributions sont cohérentes.

Tableau 14: Récapitulatif des valeurs des contributions relatives des affluents estimées pour chaque échantillon de MES à Arles.

Conditions hydrologiques	**Echantillons**	**Contributions relatives (%)**				
		Amont	Isère	Ardèche	Gardon	Durance
Crues	ARL_1	21	39	20	3	17
	ARL_4	3	0.4	30	0.02	67
	ARL_6	3	0.7	18	0.5	78
	ARL_7	23	46	5	23	2
	ARL_8	22	27	19	21	11
	ARL_9	6	5	60	9	20
Régime de base	ARL_2	7	3	24	10	56
	ARL_3	6	2	35	4	53
	ARL_5	6	3	27	17	48
	ARL_10	11	17	2	29	41

En comparant les valeurs des contributions répertoriées dans le Tableau 14 avec celles estimées par Zebracki et al. (2015) (Tableau 15), on observe que, de manière générale, la Durance est le principal contributeur de MES à la station d'Arles à l'échelle interannuelle. Cependant, nos estimations de la charge sédimentaire réalisées à l'échelle de l'affluent, à la suite de la modélisation des contributions, montrent que le Rhône amont et l'Isère apportent plus de MES à Arles que pour l'étude de Zebracki et

al. (2015). Cela peut s'expliquer par la différence entre les types de sources étudiés (les affluents individuels contre les affluents regroupés par types de crues).

Tableau 15 : Récapitulatif des valeurs de la charge sédimentaire (en tonnes) et des contributions relatives en terme de charge sédimentaire (en %) calculées en moyenne pour un jour pour chaque groupe d'affluents regroupés par type de crue. Source: Zebracki et al., 2015.

Affluents	Types de crues	Charge sédimentaire moyenne (t)	Contribution relative (%)
Amont + Isère	Océanique, généralisée	1863	35
Durance	Méditerranéenne, généralisée	2822	53
Cévenols (Gardon, Ardèche)	Cévenole, généralisée	603	11

IV.3 Conclusion

De façon globale, nos résultats ont permis de démontrer que la Durance et l'Ardèche sont les principaux contributeurs à l'exutoire du bassin versant du Rhône que ce soit en régime de base (échantillons ARL_2, 3 et 5) ou pendant une crue du Rhône associée à celles des affluents (échantillons ARL_1, 4, 6 et 9). Ces résultats confirment les hypothèses émises relatives aux apports majeurs de la Durance et aux faibles contributions du Rhône amont. En complément, pour valider ces résultats, il conviendrait de réaliser des mélanges artificiels, comme pour le Rhône amont, ou virtuels, comme le préconisent Palazón et al. (2015), Gaspar et al. (2019b) ou Uber et al. (2019).

V. Conclusion sur les modèles de traçage des MES

D'après les résultats obtenus pour le Rhône amont (station de Jons) et intermédiaire (station d'Andancette), l'utilisation des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie, comparée aux concentrations brutes, dans les modèles géochimiques améliore la fiabilité des estimations des contributions des sources. Ces résultats ont été validés sur la base du modèle hydro-sédimentaire 1D, pour le Rhône amont, et des flux de MES mesurés pour le Rhône intermédiaire. Par conséquent, nous avons, par la suite, systématiquement utilisé des concentrations en métaux corrigées de la granulométrie lorsque la relation entre les concentrations en métaux et la D50 est significative.

Pour l'étude de la méthode de sélection des traceurs la plus appropriée, l'étude réalisée sur le Rhône amont, à la station de Jons, a mis en évidence que l'approche 2, qui implique l'utilisation d'un minimum de n traceurs pour discriminer les n sources, donne des estimations plus fiables des contributions des sources que les deux autres approches. Par conséquent, l'approche 1, qui sélectionne les traceurs après le range-test, et l'approche 3 (approche réductionniste, qui conserve n-1 traceurs dans la

signature géochimique), ne sont pas conservées pour étudier les différences entre la fraction totale et la fraction résiduelle. Nos résultats sont en accord avec ceux exposés dans les travaux de Sherriff et al. (2015) et Smith et al. (2018).

La comparaison des modélisations des sources pour les fractions totales et résiduelles, que nous avons effectuée pour le Rhône amont (station de Jons) et le Rhône intermédiaire (station d'Andancette), démontre que l'application des concentrations résiduelles améliore la fiabilité des estimations des contributions par rapport aux concentrations totales. Par exemple, en étudiant l'évolution de la réactivité des éléments le long du continuum fluvial, nous avons observé que Ba présente une faible réactivité, avec la fraction réactive comptant pour moins de 20% de la fraction totale, à la station de Jons et d'Andancette, tandis qu'il devient modérément réactif à l'exutoire du bassin versant. Ainsi, la méthode de traçage basée sur l'utilisation des concentrations résiduelles s'avère prometteuse notamment pour diminuer l'impact de la réactivité des propriétés sur les résultats des contributions des sources. Ainsi, cette méthode a ensuite été appliquée pour reconstruire les historiques des sources de MES sur deux carottes de sédiment.

Dans le cas du Rhône amont, les résultats obtenus pour chaque verrou méthodologique étudié ont été validés sur la base de mélanges artificiels. Les résultats suggèrent que, pour la fraction totale, l'intégration d'un grand nombre de traceurs (approches 1 et 2) dans les modèles de mélange permet une estimation fiable des contributions des sources. L'approche réductionniste reste la méthode la moins adaptée pour la sélection des traceurs. Pour la fraction résiduelle, il n'y a pas de différence entre les résultats obtenus pour les trois approches de sélection. De plus, les modélisations des sources pour les mélanges artificiels montrent que les estimations sont plus fiables pour la fraction totale que pour la fraction résiduelle. Ces conclusions diffèrent donc, en partie, de celles mises en évidence à la station de Jons. Ces différences s'expliqueraient par l'impossibilité de corriger les concentrations en métaux pour les mélanges artificiels. En effet, la D50 pour la station cible artificielle n'a pas pu être calculée en raison de la non-additivité des valeurs de D50 et, par conséquent, les concentrations brutes ont été conservées pour valider les modèles « réels » réalisés à partir des concentrations corrigées.

Enfin, la méthode de traçage basée sur les concentrations résiduelles corrigées de la granulométrie a été appliquée avec succès à l'exutoire du bassin versant du Rhône, à la station d'Arles. En général, nous estimons que les MES transitant à la station d'Arles viennent principalement de la Durance et de l'Ardèche, ce qui est cohérent avec les données disponibles dans la littérature (Zebracki et al., 2015). Cependant, il n'y a pas de données de flux de MES ou de débits disponibles pour tous les affluents, ce qui limite la validation des résultats obtenus.

Chapitre 4 :

Historique des apports des matières en suspension sur le bassin versant du Rhône

I. Introduction

Connaitre les tendances temporelles des apports sédimentaires d'un bassin versant s'avère utile pour mieux documenter les modifications antérieures des flux de MES en lien avec les crues historiques ou les aménagements d'un fleuve (Collins et al., 1997a ; Navratil et al., 2012). Cependant, l'application d'une méthode de traçage des sources de MES/sédiments sur des historiques de dépôts sédimentaires se heurte à plusieurs verrous méthodologiques et, notamment, celui de la conservativité des traceurs (cf. Chapitre 1). En effet, les apports anthropiques en métaux étaient plus importants dans les années 70-80 par rapport à aujourd'hui, ce qui conduit, pour certaines propriétés (i.e. ETM dans notre cas d'étude), à des concentrations en métaux totaux dans les dépôts sédimentaires passés plus élevées que celles mesurées dans les MES contemporaines (Dendeviel et al., 2020). De plus, dans les carottes sédimentaires, les éléments traces et majeurs sont soumis aux processus diagénétiques, ce qui implique un changement de partition des éléments avec la profondeur. Dans la littérature, les concentrations totales des ETM sont utilisées pour tracer les sources de MES/sédiments mais la fluctuation de leurs apports dans le temps et leur réactivité dans les réservoirs sédimentaires représentent un verrou qu'il convient de bien mieux appréhender dans les études de fingerprinting. En effet, dans certains cas les sources et les cibles sont peu ou pas comparables pour évaluer des contributions relatives historiques des apports de sédiments.

Après avoir démontré l'intérêt d'utiliser la fraction résiduelle des ETM pour tracer les sources contemporaines des MES à l'échelle du Rhône (cf. Chapitre 3), la méthode de traçage des sources a été appliquée sur deux carottes sédimentaires. La première carotte, localisée sur le Rhône amont, intègre seulement trois sources (i.e., affluents) et a permis de montrer dans quelle mesure l'utilisation de la fraction résiduelle des ETM dans les sédiments/MES permettait d'optimiser le nombre de traceurs disponibles (conservatifs) pour la discrimination des sources. La seconde carotte, collectée à l'exutoire du bassin versant, a permis de proposer pour la première fois à l'échelle du Rhône, un historique des contributions des apports en MES à la Mer Méditerranée sur les 40 dernières années.

II. Historiques des apports en MES : application des méthodes de traçage sur le Haut-Rhône

II.1 Contexte et objectif

La carotte sédimentaire prélevée sur la partie amont du bassin versant du Rhône a permis d'appliquer la méthode de traçage sur un système fluvial simplifié avec seulement trois sources ou affluents. L'objectif de l'approche était de démontrer l'intérêt de la fraction résiduelle des ETM pour tracer les

sources historiques des MES/sédiments à partir de signatures déterminées dans des MES contemporaines.

II.2 Présentation du site et de la démarche expérimentale

Le site étudié, situé à l'amont du bassin versant du Rhône, occupe une superficie d'environ 7000 km². Il intègre trois affluents principaux (l'Arve, le Fier et le Guiers) et la station cible située sur la lône de La Morte (cf. Chapitre 2. II.2 ; Figure 24). Les MES de l'Arve et le Fier ont été échantillonnées à l'aide d'un piège à particules et récupérées avec un pas de temps mensuel. Pour le Guiers, en raison du vandalisme, les MES ont été collectées ponctuellement, principalement lors de crues (débit > 30 $m^3 s^{-1}$). La carotte sédimentaire a été collectée sur la Lône de La Morte à l'aide d'un carottier manuel et de tubes en PVC de 100 mm de diamètre.

L'archive sédimentaire, datée par le $^{210}Pb_{ex}$ et le ^{137}Cs, a permis d'appliquer la méthode de traçage sur des dépôts sédimentaires remontant à 1984. Les MES ont été minéralisées de façon à extraire d'une part, la fraction totale des métaux et éléments majeurs et d'autre part, les phases les plus réactives. La différence entre les concentrations quantifiées dans ces deux fractions a permis d'en déduire les concentrations résiduelles des propriétés étudiées (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn) (cf. Chap. 2). Les concentrations totales et résiduelles ont été intégrées dans deux modèles de mélange géochimique différents. Afin d'évaluer la pertinence de la fraction résiduelle par rapport à la fraction totale, nous avons comparé les contributions des sources modélisées par ces deux approches. Enfin, nous avons calculé les incertitudes et évalué la validité de ces modèles à l'aide de connaissances sur les apports de MES dans le passé (e.g. crues).

II.3 Principaux résultats et conclusion

La comparaison des résultats pour la fraction totale et résiduelle des ETM dans les MES/sédiments a été réalisée à chaque étape de la procédure de traçage : range test, estimation des contributions relatives des sources, estimation des incertitudes. Dans un premier temps, les propriétés ont été classées en trois groupes selon leur réactivité, représentée par la proportion de la fraction résiduelle par rapport à la fraction totale : 1) les propriétés avec une réactivité faible (avec la fraction résiduelle représentant plus de 80% de la fraction totale : Al, Ti, Ba, Cr, Li et V), 2) intermédiaire (proportion entre 50 et 80% : As, Co, Fe, Mg et Ni) et 3) forte (proportion < 50% : Cd, Cu, Mn, Pb, Sr et Zn). Pour les propriétés dites « fortement réactives », les concentrations totales en Cu et Cd par exemple, augmentent avec la profondeur du fait des apports anthropiques antérieurs, tandis que les concentrations résiduelles sont relativement stables. Cela implique que pour ces propriétés, la fraction résiduelle s'avère plus pertinente que la fraction totale.

Pour l'étape de l'exclusion des propriétés non-conservatives par le range test, l'avantage de la fraction résiduelle est avéré (Figure 52). En effet, le nombre de propriétés conservées après le range test dans la fraction résiduelle représente presque le double (13/17) des propriétés conservées dans la fraction totale (8/17). Ainsi, lorsqu'un plus grand nombre de traceurs est requis, avec l'augmentation du nombre de sources, la fraction résiduelle permet d'obtenir un nombre beaucoup plus important de traceurs conservatifs à disposition pour la sélection statistique des traceurs afin d'estimer les contributions des sources au cours du temps.

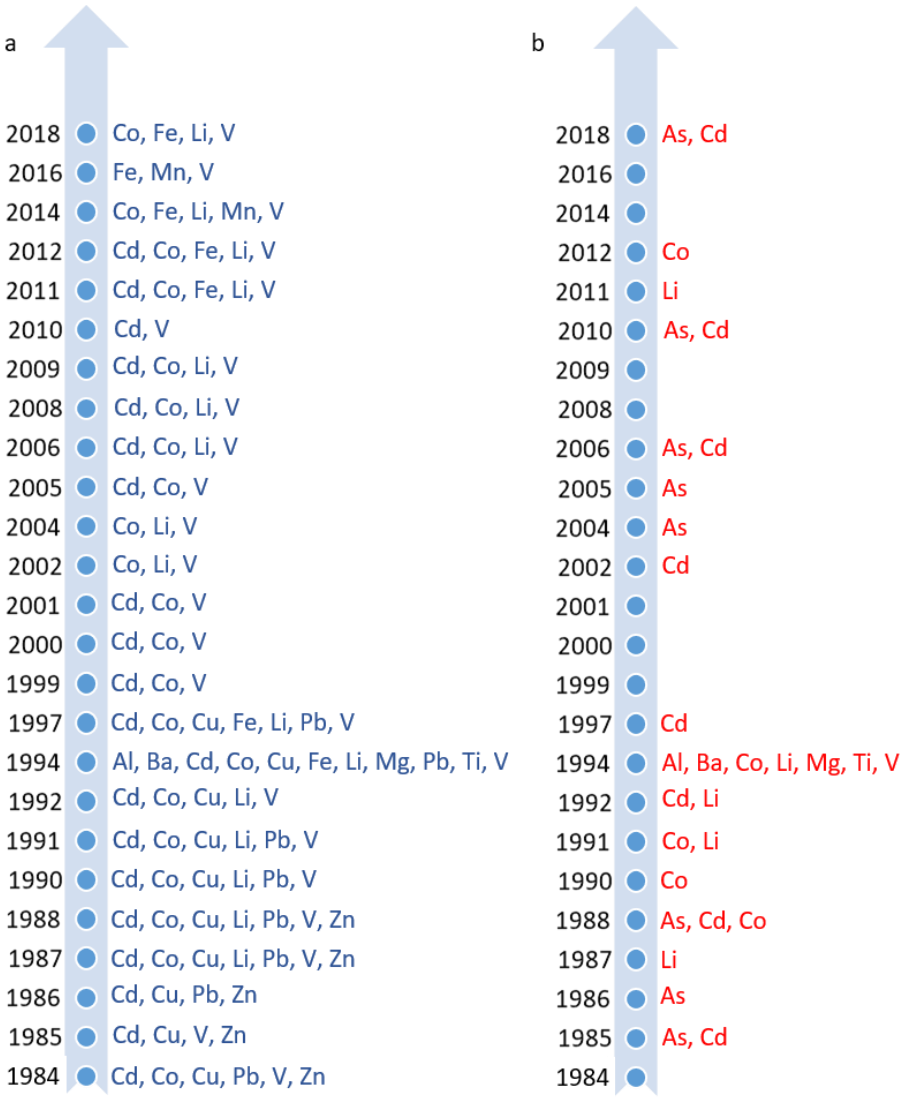


Figure 52 : Propriétés géochimiques exclues de la procédure après le range test pour les concentrations en métaux dans la fraction totale (a) et résiduelle (b) de chaque strate de la carotte de sédiment en fonction du temps.

Les résultats des contributions des sources modélisées ont été comparés sur la base des évènements hydrologiques connus. Comme l'illustre la Figure 53, les contributions en MES de l'Arve estimées par le modèle de traçage avec la fraction résiduelle sont plus importantes que celles obtenues pour la fraction totale sur toute la période étudiée, ce qui est pertinent avec les évènements hydrologiques

associés aux différentes strates de la carotte de sédiment. Par exemple, pour la strate de 1990, caractérisée par une crue de l'Arve (débit de 643 m^3 s^{-1}), les contributions modélisées à partir des concentrations résiduelles sont de l'ordre de 75% contre 49% pour la modélisation à partir des concentrations totales.

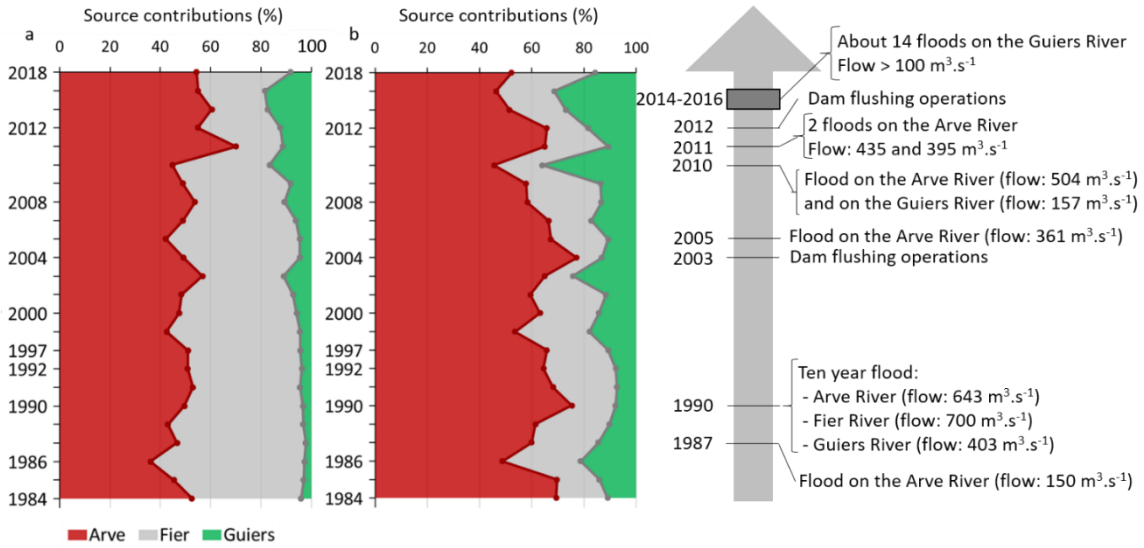


Figure 53: Reconstruction de l'historique des contributions relatives en MES (%) de l'Arve, du Fier et du Guiers modélisées à partir des concentrations totales (a) et résiduelles (b) en traceurs.

Ces résultats démontrent que, pour l'étude des historiques des contributions dans une carotte sédimentaire à partir de MES contemporaines, l'utilisation des concentrations résiduelles en ETM permet d'avoir un plus grand nombre de traceurs à disposition et d'obtenir des estimations plus fiables qu'en utilisant les concentrations totales qui sont fortement influencées par les apports historiques anthropiques.

Article n°2 – Publié dans Journal of Environmental Management: « Relevance of using the non-reactive geochemical signature in sediment core to estimate historical tributary contributions ». DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.112775

Relevance of using the non-reactive geochemical signature in sediment core to estimate historical tributary contributions

Céline Bégorre[a], Aymeric Dabrin[a], Amandine Morereau[b], Hugo Lepage[b], Brice Mourier[c], Matthieu Masson[a], Frédérique Eyrolle[b], Marina Coquery[a]

[a]INRAE, UR RiverLy, 5 rue de la Doua, CS 20244, 69625 Villeurbanne Cedex, France

[b]Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SRTE/LRTA, BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, France

[c]Université de Lyon, UMR5023 LEHNA, Université Lyon 1, ENTPE, CNRS, 3 rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin, France

Abstract:

Fluvial suspended particulate matter (SPM) fluxes transport large amounts of contaminants that can affect water quality and river ecosystems. To better manage these inputs in river systems, it is essential to identify SPM and sediment sources. Many studies have applied a fingerprinting method based on using metals integrated into a numerical mixing model to estimate source contributions in a watershed. Most fingerprinting studies use contemporary SPM to trace historical inputs, whereas their metal concentrations were modified over time due to anthropogenic inputs. Moreover, total concentrations of these properties are subject to change due to diagenetic processes occurring in stored sediments. The aim of this study was to assess the relevance of using the non-reactive fraction of metals (i.e. metals and metalloids) in fingerprinting studies to estimate the historical contributions of SPM tributary inputs in a sediment core. To assess metal concentrations in the 'conservative' (i.e. non-reactive) fraction, SPM (samples of sources) and sediment core layers (targeted sediments) were subjected to total mineralization and soft extraction, and the non-reactive fraction was obtained by calculating the difference between the two extractions. This approach was applied on a sediment core from the Upper Rhône River (France), using geochemical signature in contemporary SPM of three major tributaries. We showed that the non-reactive fraction retains a higher number of metals in the range test for the deepest layers, which are characterized by significant anthropogenic inputs. Through apportionment modelling using Monte Carlo simulation, we demonstrated that the tributary contributions computed using the non-reactive fraction are more consistent with historical flood and water flow data and have lower uncertainties than with the total fraction. Working with the non-reactive fraction made it possible to decipher historical inputs of SPM using contemporary SPM samples. This approach enables robust identification of sub-catchment areas liable to provide large quantities of SPM. The non-reactive fraction can be used in a variety of environmental conditions and at various spatial and temporal scales to provide a robust quantification of sediment sources.

Keywords:

Geochemical fingerprinting; sediment core; non-reactive fraction of metals; suspended particulate matter (SPM)

1. Introduction

Suspended particulate matter (SPM) is important for biogeochemical cycling and aquatic ecosystem functioning, but it can also have negative impacts on water quality, ecosystems, and the economy (i.e. causing dysfunctions in power plants that use river water, filling reservoirs) (Navratil et al., 2012; Torres-Astorga et al., 2018). Identifying SPM sources can help improve river management to reduce the sediment and associated contaminants load in rivers by implementing remediation actions in source areas. In general, sediment source fingerprinting studies focus on estimating spatial sources of SPM in hydrosystems or on methodological aspects (Walling, 2005; Collins et al., 2017). Fingerprinting methods for tracing sources of SPM or sediment, which has evolved considerably since the 1970s, employ tracers (Walling, 2013; Collins et al., 2017). Tracer science has also evolved with analytical techniques developed to greatly increase the number of physical, biological, geochemical and other properties that can serve for source tracing (Walling, 2013; Collins et al., 2020). A majority of fingerprinting studies have used geochemical properties as tracers (e.g. trace metals/metalloids, major elements; Collins et al., 2020), which is explained by the inclusion of these properties in the composition of soils and SPM that are typical of each watershed. Thus, these properties provide an effective tool to discriminate the potential sources identified.

As signalled in the review of D'Haen et al. (2012), few studies have focussed on the application of source tracing to sediment cores. However, the historical inputs of SPM from different sources can provide retrospective information on environmental events (floods) or modifications of SPM fluxes, such as dam construction, bank stabilization or revegetation (Collins et al., 1997; Navratil et al., 2012). Dhivert et al. (2016) showed that past anthropogenic inputs were higher for several metals/metalloids (e.g. Bi, Cd, Hg, As, Pb), leading to increased concentrations of some properties in the deepest layers of the core. We therefore deduce that there are differences in concentrations between the sources and the deepest layers of the sediment core, which means that the elements concerned are reactive because the geochemical signature of the deposited SPM has changed over time. Moreover, source fingerprinting in sediment cores does carry some limitations, since total metal concentrations that include anthropogenic inputs and the use of contemporary SPM are commonly used in literature to trace historical sources.

In order to account for the conservatism of tracers in the total fraction, fingerprinting studies generally apply a mass conservation test called the range test (Collins et al., 2017). However, Owens et al. (2016) showed that the range test lacks reliability as some tracers could pass the test yet still have non-conservative behaviour. Moreover, a conservative property could be out of the range of the considered sources, as there might be one unidentified source. Given the challenge of establishing tracer conservativism, using the total concentration of tracers may add uncertainties on the model results due to the reactivity of some of the metals (i.e. including metals and metalloids in the following text). To address this issue, Dabrin et al. (2014) tested the use of trace elements analyzed in the non-reactive fraction to trace qualitatively the origin of contemporary SPM from two sources (tributaries) in the highly reactive Gironde estuary. More recently, a similar approach proved useful to trace the SPM contributions of five tributaries on the Upper Rhône River (Dabrin et al., 2021). Furthermore, several studies show that total metal concentrations in sediment have widely varied over the past decades (e.g. Audry et al., 2004; Dhivert et al., 2016), and may be modified as a result of diagenetic processes that occur in the sediment column (D'Haen et al., 2012; Collins et al., 2017). It is therefore essential to ensure the conservativism of properties for tracing SPM sources over a large time-scale (i.e. using sediment cores). Thus, the use of the non-reactive fraction could be advantageous for the application of fingerprinting methods in a multitude of environments (i.e. estuaries, delta, acid mine drainage) and, then, implement management actions aimed at reducing major sediment inputs to rivers.

There are still only few studies focusing on the potential reactivity of metals in the total fraction (Ankers et al., 2003; Carter et al., 2006; Pulley et al., 2015). Pulley et al. (2015) applied the range test to investigate tracer conservatism (i.e. magnetic, radionuclide, and geochemical tracers) in layers of six sediment cores in the Nene River watershed (UK). If some properties failed the range test for some core layers, then the corresponding layers were removed from further analysis (Pulley et al., 2015). This method, advocated by Collins et al. (2017), results in the loss of a large amount of information on sources over time, information which may be essential for this type of study. Another limitation in the identification of historical inputs of SPM is the difference in grain size between contemporary SPM sources and sediment core layers. As many metals (i.e. As, Cu, Cd, Ni, Co, Zn, Pb) have a strong affinity with fine particles (Horowitz, 1991; Koiter et al., 2015), SPM can have higher concentrations of some metals than the coarser particles deposited in sediment cores. To homogenize the particle size distribution between sediment core layers and source samples (SPM from tributaries or surface soil samples), some studies include a particle size correction of the geochemical concentrations (metals, rare earths and major cations; Manjoro et al., 2017).

Given the methodological limitations to ensuring tracer conservatism, here we set out to: (1) investigate the relevance of using the nonreactive fraction of metals in fingerprinting approaches applied on a sediment core, and (2) assess the historical contributions of SPM inputs in a sediment core collected on the Upper Rhône River, downstream of three major tributaries, using the total and non-reactive fractions. For that purpose, we focussed on historical SPM inputs in the Rhône River basin, which is one of the largest watersheds and the main contributor of SPM to the Mediterranean Sea (Launay, 2014; Zebracki et al., 2015; Delile et al., 2020).

2. Materials and Methods

2.1. Study area

The Rhône River is one of Europe's major rivers and the biggest sediment input to the Mediterranean Sea, with an inter-annual mean of 324 t km^{-2}.$year^{-1}$ for the 1994–1995 period (Launay, 2014; UNEP/MAP, 2003). Its watershed covers an area of 95,600 km^2 and a wide diversity of geological and climatic conditions (Zebracki et al., 2015; Delile et al., 2020). Since 2010, concentrations and fluxes of SPM and associated contaminants of the Rhône River and its tributaries are monitored and managed under the Rhône Sediment Observatory (OSR) program. A monitoring network up and running since 2009 collects a large set of SPM samples and data, which are freely available from the online database of the OSR (BDOH; Thollet et al., 2018). Our study focussed on a simplified system on the upper part of the Rhône River catchment (≈7000 km^2). This area includes three main tributaries located upstream of the sediment core location (Fig. 1), i.e. the Arve, the Fier, and the Guiers Rivers, which have catchment areas of 2164 km^2, 700 km^2 and 614 km^2, respectively. The Lake Geneva outlet, located upstream of the Arve River, is considered a negligible source of SPM to the Rhône River, in line with Launay (2014) who reported that Lake Geneva acts as a reservoir for deposited SPM and that the quantities of SPM discharged at its outlet into the Rhône River are negligible. In terms of contributions of each tributary in terms of average SPM fluxes, the Arve, Fier and Guiers Rivers brought 0.49, 0.18 and 0.07 Mt $year^{-1}$ respectively, for the period 2001–2011 (Launay, 2014).

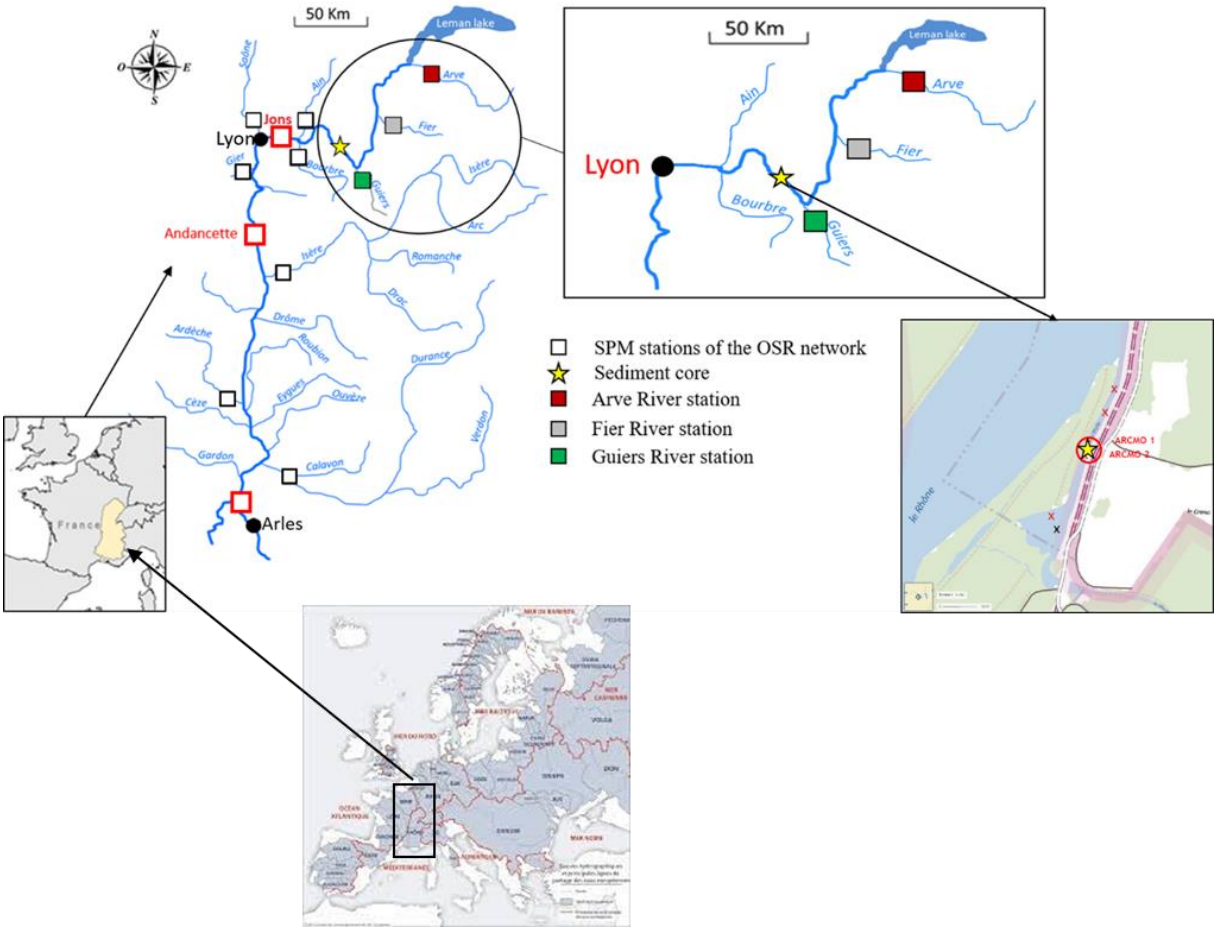


Figure 1: Location of the Rhône River watershed in Europe and France (43.3302-4.8455). Map of the suspended particulate matter (SPM) stations of the Rhône Sediment Observatory (OSR) network (squares) and zoom on the study area of the Upper Rhône River and locations of SPM and sediment core sampling sites.

2.2. Sampling strategy

2.2.1. Sources sampling

The SPM samples were collected on the three main tributaries of the Upper Rhône River, the Arve, Fier and Guiers Rivers, which are the potential SPM sources identified in this study (Fig. 1). Each station is located a few kilometres upstream from the confluence with the Rhône River (Thollet et al., 2018). The SPM were collected using particles traps deployed throughout the year and retrieved every month. For the Guiers River, due to repeated vandalism, we had to carry out spot sampling using a continuous centrifuge (Westfalia KA 2-86-76) or by manually sampling large volumes of water. A more detailed description of the sampling methods can be found in Masson et al. (2018). Overall, 22 SPM samples (n = 7 [flood: 3, base water flow: 4] for the Arve River, n = 15 [flood: 8, base water flow: 7] for the Fier River, n = 6 in flood condition for the Guiers River) were collected between 2012 and 2019, and were used to identify the SPM signature of each tributary.

2.2.2. Targeted sediments: sediment core sampling

A 101 cm-long sediment core was sampled from a flat-bottom boat with Uwitec gravity corer (including hammer accessory) equipped with a transparent PVC liner (diameter, 90 mm). This core was collected in a secondary channel of the Rhône River (close to the sediment core sampled in 2008 by Desmet et al. (2012)) at a point located downstream of the confluence of the Guiers River (45.7034806 N, 5.555225 E), during a low-water period in September 2018 (Fig. 1). This site is always submerged with inflows from the Rhône River downstream and from La Morte River upstream (see Morereau et al. (2020) for a detailed description of the sampling area). An apparent 31% compaction of the sediment core was observed. We identified 25 roughly 4 cm-thick layers and each layer was sub-sampled using a ceramic knife in order to collect from 32.7 to 133.8 g of wet sediment. A subsample of fresh sediment was stored for particle size analysis. Other sediment subsamples were freeze-dried, grinded and stored in plastic bags until further analytical steps.

2.3. Analysis of trace and major elements in the non-reactive fraction and sediment core dating

The analysis of geochemical properties in SPM and sediment samples involved the quantification of 20 trace and major elements in the total and reactive fraction. The total fraction was determined after triacid mineralization (SI.1). The reactive fraction was obtained by a soft extraction using hydrochloric acid (1 M) at room temperature (Dabrin et al., 2014). The difference between the concentrations of the two fractions gives a so-called 'non-reactive fraction'. Metals were analyzed in both fractions by inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy or triple quadrupole inductively-coupled plasma mass spectrometry. Furthermore, samples were analyzed for particle size distribution, according to the method described by Masson et al. (2018), in order to correct the metal concentrations when necessary. More details on analytical methods can be found in the Supplementary material SI 1 and in Dabrin et al. (2014; and 2021).

The sediment core dating using ^{210}Pbxs (^{210}Pb in excess) and ^{137}Cs concentrations is detailed in the Supplementary material SI 1 (see Morereau et al. (2020) for additional information).

2.4. Statistical analysis and mixing model

2.4.1. Particle size correction of metal concentration data

Statistical tests (Student's t-test or Wilcoxon test) were used to compare SPM particle size distribution between tributaries. As sediment core samples have coarser particles than SPM samples (D'Haen et al., 2012; Huang et al., 2019), it is essential to correct the metal concentration data. Here, despite ongoing debate surrounding this methodological aspect, we applied the particle size correction

implemented by Gellis and Noe (2013), which is based on examining the relationship between tracer (metal) concentrations and particle size distribution. If this relation was significant (Pearson's test, $p < 0.05$), a correction was applied according to equation (1):

$$C_n = C_{is} - [(D_{50(S)} - D_{50(Sed)}) \times p] \quad \text{Eq. 1}$$

where C_n is corrected concentration of tracer i, C_{is} is initial concentration of tracer i in source s, $D_{50(S)}$ is median particle size value of source s, $D_{50(Sed)}$ is average D50 value for all target sediment samples, and p is slope of the regression line.

2.4.2. Selection of tracers to discriminate the SPM sources

To discriminate the three potential SPM sources (the Arve, Fier and Guiers Rivers), we selected tracers via a two-step procedure that included two statistical tests: a Kruskal-Wallis test and a discriminant factor analysis (DFA) (Collins et al., 1997). The range test was performed to test tracer conservatism before the tracer selection step. For this test, tracer concentration in the target sediment (layers of the sediment core) must be within the range of tracer concentrations in the three potential sources (Manjoro et al., 2017; Pulley et al., 2018). We defined the range test from the minimum and maximum values of the concentrations of each source (C_{is}) and the standard deviation (SD) (Eq. (2)). To fit the range test, the concentrations in each sediment core layer (C_i) must be within the defined limits (Sanisaca et al., 2017).

$$[\min(C_{is})]_{mean} - SD \times [\min(C_{is})]_{mean} < C_i < [\max(C_{is})]_{mean} - SD \times [\max(C_{is})]_{mean} \quad \text{Eq. 2}$$

This test eliminates properties for which the concentration in sediment samples is outside the range of the SPM source concentrations. To discriminate the three identified potential sources, we first selected tracers based on the range test using a Kruskal-Wallis test to highlight redundant elements between sources (Collins et al., 2010). Then, the fingerprint properties that showed a significant difference between the three sources ($p < 0.05$) were tested by DFA to ensure an optimum combination of tracers. Finally, DFA was used to determine the percentage of correctly classified SPM source samples (ideally, 100% for each source) and the discriminatory power of each tracer. The results are summarized in Table 1.

Table 1: Statistical results (Range test, Kruskal Wallis test and Discriminant Factor Analysis) for the tracer selection procedure for total and residual fractions of SPM sources. The green "V" to show the geochemical tracers that are retained at each step and red "X" for those that fail. For DFA, the red "x" shows the elements removed from the procedure while the elements retained are characterised by a value representing the discriminatory power of elements.

Properties (corrected concentrations)	Total fraction			Residual fraction		
	Range test	KW test	DFA	Range test	KW test	DFA
Al	V	V	100	V	V	X
As	V	V	100	X	X	X
Ba	V	V	78.6	V	V	78.6
Cd	X	X	X	X	X	X
Co	X	X	X	X	X	X
Cr	V	V	X	V	V	X
Cu	X	X	X	V	X	X
Fe	X	X	X	V	X	X
Li	X	X	X	X	X	X
Mg	V	V	100	V	V	X
Mn	X	X	X	V	X	X
Ni	V	V	96.4	V	V	96.4
Pb	X	X	X	V	V	X
Sr	V	X	X	V	X	X
Ti	V	V	X	V	V	X
V	X	X	X	V	X	X
Zn	X	X	X	V	X	X

2.4.3. Estimation of the source contributions and associated uncertainties

There are several models for estimating source contributions, but the mixing model combined with Monte Carlo simulation remains the most widely used method in the literature. Here we employed this model to quantify the SPM source contributions, as detailed in Eq. (3):

$$C_i = \sum\sum(P_s \times C_{is})/1000 \qquad \text{Eq. 3}$$

where P_S is percentage contribution from the SPM tributary s, C_{is} is concentration of tracer i in the tributary s, n is number of tributaries, and C_i is tracer concentration in the target sediment samples (Hughes et al., 2009; Haddadchi et al., 2013). Note that this model is based on two conditions: the source contributions should be between 0 and 1, and the sum of the contributions is equal to 1 (Hughes et al., 2009; Navratil et al., 2012; Collins et al., 2017). To estimate the uncertainties associated with modelled contributions, the mixing model was combined with a Monte Carlo analysis. For each target sediment sample (i.e. layers of the sediment core), this analysis provided 1000 model iterations that represent the optimized number of replicates most widely-used in the literature. These iterations are used to determine the mean of the contributions from each source and the associated uncertainty in the form of standard deviation (SD) and 95% confidence intervals (CI95). Some studies also use an

estimator of model precision, the mean absolute error (MAE), calculated according to Eq. (4) (Huang et al., 2019):

$$MAE = \{1-(\sum|[C_i-(\sum P_s \times C_{is})]/C_i|/m\}} \quad \text{Eq. 4}$$

where m is number of properties. If the MAE is greater than 0.85, the model results are reliable.

3. Results and Discussion

3.1. Geochemical signature of total and non-reactive fractions of tributary SPM

Geochemical composition of SPM in each source (tributaries) collected between 2012 and 2019 are reported in Fig. 2. The description and comparison of concentrations between tributaries are presented in Supplementary material 3 (SI.3).

Based on the relative proportion of the metals in the non-reactive fraction compared to the total fraction, we determined three mains groups: group 1 (Fig. 2 a) gathers low-reactivity properties (83%–99% of total fraction, Al, Ba, Cr, Li, Ti and V), group 2 (Fig. 2 b) gathers moderate-reactivity properties (58%–78% of total fraction, As, Co, Fe, Mg and Ni) and group 3 (Fig. 2 c) gathers high-reactivity properties (17%–46% of total fraction, Cd, Cu, Zn, Mn, Sr and Pb). Thus, the use of Cd, Cu, Zn, Mn, Sr and Pb, which are highly reactive elements, should clearly be avoided for fingerprinting studies as they can decrease the reliability and accuracy of the estimation of source contributions by the models (Laceby et al., 2017; Collins et al., 2017).

First, Al, Ba, Cr, Li, Ti and V (group 1, Fig. 2a) showed only minor differences in concentrations between total and non-reactive fractions. Nonetheless, the reactivity of the properties differs somewhat according to tributary. In the case of Al, Cr and Ti, concentrations did not differ significantly (Student's t-test and Wilcoxon tests; see SI.2) between the total and non-reactive fractions for the Arve, Fier and Guiers Rivers. Indeed, the differences between the total and non-reactive Al concentrations were lower than 5% for the three tributaries. For Cr, the total fraction was characterized by approximately 10% higher concentration values than in the non-reactive fraction for all tributaries. For Ti, calculations showed little difference in concentrations between the two fractions (lower than 2% for the three tributaries). For Ba, Li and V, the differences between the two fractions were significant, but total fraction concentrations were less than 20% higher than the non-reactive fraction concentrations for all tributaries. These six metals (Al, Ba, Cr, Li, Ti, V) generally had low reactivity in the Rhône tributaries, which is consistent with the literature. For example, aluminium can be used as a reference for calculating the enrichment factor in sediment samples (Ollivier et al., 2011). The enrichment factor reflects the anthropogenic inputs of a given metal in a river system. Given that

these anthropogenic inputs have a high reactivity, the enrichment factor could serve as an effective tool for representing the reactive fraction of the SPM. We thus conclude that total Al concentrations can be used in fingerprinting studies in practically any river system. For Ba and V, Ollivier et al. (2011) calculated an enrichment factor of 1.02 ± 0.16 and 1.15 ± 0.12, respectively, in Rhône River SPM, which means that Ba and V have low reactivity.

Second, concentrations of As, Co, Fe, Mg and Ni (group 2, Fig. 2b) were, in general, significantly higher in the total fraction than in the non-reactive fraction, with differences ranging from 20% to 45% depending on focal metal and tributary. This is consistent with results obtained by Ollivier et al. (2011) for Ni analyzed in SPM from the Rhône River. Indeed, this study supports its classification as moderate reactivity property (proportion of 70% of the non-reactive fraction) with an enrichment factor determined as 1.47 ± 0.3.

Finally, concentrations of group-3 metals (Cd, Cu, Mn, Pb, Sr and Zn; Fig. 2c) were significantly higher in the total fraction than in the non-reactive fraction. The difference ranged from 50% to 80% depending on metal and tributary considered. Ollivier et al. (2011) also studied the reactivity of Pb, among other properties, in the SPM collected at the Arles station, located at the outlet of the Rhône River watershed. The results obtained from the calculation of Pb enrichment factor (3.89 ± 1.03) showed that Pb is influenced by anthropogenic inputs (Ollivier et al., 2011). We therefore conclude that Pb is not conservative in the total fraction. These studies showed the same trends for Cd and Zn. Ollivier et al. (2011) calculated enrichment factors of 2.24 ± 1.08 for Cd and 3.32 ± 0.92 for Zn, meaning that these two metals are influenced by anthropogenic inputs. Cd and Zn are therefore considered non-conservative properties.

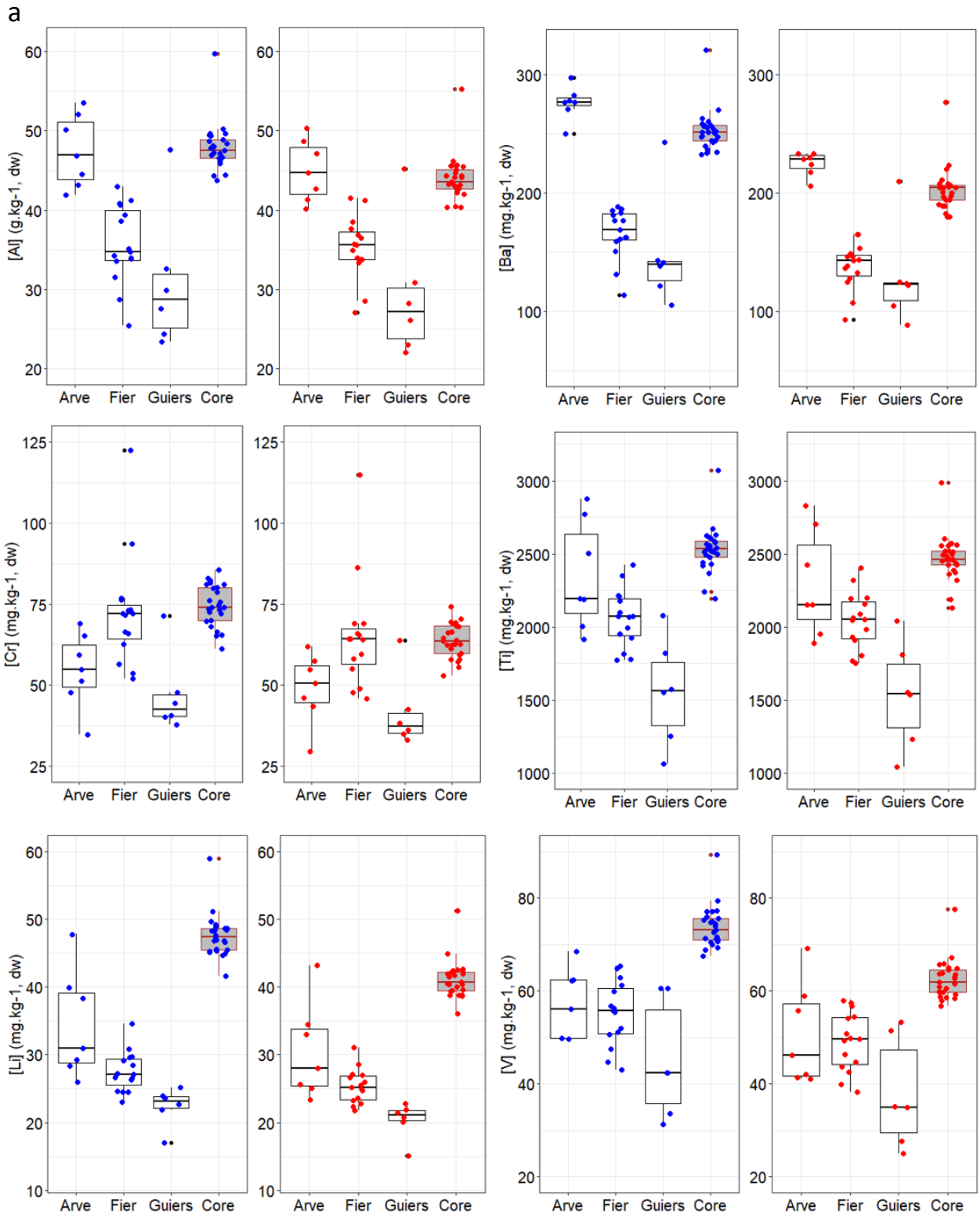
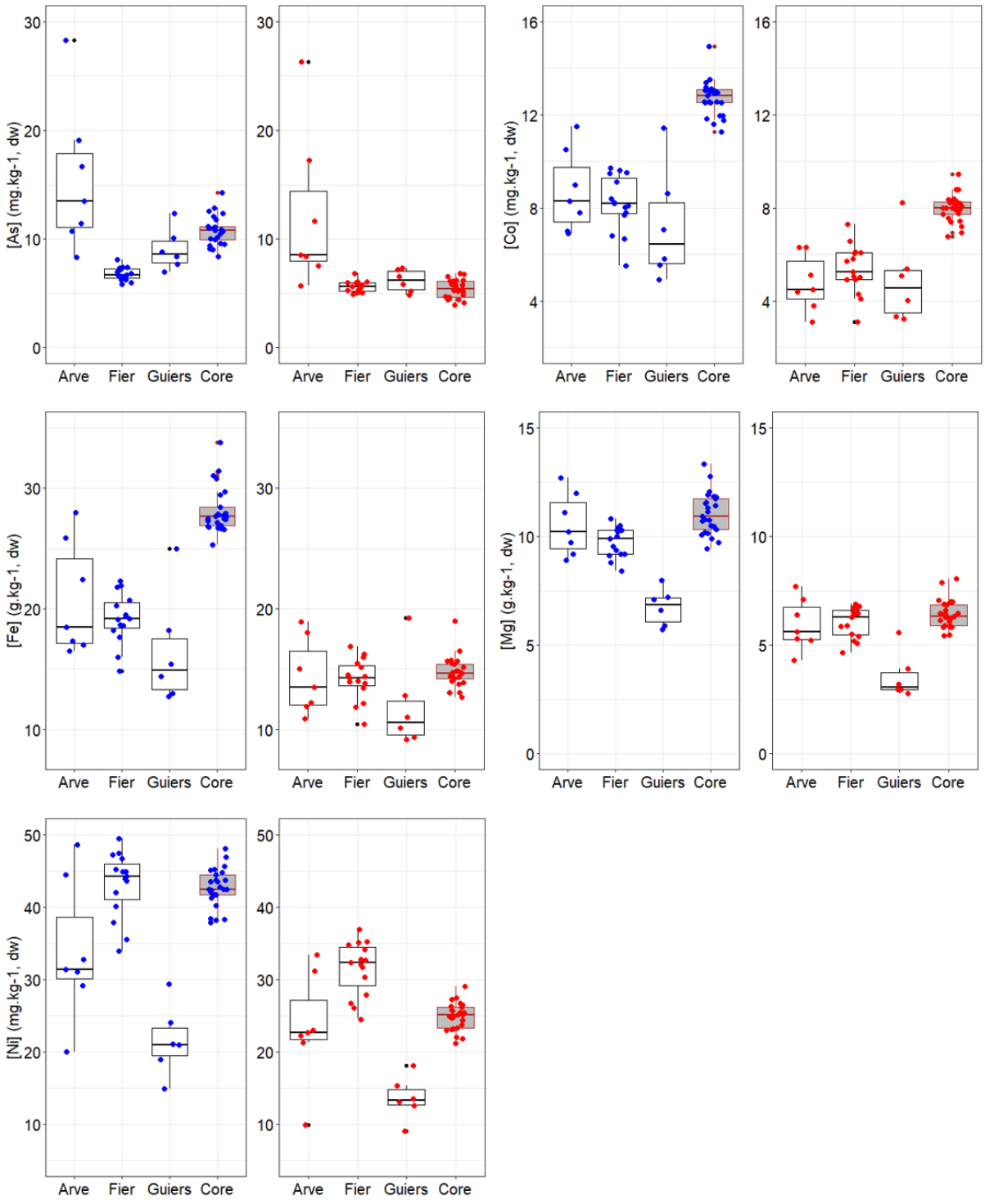
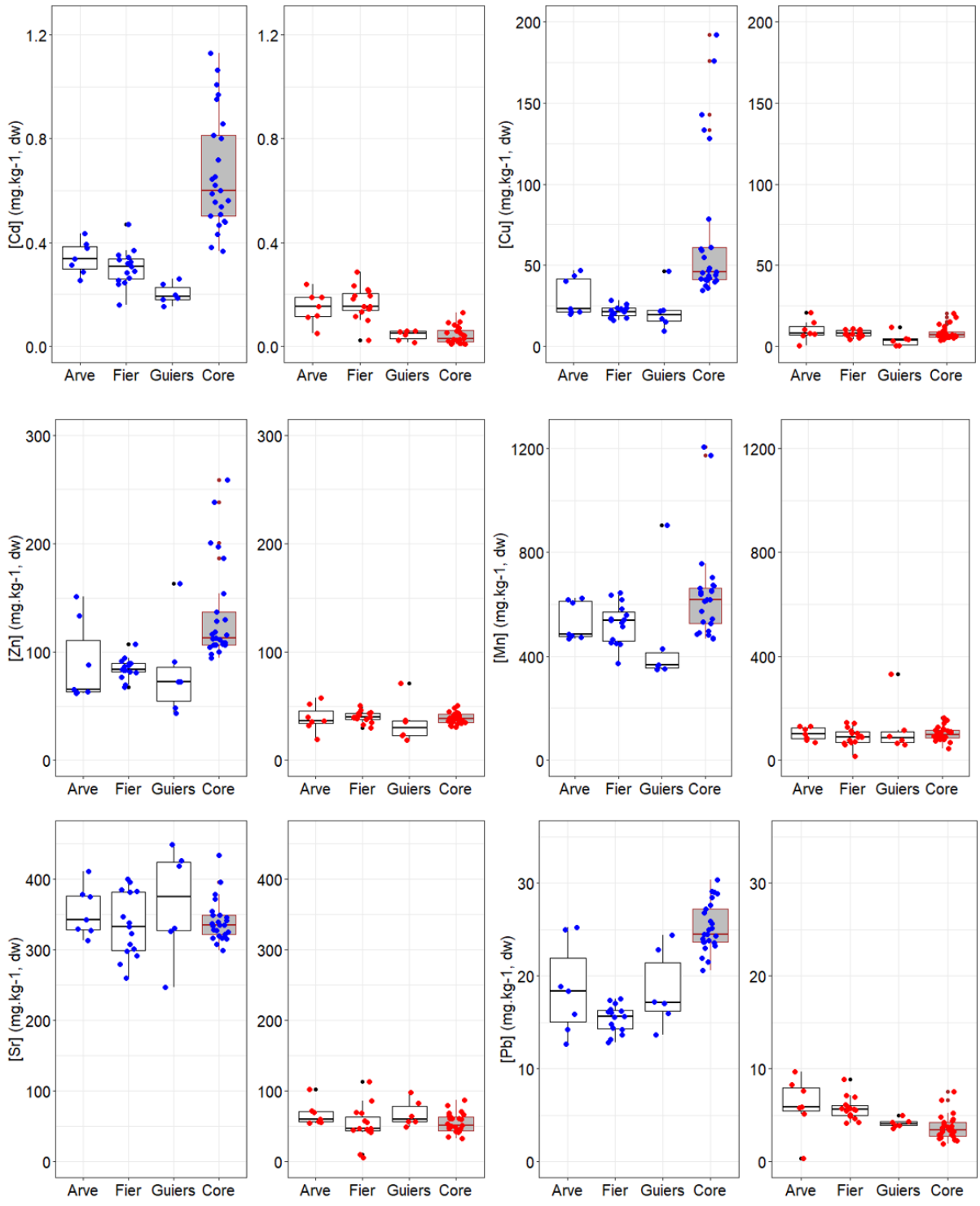


Figure 2: Metal concentrations (particle-size corrected data) in suspended particulate matter of the three tributaries of the Rhône River (Arve, Fier and Guiers Rivers) and sediment core sampled in the Rhône at La Morte site. The three identified reactivity groups represent properties that are not reactive (a), moderately reactive (b), and highly reactive (c). Concentrations in the total (blue dots) and residual (red dots) fractions.

b


[As] (mg.kg-1, dw)
[Co] (mg.kg-1, dw)
[Fe] (g.kg-1, dw)
[Mg] (g.kg-1, dw)
[Ni] (mg.kg-1, dw)
Arve
Fier
Guiers
Core

c


[Cd] (mg.kg-1, dw)
[Cu] (mg.kg-1, dw)
[Zn] (mg.kg-1, dw)
[Mn] (mg.kg-1, dw)
[Sr] (mg.kg-1, dw)
[Pb] (mg.kg-1, dw)
Arve
Fier
Guiers
Core

3.2. Historical contamination trends and influence on the non-reactive fraction

Fig. 3 shows the metal concentrations in the two studied fractions as a function of time (from 1984 to 2018) in the sediment core sampled in the Upper Rhône River. Overall, similar sedimentary profiles are observed for metals of group 1 and 2, for both fractions, with more differences in concentration levels between the two fractions for group 2 (from 37% to 50%) compared to group 1 (from 2% to 20%). Properties of group 3 differ from group 1 and group 2 by different temporal trends. Indeed, there are peaks that appear at the top or bottom of the core for the total fraction for metals of group 3 (e.g. Cd, Cu and Zn). In general, in the total fraction of metals from group 1 and 2, concentrations of Al (mean of 47.4 ± 1.7 g kg^{-1}), Ba (249 ± 10 mg kg^{-1}), Li (47.1 ± 2.1 mg kg^{-1}), V (73.1 ± 3.1 mg kg^{-1}), As (10.7 ± 1.3 mg kg^{-1}), Co (12.6 ± 0.6 mg kg^{-1}), Fe (27.9 ± 1.5 g kg^{-1}) and Mg (10.9 ± 0.8 g kg^{-1}) did not show any general decreasing or increasing temporal trend over the study period (1984–2018). For the non-reactive fraction, concentrations of Al, Ti, Ba, Cr, Li and V (group 1) and As, Co, Fe, Mg and Ni (group 2) followed a similar trend to total fraction concentrations. On the contrary, Cd, Cu, Pb, Sr and Zn (group 3) did not show temporal trends, except for Cd that tended to decrease from the bottom to the top of the core, but not as much as in the total fraction.

Another distinctive feature observed on the sedimentary profiles of the total and non-reactive fractions is the presence of a peak of concentration in 1994 for metals of the group-1 and 2 (Fig. 3a and b) that is not present for the group-3. These higher concentrations in 1994 may be explained by a generalized flood on the Upper Rhône tributaries in October 1993 and January 1994 (DREAL, 2011). Some of the metals of group 3, such as Cu and Zn, showed a significant increase in total concentrations in the deepest layers (192 mg kg^{-1} and 258 mg kg^{-1}, respectively, in 1987). Cadmium showed three peaks in 1988 (1.13 mg kg^{-1}), 1997 (0.81 mg kg^{-1}) and 2008 (0.64 mg kg^{-1}). These concentrations for Cu, Zn and Cd are higher than the geochemical background values (in the order of 0.51–28.8 mg kg^{-1}, 11.7–116.7 mg kg^{-1} and 0.05–0.30 mg kg^{-1}, respectively) reported by Dendeviel et al. (2020) for the Rhône River. Concentrations of Mn and Sr showed an increasing trend from 1984 to 2018 with a peak in 2014 and 2016 for Mn (1173 mg kg^{-1} and 1204 mg kg^{-1}, respectively) and in 2011 for Sr (434 mg kg^{-1}). Lead concentrations remained relatively stable, varying by 10% (25.1 ± 2.5 mg kg^{-1}) over time with no marked peaks. These values are similar to the Pb concentrations measured in a sediment core (1965–2007) collected from the same site in 2008 (concentrations between 16 and 28 mg kg^{-1}; Dendeviel et al., 2020). In contrast, the non-reactive concentrations of Cd (0.044 ± 0.033 mg kg^{-1}), Cu (8.45 ± 4.28 mg kg^{-1}), Mn (102 ± 27 mg kg^{-1}), Sr (54.7 ± 13.4 mg kg^{-1}) and Zn (38.8 ± 5.1 mg kg^{-1}) were low and did not show any peaks (Fig. 3c). The non-reactive concentrations were more stable over time compared to total concentrations due to the exclusion of the reactive part of the SPM by HCl extraction. The notion of conservatism is more important when tracing historical inputs than contemporary SPM

sources. A higher reactive fraction proportion of As (50%), Cd (93%), Cu (86%), Fe (48%), Pb (86%) and Zn (69%) was found in sediment core samples than in SPM samples (24%, 60%, 69%, 28%, 69% and 55% for As, Cd, Cu, Fe, Pb and Zn, respectively). This is consistent with the literature, which highlights that metals in the sediment core are subject to temporal changes driven by diagenesis and the evolution of contaminants inputs, resulting in peaks in metal concentrations over time (D'Haen et al., 2012; Collins et al., 2017).

Despite this shift of reactivity between SPM and sediment core samples, metals follow the same pattern and agree with the proposed classification according to their low, moderate or high reactivity. For example, for group 1 (Fig. 3a), taking into account all layers of the core, the Al and Ti concentrations of the non-reactive fraction accounted on average for 92% and 98%, respectively, of the total fraction. Similarly, the average proportions of the non-reactive fraction in relation to the total fraction for Ba, Cr, Li and V range from 80 to 98% according to metal, and are of the same order of magnitude as what we found in SPM samples. This is consistent with the work of Dendeviel et al. (2020), who determined the natural geochemical background concentrations of some metals in the Upper Rhône River by collecting a sediment core from the pre-industrial period. The measured reference value for Cr, for example, was 63.8 mg kg^{-1} using total extraction (Dendeviel et al., 2020). Here, the Cr values calculated in the non-reactive fraction were relatively close to the reference value, with an average of 63.7 ± 5.3 mg kg^{-1}. We thus consider that total Cr concentrations do not undergo significant anthropogenic inputs.

For As, Co, Fe, Mg and Ni (Group 2), the average proportion of the non-reactive concentration ranged from 50% to 60%. These values are similar to those reported in SPM, except for As and Fe that showed higher values in the sediment core. For Fe, this proportion averaged 48% in the sediment core vs 28 ± 3% in SPM for all tributaries. For As, the proportion of the non-reactive fraction for the sediment core samples averaged around 50% vs 70%–80% for the SPM samples, which suggests that As is more reactive in the sediment core than in SPM. This is corroborated by studies from Hung et al. (2009) and Tessier (2015) who highlighted the high reactivity of As under diagenetic conditions. In fact, Smedley and Kinniburg (2002) notably showed that As is associated with Fe and Mn oxides, which are dissolved under reducing conditions releasing As into the interstitial water of the sediment.

Finally, the highly reactive metals such as Cd, Cu, Mn, Pb, Sr and Zn (group 3) showed concentration differences of 70%–95% on average between the total fraction and non-reactive fractions concentrations in the sediment core, following a similar pattern to SPM. In contrast to the observations made for both other groups, not all these metals show the same temporal trend. For example, in the total fraction, Cd, Cu and Zn concentrations increased strongly in the deepest layers (from 1985 to

1988) whereas Mn and Sr concentrations were higher in the more recent layers of the core. Conversely, in the non-reactive fraction, all these properties showed a relatively stable evolution of concentrations along the sedimentary profile. Thus, in the total fraction, the significant differences in concentrations of Cd, Cu, Mn, Sr and Zn between the bottom and top of the sediment core suggest metal inputs due to the various anthropogenic pressures over time, whereas the non-reactive fraction helps to reduce the impact of metal reactivity on estimations of source contributions.

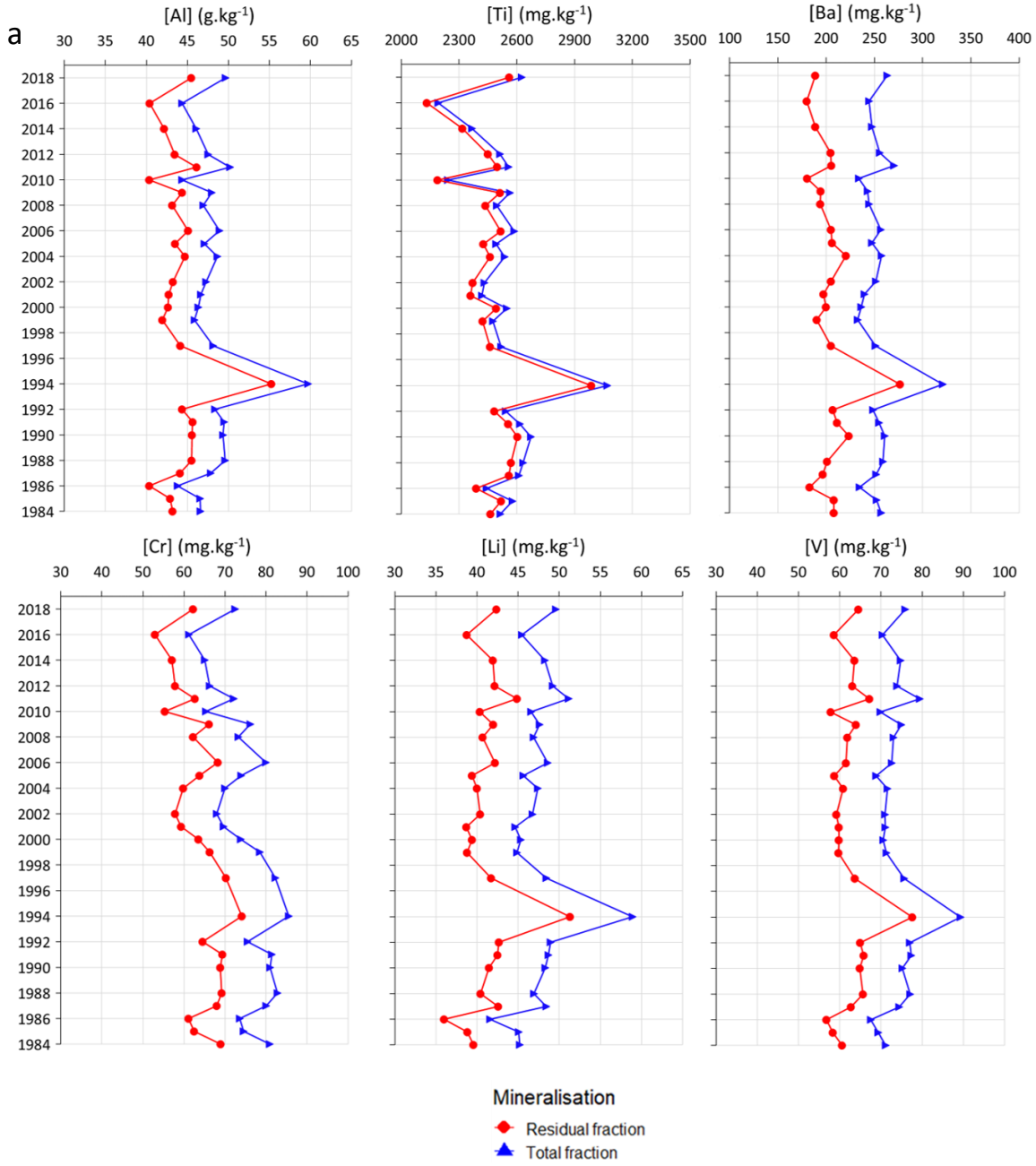
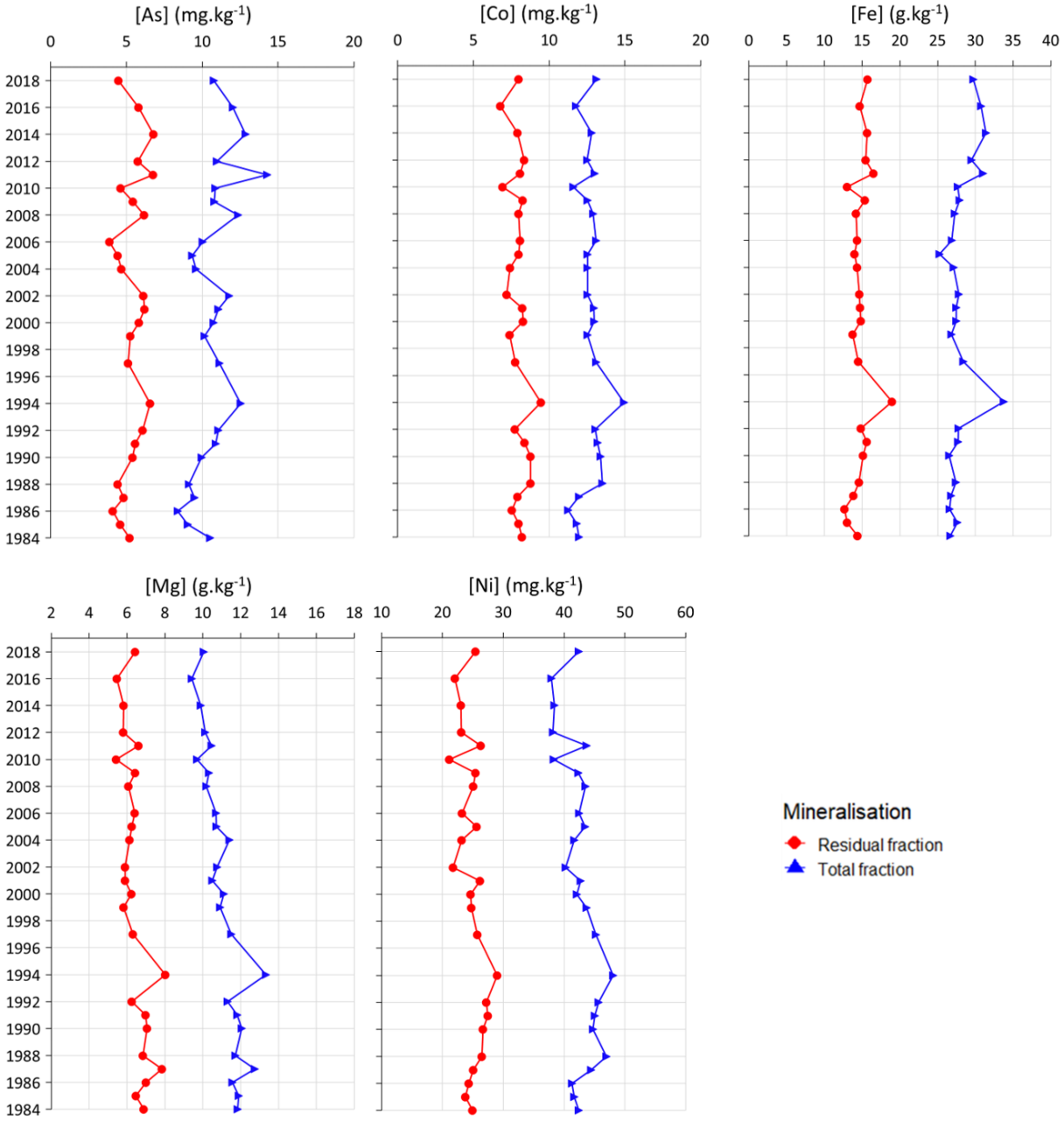
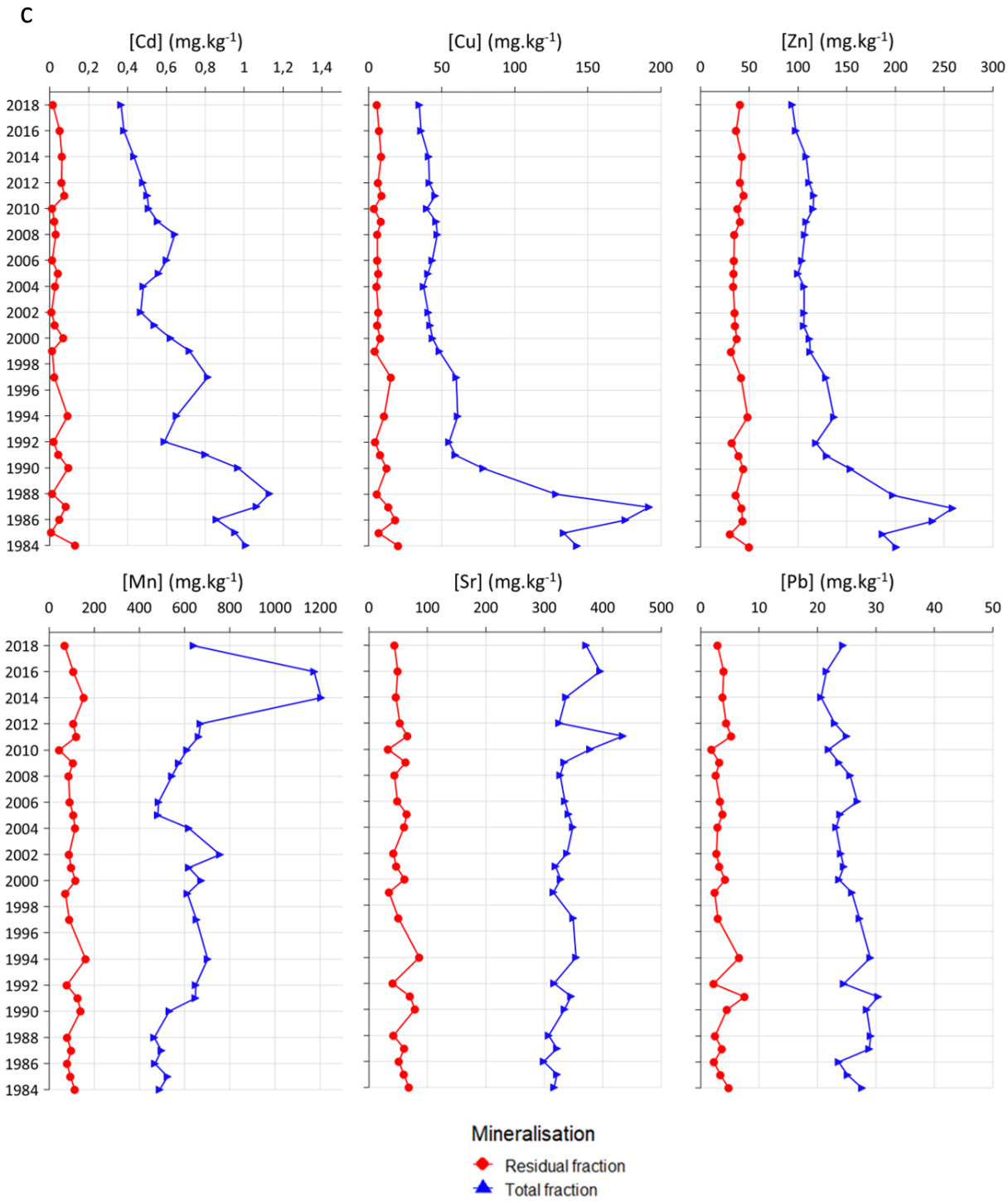


Figure 3: Metal concentrations in the sediment core sampled in the Rhône at La Morte site. The three identified reactivity groups represent properties that are not reactive (a), moderately reactive (b) and highly reactive (c). Example of three behaviours of metals along the sediment core by comparing concentrations in the total (blue line) and residual (red line) fractions.

b


[As] (mg.kg-1)
[Co] (mg.kg-1)
[Fe] (g.kg-1)
[Mg] (g.kg-1)
[Ni] (mg.kg-1)
Mineralisation
Residual fraction
Total fraction



3.3.Relevance of the non-reactive fraction to optimize tracer selection

In order to obtain reliable results on SPM source contributions in the Rhône River using the total fraction, it is essential to take into account the conservatism of the tracers and to identify and exclude non-conservative properties from the procedure. This is carried out using the range test (Fig. 4) and

can be illustrated by Fig. 2. The results of statistical tests are given in Supplementary Material SI.2, (Table SI.2).

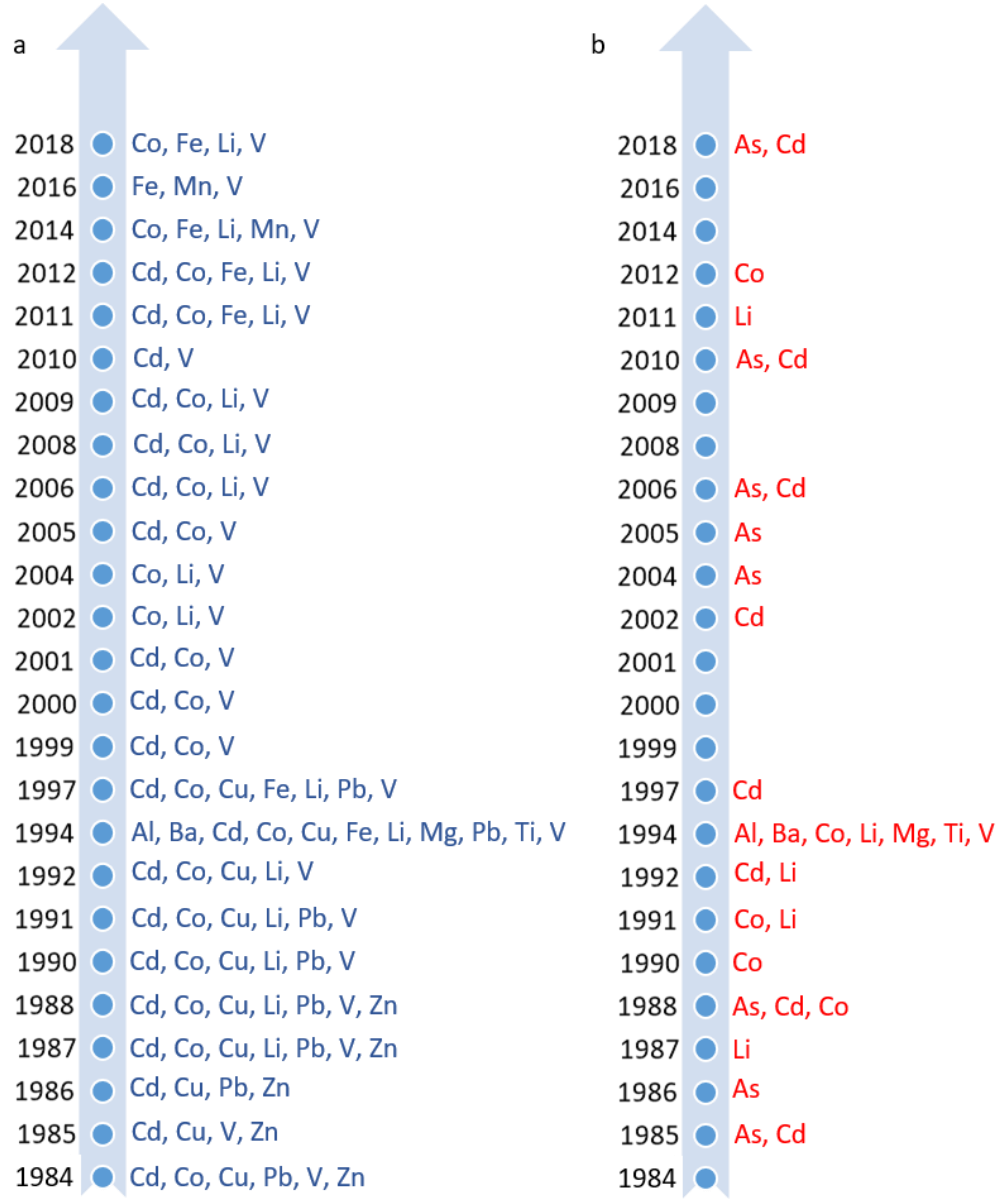


Figure 4: Geochemical properties excluded after the range test for the concentrations of metals in the total (a) and the non-reactive (b) fractions of each layer of the sediment core according to the age of each sediment layers.

In the total fraction, half of the properties (Li, V, Co, Fe, Cd, Cu, Pb and Zn) had significantly higher concentrations in sediment core than in SPM samples. This suggests that these metals are more reactive in the sediment core than in SPM samples. Note too that anthropogenic inputs were not the same 40 years ago as in contemporary SPM, which may explain the difference between sources and sediment core for some of these properties (Cd, Cu, Pb and Zn). In contrast, in the non-reactive fraction, only Co, Li and V still had significantly higher concentrations in the sediment core than in SPM samples. In the non-reactive fraction, As had significantly higher concentrations in the SPM of the Arve

River than in the sediment core, whereas there were no differences between the Fier and Guiers Rivers and sediment core samples. Consequently, the non-reactive fraction increased the number of tracers available for the application of the fingerprinting procedure. These observations can be confirmed by the results of the range test.

The range test was performed for all studied elements in the total and non-reactive fractions by comparing concentrations in the three main SPM sources with concentrations in each of the sediment core layers (see Eq. (2)). According to each sediment core layer (Fig. 4), more elements do not satisfy the range test in the total fraction (from 2 to 7) than in the non-reactive fraction (from 0 to 3), especially in the deepest sediment core layers. All these properties are therefore considered non-conservative and were removed for further analysis. In the total fraction, concentrations of Co, Cd, Li and V were outside the range of the source values for most of the sediment core layers, which is consistent with results illustrated in Fig. 2. For Cu, Pb and Zn, only the deepest layers (63–100 cm) did not meet the range test. These results are consistent with the trends illustrated in Fig. 3 showing an increase in Cu and Zn concentrations in the deepest layers. Concentrations of Pb prior to 1997 did not increase as strongly as for Cu and Zn but were nevertheless higher than the range of the source values. For Fe and Mn, the superficial layers (first 20 cm) of the sediment core had total concentrations outside the range test reflecting the concentration increases seen in recent years (2011–2018 for Fe and 2014–2016 for Mn) (Fig. 3). Finally, as shown in Fig. 3, the 1994 layer features a concentration peak for almost all the metals studied, which can explain why Al, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Pb, Ti and V did not pass the range test for the total fraction. In the non-reactive fraction, the number of metals that do not satisfy the range test was significantly lower (Fig. 4). For the deepest layers of the sediment core, there are less metals that are out of the range test for the non-reactive fraction than for the total fraction (Fig. 4). Moreover, for the 1994 layer, there were fewer metals outside the range test with the non-reactive fraction (7) than the total fraction (11). Nonetheless, as suggested in the literature (Collins et al., 2017), we decided to remove the 1994 layer from further methodological steps in order to keep enough tracers for the mixing model. The higher metal concentrations (Al, Ti, Ba, Cr, Li, V, As, Co, Fe, Mg and Ni) in this 1994 layer of the sediment core may be explained by the widespread flooding of all three tributaries on the Upper Rhône River. Owens et al. (1999) and Manjoro et al. (2017) signalled that using recent SPM to trace source histories likely introduced uncertainties. During such major flood events, the concentrations of some properties can be much higher than those measured in recent SPM (Fig. 2), so the SPM sources in 1994 are not readily associated with the 2012–2019 SPM used (Owens et al., 1999; Manjoro et al., 2017). Using the non-reactive fraction helped to overcome the issue of the source sampling period in general, but was not sufficient to compensate for such extreme past events.

Hence, considering the total fraction, many properties were removed for the analysis of sediment sources, and some of the selected properties are potentially reactive. There were twice as many properties out of the range test for the total fraction compared to the non-reactive fraction (Fig. 4). For As, Cu, Pb, Mn and Zn, the non-reactive fraction was respectively about 49%, 14%, 14%, 16% and 28%, respectively, of the total fraction in the sediment core. These metals thus have high reactivity in the total fraction but can still be integrated into the model because they pass the range test. Owens et al. (2016) also highlighted that a non-conservative property could still pass the range test. Based on our range test results, the non-reactive fraction presents a great advantage by increasing the number of tracers available for the study and, thus, reducing the potential reactivity of the tracers.

The total fraction includes geological signature and anthropogenic inputs of the tributaries, while the non-reactive fraction reflects only their geological signature and geochemical background. According to the number of metals available following the range test, using the non-reactive concentrations of Cu, Fe, Mn, Pb, V and Zn is more relevant for source fingerprinting in sediment core than total metal concentrations.

3.4. Historical SPM source inputs on the Upper Rhône River

The mixing model results are presented in Fig. 5 showing the tributary source contributions as a function of time along the sediment core (from 1984 to 2018) derived from concentrations of metals in the total and non-reactive fractions. For the layers from 2012 to 2018, the source contributions of each tributary did not differ between the total and non-reactive fractions. For the layers from 1984 to 2004, source contributions were significantly different between total and non-reactive fractions used in the mixing model, which is explained by the use of more reactive metals for total fraction due to higher anthropogenic inputs (Fig. 4) (Dendeviel et al., 2020).

Regarding the uncertainties on the source contributions, the 95% confidence intervals (CI95; SI.5) were low for both fractions and all tributaries. Another way of presenting the uncertainty associated with these results is to calculate the mean absolute error (MAE), as used by Huang et al. (2019). The MAE values associated to source contributions ranged from 0.88 to 0.95 for total fraction and from 0.90 to 0.99 for the non-reactive fraction for the 1984–2018 period. A Student's t-test concluded that the MAE values were significantly higher, meaning that estimations are more reliable, for the non-reactive fraction than for the total fraction.

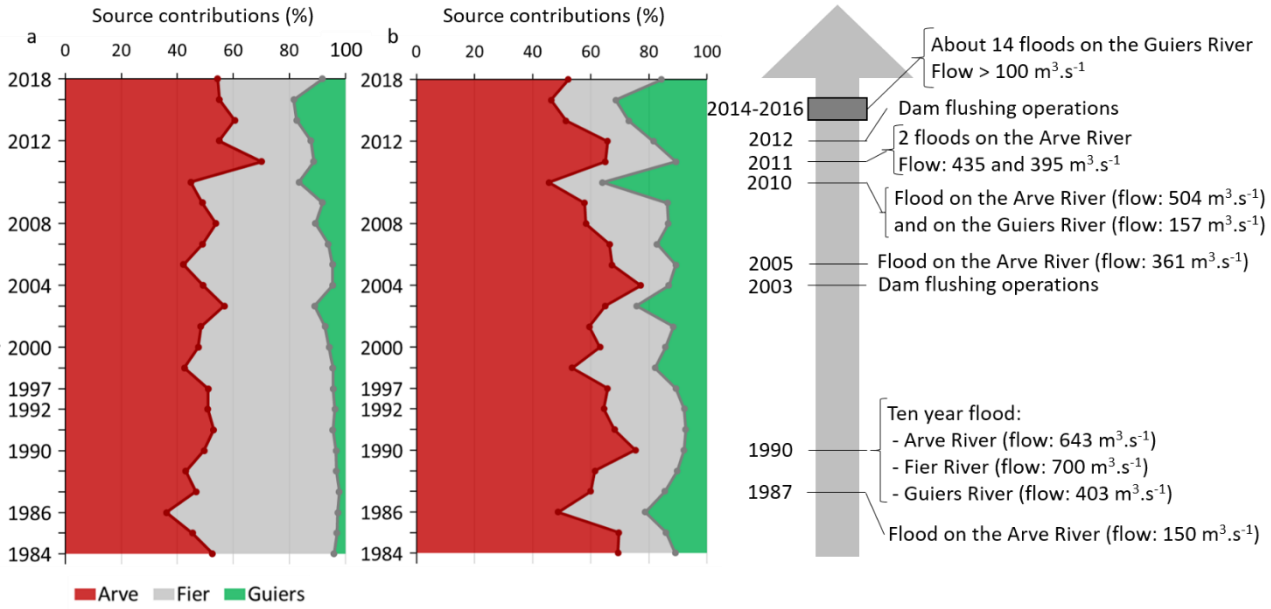


Figure 5: Historical relative SPM contributions (in %) of the Arve, Guiers and Fier Rivers as inferred from the selected geochemical tracers in the total (a) and non-reactive (b) fractions of the sediment core.

Our results show that the Arve River was the main SPM source contributor to the Rhône River over the past decade for total fraction for the 2001–2018 period (mean of 52.9 ± 7.2%) and from 1984 to 2018 for the non-reactive fraction (mean of 61.6 ± 8.5%). Results using the two fractions showed significant differences, i.e. the Fier River contributed significantly more and the Guiers River significantly less for the total fraction compared to the non-reactive fraction. The Fier River had a mean contribution of 45.3 ± 10.3% for the total fraction against 22.6 ± 6.1% for the non-reactive fraction for the 1984–2018 period, while the Guiers River had a mean contribution of 7.3 ± 4.8% for the total fraction against 15.8 ± 7.4% for the non-reactive fraction for the same period. The higher contributions of the Fier River compared to the Guiers River for the 2016–2020 and 2012 periods reflects the much higher SPM fluxes of the Fier River than the Guiers River (average annual water flow of 0.18 Mt $year^{-1}$ and 0.07 Mt $year^{-1}$, respectively, for the 2001–2011 period; Launay, 2014). Due to these differences in model results between the two metal fractions, we further investigated the relevance of our mixing model by comparing the estimated contributions of tributary sources using water flow, flood events (2013–2019) and SPM flux data (2012–2019) depending on the data available in the OSR network database (Thollet et al., 2018) (Fig. 5).

Several major hydrological events occurred during the study period that may explain the observed variations in source contributions. For the 1987 period, the estimations via our mixing model using the non-reactive fraction clearly show a main contribution of the Arve River (60 ± 16%) and a lower contribution from the Fier River (25.5 ± 17.9%) for this period. In contrast, the total fraction equally distributed the SPM inputs between the Arve and Fier Rivers (46 ± 21% and 51 ± 20%, respectively).

Knowing that a major 100-year flood that occurred in 1987 on the Arve watershed (Grand Bornan), with a water flow of 150 $m^3 s^{-1}$ causing intense erosion of the banks and thus a significant sediment load to the river (DREAL, 2011), this suggests that the contributions of the Arve River were more relevant with the non-reactive fraction.

For the 1990 period, as illustrated in Fig. 5, in the total fraction, the Arve and Fier Rivers displayed similar SPM inputs (49 ± 23% and 47 ± 21%, respectively) and the Guiers River had a smaller contribution (3.3 ± 12.4%). In the non-reactive fraction, the Arve River contributed to 75 ± 18% of SPM inputs, and the Fier and Guiers Rivers contributed far less (16 ± 17% and 7.9 ± 14.3%, respectively). This 1990 period recorded a ten-year flood on the three tributaries, with water flows of 643 $m^3 s^{-1}$ for the Arve River, 700 $m^3 s^{-1}$ for the Fier River, and 403 $m^3 s^{-1}$ for the Guiers River (DREAL, 2011; Thollet et al., 2018). Using the available SPM flux data (2015–2019), it is assumed that the average interannual contributions in terms of SPM flux are higher for the Arve River (relative contribution of 65%) than the Fier River (26%), which corroborates that the estimates of contributions using the non-reactive fraction is more relevant than the total fraction.

For the Arve River, the contribution peaks observed in the non-reactive fraction in 2003, 2005, 2011 and 2012 can be explained by dam flushing operations that occurred downstream in 2003 and 2012 (Lepage et al., 2020). For 2005, 2011, represented by major SPM inputs from the Arve River, a major flood in 2005 with a water flow of 361 $m^3 s^{-1}$ and two floods in 2011 with discharges of 435 and 395 $m^3 s^{-1}$ (Thollet et al., 2018), explain the larger contribution of the Arve River.

For the 2010 layer, the main source of SPM was the Arve River, which contributed 45 ± 22% and 46 ± 21% respectively for the total and non-reactive fractions. This higher contribution from the Arve River, compared with the Fier (39% and 18% respectively for the total and non-reactive fraction) and Guiers (17% and 36% respectively for the total and non-reactive fraction) contributions was consistent with the water flow data (with a maximum of 504 $m^3 s^{-1}$) and SPM fluxes. The annual SPM fluxes represent relative contributions of 65%, 26% and 9% of SPM respectively for the Arve, Fier and Guiers Rivers for the 2001–2011 period. In 2010, for the non-reactive fraction, there was also a higher contribution of the Guiers River (36 ± 21%) than the Fier River (18 ± 16%). For this period, a 10-year flood occurred on the Guiers River with a maximum water flow of 157 $m^3 s^{-1}$. The Fier River was also subject to a 100-year flood (505 $m^3 s^{-1}$). Given that coarser particles deposit faster, we suppose that following the Guiers flood, a majority of these coarse particles would have settled and been deposited downstream. Furthermore, the Guiers River has a particle size distribution substantially closer to the grain size of the sediment core, unlike the Fier River, which could further explain the greater contribution of the Guiers River. For the non-reactive fraction, during the period from 2014 to 2016,

there was another peak in the contributions of the Guiers River that could be explained by numerous large floods (about 14 floods with a water flow exceeding 100 $m^3 s^{-1}$) that occurred during this period.

Using the total fraction, our mixing model results show lower contributions for the Arve River than for the non-reactive fraction. According to the hydrological data, our results suggest that the use of the non-reactive fraction is more relevant to estimate source contributions compared to the total fraction. Thus, the use of this non-reactive fraction holds promising potential for the application of sediment fingerprinting. Indeed, using tracers of the total fraction, the tracer selection step can lead to a set of properties that are reactive or characterized by different concentrations between the deepest layers of the core and the contemporary SPM. Arsenic is the most illustrative example, since non-reactive concentrations in the sediment core represent only 49% of total concentrations, compared to 76% for contemporary SPM.

4. Conclusion

In this study, we used the non-reactive concentrations of metal implemented in a mixing model with a Monte Carlo simulation to estimate historical source contributions in the Upper Rhône River. The results showed that the non-reactive fraction of metals has clear advantages over the total fraction in tracing historical SPM sources through our model. First, for the range test, the non-reactive fraction allows to obtain a greater number of available metals before Kruskal-Wallis test and DFA, and ensures that concentrations of the most reactive metals (i.e. Cd, Cu, Mn, Pb, Sr and Zn) are conservative (i.e. relatively stable and homogeneous concentrations along the sediment profile). Historical SPM contributions modelling showed that using tracers in the non-reactive fraction was more consistent with historical floods and flow data, and with higher MAE (mean absolute error) values than the total fraction, meaning that uncertainties associated with source contributions for the non-reactive fraction were lower and therefore the results were more reliable. In addition, the use of total concentrations of reactive metals could induce unreliable results. Indeed, some of the selected tracers according to the range test were showed to be highly reactive. According to the results of the non-reactive fraction, the SPM from the Arve River mainly constituted the SPM deposited in the Upper Rhône River from 1984 to 2018, which was relevant to hydrological data. Thus, our study demonstrated that the non-reactive fraction of metal tracers used in fingerprinting studies can be used in a variety of environmental conditions and at various spatial and temporal scales to provide a robust quantification of sediment sources. Moreover, we believe that the non-reactive fraction might also be more effective than the total fraction in tracing the historical SPM sources in a sediment core collected at the outlet of the Rhône River watershed as undertaken in further studies. Since deposited sediments were subject to changes in physicochemical conditions caused by the salinity gradient and to diagenetic

processes, which may alter total metal concentrations, the non-reactive fraction may be a more effective tool in fingerprinting studies than the total fraction.

Acknowledgements

This study was supported by the Rhône Sediment Observatory (OSR), a multi-partner research program partly funded by the 'Plan Rhône' and by the European Regional Development Fund (ERDF). We thank the partner organizations that provided data to the OSR database especially for this study: CNR (Compagnie Nationale du Rhône), FOEN (Federal Office of the Environment, Switzerland), Grand Lyon city council, Veolia, DREAL (the French hydrological agency), and EDF (Electricité de France). This study is also part of the ArcheoRhône project, which was funded by the Water Agency Rhone Mediterranean and Corsica / ZABR (Zone Atelier du Basin du Rhône). We thank our INRAE colleagues Lysiane Dherret, Ghislaine Grisot, Alexandra Gruat, Loïc Richard, Mickaël Lagouy, and Fabien Thollet for their invaluable assistance with SPM sampling, field campaigns, sample treatment and analyses, and Yoann Copard (Université de Rouen) for his help with COP analysis on the sediment core.

References

Ankers, C., Walling, D.E., Smith, R.P., 2003. The influence of catchment characteristics on suspended sediment properties. Hydrobiologia 494, 159–167. DOI: 10.1023/A:1025458114068

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). Environmental Pollution 132, 413-426. DOI:10.1016/j.envpol.2004.05.025

Carter, J., Walling, D.E., Owens, P.N., Leeks, G.J.L., 2006. Spatial and temporal variability in the concentration and speciation of metals in suspended sediment transported by the River Aire,

Collins, A.L., Walling, D.E., Leeks, G.J.L., 1997. Use of the geochemical record preserved in floodplain deposits to reconstruct recent changes in river basin sediment sources. Geomorphology 19, 151–167. DOI: 10.1016/S0169-555X(96)00044-X

Collins, A.L., Zhang, Y., Walling, D.E., Grenfell, S.E., Smith, P., 2010. Tracing sediment loss from eroding farm tracks using a geochemical fingerprinting procedure combining local and genetic algorithm optimisation. Science of the Total Environment 408, 5461–5471. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.066

Collins, A.L., Pulley, S., Foster, I.D.L., Gellis, A., Porto, P., Horowitz, A.J., 2017. Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: A review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. Journal of Environmental Management 194, 86–108. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.075

Collins, A.L., Blackwell, M., Boeckx, P., Chivers, C.A., Emelko, M., Evrard, O., Foster, I., Gellis, A., Gholami; H., Granger, S., Harris, P., Horowitz, A.J., Laceby, J.P., Martinez-Carreras, N., Minella, J., Mol, L., Nosrati, K., Pulley,

S., Silins, U., da Silva, Y.J., Stone, M., Tiecher, T., Upadhayay, H.R., Yusheng Zhang, Y., 2020. Sediment source fingerprinting: benchmarking recent outputs, remaining challenges and emerging themes. Journal of Soils and Sediments. DOI: 10.1007/s11368-020-02755-4

Dabrin, A., Schäfer, J., Bertrand, O., Masson, M., Blanc, G., 2014. Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. Continental Shelf Research 72, 119–130. DOI: 10.1016/j.csr.2013.07.008

Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020. Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic micropollutant fluxes: the regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. Water Research 185, 116067. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116067

Dendeviel, A.M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.F., Bedell, J.P., 2020. Metal pollution trajectories and mixture risk assessment along a major European river since the 1960s (Rhône River, France). Environment International 144, 106032. DOI:10.1016/j.envint.2020.106032

Desmet, M., Mourier, B., Mahler, B., Van Metre, P.C., Roux, G., Persat, H., Lefèvre, I., Peretti, A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012. Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. Science of the Total Environment 433, 189-197. DOI:10.1016/j.scitotenv.2012.06.044

D'Haen, K., Verstraeten, G., Degryse, P., 2012. Fingerprinting historical fluvial sediment fluxes. Progress in Physical Geography 36 (2), 154–186. DOI: 10.1177/0309133311432581

Dhivert, E., Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Bourrain, X., Desmet, M., 2016. Dynamics of metallic contaminants at a basin scale — Spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). Science of the Total Environment 541, 1504–1515. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.146

DREAL, 2011. Evaluation préliminaire des risques d'inondation sur le bassin Rhône-Méditerranée-Partie IV: Unité de présentation "Haut-Rhône". 42 p. (In French).

Gellis, A.C., Noe, G.B., 2013. Sediment source analysis in the Linganore Creek watershed, Maryland, USA, using the sediment fingerprinting approach: 2008 to 2010. Journal of Soils and Sediments 13, 1735–1753. DOI: 10.1007/s11368-013-0771-6

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

Horowitz, A.J., 1991. A primer on Sediment-Trace Element Chemistry, 2nd Edition. United States Geological Survey 91-76. 142. DOI: 10.3133/ofr9176

Huang, D., Du, P., Walling, D.E., Ning, D., Wei, X., Liu, B., Wang, J., 2019. Using reservoir deposits to reconstruct the impact of recent changes in land management on sediment yield and sediment sources for a small catchment in the Black Soil region of Northeast China. Geoderma 343, 139–154. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.02.014

Hughes, A.O., Olley, J.M., Croke, J.C., McKergow, L.A., 2009. Sediment source changes over the last 250 years in a dry-tropical catchment, central Queensland, Australia. Geomorphology 104, 262–275. DOI:10.1016/j.geomorph.2008.09.003

Hung, J.J., Lu, C.C., Huh, C.A., Liu, J.T., 2009. Geochemical controls on distributions and speciation of As and Hg in sediments along the Gaoping (Kaoping) Estuary–Canyon system off southwestern Taiwan. Journal of Marine Systems 76, 479–495. DOI: 10.1016/j.jmarsys.2008.03.022

Koiter, A.J., Owens, P.N., Petticrew, E.L., Lobb, D.A., 2015. The role of gravel channel beds on the particle size and organic matter selectivity of transported fine-grained sediment: implications for sediment fingerprinting and biogeochemical flux research. Journal of Soils and Sediments 15, 2174-2188. DOI: 10.1007/s11368-015-1203-6

Laceby, J.P., Evrard, O., Smith, H.G., Blake, W.H., Olley, J.M., Minella, J.P.G., Owens, P.N., 2017. The challenges and opportunities of addressing particle size effects in sediment source fingerprinting: A review. Earth-Science Reviews 169, 85–103. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.04.009

Launay, M., 2014. Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. (Doctoral dissertation), Université Claude Bernard - Lyon I. (In French).

Lepage, H., Launay, M., Le Coz, J., Angot, H., Miège, C., Gairoard, S., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020. Impact of dam flushing operations on sediment dynamics and quality in the upper Rhône River, France. Journal of Environmental Management 255, 109886. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109886

Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Recourt, P., Ouddane, B., Mikkelsen, O., Boughriet, A., 2010.

Manjoro, M., Rowntree, K., Kakembo, V., Foster, I., Collins, A.L., 2017. Use of sediment source fingerprinting to assess the role of subsurface erosion in the supply of fine sediment in a degraded catchment in the Eastern Cape, South Africa. Journal of Environmental Management 194, 27–41. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.019

Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J., Coquery, M., 2018. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. Science of the Total Environment 637–638, 538–549. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.343

Morereau, A., Lepage, H., Claval, D., Cossonnet, C., Ambrosi, J.P., Mourier, B., Winiarski, T., Copard, Y., Eyrolle, F., 2020. Trajectories of technogenic tritium in the Rhône River (France). Journal of Environmental Radioactivity 223–224, 106370. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2020.106370

Navratil, O., Evrard, O., Esteves, M., Ayrault, S., Lefèvre, I., Legout, C., Reyss, J.L., Gratiot, N., Nemery, J., Mathys, N., Poirel, A., Bonté, P., 2012. Core-derived historical records of suspended sediment origin in a mesoscale mountainous catchment: the River Bléone, French Alps. Journal of Soils and Sediments 12, 1463–1478. DOI: 10.1007/s11368-012-0565-2

Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. Chemical Geology 285, 15-31. DOI:10.1016/j.chemgeo.2011.02.011

Owens, P.N., Walling, D.E., Leeks, G.J.L., 1999. Use of floodplain sediment cores to investigate recent historical changes in overbank sedimentation rates and sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. CATENA 36, 21–47. DOI: 10.1016/S0341-8162(99)00010-7

Owens, P.N., Blake, W.H., Gaspar, L., Gateuille, D., Koiter, A.J., Lobb, D.A., Petticrew, E.L., Reiffarth, D.G., Smith, H.G., Woodward, J.C., 2016. Fingerprinting and tracing the sources of soils and sediments: Earth and ocean science, geoarchaeological, forensic, and human health applications. Earth-Science Reviews 162, 1–23. DOI: 10.1016/j.earscirev.2016.08.012.

Pulley, S., Foster, I., Antunes, P., 2015. The application of sediment fingerprinting to floodplain and lake sediment cores: assumptions and uncertainties evaluated through case studies in the Nene Basin, UK. Journal of Soils and Sediments 15, 2132-2154. DOI: 10.1007/s11368-015-1136-0

Pulley, S., Van der Waal, B., Rowntree, K., Collins, A.L. 2018. Colour as reliable tracer to identify the sources of historically deposited flood bench sediment in the Transkei, South Africa: A comparison with mineral magnetic tracers before and after hydrogen peroxide pre-treatment. CATENA 160, 242–251. DOI: 10.1016/j.catena.2017.09.018

Sanisaca, L.E.G., Gellis, A.C., Lorenz, D.L., 2017. Determining the sources of fine-grained sediment using the Sediment Source Assessment Tool (Sed-SAT). U. S. Geological Survey 2017-1062, 116. DOI: 10.3133/ofr20171062

Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Applied Geochemistry 17, 517-568. DOI: 10.1016/S0883-2927(02)00018-5

Tessier, E., 2015. Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. (Doctoral dissertation), Université de Toulon. (In French).

Thollet, F., Le Bescond, C., Lagouy, M., Gruat A., Grisot, G., Le Coz, J., Coquery, M., Lepage, H., Gairoard, S., Gattacceca, J.C., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., 2018. Observatoire des Sédiments du Rhône, INRAE. https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR

Torres Astorga, R., de los Santos Villalobos, S., Velasco, H., Domínguez-Quintero, O., Pereira Cardoso, R., Meigikos dos Anjos, R., Diawara, Y., Dercon, G., Mabit, L., 2018. Exploring innovative techniques for identifying geochemical elements as fingerprints of sediment sources in an agricultural catchment of Argentina affected by soil erosion. Environmental Science and Pollution Research 25, 20868–20879. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2154-4

UNEP/MAP., 2003. Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series 141, 121 p.

Walling, D.E., 2005. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. Science of the Total Environment 344, 159–184. DOI:10.1016/j.scitotenv.2005.02.011

Walling, D.E., 2013. The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. Journal of Soils and Sediments 13, 1658–1675. DOI: 10.1007/s11368-013-0767-2

Zebracki, M., Eyrolle-Boyer, F., Evrard, O., Claval, D., Mourier, B., Gairoard, S., Cagnat, X., Antonelli, C., 2015. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. Science of the Total Environment 502, 122–132. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.08.082

Supplementary material

Supplementary Material 1: Analytical procedures for suspended particulate matter (SPM) and sediment samples

Particle size distribution was analyzed on fresh SPM samples using a Cilas 1190 particle size analyzer, according to ISO standard 13320 (ISO, 2009) under ultrasound and sample agitation. For the sediment core samples, grain size analysis was performed on a Mastersizer 2000© (Malvern Panalytical, Instruments Ltd., Malvern, UK) with a hydro SM small volume wet dispersion unit.

The analysis of geochemical properties involved the quantification of 20 trace and major elements in two fractions: total fraction and reactive fraction. The total fraction was determined after triacid mineralization (nitric acid, hydrochloric acid and hydrofluoric acid, proportioned 1.5 mL HCl 12M, 0.5 mL HNO_3 14M, 2 mL HF 22M on a heating plate. The reactive fraction was obtained by a soft extraction using hydrochloric acid (1 M) at room temperature (Dabrin et al., 2014). Metals were analyzed in both fractions by inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, Agilent 720-ES, Agilent Technologies) or triple quadrupole inductively-coupled plasma mass spectrometry (TQ-ICP-MS, Thermo iCAP-TQ, Thermo Fisher Scientific) according to their limit of quantification (Table S1) and the concentration in the samples. Aluminium (Al), barium (Ba), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), iron (Fe), magnesium (Mg), manganese (Mn), strontium (Sr), titanium (Ti), vanadium (V) and zinc (Zn) were analyzed by ICP-OES. Arsenic (As), cadmium (Cd), lithium (Li), nickel (Ni) and lead (Pb) concentrations were determined by TQ-ICP-MS. To control the accuracy of the results, certified reference materials (IAEA-158, marine sediment for total extraction, and LGC-6187, river sediment) were analyzed in triplicate for each analytical series. Coefficient of variation was lower than 11% for each element analyzed (Table S2). In addition, blanks were systematically included in mineralization and analytical series to confirm that the samples were not contaminated during the analytical process.

A Student's *t*-test or Wilcoxon test was used to compare tracer concentrations between total and non-reactive fractions of SPM, concentrations of metals between tributaries, and concentrations of metals between the top and the bottom of the sediment core. Level of significance was 0.05.

Table S1: Limits of quantification of trace (expressed in mg kg^{-1}) and major (expressed in g kg^{-1}) metals according to the analytical technique used in this study (ICP-OES and ICP-MS).

Metals	ICP-OES				ICP-MS	
	LQ_total extraction		LQ_HCl extraction		LQ_total extraction	LQ_HCl extraction
	g kg^{-1}	mg kg^{-1}	g kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}
Ag					0.025	0.0063
Al	2.5		0.63			
As					0.025	0.0063
Ba		2.5		0.63		
Cd					0.025	0.0063
Co		2.5		0.63		
Cr		5.0		1.25		
Cu		5.0		0.63		
Fe	2.5		0.63			
Li					0.025	0.0063
Mg	2.5		0.63			
Mn		2.5		0.63		
Ni					0.05	0.0125
Pb					0.025	0.0125
Sr		2.5		0.63		
Ti		2.5		0.63		
V		2.5		0.63		
Zn		2.5		0.63		

Table S2: Coefficient of variation (%) associated with metals and analytical techniques (ICP-OES and TQ-ICP-MS).

Metals	Coefficient of variation ICP-OES (%)		Coefficient of variation TQ-ICP-MS (%)	
	Total extraction	HCl extraction	Total extraction	HCl extraction
Al	8.3	8.9	-	-
As	-		9.3	4.2
Ba	7.7	4.1	-	-
Cd	-		9.3	7.9
Co	8.2	7.9	-	-
Cr	9.4	10.0	-	-
Cu	9.1	10.9	-	-
Fe	7.0	8.8	-	-
Li	-	-	6.3	9.5
Mg	8.1	6.7	-	-
Mn	9.4	5.4	-	-
Ni	-	-	7.3	4.9
Pb	-	-	4.5	5.1
Sr	5.4	4.0	-	-
Ti	9.0	8.6	-	-
V	6.6	5.8	-	-
Zn	9.2	8.0	-	-

The sediment core was dated using $^{210}Pb_{xs}$ (^{210}Pb in excess) and ^{137}Cs concentrations, which are widely used to date contemporaneous (<100 years) sediment cores (Appleby, 1998). Dry samples of sediment were conditioned in 17 or 60 mL boxing depending on the quantity of sediment available. Each box was placed in vacuum-sealed packages and stored for at least one month before measurement with a germanium detector to ensure the secular equilibrium of the ^{210}Pb necessary to determine the concentration of $^{210}Pb_{xs}$ (Morereau et al., 2020).

A peak of ^{137}Cs, related to the atmospheric fallout from Chernobyl in 1986, was observed at a depth of 90 cm and used as a proxy to date the sediment core. According to $^{210}Pb_{xs}$, sedimentation rate was estimated to be 2.9 cm year^{-1} factoring in the 31% compaction. Dating was confirmed using additional information input such as flood events (Morereau et al., 2020).

Supplementary Material 2: Results of statistical tests (t test or Wilcoxon test) comparing the concentrations of metals (1) for each tributary (Arve, Fier and Guiers Rivers) and for the sediment core between both analytical fractions and (2) between each tributary and the sediment core for both fractions.

Table SI.1: The green "V" show the significant differences between the concentrations of metal measured in the total and residual fractions ($p < 0.05$) and the red "X" for those that show no significant differences.

Metals	Arve River	Fier River	Guiers River	Sediment core
Al	X	X	X	V
As	X	V	V	V
Ba	V	V	X	V
Cd	V	V	V	V
Co	V	V	X	V
Cr	X	X	X	V
Cu	V	V	V	V
Fe	V	V	X	V
Li	X	V	X	V
Mg	V	V	V	V
Mn	V	V	V	V
Ni	V	V	V	V
Pb	V	V	V	V
Sr	V	V	V	V
Ti	X	X	X	V
V	X	V	X	V
Zn	V	V	V	V

Table SI.2: Results of statistical tests (t test or Wilcoxon test) comparing D50 and concentrations (particle size corrected) of properties in the three sources (Arve, Fier and Guiers Rivers) and the sediment core. The green "V" to show the significant differences between samples ($p < 0.05$) and red "X" for those that show no significant differences.

Properties	Total fraction			Residual fraction		
	Arve vs Core	Fier vs Core	Guiers vs Core	Arve vs Core	Fier vs Core	Guiers vs Core
D50	X	V	X	X	V	X
Al	X	V	V	X	V	V
As	X	V	V	V	X	X
Ba	V	V	V	V	V	V
Cd	V	V	V	V	V	X
Co	V	V	V	V	V	V
Cr	V	X	V	V	X	V
Cu	V	V	V	X	X	V
Fe	V	V	V	X	X	V
Li	V	V	V	V	V	V
Mg	X	V	V	V	X	V
Mn	X	V	V	X	X	X
Ni	X	X	V	X	V	V
Pb	V	V	V	V	V	X
Sr	X	X	X	X	X	X
Ti	X	V	V	X	V	V
V	V	V	V	V	V	V
Zn	V	V	V	X	V	X

Supplementary Material 3: Results of statistical tests comparing the concentrations of metals between tributaries.

The green "V" show the significant differences between the concentrations of metal measured in the total and residual fractions ($p < 0.05$) and the red "X" for those that show no significant differences.

Elements	Total fraction			Non-reactive fraction		
	Arve *vs* Fier River	Arve *vs* Guiers River	Fier *vs* Guiers River	Arve *vs* Fier River	Arve *vs* Guiers River	Fier *vs* Guiers River
Al	V	V	X	V	V	X
As	V	V	V	X	X	X
Ba	V	V	X	V	V	X
Cd	X	V	V	X	V	V
Co	X	X	X	X	X	X
Cr	V	X	V	V	X	V
Cu	X	X	X	X	X	X
Fe	X	X	X	X	X	V
Li	X	V	V	X	V	V
Mg	X	V	V	X	V	V
Mn	X	X	V	X	X	X
Ni	V	V	V	V	V	V
Pb	X	X	X	X	V	V
Sr	X	X	X	X	X	X
Ti	X	V	V	X	V	V
V	X	X	V	X	X	V
Zn	X	X	X	X	X	X

Generally, among the three sources, the lowest concentrations in the total fraction for most of the metals, such as Al, Ba, Cd, Cr, Li, Mg, Ni and Ti, were measured in Guiers samples. The highest mean concentrations were found in the Arve River for Al (47.5 ± 4.5 g kg^{-1}), As (15.4 ± 6.7 mg kg^{-1}) and Ba (276 ± 14 mg kg^{-1}), and in the Fier River for Cr and Ni concentrations (72.5 ± 17.2 mg kg^{-1} and 43.1 ± 4.5 mg kg^{-1}, respectively). Total concentrations for Cd, Li, Mg and Ti are significantly different between the Guiers and Arve and between the Guiers and Fier but not significantly different between the Arve and Fier Rivers. Concerning the other metals (Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Sr, V and Zn), the total concentrations do not display significant differences between the three tributaries.

In the non-reactive fraction, the Guiers River had the lowest concentrations for the same metals (Al, Ba, Cd, Cr, Li, Mg, Ni and Ti) as for the total fraction, except for Pb. Concentrations of Pb in the Guiers River were significantly lower from the concentrations in the other two tributaries. The highest mean concentrations in the non-reactive fraction were found in the Arve River for Al (45.0 ± 3.8 g kg^{-1}), As (12.2 ± 7.2 mg kg^{-1}) and Ba (224 ± 10 mg kg^{-1}) and in the Fier River for Cr (65.2 ± 17.1 mg kg^{-1}) and Ni (31.5 ± 3.7 mg kg^{-1}), this following the same pattern as for the total fraction. For Cd, Cu, Fe, Li, Mg, Pb, Ti and V, the concentrations in the non-reactive fraction were significantly different between the

Guiers and Arve Rivers and between the Guiers and Fier Rivers but not significantly different between the Arve and Fier Rivers. There were no significant differences in concentrations of Co, Mn, Sr and Zn between the three tributaries.

Supplementary Material 4: The enrichment factor (EF) values and standard deviation (SD) associated obtained for selected trace and major elements in SPM of the Rhône River.

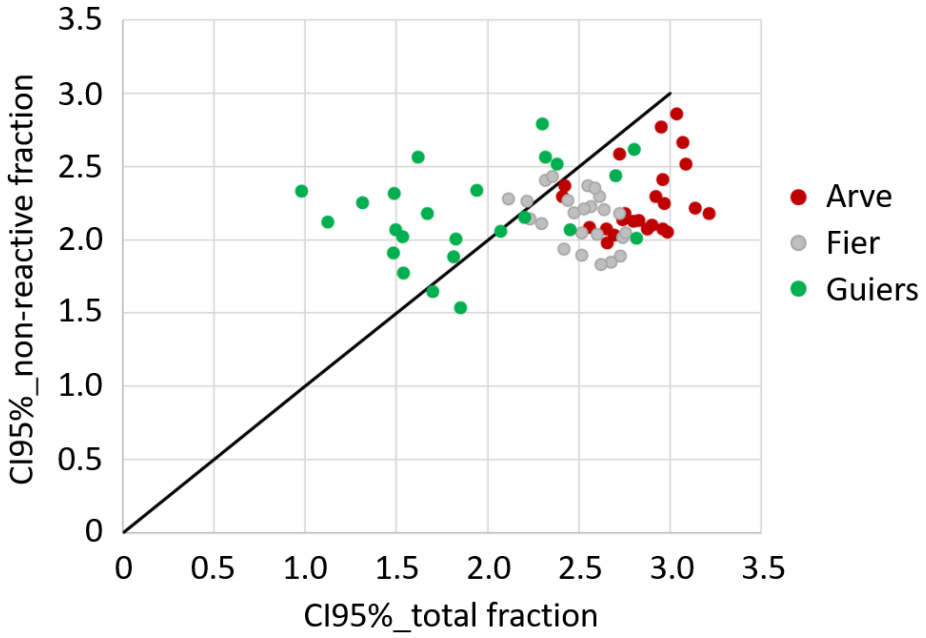
Matrix	Elements	EF (study period)	SD	River systems	References
SPM	Ba	1.02	0.16	Rhône River	Ollivier et al (2011)
	V	1.15	0.12		
	Ni	1.47	0.3		
	Pb	3.89	1.03		
	Cd	2.24	1.08		
	Zn	3.32	0.92		

The EF was calculated according to following equation (according to Ollivier et al. (2011)):

$EF = (C_{ie}/[Al]_e)/(C_{ir}/[Al]_r)$

where C_{ie} is the concentration of element i in SPM/sediment samples, $[Al]_e$ is the aluminium (Al) concentration in SPM samples, C_{ir} is the concentration of element i in a reference sample and $[Al]_r$ is the Al concentration in a reference sample. Concentrations of Al are used as reference since they are not influenced by anthropogenic inputs (except for sites with bauxite extraction). In addition, aluminium is used as a particle size proxy, which allows the values to be compared without introducing the bias of grain size variation.

Supplementary Material 5: Comparison of uncertainties (expressed as 95% confidence interval: CI95%) associated with the mixing model output for the geochemical tracers selected in the total fraction with uncertainties calculated for the geochemical tracers selected in the residual fraction for SPM from the three tributaries (Arve, Fier and Guiers Rivers).



III. Reconstruction historique des apports en MES des affluents du Rhône à la Mer Méditerranée

III.1 Contexte et objectif

La méthode de traçage basée sur les concentrations résiduelles des ETM dans les MES/sédiments a permis d'obtenir des résultats fiables pour une carotte sédimentaire prélevée à l'aval d'un système simplifié (3 affluents majeurs) du Haut-Rhône (cf. § II). Nous avons ici choisi d'étudier une deuxième carotte sédimentaire prélevée à l'exutoire du bassin versant du Rhône qui intègre les apports en MES de 5 affluents majeurs, ce qui complexifie le système avec un risque plus important d'avoir des sources non-quantifiées. Enfin, à l'aval du bassin versant, nous disposons de peu d'informations relatives aux flux historiques de MES à la Mer Méditerranée. Par conséquent, l'objectif ici est d'apporter pour la première fois une reconstruction historique des contributions relatives des affluents majeurs aux flux de MES à la Mer Méditerranée à l'aide d'un modèle de mélange géochimique en s'affranchissant des problèmes de réactivité des traceurs.

III.2 Présentation du site et échantillonnage

Le bassin versant du Rhône du lac Léman à la mer Méditerranée occupe une surface d'environ 90 000 km² et est alimenté par dix principaux affluents (l'Arve, le Fier, le Guiers, l'Ain, la Bourbre, la Saône, l'Isère, l'Ardèche, le Gardon et la Durance ; Figure 24 ; cf. Chapitre 2). Dans cette étude, afin de simplifier la composante « source », les affluents du Rhône amont situés à l'amont de l'Isère ont été regroupés en une seule source « Amont » à la station d'Andancette. Le Rhône amont, l'Isère, l'Ardèche, le Gardon et la Durance représentent donc les cinq sources potentielles qui ont été caractérisées pour tracer les apports historiques en MES à la station d'Arles. Pour chacune de ces sources, les échantillons de MES ont été collectés mensuellement par des pièges à particules entre 2011 et 2019 (cf. chapitre 2). La carotte sédimentaire a été collectée sur le Mas des Tours en mai 2017 à l'aide d'un carottier Uwitec (cf. chapitre 2). Cette archive sédimentaire de 300 cm de long a permis de tracer les sources de MES à partir de 1980 et jusqu'à 2013. Les deux premières strates de la carotte, datées respectivement à 2014 et 2017, n'ont pas été prises en compte pour les estimations des contributions des affluents en raison des concentrations inférieures à la LQ pour la fraction résiduelle de certains métaux (i.e. Cd, Co, Cu, Mn, Pb, Sr et Zn) et du non-respect du range test pour tous les éléments.

III.3 Principaux résultats

Sur la base des concentrations totales et résiduelles quantifiées dans les strates de la carotte sédimentaire et dans les MES, nous avons montré que les éléments traces et majeurs dans les MES et la carotte présentent les mêmes niveaux de réactivité que ceux identifiés précedemment sur le Haut-Rhône (cf. § II.3 ; Tableau 16). En effet, les ETM y sont classés de la même façon que pour la carotte

amont, excepté pour Ba qui est caractérisé par une réactivité modérée alors qu'il est caractérisé par une faible réactivité pour le Rhône amont. Ainsi, Al, Ti, V et Cr sont peu réactifs (éléments dont la proportion de la fraction réactive représente moins de 20% de la fraction totale ; groupe 1), Ni, Co, Fe et Ba sont modérément réactifs (proportion entre 20 et 50% ; groupe 2), et enfin, Cu, Zn, Mn et Sr sont les éléments les plus réactifs (proportion supérieure à 50% ; groupe 3). De plus, certains éléments sont influencés par les apports anthropiques antérieurs (tels que Cu, Pb et Zn), comme le montre l'augmentation des concentrations totales de ces ETM entre 1989 et 1981, tandis que les concentrations résiduelles restent relativement stables au cours du temps. De plus, le degré de réactivité est différent d'un affluent à l'autre. Par exemple, la proportion de la fraction réactive de Co, Mn, Ti et V est plus importante dans les MES de l'Ardèche par rapport aux autres affluents et à la carotte de sédiment. Cela démontre que la fraction totale intégrant une part réactive des métaux variable selon les affluents, peut induire des erreurs dans les estimations des contributions, en identifiant une contribution plus importante des apports en MES d'un affluent il y 30 ans alors qu'il s'agit d'une augmentation des apports anthropiques passés du traceur considéré.

Tableau 16 : Proportions (en %) de la fraction réactive par rapport à la fraction totale pour chaque élément trace et majeur. Les résultats sont présentés pour chaque affluent et pour les échantillons de la carotte sédimentaire divisée en deux parties. La première partie représente les strates datées entre 1991 et 2013 et la seconde entre 1981 et 1990. Les affluents qui présentent les valeurs les plus élevées sont surlignées en orange tandis que les trois groupes de réactivité sont représentés par des * pour les éléments peu réactifs, * pour les éléments modérément réactifs et * pour les éléments très réactifs.

Elements	Proportions of the reactive fraction (%)						
	Upper Rhône	Isère	Ardèche	Durance	Gardon	Sediment core (1991-2013)	Sediment core (1981-1990)
Al	7*	3*	7*	5*	5*	5*	6*
Ba	18*	19*	32*	40*	25*	39*	43*
Co	38*	32*	48*	43*	50*	39*	38*
Cr	14*	7*	16*	9*	6*	11*	18*
Cu	68*	54*	68*	55*	60*	66*	72*
Fe	31*	19*	30*	30*	19*	32*	37*
Mn	72*	76*	78*	82*	72*	73*	72*
Ni	35*	23*	33*	31*	29*	39*	42*
Sr	66*	64*	66*	89*	45*	76*	74*
Ti	3*	1*	8*	1*	2*	2*	2*
V	13*	5*	17*	10*	7*	11*	13*
Zn	56*	33*	65*	43*	42*	50*	63*

Les contributions relatives des affluents ont été modélisées à partir des concentrations totales en ETM et résiduelles (Figure 54-A et B) puis elles ont été validées à partir des évènements hydrologiques répertoriés (Figure 54-C) et les données répertoriées dans la littérature (Zebracki et al., 2015 ; Poulier et al., 2019).

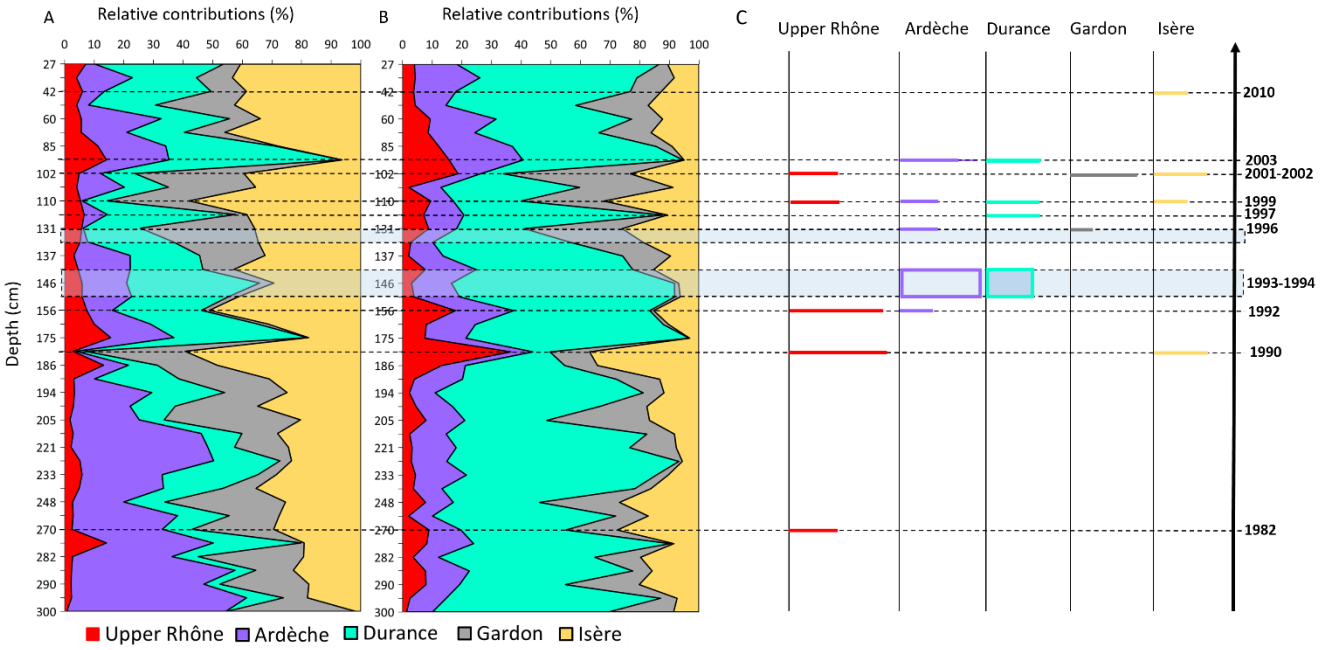


Figure 54 : Estimations des contributions relatives des sources pour la fraction totale (A) et résiduelle (B) pour chaque strate de la carotte sédimentaire collectée à l'exutoire du bassin versant du Rhône. Les résultats sont mis en regard des évènements hydrologiques (crues) connus au cours des 30 dernières années (C).

Le long du profil sédimentaire (1981-2013), les contributions relatives estimées pour la Durance et l'Isère à partir des concentrations en ETM de la fraction totale (22 ± 13 %) diffèrent significativement de celles estimées avec les concentrations de la fraction résiduelle (52 ± 18 %). D'après la littérature et le fait que la zone de dépôt est proche de la confluence avec la Durance, la Durance est le principal contributeur de MES à l'exutoire du bassin versant du Rhône entre 2001 et 2011 (53% ; Zebracki et al., 2015). Cela valide les contributions estimées par le modèle géochimique basé sur les concentrations résiduelles. Pour les autres affluents (Rhône amont, Ardèche et Gardon), les différences de contributions relatives entre les deux fractions dépendent des strates considérées. En effet, pour la fraction totale, les contributions des sources sont significativement plus élevées dans les strates les plus profondes (1990-1981) que dans le haut de la carotte (2013-1991), alors que pour la fraction résiduelle, il n'y a pas de différence significative entre les contributions estimées pour les deux parties de la carotte de sédiment. Pour la fraction totale, ces différences sont surtout dues à une augmentation des contributions calculées de l'Ardèche à partir de 1990 jusqu'à 1981, alors que pour la fraction résiduelle, ces contributions restent stables sur cette même période. Les résultats obtenus pour la fraction résiduelle sont validés par l'absence d'évènements majeurs historiques sur l'Ardèche qui pourraient expliquer ces plus fortes contributions. En revanche, pour la fraction totale, cette

surestimation de la contribution de l'Ardèche en partie basse de carotte serait liée à l'utilisation du Zn comme traceur, qui présente une augmentation significative avec la profondeur de ces concentrations totales en lien avec des apports anthropiques antérieurs en Zn. Par conséquent, les contributions estimées à partir des concentrations totales ne reflètent pas d'augmentation des apports en MES de l'Ardèche mais bien une augmentation des apports anthropiques.

III.4 Conclusion

Malgré l'utilité des carottes de sédiment pour acquérir des informations rétrospectives sur les évènements hydrologiques, peu d'études ont travaillé sur la reconstruction historique des sources de MES, surtout à l'échelle d'un grand bassin versant comme le Rhône et dans une zone d'échantillonnage dans lesquelles les eaux sont soumises à un gradient de salinité. Dans la littérature, la majorité des études utilisent les concentrations totales en métaux, qui peuvent inclure une fraction réactive plus ou moins importante en fonction des métaux. Cette fraction réactive peut refléter le comportement non-conservatif des métaux qui sont notamment influencés par les processus diagénétiques mais aussi par les apports anthropiques antérieurs. Pour s'affranchir de cette réactivité, la fraction résiduelle des MES/sédiments a été utilisée sur la carotte de sédiment collectée à l'exutoire du bassin versant du Rhône. Les principaux résultats ont montré que l'utilisation des concentrations résiduelles améliore la fiabilité des résultats par rapport à l'utilisation des concentrations totales, notamment dans les strates les plus profondes. En effet, les traceurs (i.e. ETM) sélectionnés dans la fraction totale intègrent, pour certains, la fraction réactive des particules, ce qui implique que les contributions ne reflètent pas obligatoirement les apports en MES des affluents mais plutôt les apports anthropiques antérieurs. En utilisant les traceurs de la fraction non-réactive des particules, nous avons notamment pu retracer les contributions moyennes des affluents majeurs du Rhône sur les 30 dernières années, tout en retraçant fidèlement les évènements hydrologiques majeurs, vecteurs de forts apports en MES, sur cette même période.

Article 3 : A soumettre dans Geomorphology: « Historical reconstruction of the contributions of the Rhône River tributaries to suspended particulate matter inputs to the Mediterranean Sea »

Historical reconstruction of the contributions of the Rhône River tributaries to suspended particulate matter inputs to the Mediterranean Sea

Begorre, C, Dabrin A, Masson M., Mourier B, Eyrolle F, Lepage H, Morereau A, Coquery M

[a]INRAE, UR RiverLy, 5 rue de la Doua, CS 20244, 69625 Villeurbanne Cedex, France

[b]Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV, SRTE/LRTA, BP 3, 13115 Saint-Paul-lez-Durance, France

[c]Université de Lyon, UMR5023 LEHNA, Université Lyon 1, ENTPE, CNRS, 3 rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin, France

Keywords: source fingerprinting, trace metals, non-reactive fraction, sediment core, geochemical tracers

Abstract:

In river systems, suspended particulate matter (SPM) transported in excess has significant impacts on aquatic ecosystems and water quality. To reduce SPM inputs into rivers, it is required to clearly identify the main sources leading to high-suspended load inputs. An original way to determine the SPM sources consists in applying a fingerprinting method involving the integration of geochemical tracers, such as trace and major elements concentrations, into a mixing model. Total metal concentrations are usually used to identify SPM sources and deposited sediments, while they can lead to large uncertainties due to their non-conservative behaviour. In the Upper Rhône River watershed (France), it was demonstrated that using non-reactive metal concentrations was more relevant to assess historical sediment inputs, notably by overcoming non-conservatism of tracers due to past anthropogenic inputs and diagenetic processes along the sediment core. The aim of this study was to estimate historical SPM inputs of the main tributaries of the Rhône River over the last 30 years by comparing total and non-reactive concentrations of trace and major elements on a sediment core located at the outlet of the watershed. Results of our fingerprinting approach showed that, using tracers in the total fraction, the Isère (32 ± 12 %) and Ardèche (22 ± 16 %) Rivers are the main SPM contributors at the outlet of the Rhône River while, using tracers in the non-reactive fraction, the main SPM source is the Durance River (52 ± 18 %). According to the literature, showing that the Durance River supplies a mean interannual SPM contribution of around 53%, the source contributions modelled from the non-reactive fraction are more reliable than from the total fraction. By compiling documented historical flood events, the dynamic of tributary contributions over the last 30 years modelled from non-reactive concentrations also appears more reliable compared to those obtained with the total concentrations, especially for the deepest layers of the sediment core. Indeed, our results demonstrated that metals that are

affected by past anthropogenic inputs and/or diagenetic processes, are still included in the mixing model, which lead to meaningless contributions in the deepest layers of the sediment core. In contrast, using the non-reactive fraction allowed to trace the historical SPM inputs from the tributaries and the results were consistent with major past hydrological events. Therefore, this original fingerprinting method represents an effective tool to trace deposited sediments in reactive areas such as coastal environments.

1. Introduction

Suspended particulate matter (SPM) in excess in rivers may cause environmental (i.e. dysfunction of aquatic ecosystems such as clogging of spawning beds or degrading water quality) and economic problems (i.e. filling reservoir, damaging industrial facilities that use river water, Navratil et al., 2012; Torres-Astorga et al., 2018). Source fingerprinting helps to target soil erosion areas in order to reduce sediment inputs into rivers by implementing remediation actions. In the literature, most of the source fingerprinting studies focused on contemporary SPM using tracers, such as trace and major elements. Manjoro et al. (2017) studied several methodological points, such as the number of tracers selected, on model outputs of SPM source contributions. Other studies investigated the potential applications of geochemical (Collins et al., 1997; Pulley et al., 2015), colorimetric (Pulley et al., 2018), magnetic (Pulley et al., 2015) and radiometric (Pulley et al., 2015) tracers for estimating the source contributions in a sediment core. Few studies focussed on historical sediment inputs on a larger time-scale by applying a fingerprinting approach on sediment cores, while it can provide retrospective information on environmental events (floods) or modifications of SPM fluxes, due to dam construction, bank stabilization or revegetation (Collins et al., 1997; Navratil et al., 2012). Among sediment core fingerprinting studies, the main objectives are to investigate changes in SPM sources over time (Collins et al., 1997; Owens et al., 1999; Walling, 2005; Hughes et al., 2009; Van der Waal et al., 2015; Chen et al., 2017; Manjoro et al., 2017; Wynants et al., 2020). Estimates of the historical source contributions are compared with information related to land-use changes (Huang et al., 2019), reservoir construction (Gateuille et al., 2019), implementation of actions to reduce soil erosion (Wang et al., 2018), or available hydrological data (Navratil et al., 2012).

The main issue in fingerprinting approaches applied on sediment cores is the non-conservative behaviour of total trace and major elements, as they are subjected to diagenetic processes, modifying their partition and concentrations in sediment layers (Begorre et al., 2021). Moreover, historical trace and major elements concentrations have been largely modified during the last decades, notably due to anthropogenic inputs (Audry et al., 2004; Dhivert et al., 2016). Pulley et al. (2015) were one of the few publications that reported the impact of non-conservatism of tracers (changes in organic matter

content, particle size selectivity, geochemical and magnetic reactions along the sedimentary profile) on contributions estimates. Moreover, in coastal environments (i.e. estuaries, deltas), trace and major elements are influence by the salinity gradient also modifying their behaviour and partition between particulate and dissolved phases (Dabrin et al. 2009), suggesting that fingerprinting approaches using total element concentrations in transition waters (delta, estuaries…) or coastal environments represent some limitations.

In order to limit the use of trace and major elements likely to be highly reactive, Dabrin et al. (2020) and Begorre et al. (2021) proposed to use the non-reactive concentrations of elements in order to correctly trace SPM sources contributions for contemporary SPM and historical deposits in the Upper Rhône River, respectively. In the Rhône River, several studies documented historical PCB and metal contamination of sediments (Mourier et al., 2014; Dendeviel et al., 2020), contributions of contemporary sources of SPM (Zebracki et al., 2015; Dabrin et al., 2020), or the reconstruction of SPM sources over time in a sediment core collected in a sub-catchment of the Durance River (the Bleone River; Navratil et al., 2012). However to date, no study has been published on the historical SPM contributions of the main tributaries of the Rhône River catchment. Downstream of the Rhône River, Zebracki et al. (2015) quantified the contributions of three groups of SPM sources based on radionuclides. They highlighted that the Durance River contributes mainly to the SPM inputs at the outlet of the Rhône River. However, they did not consider all the major tributaries, especially regarding the historical SPM inputs. Thus, the main objective of this study was to retrace historical SPM contributions of the Rhône tributaries and their relative importance to global SPM inputs to the Mediterranean Sea for major hydrological events. In order to overcome possible confusions with past anthropogenic inputs, diagenetic processes and reactivity affecting trace and major elements, we applied an original fingerprinting method, based on the non-reactive fraction of metals, to a sediment core sampled at the outlet of the Rhône River.

2. Material and Methods

2.1. Study area and SPM collection network

The Rhône River is one of Europe's major rivers and the biggest sediment input to the Mediterranean Sea, with an inter-annual mean of 324 $t.km^{-2}.year^{-1}$ for the 1994–1995 period (Launay, 2014; UNEP/MAP, 2003). Its watershed covers an area of 95,600 km² and a wide diversity of geological and climatic conditions (Zebracki et al., 2015; Delile et al., 2020). Since 2010, concentrations and fluxes of SPM and associated contaminants of the Rhône River and its tributaries are monitored and managed under the Rhône Sediment Observatory (OSR) program (Figure 1). A monitoring network up and running since 2009 collects a large set of SPM samples and data with stations spread over the entire basin (Thollet et al., 2018). The study area includes eleven main tributaries located upstream of the sediment core location (Figure 1) : the Arve, the Fier, the Guiers, the Ain, the Bourbre, the Saone, the Gier, the Isere, the Ardeche, the Durance and the Gardon Rivers. Among these tributaries, seven tributaries (i.e. Arve, Fier, Guiers, Ain, Bourbre, Saone and Gier) were grouped, through the Andancette station, to represent the upstream part of the Rhône River watershed.

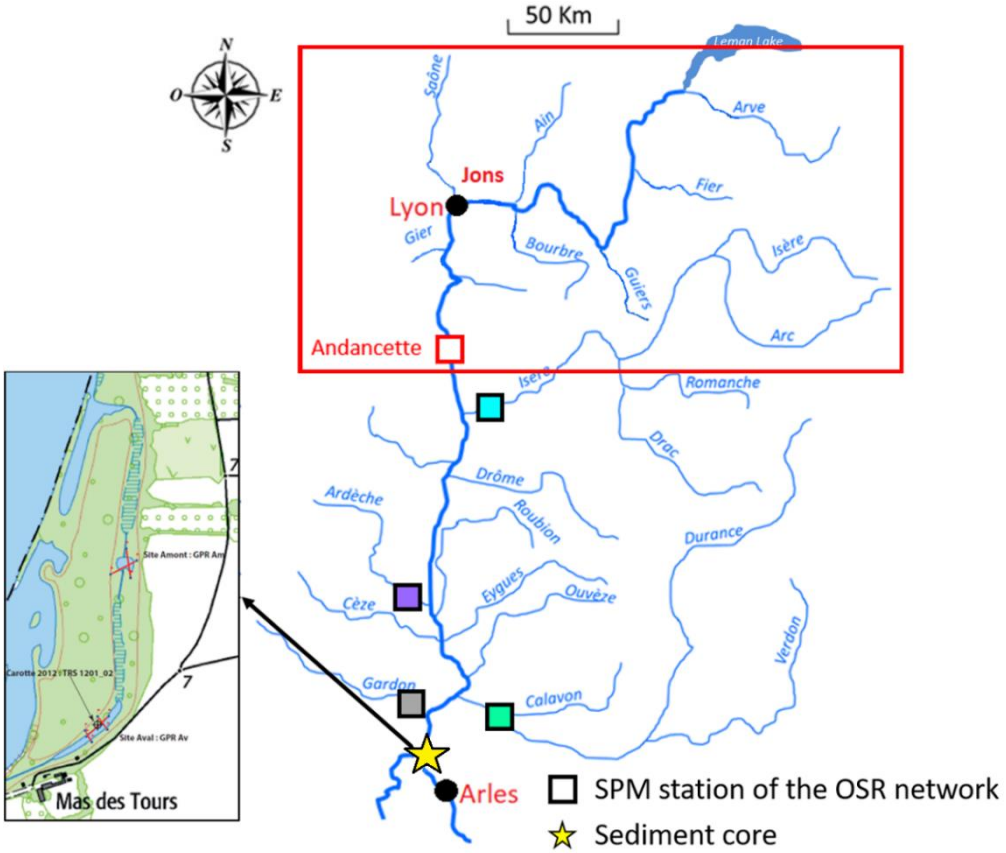


Figure 1: Map of the suspended particulate matter (SPM) stations of the Rhône Sediment Observatory (OSR) network for the southern major tributaries and location of the sediment core sampling site.

2.2. Sampling strategy

2.2.1. Source sampling

In this study, SPM were collected to identify the geochemical signatures of five tributaries and the Rhône River: the Middle Rhône River at the Andancette station (including inputs from two main

tributaries, the Saône and Arve River), the Isere, Ardeche, Durance and Gardon Rivers (Figure 1). Each station is located downstream of the tributary, a few kilometres upstream from the confluence with the Rhône River, except for the Andancette station, which is located on the Rhône River upstream of the confluence with the Isere River (Thollet et al., 2018). The SPM were collected using particles traps deployed throughout the year and retrieved every month. In order to collect SPM samples during specific events, such as Cevenol floods, spot sampling were carry out using a continuous centrifuge (Westfalia KA 2-86-76) or by manually sampling large volumes of water. A more detailed description of the sampling methods can be found in Masson et al. (2018). Overall, 42 SPM samples were collected between 2011 and 2019, as reported in Table 1.

Table 1: Summary of SPM sampling and hydro-sedimentary characteristics for each tributary of the Rhône River watershed.

Tributary	Number of samples (total N = 42 samples)	Water flow (min - max ; $m^3 s^{-1}$)	SPM concentration (min - max ; mg L^{-1})
Upper Rhône River (Andancette station)	11 (flood: 3, base flow:8)	263 - 1040 (2018-2019 period)	3.5 - 18.8 (2019)
Isère	14 (flood: 3, base flow:11)	175 – 671 (2014-2018)	6.7 – 1488 (2014-2018)
Ardèche	6 (flood: 1, base flow:5)	9 - 459 (2016)	1.7 - 13.8 (2016)
Gardon	2 (flood: 1, base flow:1)	-	-
Durance	9 (flood: 2, base flow:7)	38 – 1613 (2011-2016)	6.2 - 545 (2014-2016)

2.2.2. Targeted sediment sampling

To assess historical SPM inputs of tributaries to the outlet of the Rhône River, a 300 cm long sediment master core was reconstructed from seven sediment cores sampled at different depths in a Girardon rack at the Mas des Tours (43.740000 N; 4.625194 E) in May 2018 (Figure 1). The specificity of this sampling site is that the connectivity with the Rhône River only occurs during major floods events. The core drilling was carried out using Uwitec gravity corer (including hammer accessory) equipped with a transparent PVC liner (diameter, 90 mm). Using an Itrax XRF core scanner (ITRAX, Cox Analytical Systems, Sweden), we identified 43 roughly 2-15 cm-thick layers. Each layer was sub-sampled using a ceramic knife in order to collect several grams of dried sediment. A subsample of fresh sediment was stored for particle size analysis. Other sediment subsamples were freeze-dried, grinded and stored in plastic bags until further analytical steps.

2.3. Physicochemical analysis of SPM and sediment samples

Particle size distribution was determined on fresh SPM samples using a Cilas 1190 particle size analyzer, according to ISO standard 13320 (ISO, 2009) under ultrasound and sample agitation. For the sediment core samples, grain size analysis was performed on a Mastersizer 2000© (Malvern Panalytical, Instruments Ltd., Malvern, UK) with a hydro SM small volume wet dispersion unit.

Table 2: Limits of quantification of trace (expressed in mg kg^{-1}) and major (expressed in g kg^{-1}) metals according to the analytical technique used in this study (ICP-OES and ICP-MS).

Metals	ICP-OES				ICP-MS	
	LQ_total extraction		LQ_HCl extraction		LQ_total extraction	LQ_HCl extraction
	g kg^{-1}	mg kg^{-1}	g kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}	mg kg^{-1}
Al	2.5		0.63			
Ba		2.5		0.63		
Co		2.5		0.63		
Cr		5.0		1.25		
Cu		5.0		0.63		
Fe	2.5		0.63			
Mn		2.5		0.63		
Ni					0.05	0.0125
Sr		2.5		0.63		
Ti		2.5		0.63		
V		2.5		0.63		
Zn		2.5		0.63		

The analysis of geochemical properties involved the quantification of 20 trace and major elements in two fractions: total fraction and reactive fraction. The total fraction was determined after triacid mineralization (nitric acid, 1M hydrochloric acid and hydrofluoric acid, proportioned 1:3:4) on a heating plate. The reactive fraction was obtained by a soft extraction using hydrochloric acid (1 M) at room temperature (Dabrin et al., 2014). The difference between the concentrations of the two fractions gives a so-called 'non-reactive fraction'. Major and trace elements were analyzed in both fractions by inductively-coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, Agilent 720-ES) or triple quadrupole inductively-coupled plasma mass spectrometry (TQ-ICP-MS, Thermo iCAP-TQ) according to their limit of quantification (Table 2) and the concentrations in the samples. To control the accuracy of the results, certified reference materials (IAEA-158, marine sediment for total extraction, and LGC-6187, river sediment) were analyzed in triplicate for each analytical series. Coefficient of variation was lower than 11% for each element analyzed. In addition, blanks were systematically included in mineralization and analytical series to confirm that the samples were not contaminated during the analytical process.

2.4. Sediment core dating

The sediment core dating was performed according to the procedure detailed by Morereau et al. (2020). This implies the use of $^{210}Pb_{xs}$ (^{210}Pb in excess) and ^{137}Cs concentrations, which are widely used to date contemporaneous (<100 years) sediment cores (Appleby, 1998). Dry samples of sediment were conditioned in 17 or 60 mL boxing depending on the quantity of sediment available. Each box was placed in vacuum-sealed packages and stored for at least one month before measurement with a germanium detector to ensure the secular equilibrium of the ^{210}Pb necessary to determine the concentration of $^{210}Pb_{xs}$ (Morereau et al., 2020).

A peak of ^{137}Cs, related to the atmospheric fallout from Chernobyl in 1986, was observed at a depth of 189 cm and used as a proxy to date the sediment core. According to $^{210}Pb_{xs}$, sedimentation rate was estimated to be 7.8 cm $year^{-1}$. Dating was confirmed using additional information input such as flood events (Morereau et al., 2020).

2.5. Statistical analysis and fingerprinting procedure

2.5.1. Data treatment before implementation in the mixing model

Trace and major element concentrations in total or non-reactive fraction were corrected according to the method described by Gellis and Noe (2013), which implies correction of difference in particle-size between SPM from tributaries (sources samples) and the sediment core (targeted samples). As illustrated in Figure 2, the Ardèche and Durance Rivers present D50 values that differ significantly from those of the sediment core. For metals positively correlated with D50 values for a given tributary, concentrations were corrected according to equation 1.

$$C_f = C_i - [D50_{(S)} - D50_{(Sed)}] \times p \qquad \text{Eq. 1}$$

where C_f is the corrected concentration of tracer i, C_i is the initial concentration of tracer i in source s, $D50_{(S)}$ is the median particle size value of source s, $D50_{(Sed)}$ is the average D_{50} value for all target sediment samples, and p is the slope of the regression line.

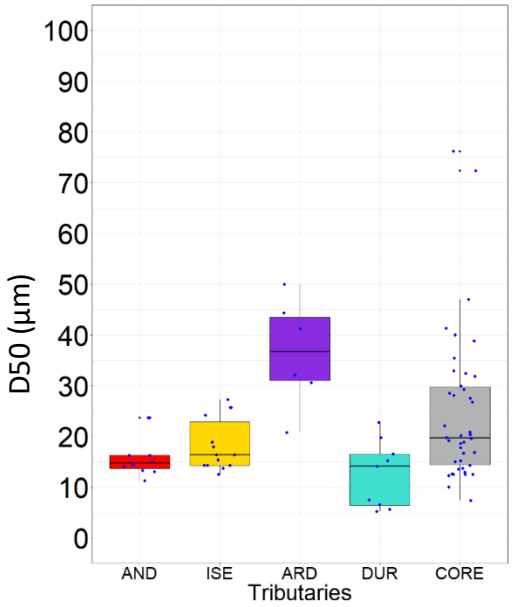


Figure 2: Box-and-whisker plot of median particle size (D50, values in µm) in SPM of the tributaries and in the sediment core samples.

The trace and major elements integrated in the mixing model were selected by a three-step procedure: a range test to keep the conservative metals only (equation 2), the Kruskal-Wallis test to remove redundant elements and a discriminant factor analysis (DFA) to determine the signature that ensures an optimal source discrimination. The results of the tracer selected are reported in Table 3.

$$[\min(C_{is})]_{mean} - 0.10 * [\min(C_{is})]_{mean} < C_i < [\max(C_{is})]_{mean} - 0.10 * [\max(C_{is})]_{mean} \quad \text{Eq. 2}$$

Where C_{is} is the concentration of tracer i in the tributary s, and C_i is the tracer concentration in the target sediment samples.

Table 3: Results of the tracer selection combining the range test, the Kruskal-Wallis test (KW) and the discriminant factor analysis (DFA) to discriminate SPM of the five tributaries for the total and non-reactive fractions. For the DFA, the results expressed here are in the form of the discriminatory power of the selected tracers.

Elements	Total fraction			Non-reactive fraction		
	Range test	KW	DFA	Range test	KW	DFA
Al	V	V	X	V	V	**1**
Ba	X (5 layers)	X	X	X (2 layers)	X	X
Co	V	V	**0.55**	V	V	X
Cr	X (1 layer)	X	X	V	V	**0.95**
Cu	X (1layer)	X	X	V	V	X
Fe	V	V	**0.95**	V	V	**0.62**
Mn	V	V	X	V	V	**0.98**
Ni	V	V	X	V	V	X
Sr	V	V	X	V	V	X
Ti	X (1 layer)	X	X	X (1 layer)	X	X
V	V	V	**1**	V	V	X
Zn	V	V	**0.88**	V	V	**0.81**

The distribution-mixing model combined to the Monte Carlo simulation resolved the equation 3 to estimate the source contributions with uncertainties associated, from the selected tracers, for each layer of the sediment core. Uncertainties associated to source contributions were calculated as 95% confidence interval and mean absolute error (MAE; Eq.4).

$$C_i = \sum_{l=1}^{1000} \sum_{s=1}^{n} \left((P_s * C_{is}) / 1000 \right) \qquad \text{Eq. 3}$$

where P_S is percentage contribution from the SPM tributary s, C_{is} is concentration of tracer i in the tributary s, n is number of tributaries, and C_i is tracer concentration in the target sediment samples (Hughes et al., 2009; Haddadchi et al., 2013). Note that this model is based on two conditions: the source contributions should be between 0 and 1, and the sum of the contributions is equal to 1 (Hughes et al., 2009; Navratil et al., 2012; Collins et al., 2017).

$$MAE = 1 - \left(\sum_{i=1}^{m} |[C_i - (\sum_{s=1}^{n} P_s * S_{si})]/C_i| \, / m \right) \qquad \text{Eq. 4}$$

where m is number of properties. If the MAE is greater than 0.85, the model results are reliable.

The total concentrations were used to investigate the metal reactivity in the sedimentary profile. A Student's *t*-test or Wilcoxon test was used to compare tracer concentrations between total and non-reactive fractions of SPM, concentrations between tributaries, and concentrations of metals (i.e. metals and metalloids) between the top and the bottom of the sediment core. Level of significance was 0.05.

3. Results

3.1. Sources samples : particle size of SPM from tributaries

Figure 2 shows the D50 values for each tributaries, except for the Gardon River for which data are not available, and for the sediment core samples. The particle size distribution of SPM tributaries are presented in Figure 2. For SPM from the Andancette station, two distinct particle-size modes are observed for the samples collected during the flushing of the Verbois dam from the others, especially for the sample collected during the second week of the dam flushing. For the Isère River, SPM transported in base flow and during flood events are characterized by two particle-size modes. For flood samples, the median particle-size is slightly larger (D50 ranging from 24 and 27 µm) than for base flow samples (D50 ranging from 12 to 19 µm). For SPM from the Ardèche River, data for each particle-size fraction were only available for three of the samples. This results in a wide distribution with median particle-size ranging from 20 to 50 µm, in contrast to the Durance River that has a narrow distribution with D50 values ranging from 13 to 14 µm.

3.2. Particle size distribution and dating of the sediment core

The profile of D50 values as a function of depth is showed in Figure 3. Three major peaks are observed at depths of 85-96 cm, 184 cm, 221-233 cm, 287 cm and 293 cm with D50 values in the order of 76-103 µm, 41 µm, 35-40 µm, 47 µm and 72 µm, respectively. In the first four layers, the values are the lowest with D50 between 7 and 13 µm. Apart from these peaks and these four layers, D50 values are relatively stable with an average of 20 ± 7 µm over time.

According to the dating of the sediment core, the 43 layers include sediments deposited from 1981 to 2017. For more details on the association of dates with sedimentary deposits, see Morereau et al (2020).

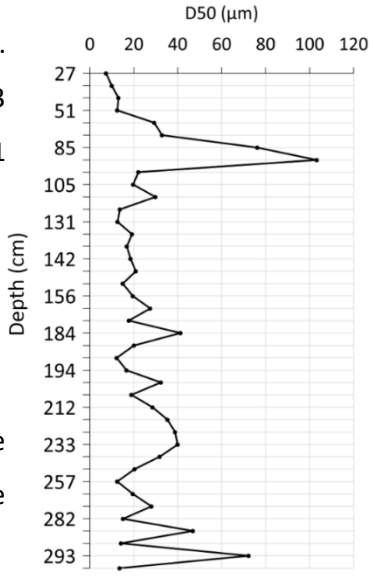


Figure 3: Profile of median grain size (D50; µm) in the sediment core.

3.3. Concentrations of trace and major elements in total and non-reactive fractions of SPM sources

Figure 4 illustrated the total and non-reactive metal concentrations in SPM tributaries. Regarding the total fraction, the SPM of the Gardon River display the highest concentrations for Al (95.7 ± 3.4 g kg^{-1}), Ba (808 ± 25 mg kg^{-1}), Co (23.5 ± 2.2 mg kg^{-1}), Cr (102 ± 2 mg kg^{-1}), Fe (50.3 ± 3.4 g kg^{-1}), Ni (51.2 ± 2.6 mg kg^{-1}), V (136 ± 2 mg kg^{-1}) and Zn (283 ± 34 mg kg^{-1}). The lowest concentrations of Al (43.3 ± 6.8 g kg^{-1}), Ba (204 ± 39 mg kg^{-1}), Fe (22.3 ± 1.8 g kg^{-1}), Mn (613 ± 33 mg kg^{-1}) and Zn (73.3 ± 5.7 mg kg^{-1}) were measured in SPM from the Durance River. Concentrations of Ni were the lowest in the Ardèche (27.5 ± 3.3 mg kg^{-1}) and Durance (35.2 ± 2.9 mg kg^{-1}) Rivers, and V concentrations (65.4 ± 9.3 mg kg^{-1}) were the lowest in the Ardèche River. On the contrary, Sr concentrations were significantly higher in SPM from the Durance River (562 ± 36 mg kg^{-1}) and lower in the Gardon River (162 ± 16 mg kg^{-1}). Finally, Co, Cr, Cu and Ti display similar total concentrations between the SPM from the Ardèche and Durance Rivers.

For the non-reactive fraction, the Al (91.2 ± 2.8 g kg^{-1}), Ba (608 ± 18 mg kg^{-1}), Cr (96.1 ± 1.9 mg kg^{-1}), Fe (41.0 ± 2.3 g kg^{-1}), V (127 ± 2 mg kg^{-1}) and Zn (165 ± 16 mg kg^{-1}) concentrations in the Gardon River were significantly higher than in other tributaries. The lowest concentrations of Al (40.9 ± 5.9 g kg^{-1}), Ba (126 ± 34 mg kg^{-1}) and Zn (41.1 ± 3.7 mg kg^{-1}) were quantified in the SPM of the Durance River and in SPM of the Ardèche River for Ni (18.4 ± 2.2 mg kg^{-1}) and V (54.2 ± 7.8 mg kg^{-1}). Regarding the Co, Cr, Cu, Sr and Ti, the non-reactive concentrations did not significantly differ between the Durance and Ardèche Rivers; whereas Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ti and Zn concentrations did not show any differences between SPM collected on the Upper Rhône River (Andancette station) and the Isère River.

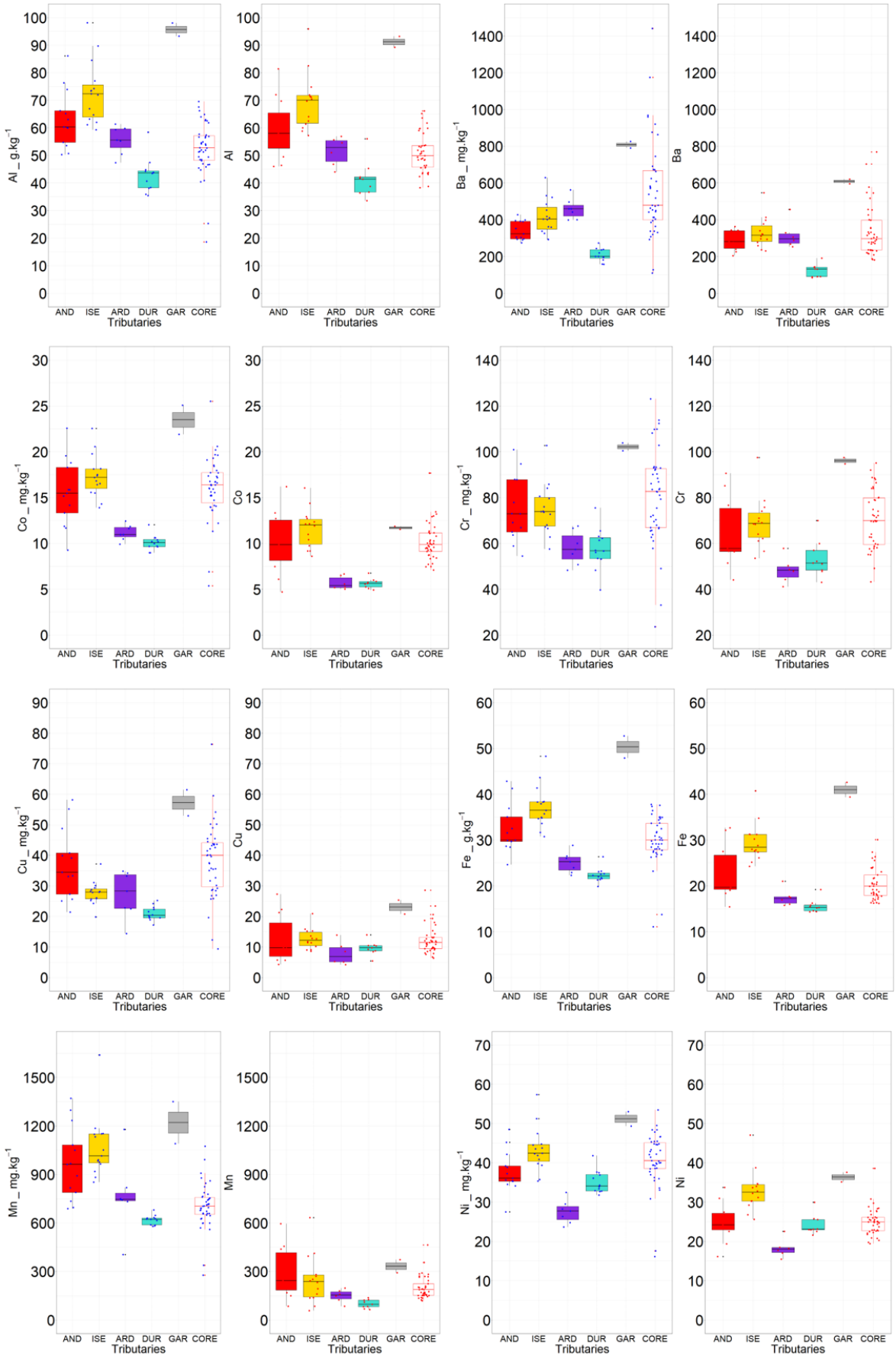
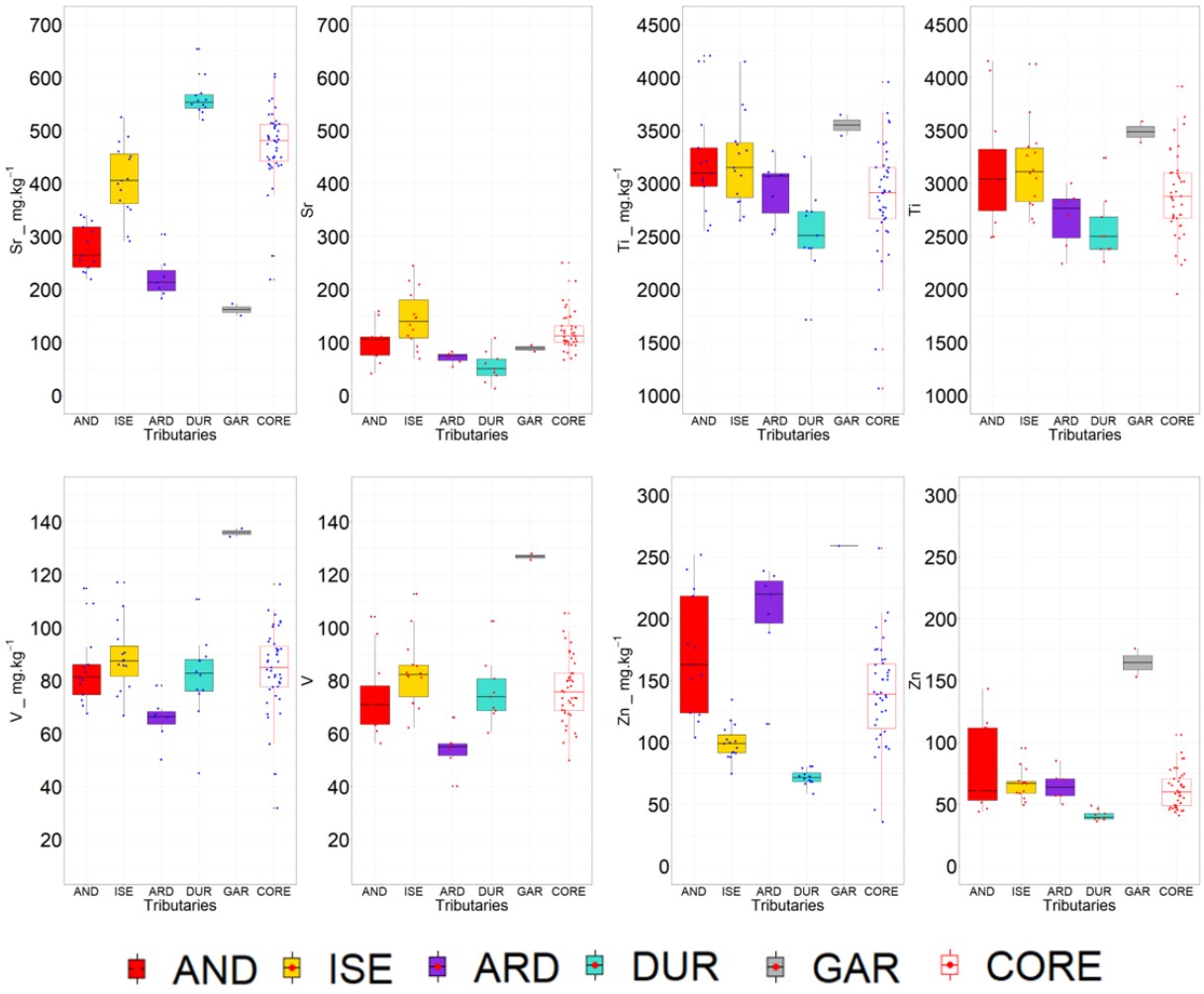


Figure 4: Box-and-whisker plot of trace and major elements concentrations measured in the total (blue) and non-reactive (red) fractions of SPM of the five tributaries and in the sediment core.



3.4. Historical profiles of trace and major element concentrations

Trace and major element concentrations in the sediment core evolve over time and present different temporal patterns (Figure 5). Total concentrations of Al, Ti, V, Mn, Ni, Co and Fe do not show a decreasing or increasing trend from the deepest layers to the top of the sediment core. For Cr, Cu, Zn and Ba, concentrations in the total sediment fraction decrease from 1981 to 2013. Conversely, the concentrations measured in the non-reactive fraction remain stable along the sediment core for all elements except for Cr and Ba, for which total and non-reactive concentrations co-evolve over time.

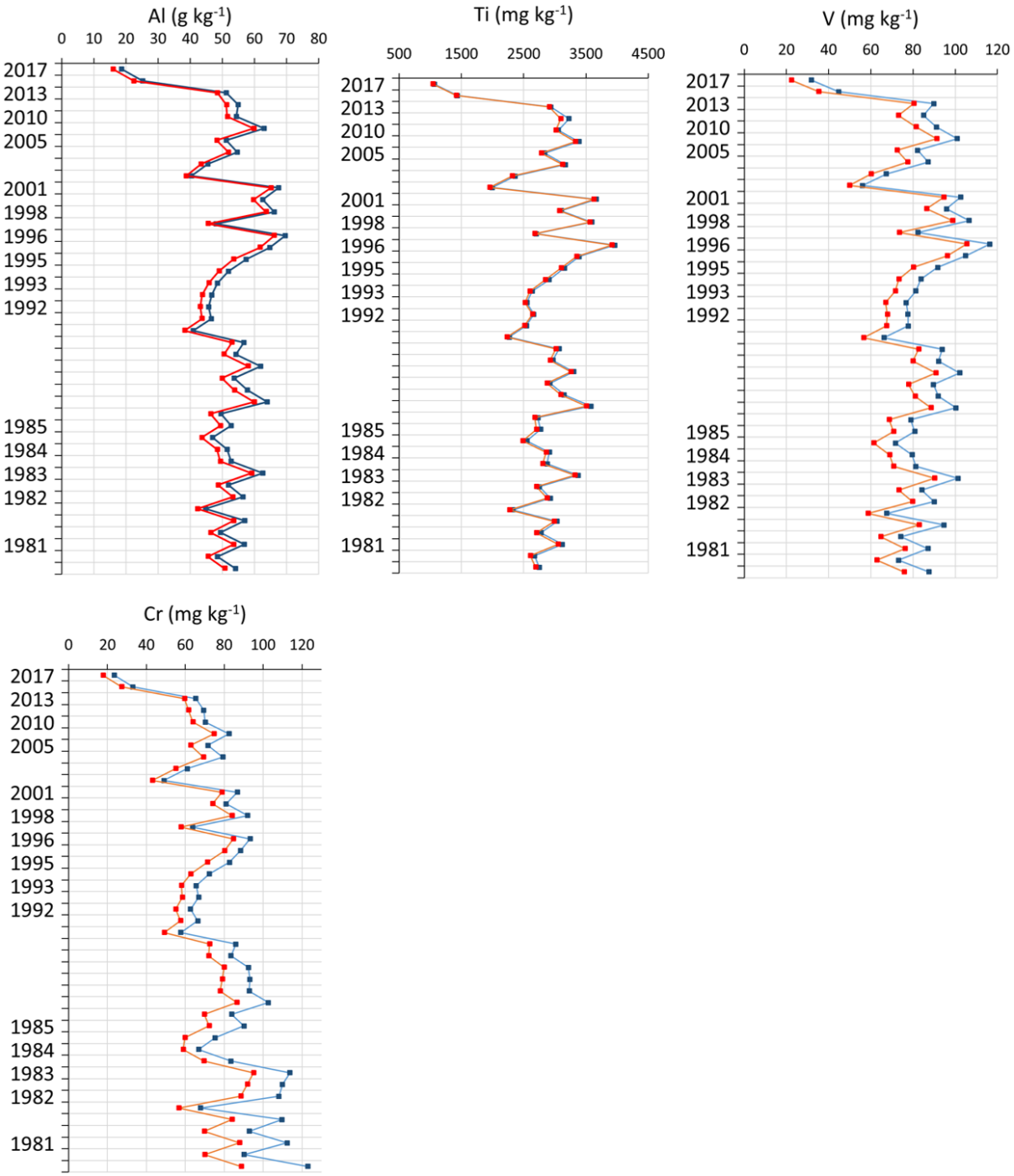
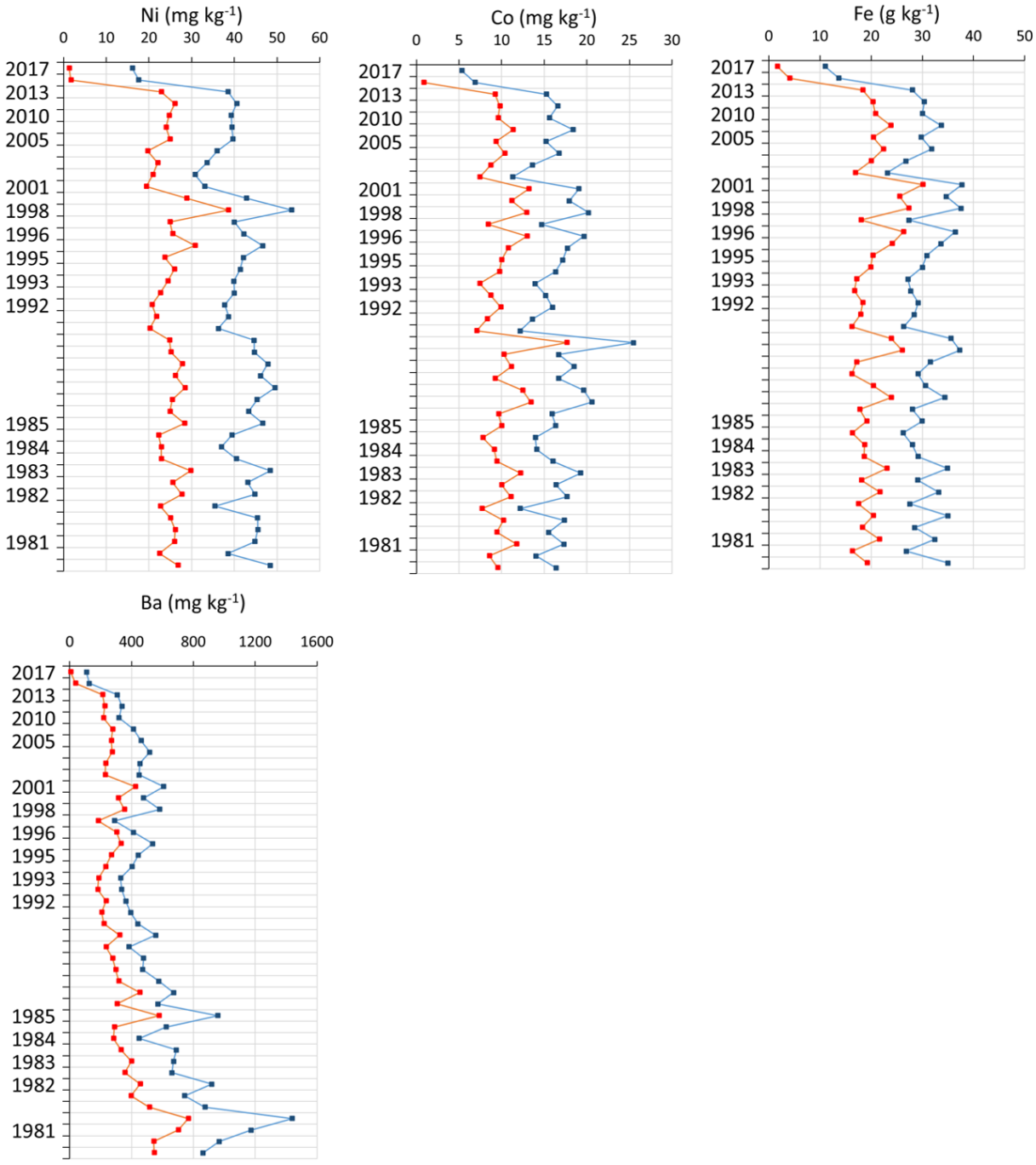
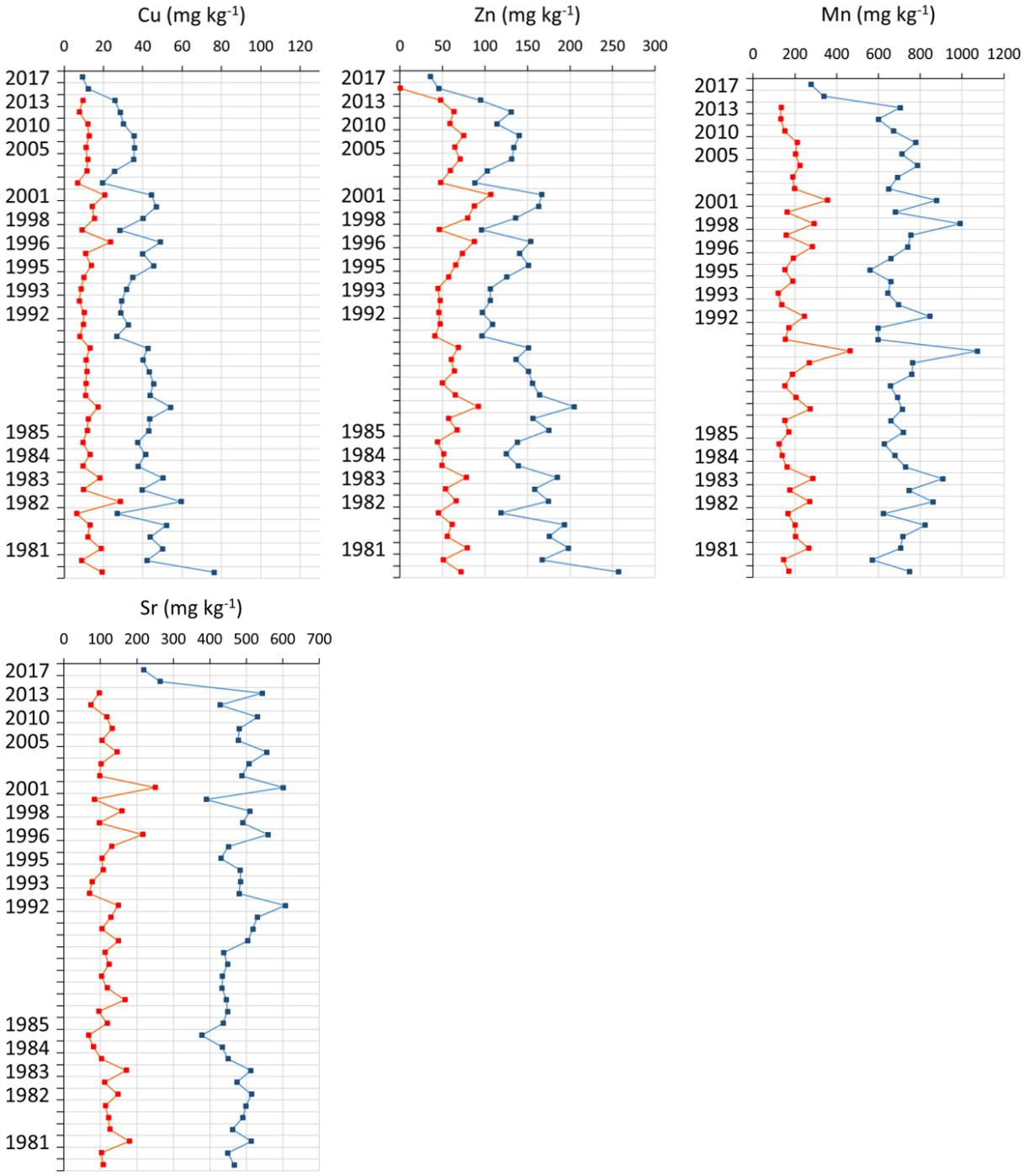


Figure 5: Profiles of trace and major element concentrations measured in the total (blue) and non-reactive (red) fraction over time in the sediment core.


Ni (mg kg-1)
0 10 20 30 40 50 60
Co (mg kg-1)
0 5 10 15 20 25 30
Fe (g kg-1)
0 10 20 30 40 50
Ba (mg kg-1)
0 400 800 1200 1600
2017
2013
2010
2005
2001
1998
1996
1995
1993
1992
1985
1984
1983
1982
1981



4. Discussion

4.1. Reactivity of metals in contemporary SPM and sediment core

To assess influence of particle size distribution on metal concentrations, correlations between particle size (D50) and metal concentrations were calculated, which was followed by a correction factor when the relation was significant (Table 4). Pearson's correlation showed that 7 elements (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Zn) are significantly related to the variations of D50 values for the total fraction, while only 2 elements (Co and Cr) were significantly related for the non-reactive fraction. This would be explained by the ability of the non-reactive fraction to reduce, in most cases, the impact of particle size

distribution on metal concentrations. More precisely, the total concentrations of Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Zn were corrected for particle size differences between SPM collected at the Andancette station and the sediment core layers (Table 4). For Ba, the correlation is significant only for SPM from the Durance River, for which an average correction factor of 0.79 ± 0.13 was applied to the measured concentrations. For the non-reactive fraction, Cr and Co concentrations were corrected for SPM from the Andancette station and the Ardèche River, respectively.

Table 4: According to the relation between particle size (D50) and metal concentrations, correction factors applied to element concentrations for SPM of each tributary.

Metals	Average particle size correction factors									
	Total fraction					Non-reactive fraction				
	AND	ARD	DUR	GAR	ISE	AND	ARD	DUR	GAR	ISE
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	-	-	0.79±0.13	-	-	-	-	-	-	-
Co	0.60±0.14	-	-	-	-	-	1.11±0.11	-	-	-
Cr	0.66±0.13	-	-	-	-	0.63±0.13	-	-	-	-
Cu	0.46±0.21	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.67±0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	0.75±0.09	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	0.48±0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-

To assess the reactivity of trace and major element, the ratios between the metal concentrations measured in the reactive and total fractions are determined and reported in Table 5. Trace and major elements are categorised into groups of elements with low (< 20 %), moderate (from 20 to 50 %) or high reactivity (> 50 %). Based on the percentages listed in Table 4, the degree of reactivity of major and trace elements depends on the tributary considered. For example, Ba presents a low reactivity in SPM at the Andancette and Isère stations (18% and 19%, respectively) whereas Ba is moderately reactive in the Ardèche, Durance and Gardon Rivers (32%, 40% and 25%, respectively). The particularity is that the percentages of the reactive fraction in SPM from the Ardèche and Durance Rivers are similar to those calculated for the sediment core (for the 1981-1990 and 1991-2013 periods), for which metals can be affected by diagenetic processes or by the salinity gradient. Henkel et al. (2012) and Samanta and Dalaï (2016) highlighted that, in estuaries, particulate Ba is released in the dissolved fraction in water with high ionic strength. In addition, Ba-based minerals are generally found in the non-reactive fraction of the particles, but, under anoxic conditions, these minerals are dissolved and then precipitated again in the sedimentary column (Henkel et al., 2012). This may explain, depending on the presence of such minerals, the increase in the total and non-reactive concentrations of Ba in

the sediment core at the Rhone River outlet. For the higher reactivity in SPM of the Ardèche and Durance Rivers, the erosion of sedimentary rocks and the association of Ba with the carbonate fraction, was a behaviour reported by Kresse et al. (2007).

Table 5: Proportions (in %) of the reactive fraction compared to the total fraction for each trace and major elements. The results are presented for the SPM tributaries and for the sediment core samples divided in two main periods (1991-2013 and 1981-1990). Tributaries with the highest values are highlighted in orange. The different reactivity groups are represented by * for the low-reactive elements, ***** for the moderately reactive elements and ***** for the highly reactive elements.

Elements	Proportions of the reactive fraction (%)						
	Upper Rhône	Isère	Ardèche	Durance	Gardon	Sediment core (1991-2013)	Sediment core (1981-1990)
Al	7*	3*	7*	5*	5*	5*	6*
Ba	18*	19*	32*	40*	25*	39*	43*
Co	38*	32*	48*	43*	50*	39*	38*
Cr	14*	7*	16*	9*	6*	11*	18*
Cu	68*	54*	68*	55*	60*	66*	72*
Fe	31*	19*	30*	30*	19*	32*	37*
Mn	72*	76*	78*	82*	72*	73*	72*
Ni	35*	23*	33*	31*	29*	39*	42*
Sr	66*	64*	66*	89*	45*	76*	74*
Ti	3*	1*	8*	1*	2*	2*	2*
V	13*	5*	17*	10*	7*	11*	13*
Zn	56*	33*	65*	43*	42*	50*	63*

The reactive fraction of particulate Fe for the Upper Rhône, the Ardèche and the Durance Rivers are of the same order of 30-31% as for the sediment core layers between 1991 and 2013 (32%). For the SPM of the Isère and Gardon River, the proportion of the reactive fraction shows a low reactivity of Fe for these tributaries (19% for both). In the case of Sr, important differences are observed between the highest reactive fraction for the SPM of the Durance River (89%) and the lowest value calculated at 45% in the SPM of the Gardon River. In comparison, the reactive fraction determined in the sediment core layers are similar between the top and bottom of the core with values in the order of 76-74%. SPM of the Durance River are therefore characterised by a higher reactivity of the Sr than for the sediment core layers. This is consistent with the sedimentary profile of Sr, for which higher concentrations are observed in the more recent layers (Figure 5). Ollivier et al. (2011) showed that Sr is mainly associated with carbonates, which represent a highly reactive phase of the particles, meaning that Sr dissolves easily in water under varying physico-chemical conditions. Liu et al (2013) studied changes in concentrations of metals associated with reducible and carbonate phases in two coastal sediment cores (Taiwan). They showed that metal concentrations in the carbonate fraction are higher in the most recent layers (Liu et al., 2013). Ollivier et al. (2011) also highlight that the Rhône River drains essentially carbonate bedrocks, which represent important sources of SPM during major flood

events, notably during the 2001 and 2002 floods, which corresponds to the increase in total concentrations in the most recent layers of the core collected at the outlet of the Rhone River. Zn also presents different degrees of reactivity between the tributaries with, in particular, a reactive fraction that represents 65% of the total concentrations for SPM in the Ardèche River. This is almost two times higher than the value calculated for Isère River (33%) but is similar to the percentage of the reactive fraction of the sediment core layers between 1981 and 1990. These results relating to the differences in reactivity between the tributaries and the sediment core are compared with the results of the range test (Table 2). Four elements (i.e. Ba, Cr, Cu and Ti) are excluded from the following procedure for the total fraction and two elements (Ba and Ti) for the non-reactive fraction. The layers for which the elements do not satisfy the range test correspond to those characterized by a higher reactive fraction (from 40 to 51% for 5 layers for Ba and 28% for 1 layer for Cr), except for Ti (reactive proportion of 2%). According to these results, the Ardèche and Durance Rivers are characterised by SPM with the highest reactive fractions for most trace and major elements compared to the other tributaries. Comparing the reactivity in SPM sources and sediment core, Co, Mn, Ti and V are more reactive in the SPM sources of the Ardèche River than in the deposited sediments. The proportions of the reactive fraction are the lowest in the SPM from Isère and Gardon Rivers compared to the other sources. This demonstrates that the total fraction incorporating a higher reactive fraction of metals depending on the tributaries, can potentially induce errors in contribution estimates, by identifying a larger contribution of SPM inputs from a particular tributary 30 years ago when it is an increase in past anthropogenic inputs of the tracer considered.

4.2. Historical reconstruction of relative contributions of tributaries to SPM inputs on the Rhône River

The Figure 6 shows the source contributions estimated from the total (Fig. 6-a) and non-reactive (Fig. 6-b) fractions.

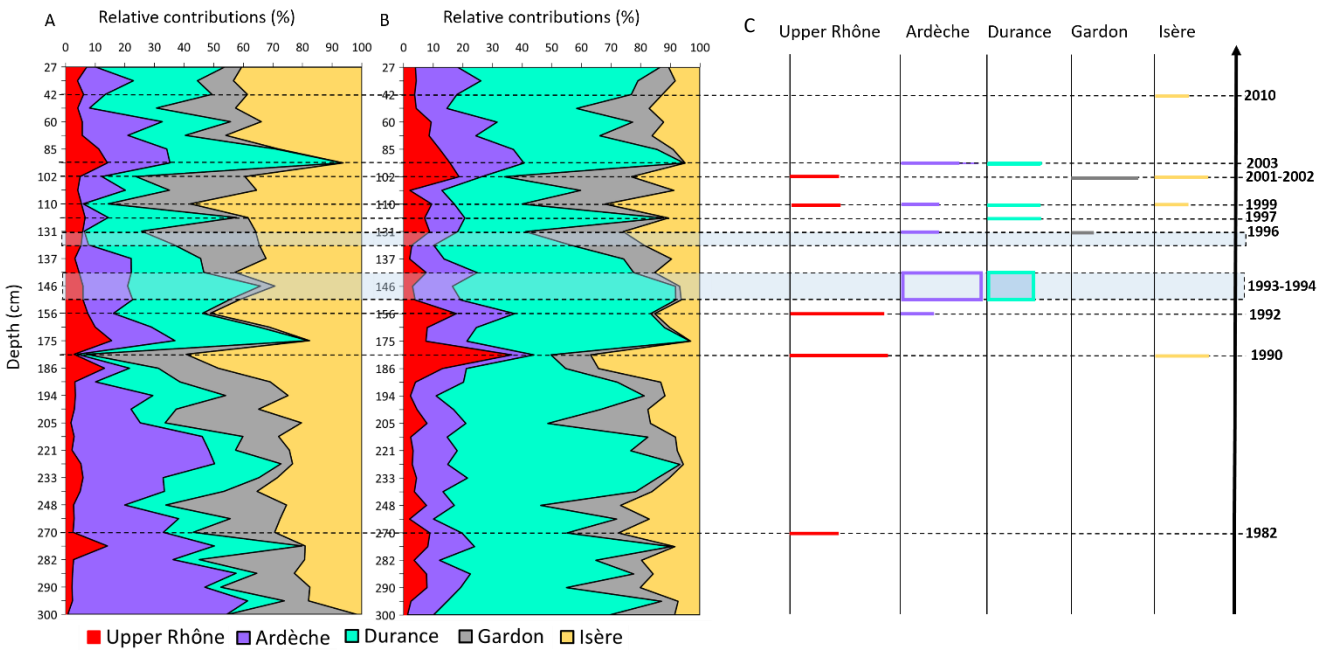


Figure 6: Profile of source apportionment modelling by using tracers in the total (A) and non-reactive (B) fractions, from 1981 to 2013. Main hydrological events (m^3 s^{-1}) are reported for each tributary over the 30-years period (C)

All along the sediment core (1981-2013), the contributions modelled from total concentrations differ significantly ($p < 0.05$) from the contributions estimated with non-reactive concentrations for the Durance and Isère Rivers. For example, the contributions of the Durance River for the total and non-reactive fraction are respectively 22 ± 13 % and 52 ± 18 %. Using the SPM fluxes calculated by Poulier et al. (2019) for the Durance River (23% for the 2000-2016 period), the estimates of the SPM contributions for the total fraction are more relevant than for the non-reactive fraction. Given that the sediment core was collected downstream of the Durance confluence, the deposition zone is therefore likely to be strongly influenced by the SPM inputs from the Durance River, which tends to validate the results obtained with the non-reactive fraction rather than with the total fraction. On the other hand, the results obtained with the non-reactive fraction are more consistent with Zebracki et al. (2015), which estimated that the contribution of the Durance River was in the order of 53% from 2001 to 2011. For the other tributaries, the differences between the two fractions depends on the sediment core layers. Indeed, for total concentrations, the contributions of tributaries differ significantly between the top of the core (from 1990 to 2013) and the deepest layers (from 1981 to 1990), whereas for the non-reactive fraction, the contributions are not significantly different between the two parts of the sediment core. To explain these differences between the two parts of the sediment core observed for the total fraction, the Pearson correlation test and principal component analyses (Figure 7) were carried out based on the tracers used for total (Co, Fe, V, Zn) and non-reactive (Al, Cr, Fe, Mn, Zn) fractions. For example, for the top of the sediment core, the contributions of the Ardèche and Gardon Rivers are similar between the total (13 ± 6% and 14 ± 13%, respectively) and non-reactive fractions (15 ± 5 % and 13 ± 13 % respectively), while in the deepest layers, estimates of source contributions

are significantly different between the two fractions. Regarding the Upper Rhône contributions, there are no differences between the two source modelling for the top (7 ± 3 % and 8 ± 5 % respectively for the total and non-reactive fraction; p=0.88) and bottom (4 ± 3 % and 7 ± 8% respectively for the total and non-reactive fraction; p=0.07) of the sediment core. For Ardèche River, contributions inferred from total concentrations display relatively stable and low contributions from 1989 to 2013 (184-27 cm depth), whereas in the deepest layers, the contributions increased from 6 % in 1989 (184 cm depth) to 60 % in 1981 (300 cm depth). These results could be explained by the use of Zn as a tracer in the total fraction whereas it is known to be affected by past anthropogenic inputs (Dendeviel et al., 2020). According to the Pearson correlation test, it was demonstrated that total Zn concentrations in the sediment core is significantly correlated ($p < 0.05$; Figure 7) with the contributions estimated for the Ardèche River. Consequently, the increasing contributions from the Ardèche River from 1990 to 1981 did not reflect an increase of SPM inputs of the Ardèche River but probably historic and important anthropogenic inputs of Zn. For the Gardon River, the source contributions modelled from total concentrations are significantly higher in the deepest layers (22 ± 14 %) compared to the top of the sediment core (14 ± 13 %). For the more recent layers (from 1991 to 2013), estimates of SPM contributions of the Gardon River are not significantly different between the total and non-reactive fractions (14 ± 13 % and 13 ± 13 %, respectively), while, for the bottom of the core, the source contributions differ significantly between the two fractions (22 ± 14 % and 13 ± 9 %, respectively).

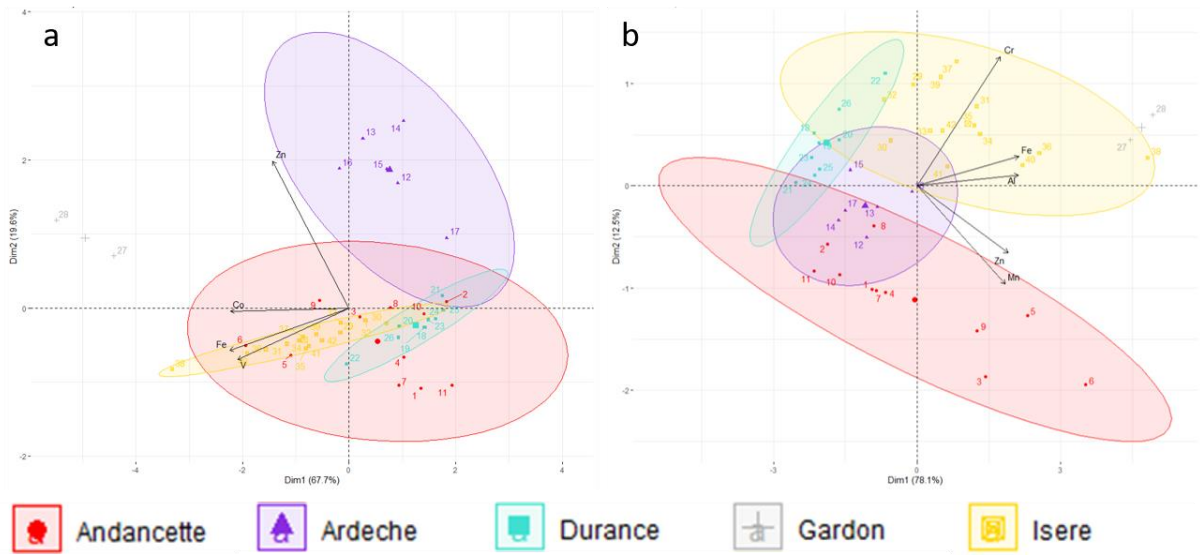


Figure 7: Principal component analysis (PCA) by using selected tracers concentrations in total (a) and non-reactive (b) fractions. The concentrations of the tracers used here are corrected for particle size (D50).

To discuss and confront results from the two fingerprinting approaches, and when data were available, main historical hydrological events were reported, according to each identified layer (Figure 6-c).

Modelled contributions from the total fraction showed that the Isère and Ardèche Rivers are the main contributors to the SPM at the outlet of the watershed respectively from 2013 to 1991 (27-175 cm depth) and from 1990 to 1981 (184-300 cm depth). For the 96 cm and 175 cm depth layers, the Durance River contributes mainly (58 % and 45 %, respectively) to the SPM inputs to the outlet. Estimates realised from the non-reactive concentrations display that Durance River mainly contributed to the deposit sediments over time, except from the 1989, 1996, 1998 and 2001 layers, which were characterized by main SPM inputs from other tributaries (Figure 6-b). Globally, the Upper Rhône inputs are low and relatively stable (5.6 ± 3.1 %) over time except for the 1989 (37 %), 2001 (19%) and 2003 (16%) layers. In the absence of historical SPM flow data or other comparative data, we compared our results with information on the historical hydrological events and results in the literature (Zebracki et al., 2015 and Poulier et al., 2019). Zebracki et al. (2015) studied contemporary SPM sources transported to Arles between 2001 and 2011. For this, the three identified sources characterise both three areas of the watershed (upstream tributaries (Ain, Fier, Isère, Saône Rivers), pre-alpine (Durance, Drôme Rivers) and Cevenol (Ardèche, Gardon Rivers) and the different types of floods (oceanic, Cevenol, Mediterranean, generalised). According to the literature data, which highlighted the major contributions of the Durance River, the non-reactive fraction lead to more reliable results.

In 2010 (42 cm depth), a ten-year flood of the Isère River, i.e. a flow exceeding 900 $m^3 s^{-1}$, was recorded, which implies higher SPM inputs from the Isère River compared to the other tributaries. For this layer, there is no marked contribution peak for a particular tributary either for the total or non-reactive fraction, as if the event was not apparent on this sediment core. For the total fraction, Isère River contribution was equal to 39%, whereas its contribution based on non-reactive concentrations estimates the SPM contributions from the Isère River is in the order of 13%. SPM inputs estimated using the non-reactive fraction are more relevant regarding contribution of SPM fluxes of 24% calculated by Poulier et al. (2019). According to the results of Zebracki et al. (2015), the combined SPM inputs of the Upper Rhône and Isère River are estimated to approximately 35% between 2001 and 2011. Combining the contributions of the Upper Rhône with those of the Isère River, the modelled SPM inputs with the total and non-reactive fraction estimate that these tributaries contribute, respectively to 45% and 17% of the total SPM inputs. The estimated SPM contribution with total concentrations is more relevant to the results of Zebracki et al. (2015). Therefore, for this layer, the non-reactive fraction has no clear advantage compared to the total fraction.

At 96 cm depth, the deposited sediments are characterised by SPM transported during an extensive Mediterranean flood in 2003 with a flood of the Durance (1100 $m^3 s^{-1}$) and the Ardèche (2510 $m^3 s^{-1}$) Rivers. The total and non-reactive fraction show a major contribution of the Durance River of 58% and 54%, respectively, which is consistent with the hydrological data and the results of Zebracki et al.

(2015), who estimated the contributions of the Durance River between 38% and 53% during the Mediterranean floods for the 2000-2012 period. For the Ardèche River, the flood reaches water flows of 2510 $m^3 s^{-1}$, which explains the contributions of 21% and 25% modelled respectively from total and non-reactive concentrations. For the total fraction, the Upper Rhône and Isère River contribute to 14% and 6%, respectively, which is similar to the contributions estimated from the non-reactive fraction (16% and 5% respectively). Poulier et al. (2019) assessed the SPM fluxes of the Upper Rhône at 15%, which validates the estimated contributions for both fractions.

The 102 cm deep layer refers to the generalised floods of 2001-2002 on the Upper Rhône (water flow of 4780 $m^3 s^{-1}$), the Isère (928 $m^3 s^{-1}$) and the Gardon (6700 $m^3 s^{-1}$) Rivers. Geochemical modelling based on total and non-reactive concentrations are similar for the Ardèche (7% and 8%, respectively), the Durance (11% and 8%) and the Gardon (37% and 43%) Rivers. For the Upper Rhône, the contributions obtained with the non-reactive concentrations are more relevant, with a value of 19%, than for the total fraction (5%). Indeed, Poulier et al. (2019) determined the interannual SPM fluxes from the Upper Rhône in the order of 15% over the period 2000-2016. Concerning the SPM contributions from the Isère River, the non-reactive fraction estimated a contribution of 23%, which is similar (24%) to that calculated by Poulier et al. (2019). The contributions modelled for the Gardon River (37% and 43% respectively for the total and non-reactive fraction) can only be validated based on hydrological events due to the absence of hydro-sedimentary data for this period. Consequently, based on the contributions modelled for the Upper Rhône and Isère Rivers, the non-reactive fraction appears to be more relevant than the total fraction for tracing the SPM contributions of this major event.

In 1999 (110 cm deep layer), several floods were recorded: a ten-year flood on the Isère River with a maximum water flow of 1040 $m^3 s^{-1}$, floods on the Ardèche River with a water flow greater than 900 $m^3 s^{-1}$, two ten-year floods on the Durance River (water flows of 1100 $m^3 s^{-1}$ and 1200 $m^3 s^{-1}$) and two floods at the Andancette station (4000 $m^3 s^{-1}$ and 3040 $m^3 s^{-1}$). For the 1999 layer, there are no data available for the Gardon River. The differences observed between the two fractions are the higher contribution values of the Isère River for the total fraction (58%) compared to the non-reactive fraction (32%). Indeed, for the total fraction, 28% of the SPM are supplied by the Gardon River and the contributions of the three other tributaries are less than 10% while, for the non-reactive fraction, the SPM contributions are distributed between the Isère (32%), Gardon (28%) and the Durance (23%) Rivers. Combining the contributions of the Rhône to Andancette station and those of the Isère River, the contributions are around 63% for the total fraction and 41% for the non-reactive fraction. The contributions obtained with the non-reactive fraction are close to those estimated by Zebracki et al. (2015) for Mediterranean events between 2000 and 2012 (36-38%). Therefore, considering the

hydrological events and the results presented by Zebracki et al. (2015), the integration of the non-reactive concentrations in the mixing model provides more relevant results than for the total fraction.

The layer at 125 cm depth corresponds to sediments deposited during floods that occurred in 1997. In 1997, a flood of the Durance River was recorded reaching a maximum flow of 874 $m^3 s^{-1}$. Using total concentrations, contribution modelling estimates that SPM are mainly derived from the Durance (43%) and the Isère (38%) Rivers, whereas for the non-reactive fraction, the Durance River contributed to 67% of the SPM. For the Ardèche and Isère Rivers, the SPM contributions were quantified respectively in the order of 14% and 11%. The results obtained with non-reactive concentrations reflect the hydrological events that occurred compared to the modelling with total concentrations. Moreover, Zebracki et al. (2015) highlighted that, whatever the hydrological events, the contributions of the Upper Rhone (Andancette + Isère River) are systematically lower than 38% and that the Durance River is the main contributor of SPM (between 30% and 53%) at the Arles station over the 2000-2012 period. They explain these low SPM inputs from the Upper Rhône compared to the major events that occurred by the storage of SPM in the multiple dam reservoirs implemented along the river continuum.

The deposited sediments in the 131 cm layer (1996) reflect the SPM inputs during the Cevenol flood, which is mainly characterised by the 10-year flood of the Ardèche River. The results obtained for the sediment core showed that, for the total fraction, Isère and Gardon Rivers are the main contributors with contributions of 36% and 39%, respectively, while the SPM inputs from the Durance, Ardèche and Upper Rhône Rivers are low (19%, 0.5% and 6%, respectively). According to the 10-year flood of the Ardèche River with a maximum water flow of 1780 $m^3 s^{-1}$, the estimated contribution for this tributary is low (0.5%). Conversely, the modelling performed with non-reactive concentrations results in more relevant estimates, than the total fraction, with contributions from the Ardèche River of 9% and the Gardon River of 33%. However, it is possible that the geochemical signatures (based on the tracers selected) of the Gardon and the Ardèche Rivers are not clearly distinct, which suggests that a part of the SPM inputs from the Ardèche River should be assimilated as inputs from the Gardon River. For this type of hydrological event, Zebracki et al. (2015) estimated that the contributions were similar between the Upper Rhône (31%; Andancette + Isère), the pre-alpine tributaries (30%; Durance) and the Cevenol tributaries (39; Ardèche, Gardon). According to these results, the SPM contributions of the Durance River for the 1996 layer estimated for the non-reactive fraction (23%), is more relevant than for the total fraction (19%). Moreover, by combining the estimated contributions for Andancette and Isère River, the estimates for the non-reactive fraction (35%) are similar to the reference value (31%; Zebracki et al., 2015), in contrast to the modelling with total concentrations (42%).

In 1993 and 1994 (i.e. 142-151 cm layers), three extensive Mediterranean floods occurred with moderate reaction of the Isère River and the Upper Rhône at Andancette and high water flows for the southern tributaries (maximum of 2350 $m^3 s^{-1}$ and 4340 $m^3 s^{-1}$ respectively for the Durance and Ardèche Rivers). Therefore, the main contributions expected are probably those of the Ardèche and the Durance Rivers. As there are no hydrological data available for the Gardon River, apart from the knowledge about a 10-years flood in 1993 (DREAL, 2011), it is not possible to validate the SPM contribution of this tributary. Geochemical modelling with total concentrations results in a major contribution from the Durance River (45%). In contrast to the expected results, Isère River contributes to larger SPM proportions (29%) than the Ardèche River (15%). For the non-reactive fraction, the Durance River remains the main source of SPM (75%) followed by the Ardèche River (13%). Moreover, the SPM inputs from Isère River are lower with the non-reactive fraction (7%) than for the total fraction (29%), which suggests that the results obtained with the non-reactive fraction are more reliable than those obtained for the total fraction.

The 156 cm depth layer recorded the SPM inputs from tributaries in 1992. This layer is characterized by an oceanic flood, with a water flow of 4310 $m^3 s^{-1}$ at the Andancette station, and a flood of the Ardèche River (850 $m^3 s^{-1}$). In the case of oceanic floods, Zebracki et al. (2015) estimate the contributions of the Durance River and the Upper Rhône at around 38-53% and 36-38%, respectively. They highlighted that the low SPM contributions from the Upper Rhône and Isere Rivers was possibly due to the storage of SPM along the fluvial continuum. Considering the total fraction, the source contributions of the Upper Rhône combined to the Isère River account for 58% of the SPM inputs to the outlet against 33% for the non-reactive fraction. According to Zebracki et al. (2015), the use of the non-reactive fraction results in more reliable contributions than the use of total concentrations.

In 1990 (184 cm layer), the Rhône was subjected to a very intense oceanic flood, particularly affecting the tributaries located upstream from the city of Lyon (upstream Rhône). For the total fraction, estimates showed that the Isère and Gardon Rivers contributed mainly to the SPM inputs at the outlet of the watershed and that the other three tributaries account for less than 4%. On the other hand, for the non-reactive fraction, the contributions are equivalent between Isère River (37%) and the Upper Rhône (37%), which reflects the SPM inputs of the major event studied (maximum water flow of 4310 $m^3 s^{-1}$ and 1040 $m^3 s^{-1}$, respectively for the Upper Rhône and Isère River). The results modelled from the non-reactive fraction are, therefore, more reliable than those obtained with the total fraction.

As mentioned previously, the contributions modelled from the total fraction for the deepest layers are significantly influenced by past anthropogenic inputs influencing total Zn concentrations. Therefore, the modelling of SPM inputs from tributaries in the 1982 layer (270 cm depth) is more reliable with

non-reactive concentrations than with total concentrations. In addition, the contributions for each group of tributaries (Upper Rhône + Isère, Ardèche + Gardon, Durance River) are compared with those modelled by Zebracki et al. (2015). These authors showed that the Durance River and the Upper Rhône contributed approximately to 53% and 35%, respectively, to the SPM inputs to the Mediterranean Sea, while, for the total fraction, estimates result in contributions ranging from 10% to 32%, respectively for the Durance and the Upper Rhône Rivers (Rhône at Andancette station + Isère River). Regarding the Cevenol tributaries, source contributions estimated from the total fraction were in the order of 58% (Ardèche and Gardon Rivers), which is higher than the results of Zebracki et al. (2015), which estimated that the main SPM contributions were equal to 11% for the 2001-2011 period. For the non-reactive fraction, the contribution of the Upper Rhône do not differ from the total fraction, while the source contributions of the Durance (35%) and Cevenol (Ardèche and Gardon Rivers; 11-17%) Rivers modelled with the non-reactive concentrations were close to the reference values (53% and 11% respectively) compared to the total fraction (10 % and 28-30%, respectively).

5. Conclusion

In order to overcome the non-conservatism of metals, the use of the non-reactive fraction of SPM/sediments was tested on a sediment core collected at the outlet of the Rhône watershed, a site for which no information on the historical sources is available. The main results showed that the use of the total concentrations of tracers involves the integration of reactive particulate phases, resulting in contributions that do not necessarily reflect SPM sources but likely reflect past anthropogenic inputs. Estimates of the tributary contributions are therefore more reliable and consistent with major past hydrological events when non-reactive concentrations of metals are used compared to total concentrations, especially to trace sources in the deepest layers of the sediment core. The application of this original method enabled, for the first time in the Rhône River watershed, to reconstruct the historical contributions of the tributaries during major hydrological events. Accordingly, it would be interesting to further apply this method to SPM/sediments in coastal environments or those affected by past significant anthropogenic inputs (e.g. mining watershed).

References

Appleby, P.G., 1998. Dating recent sediments by ^{210}Pb: problems and solutions. Stuk A-145, 7–24

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M., 2004. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). Environmental Pollution 132, 413-426. DOI:10.1016/j.envpol.2004.05.025

Begorre, 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. *In press*.

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., Leeks, G.J.L., 1997. Use of the geochemical record preserved in floodplain deposits to reconstruct recent changes in river basin sediment sources. Geomorphology 19, 151–167. DOI: 10.1016/S0169-555X(96)00044-X

Collins, A.L., Pulley, S., Foster, I.D.L., Gellis, A., Porto, P., Horowitz, A.J., 2017. Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: A review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. Journal of Environmental Management 194, 86–108. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.075

Dabrin, A., Schäfer, J., Blanc, G., Strady, E., Masson, M., Bossy, C., Castelle, S., Girardot, N., Coynel, A., 2009. Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary. Estuarine, Coastal and Shelf Science 84, 429-439. DOI: 10.1016/j.ecss.2009.07.006

Dabrin, A., Schäfer, J., Bertrand, O., Masson, M., Blanc, G., 2014. Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. Continental Shelf Research 72, 119–130. DOI: 10.1016/j.csr.2013.07.008

Dabrin, A., Bégorre, C., Bretier, M., Dugué, V., Masson, M., Le Bescond, C., Le Coz, J., Coquery, M.,2020. Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France. Journal of Soils and Sediments.

Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020. Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic micropollutant fluxes: the regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. Water Research 185, 116067. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116067

Dendeviel, A.M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.F., Bedell, J.P., 2020. Metal pollution trajectories and mixture risk assessment along a major European river since the 1960s (Rhône River, France). Environment International 144, 106032. DOI:10.1016/j.envint.2020.106032

Dhivert, E., Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Bourrain, X., Desmet, M., 2016. Dynamics of metallic contaminants at a basin scale — Spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). Science of the Total Environment 541, 1504–1515. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.146

DREAL, 2011. Evaluation préliminaire des risques d'inondation sur le bassin Rhône-Méditerranée-Partie IV: Unité de présentation "Haut-Rhône". 42 p. (In French).

Gateuille, D., Owens, P., Petticrew, E., Booth, B., French, T., Déry, S., 2019. Determining contemporary and historical sediment sources in a large drainage basin impacted by cumulative effects: the regulated Nechako River, British Columbia, Canada. Journal of Soils and Sediments 19. DOI: 10.1007/s11368-019-02299-2

Gellis, A.C., Noe, G.B., 2013. Sediment source analysis in the Linganore Creek watershed, Maryland, USA, using the sediment fingerprinting approach: 2008 to 2010. Journal of Soils and Sediments 13, 1735–1753. DOI: 10.1007/s11368-013-0771-6

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

Henkel, S., Mogollón, J. M., Nöthen, K., Franke, C., Bogus, K., Robin, E., Bahr, A., Blumenberg, M., Pape, T., Seifert, R., März, C., de Lange, G. J., Kasten, S., 2012. Diagenetic barium cycling in Black Sea sediments – A case study for anoxic marine environments. Geochimica et Cosmochimica Acta 88, 88-105. DOI: 10.1016/j.gca.2012.04.021

Huang, D., Du, P., Walling, D.E., Ning, D., Wei, X., Liu, B., Wang, J., 2019. Using reservoir deposits to reconstruct the impact of recent changes in land management on sediment yield and sediment sources for a small catchment in the Black Soil region of Northeast China. Geoderma 343, 139–154. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.02.014

Hughes, A.O., Olley, J.M., Croke, J.C., McKergow, L.A., 2009. Sediment source changes over the last 250 years in a dry-tropical catchment, central Queensland, Australia. Geomorphology 104, 262–275. DOI:10.1016/j.geomorph.2008.09.003

ISO, 1995. ISO 10694, Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).

ISO, 2009. ISO 13320, Particle size analysis – Laser diffraction methods.

Kresse, R., Baudis, U., Jäger, P., Riechers, H.H., Wagner, H., Winkler, J. and Wolf, H.U., 2007. Barium and Barium Compounds. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. DOI: 10.1002/14356007.a03_325.pub2

Launay, M., 2014. Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. (Doctoral dissertation), Université Claude Bernard - Lyon I. (In French).

Liu, H.C., You, C.F., Huang, B.J., Huh, C.A., 2013. Distribution and accumulation of heavy metals in carbonate and reducible fractions of marine sediment from offshore mid-western Taiwan. Marine Pollution Bulletin 73, 37-46. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2013.06.007

Manjoro, M., Rowntree, K., Kakembo, V., Foster, I., Collins, A.L., 2017. Use of sediment source fingerprinting to assess the role of subsurface erosion in the supply of fine sediment in a degraded catchment in the Eastern Cape, South Africa. Journal of Environmental Management 194, 27–41. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.019

Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J., Coquery, M., 2018. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. Science of the Total Environment 637–638, 538–549. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.343

Morereau, A., Lepage, H., Claval, D., Cossonnet, C., Ambrosi, J.P., Mourier, B., Winiarski, T., Copard, Y., Eyrolle, F., 2020. Trajectories of technogenic tritium in the Rhône River (France). Journal of Environmental Radioactivity 223–224, 106370. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2020.106370

Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P., Mahler, B., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). The Science of the total environment 476-477C, 568-576. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.026

Navratil, O., Evrard, O., Esteves, M., Ayrault, S., Lefèvre, I., Legout, C., Reyss, J.L., Gratiot, N., Nemery, J., Mathys, N., Poirel, A., Bonté, P., 2012. Core-derived historical records of suspended sediment origin in a mesoscale mountainous catchment: the River Bléone, French Alps. Journal of Soils and Sediments 12, 1463–1478. DOI: 10.1007/s11368-012-0565-2

Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. Chemical Geology 285, 15-31. DOI:10.1016/j.chemgeo.2011.02.011

Owens, P.N., Walling, D.E., Leeks, G.J.L., 1999. Use of floodplain sediment cores to investigate recent historical changes in overbank sedimentation rates and sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. CATENA 36, 21–47. DOI: 10.1016/S0341-8162(99)00010-7

Pulley, S., Foster, I., Antunes, P., 2015. The application of sediment fingerprinting to floodplain and lake sediment cores: assumptions and uncertainties evaluated through case studies in the Nene Basin, UK. Journal of Soils and Sediments 15, 2132-2154. DOI: 10.1007/s11368-015-1136-0

Pulley, S., Van der Waal, B., Rowntree, K., Collins, A.L. 2018. Colour as reliable tracer to identify the sources of historically deposited flood bench sediment in the Transkei, South Africa: A comparison with mineral magnetic tracers before and after hydrogen peroxide pre-treatment. CATENA 160, 242–251. DOI: 10.1016/j.catena.2017.09.018

Samanta, S., Dalai, T. K., 2016. Dissolved and particulate Barium in the Ganga (Hooghly) River estuary, India: Solute-particle interactions and the enhanced dissolved flux to the oceans. Geochimica et Cosmochimica Acta 195, 1-28. DOI: 10.1016/j.gca.2016.09.005

Thollet, F., Le Bescond, C., Lagouy, M., Gruat A., Grisot, G., Le Coz, J., Coquery, M., Lepage, H., Gairoard, S., Gattacceca, J.C., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., 2018. Observatoire des Sédiments du Rhône, INRAE. https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR

Torres Astorga, R., de los Santos Villalobos, S., Velasco, H., Domínguez-Quintero, O., Pereira Cardoso, R., Meigikos dos Anjos, R., Diawara, Y., Dercon, G., Mabit, L., 2018. Exploring innovative techniques for identifying geochemical elements as fingerprints of sediment sources in an agricultural catchment of Argentina affected by soil erosion. Environmental Science and Pollution Research 25, 20868–20879. https://doi.org/10.1007/s11356-018-2154-4

UNEP/MAP., 2003. Riverine transport of water, sediments and pollutants to the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series 141, 121 p.

Van der Waal, B., Rowntree, K., Pulley, S., 2015. Flood bench chronology and sediment source tracing in the upper Thina catchment, South Africa: the role of transformed landscape connectivity. Journal of Soils and Sediments 15, 2398-2411. DOI: 10.1007/s11368-015-1185-4

Walling, D.E., 2005. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. Science of the Total Environment 344, 159–184. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.02.011

Wang, W., Fang, N., Shi, Z., Lu, X., 2018. Prevalent sediment source shift after revegetation in the Loess Plateau of China: Implications from sediment fingerprinting in a small catchment. Land Degradation & Development 29, 3963-3973. DOI: 10.1002/ldr.3144

Wynants, M., Millward, G., Patrick, A., Taylor, A., Munishi, L., Mtei, K., Brendonck, L., Gilvear, D., Boeckx, P., Ndakidemi, P., Blake, W. H., 2020. Determining tributary sources of increased

sedimentation in East-African Rift Lakes. Science of The Total Environment 717, 137266. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137266

Zebracki, M., Eyrolle-Boyer, F., Evrard, O., Claval, D., Mourier, B., Gairoard, S., Cagnat, X., Antonelli, C., 2015. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. Science of the Total Environment 502, 122–132. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.08.082

Conclusion générale et perspectives

Les méthodes de traçage des sources de MES et de sédiments déposés sont des outils efficaces pour cibler les zones d'émission et mettre en place des actions de réduction de l'érosion des sols dans les bassins versants. Lorsque l'étude porte sur des grands bassins versants (> 1000 km²), il est conseillé d'utiliser les affluents comme sources (Collins et al., 2017). La majorité des études de traçage caractérisent les sources identifiées par l'utilisation des concentrations totales en éléments traces et majeurs qui sont ensuite intégrées dans un modèle de mélange (ou modèle géochimique) pour estimer les contributions des sources. Afin d'appréhender le non-conservatisme des éléments, nous avons développé une méthode de traçage (ou fingerprinting) originale basée sur l'utilisation des éléments traces et majeurs dans la fraction résiduelle des MES dans des modèles de mélanges pour estimer les contributions des sources. Pour cela, nos travaux se sont appuyés sur la banque d'échantillons de MES disponible sur le Rhône et ses principaux affluents grâce au réseau de suivi de l'Observatoire des sédiments du Rhône (OSR). De plus, à partir d'une synthèse fouillée de la littérature, trois verrous méthodologiques majeurs des approches de traçage des sources des MES et des sédiments déposés ont été identifiés. Nous avons choisi d'adresser ces questions fondamentales sur la base de l'étude des sources (affluents) dans le bassin versant du Rhône à partir des MES contemporaines.

Le premier verrou est la correction granulométrique des concentrations des éléments traces et majeurs, qui est largement utilisée dans la littérature mais est aussi sujet à controverse. En général, la méthode de correction considérée implique une relation « concentrations des propriétés - surface spécifique des MES » linéaire en corrigeant tous les éléments de la même façon, ce qui mène à des estimations peu fiables des contributions des sources. Pour éviter cette approximation, nous avons choisi d'utiliser la méthode de correction granulométrique proposée par Gellis et Noe (2013), qui consiste à traiter individuellement les éléments pour chaque station étudiée. Nous avons donc appliqué une correction lorsque les concentrations d'une propriété présentent une relation significative avec la D50 (taille médiane des particules). Sur le Haut-Rhône, en amont de Lyon (station de Jons), et sur le Rhône intermédiaire, à l'aval de la confluence entre la Saône et le Rhône et à l'amont de l'Isère (station d'Andancette), les résultats obtenus à partir des concentrations totales en éléments traces et majeurs démontrent que la correction granulométrique des concentrations est nécessaire, voir indispensable, pour estimer des contributions fiables. En ce qui concerne la fraction résiduelle, nos résultats montrent que la correction granulométrique des concentrations reste nécessaire pour certains métaux uniquement pour la station d'Andancette. Nous avons ainsi démontré que l'utilisation des données corrigées par la granulométrie (pour les éléments traces et majeurs qui présentent une relation significative avec les D50), résulte en des estimations des contributions des sources plus fiables par rapport à l'utilisation des concentrations brutes. Cette méthode de correction a donc été appliquée par la suite pour l'étude des sources à l'exutoire du bassin du Rhône à la station d'Arles.

Le second verrou abordé était celui de la méthode de sélection des traceurs qui résulte en un nombre plus ou moins important de traceurs intégrés dans les modèles de mélanges. A partir du traçage des sources de MES contemporaines sur le Haut-Rhône et le Rhône intermédiaire, nos résultats ont démontré qu'un minimum de n traceurs pour discriminer n sources donnent des contributions des sources plus fiables que l'approche réductionniste (n-1 traceurs), ou que l'approche sélectionnant l'ensemble des éléments ayant passé le range-test. Ainsi, les résultats de ces travaux rejoignent les quelques études qui ont remis en question l'approche réductionniste comme méthode universelle de la sélection des traceurs (Sherriff et al., 2015 ; Smith et al., 2018).

Enfin, le dernier verrou méthodologique associé à la méthode de traçage concerne le non-conservatisme des traceurs, qui peut refléter une grande réactivité de certains éléments lorsque les concentrations totales en éléments traces et majeurs sont utilisées. La pertinence de la fraction résiduelle, par rapport à la fraction totale, a d'abord été étudiée sur les MES contemporaines puis sur deux carottes sédimentaires. Dans le cas des MES contemporaines, les contributions des sources modélisées ont été comparées aux résultats des modélisations hydro-sédimentaires 1D pour le Haut-Rhône (Jons), aux données de flux de MES issues du réseau de suivi des MES des différents affluents pour le Rhône intermédiaire (Andancette), ou encore aux données de flux de MES, disponibles seulement pour certains affluents, à Arles. Nous avons démontré que l'utilisation des concentrations résiduelles des ETM (i.e., dans la fraction la plus conservative des particules) résulte en des contributions des sources plus fiables que celles qui ont été modélisées à partir des concentrations totales.

Pour le Haut-Rhône, des mélanges artificiels ont également été réalisés pour valider les résultats obtenus par les modèles géochimiques pour chaque condition testée (i.e. concentrations brutes/corrigées de la granulométrie, trois méthodes de sélection des traceurs et l'utilisation de la fraction résiduelle comparée à la fraction totale). Les résultats de ces tests présentent des justesses très satisfaisantes. Cependant, les conclusions diffèrent de celles obtenues pour les modélisations à partir des échantillons de terrain (e.g. modèles « réels »), ce qui peut être expliqué par l'absence de correction granulométrique des concentrations des traceurs dans ces mélanges artificiels, contrairement aux modèles « réels ». En effet, il n'est pas possible de mesurer la D50 sur les mélanges de MES broyées et homogénéisées ou de calculer la D50 des mélanges artificiels en raison de la non-additivité des D50 des sources.

L'application de cette procédure de traçage à des historiques de dépôts sédimentaires représentait un véritable challenge, notamment à l'échelle du Rhône. C'était aussi un moyen de mettre en avant la pertinence de l'utilisation de traceurs dans une fraction des particules qui soit la moins réactive

possible. En effet, cette notion de réactivité est d'autant plus importante lorsque les approches de traçage sont appliquées à des carottes sédimentaires, puisque les éléments traces et majeurs sont influencés par les processus diagénétiques et les apports anthropiques antérieurs. Nos travaux ont montré que les strates les plus profondes des carottes sédimentaires du Rhône (années 80-90) présentent des concentrations totales en métaux plus importantes (en raison des apports historiques anthropiques) que les couches les plus récentes ou que les MES contemporaines utilisées comme sources. Pour la première carotte de sédiment, collectée à l'aval de trois affluents majeurs sur le Haut-Rhône, nous avons montré que l'utilisation de la fraction résiduelle permettait de s'affranchir de cette augmentation des concentrations totales en profondeur, avec la conservation d'un plus grand nombre d'éléments respectant le range-test. De plus, dans le cas de métaux réactifs, comme Cd, Cu, Mn, Pb, Sr et Zn, les concentrations résiduelles sont relativement stables au cours du temps, contrairement aux concentrations totales qui augmentent dans les strates les plus profondes (Cd, Cu, Zn) ou parfois dans les strates les plus récentes (Mn et Sr). Pour la seconde carotte sédimentaire collectée à l'exutoire du bassin versant du Rhône, site soumis au gradient de salinité du delta et aux apports en MES d'un plus grand nombre de sources différentes, les concentrations résiduelles s'avèrent plus efficaces pour estimer les contributions des sources que les concentrations totales. Par exemple, pour les strates les plus profondes, les contributions de l'Ardèche sont significativement corrélées ($p < 0,05$) aux concentrations totales en Zn, qui augmentent avec la profondeur, ce qui n'est pas le cas pour la fraction résiduelle, pour laquelle les contributions de l'Ardèche restent relativement stables. Aussi, de manière générale, les modélisations réalisées à partir des concentrations en ETM totaux estiment que les MES sont principalement apportées par l'Isère, pour les strates les plus récentes (1990-2013), et par l'Ardèche pour les strates les plus profondes (1981-1990). Pour la fraction résiduelle, la Durance contribue majoritairement aux apports en MES à l'exutoire au cours du temps, ce qui est pertinent vis-à-vis des résultats de la littérature (Zebracki et al., 2015). Au contraire, les contributions des sources modélisées à partir des concentrations totales ne reflètent pas les apports en MES des principaux affluents du Rhône à la station d'Arles.

La méthode de traçage développée et appliquée dans ma thèse est donc très prometteuse pour évaluer les contributions relatives des affluents aux apports en MES à l'échelle d'un grand bassin versant, que ce soit pour les MES contemporaines ou les dépôts historiques de sédiment. Toutefois, certaines améliorations sont encore envisageables. Par exemple, il est possible que la minéralisation douce à l'HCl 1M, permettant de dégrader la fraction réactive des particules, ne soit pas assez puissante pour détruire la phase organique et libérer les métaux associés. Ainsi, il serait intéressant de tester une autre méthode d'extraction de la fraction réactive, basée sur une extraction au peroxyde

d'hydrogène seul (Pulley et al., 2018) ou combiné à l'acide nitrique chauffés à 85°C (Tessier et al., 1979), qui permettrait de minéraliser aussi la fraction organique des MES.

Concernant la méthode de validation des résultats, étant donné que les mélanges artificiels ne permettent pas d'appliquer un facteur de correction des données, il serait envisageable de valider les résultats par des mélanges virtuels. Ces mélanges virtuels consistent à créer des échantillons cibles à partir des concentrations mesurées dans les sources auxquelles des proportions de sources connues sont appliquées (Palazón et al., 2015 ; Bahadori et al., 2019). Grâce à cette méthode, les concentrations en ETM corrigées de la granulométrie peuvent être utilisées pour réaliser les mélanges virtuels et ainsi tester les mêmes conditions que pour les modèles « réels ». Cette méthode de validation pourrait être développée pour le Rhône intermédiaire et le Rhône aval. En effet, concernant la dynamique sédimentaire des affluents du Sud, et spécialement pour l'Ardèche et le Gardon, nous ne disposons pas d'éléments de comparaison pour valider les résultats des modèles géochimiques. En complément, développer la modélisation hydro-sédimentaire 1D à la station d'Arles permettrait de disposer d'une base solide pour valider les résultats des contributions des sources basés sur les modèles géochimiques. Ces travaux sont en cours de réalisation par nos collègues hydrauliciens de l'unité RiverLy.

Concernant le nombre d'échantillons disponibles, Collins et al. (2017) soulignent qu'un minimum de 20 échantillons est nécessaire pour limiter les incertitudes associées aux estimations des contributions. Malgré des campagnes d'échantillonnage complémentaires réalisées durant ma thèse (en complément de la banque d'échantillons de l'OSR), nous disposions d'assez peu d'échantillons pour les différents affluents du Rhône (< 20), et notamment en période de crue pour certains affluents (i.e. l'Arve, l'Isère). Or, Rose et al. (2018) ont démontré que les MES collectées en période de basses eaux présentent une signature géochimique différente des MES collectées en crue, ce qui peut être essentiellement expliqué par la production autochtone de MES à faible débit en été. Par conséquent, il conviendrait d'optimiser le nombre d'échantillons avec des prélèvements et l'analyse d'échantillons, pour étudier les signatures géochimiques des MES en fonction des saisons et des régimes hydrologiques pour ensuite affiner le modèle géochimique (i.e. s'affranchir de la production autochtone de MES). Ceci s'avère utile pour différencier les signatures géochimiques propres aux zones d'érosion des sols et à la production autochtone de MES.

De façon plus générale, d'autres points méthodologiques restent à aborder. Tout d'abord, des analyses minéralogiques des MES des affluents du Rhône amont et de la station de Jons ont été réalisées par diffraction des rayons X afin d'appuyer les résultats de la sélection des traceurs. La suite de ces analyses

et l'interprétation de ces résultats permettrait d'identifier les traceurs conservés pour leur source terrigène et ceux issus des apports anthropiques.

Concernant les historiques de dépôts sur le Rhône amont, une seconde carotte de sédiment a été collectée sur le Rhône amont, sur le même site que la carotte étudiée dans le chapitre 4, et a été analysée pour les concentrations totales et résiduelles en éléments traces et majeurs. Disposer de deux carottes sédimentaires sur un même site permettrait d'évaluer la variabilité spatiale des dépôts de sédiments, ce qui est peu représenté dans la littérature (1 seule étude menée par Manjoro et al., 2017). Les résultats des contributions des affluents pour cette seconde carotte de sédiment ne figurent pas parmi les résultats présentés dans ce manuscrit en raison d'une contamination lors de la première minéralisation des sédiments. Ainsi, pour la suite des travaux, il serait intéressant de comparer les contributions des affluents modélisées pour les deux carottes sédimentaires à l'amont du bassin versant permettrait d'évaluer la représentativité d'une seule carotte de sédiment comme cible.

Pour finir, il serait intéressant de tester cette méthode originale de traçage des sources et de comparer les résultats obtenus pour la fraction totale et résiduelle des ETM dans un environnement plus réactif. Pour cela, une campagne d'échantillonnage dans le bassin versant de l'Elqui (Chili) a été réalisée au cours de ma thèse. Ces résultats restent à exploiter. Cela permettrait d'obtenir des résultats préliminaires sur les sources de MES au barrage de Puclaro et d'argumenter sur l'intérêt de l'utilisation des concentrations résiduelles des éléments dans un environnement soumis à de fortes variations des conditions physico-chimiques (pH, conductivité…).

Références

Ankers, C., Walling, D.E., Smith, R.P., 2003. The influence of catchment characteristics on suspended sediment properties. Hydrobiologia 494, 159–167. DOI: 10.1023/A:1025458114068

Appleby, P.G., 1998. Dating recent sediments by 210Pb: problems and solutions. Stuk A-145, 7–24

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

Bahadori, M., Chen, C., Lewis, S., Rezaei Rashti, M., Cook, F., Parnell, A., Esfandbod, M., Boyd, S., 2019. A novel approach of combining isotopic and geochemical signatures to differentiate the sources of sediments and particulate nutrients from different land uses. Science of The Total Environment 655, 129-140. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.084

Batista, P. V. G., Laceby, J. P., Silva, M. L. N., Tassinari, D., Bispo, D. F. A., Curi, N., Davies, J., Quinton, J. N., 2018. Using pedological knowledge to improve sediment source apportionment in tropical environments. Journal of Soils and Sediments 19, 3274-3289. DOI: 10.1007/s11368-018-2199-5

Belmont, P., Willenbring, J., Schottler, S., Marquard, J., Kumarasamy, K., Hemmis, J., 2014. Toward generalizable sediment fingerprinting with tracers that are conservative and nonconservative over sediment routing timescales. Journal of Soils and Sediments 14, 1479-1492. DOI: 10.1007/s11368-014-0913-5

Blake, J. M., Peters, S. C., Johannesson, K. H., 2017. Application of REE geochemical signatures for Mesozoic sediment provenance to the Gettysburg Basin, Pennsylvania. Sedimentary Geology 349, 103-111. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2016.12.009

Brosinsky, A., Foerster, S., Segl, K., Kaufmann, H., 2014. Spectral fingerprinting: sediment source discrimination and contribution modelling of artificial mixtures based on VNIR-SWIR spectral properties. Journal of Soils and Sediments 14, 1949-1964. DOI: 10.1007/s11368-014-0925-1

Carter, J., Owens, P. N., Walling, D. E., Leeks, G. J. L., 2003. Fingerprinting suspended sediment sources in a large urban river system. Science of The Total Environment 314-316, 513-534. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00071-8

Carter, J., Walling, D.E., Owens, P.N., Leeks, G.J.L., 2006. Spatial and temporal variability in the concentration and speciation of metals in suspended sediment transported by the River Aire, Yorkshire, UK. Hydrological Processes 20, 3007–3027. DOI: 10.1002/hyp.6156

Chen, C., 2013. Investigating organic matter-mineral interactions at the molecular scale: An integrated field and laboratory study. Philosophy in Plant and Soil Sciences. University of Delaware Ph.D. dissertation.

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

Chen, F., Wang, X., Li, X., Wang, J., Xie, D., Ni, J., Liu, Y., 2019. Using the sediment fingerprinting method to identify the sediment sources in small catchments with similar geological conditions. Agriculture, Ecosystems & Environment 286, 106655. DOI: 10.1016/j.agee.2019.106655

Clarke, R. T., Minella, J. P. G., 2016. Evaluating sampling efficiency when estimating sediment source contributions to suspended sediment in rivers by fingerprinting. Hydrological processes 30, 3408-3419. DOI: 10.1002/hyp.10866

CLE, 2007. Etat des lieux du S.A.G.E _ Rapports définitifs des 6 études préalables_Plan de gestion des étiages du bassin versant de l'Ardèche. http://www.gesteau.fr/document/plan-de-gestion-des-etiages-du-bassin-versant-de-l%E2%80%99ardeche

CLE, 2011. Projet de SAGE Ardèche_Partie I – Synthèse de l'état des lieux. http://www.gesteau.fr/sites/default/files/PAGD_partie1_syntheseetatdeslieux.pdf

CLE, 2016. CONTRAT DE RIVIERE DES GARDONS _ 2017-2022. http://les-gardons.com/_2017/gardons_contrat_riviere/contrat.html

CLE Basse Vallée de l'Ain, 2013. Etat des lieux du SAGE de la basse vallée de l'Ain. https://www.gesteau.fr/sage/basse-vallee-de-lain

CLE Drôme, 2018. Synthèse_Etat des lieux 2006-2016 du bassin versant de la Drôme_CLE plénière du 12 décembre 2018. https://www.gesteau.fr/document/etat-des-lieux-2006-2016-du-bassin-versant-de-la-drome.

Collins, A.L., Walling, D.E., Leeks, G.J.L., 1997a. Use of the geochemical record preserved in floodplain deposits to reconstruct recent changes in river basin sediment sources. Geomorphology 19, 151–167. DOI: 10.1016/S0169-555X(96)00044-X

Collins, A. L., Walling, D. E., Leeks, G. J. L., 1997b. Source type ascription for fluvial suspended sediment based on a quantitative composite fingerprinting technique. CATENA 29, 1-27. DOI: 10.1016/S0341-8162(96)00064-1

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

Collins, A. L., Walling, D. E., 2004. Documenting Catchment Suspended Sediment Sources: Problems, Approaches and Prospects. Progress in Physical Geography 28, 159-196. DOI: 10.1191/0309133304pp409ra

Collins, A.L., Walling, D.E., 2006. Investigating the remobilization of fine sediment stored on the channel bed of lowland permeable catchments in the UK. IAHS-AISH Publication 306, 471-479.

Collins, A. L., Walling, D. E., Webb, L., King, P., 2010a. Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information. Geoderma 155, 249-261. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.12.008

Collins, A. L., Zhang, Y., Walling, D. E., Grenfell, S. E., Smith, P., 2010b. Tracing sediment loss from eroding farm tracks using a geochemical fingerprinting procedure combining local and genetic algorithm optimisation. Science of The Total Environment 408, 5461-5471. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.07.066

Collins, A.L., Zhang, Y., Walling, D.E., Grenfell, S.E., Smith, P., Grischeff, J., Locke, A., Sweetapple, A., Brogden, D., 2012. Quantifying fine-grained sediment sources in the River Axe catchment, southwest England: application of a Monte Carlo numerical modelling framework incorporating local and genetic algorithm optimisation. Hydrological processes 26, 1962-1983. DOI: 10.1002/hyp.8283

Collins, A.L., Zhang, Y., Duethmann, D., Walling, D.E., Black, K., 2013. Using a novel tracing-tracking framework to source fine-grained sediment loss to watercourses at sub-catchment scale. Hydrological Processes 27, 959-974. DOI: 10.1002/hyp.9652

Collins, A. L., Williams, L. J., Zhang, Y. S., Marius, M., Dungait, J. A. J., Smallman, D. J., Dixon, E. R., Stringfellow, A., Sear, D. A., Jones, J. I., Naden, P. S., 2014. Sources of sediment-bound organic matter infiltrating spawning gravels during the incubation and emergence life stages of salmonids. Agriculture, Ecosystems & Environment 196, 76-93. DOI: 10.1016/j.agee.2014.06.018

Collins, A.L., Pulley, S., Foster, I.D.L., Gellis, A., Porto, P., Horowitz, A.J., 2017. Sediment source fingerprinting as an aid to catchment management: A review of the current state of knowledge and a methodological decision-tree for end-users. Journal of Environmental Management 194, 86–108. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.09.075

Collins, A. L., Burak, E., Harris, P., Pulley, S., Cardenas, L., Tang, Q., 2019. Field scale temporal and spatial variability of δ13C, δ15N, TC and TN soil properties: Implications for sediment source tracing. Geoderma 333, 108-122. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.07.019

Comité de bassin Rhône-Méditerranée, 2014. Projet de SDAGE 2016-2021. https://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/gestion-de-leau/sdage-2016-2021-en-vigueur/les-etapes-delaboration-du-sdage-2016-2021

Cooper, R., Krueger, T., Hiscock, K., Rawlins, B., 2014. Sensitivity of fluvial sediment source apportionment to mixing model assumptions: A Bayesian model comparison. Water Resources Research 50, 9031-9047. DOI: 10.1002/2014WR016194

Cooper, R. J., Krueger, T., Hiscock, K. M., Rawlins, B. G., 2015. High-temporal resolution fluvial sediment source fingerprinting with uncertainty: a Bayesian approach. Earth Surface Processes and Landforms 40, 78-92. DOI: 10.1002/esp.3621

Cooper, R. J., Krueger, T., 2017. An extended Bayesian sediment fingerprinting mixing model for the full Bayes treatment of geochemical uncertainties. Hydrological Processes 31, 1900-1912. DOI: 10.1002/hyp.11154

Copard, Y., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Poirel, A., Raimbault, P., Gairoard, S., Di-Giovanni, C., 2018. Badlands as a hot spot of petrogenic contribution to riverine particulate organic carbon to the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). Earth Surface Processes and Landforms 43, 2495–2509. DOI: 10.1002/esp.4409

Cossa, D., Fanget, A. S., Chiffoleau, J. F., Bassetti, M. A., Buscail, R., Dennielou, B., Briggs, K., Arnaud, M., Guédron, S., Berné, S., 2018. Chronology and sources of trace elements accumulation in the Rhône pro-delta sediments (Northwestern Mediterranean) during the last 400 years. Progress in Oceanography 163, 161-171. DOI: 10.1016/j.pocean.2017.01.008

Dabrin, A., Schäfer, J., Bertrand, O., Masson, M., Blanc, G., 2014. Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France. Continental Shelf Research 72, 119–130. DOI: 10.1016/j.csr.2013.07.008

Davis, C.M, Fox, J.F, 2009. Sediment Fingerprinting: Review of the Method and Future Improvements for Allocating Nonpoint Source Pollution. Journal of Environmental Engineering-ASCE 135, 490-504. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2009)135:7(490)

Davies, J., Olley, J., Hawker, D., McBroom, J., 2018. Application of the Bayesian approach to sediment fingerprinting and source attribution. Hydrological Processes 32, 3978-3995. DOI: 10.1002/hyp.13306

Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M., 2020a. Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic micropollutant fluxes: the regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. Water Research 185, 116067. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116067

Delile, H., Coquery, M., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., 2020b. OSR5 2018-2020_ Approfondissement d'une méthodologie pour l'évaluation des tendances spatiales de contamination Spécificité du Rhône vis-à-vis des grands fleuves français. 64p.

Dendeviel, A.M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.F., Bedell, J.P., 2020. Metal pollution trajectories and mixture risk assessment along a major European river since the 1960s (Rhône River, France). Environment International 144, 106032. DOI:10.1016/j.envint.2020.106032

D'Haen, K., Verstraeten, G., Degryse, P., 2012. Fingerprinting historical fluvial sediment fluxes. Progress in Physical Geography 36 (2), 154–186. DOI: 10.1177/0309133311432581

Dhivert, E., Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Bourrain, X., Desmet, M., 2016. Dynamics of metallic contaminants at a basin scale — Spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). Science of the Total Environment 541, 1504–1515. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.09.146

Doulcier, G., 2013. Analyse en groupement. http://www.gt-mathsbio.biologie.ens.fr/notes/GDoulcier2013s1-2_A4.pdf.

EPTB Saône et Doubs, 2016. Carte d'identité du contrat Saône. https://www.eptb-saone-doubs.fr/actions/contrats-rivieres/saone/

Esima, D., 1988. Transport and Deposition of Suspended Matter in Estuaries and the Nearshore Sea. Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles. 273-298. DOI: 10.1007/978-94-009-3071-1_13

Evrard, O., Navratil, O., Ayrault, S., Ahmadi, M., Némery, J., Legout, C., Lefèvre, I., Poirel, A., Bonté, P., Esteves, M., 2011. Combining suspended sediment monitoring and fingerprinting to determine the spatial origin of fine sediment in a mountainous river catchment. Earth Surface Processes and Landforms 36, 1072-1089. DOI: 10.1002/esp.2133

Evrard, O., Poulenard, J., Némery, J., Ayrault, S., Gratiot, N., Duvert, C., Prat, C., Lefèvre, I., Bonté, P., Esteves, M., 2013. Tracing sediment sources in a tropical highland catchment of central Mexico by using conventional and alternative fingerprinting methods. Hydrological processes 27, 911-922. DOI: 10.1002/hyp.9421

Evrard, O., Durand, R., Foucher, A., Tiecher, T., Sellier, V., Onda, Y., Lefèvre, I., Cerdan, O., Laceby, J. P., 2019. Using spectrocolourimetry to trace sediment source dynamics in coastal catchments draining the main Fukushima radioactive pollution plume (2011–2017). Journal of Soils and Sediments 19, 3290-3301. DOI: 10.1007/s11368-019-02302-w

Eyrolle. F, Lepage. H, Radakovitch. O, Morereau. A, Mourier. B, Dabrin. A, 2019. Évolution de l'anthropisation des eaux du Rhône au cours des dernières décennies - La mémoire des sédiments - 2017-2018.

Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Raccasi, G., Gurriaran, R., 2012. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). Geochimica et Cosmochimica Acta 82, 163-182. DOI: 10.1016/j.gca.2011.11.023

Ferreira, C. S.S., Walsh, R. P.D., Blake, W. H., Kikuchi, R., Ferreira, A. J.D., 2017. Temporal Dynamics of Sediment Sources in an Urbanizing Mediterranean Catchment. Land Degradation & Development 28, 2354-2369. DOI: 10.1002/ldr.2765

Foster, I., Lees, J., 2000. Tracers in geomorphology: theory and applications in tracing fine particulate sediments. Tracers in Geomorphology, 3-20.

Foucher, A., Laceby, P. J., Salvador-Blanes, S., Evrard, O., Gall, M., Lefèvre, I., Cerdan, O., Rajkumar, V., Desmet, M., 2015. Quantifying the dominant sources of sediment in a drained lowland agricultural catchment: The application of a thorium-based particle size correction in sediment fingerprinting. Geomorphology 250, 271-281. DOI: 10.1016/J.GEOMORPH.2015.09.007

Fox J.F., Martin D.K., 2015. Sediment Fingerprinting for Calibrating a Soil Erosion and Sediment-Yield Model in Mixed Land-Use Watersheds. Journal of Hydrologic Engineering 20, C4014002. DOI: 10.1061/(ASCE)HE.1943-5584.0001011

Franks, S., Rowan, J., 2000. Multi-parameter fingerprinting of sediment sources: Uncertainty estimation and tracer selection. Computational methods in water resources - Volume 2, 1067-1074.

Fu, B., Newham, L. T. H., Field, J., 2008. Influence of particle size on geochemical suspended sediment tracing in Australia. IAHS-AISH publication 325, 23-30.

Furuichi, T., Olley, J., Wilkinson, S., Lewis, S., Bainbridge, Z., Burton, J., 2016. Paired geochemical tracing and load monitoring analysis for identifying sediment sources in a large catchment draining into the Great Barrier Reef Lagoon. Geomorphology 266, 41-52. DOI: 10.1016/j.geomorph.2016.05.008

Gaspar, L., Lizaga, I., Blake, W., Latorre, B., Quijano, L., Navas, A., 2019a. Fingerprinting changes in source contribution for evaluating soil response during an exceptional rainfall in Spanish pre-pyrenees. Journal of Environmental Management 240, 136-148. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.03.109

Gaspar, L., Blake, W. H., Smith, H. G., Lizaga, I., Navas, A., 2019b. Testing the sensitivity of a multivariate mixing model using geochemical fingerprints with artificial mixtures. Geoderma 337, 498-510. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.10.005

Gateuille, D., Owens, P., Petticrew, E., Booth, B., French, T., Déry, S., 2019. Determining contemporary and historical sediment sources in a large drainage basin impacted by cumulative effects: the regulated Nechako River, British Columbia, Canada. Journal of Soils and Sediments 19. DOI: 10.1007/s11368-019-02299-2

Gay, G., 1996. Mines, forges et usines dans la vallée du Gier (Loire): le patrimoine industriel comme palimpseste social. Le Monde alpin et rhodanien. Revue régionale d'ethnologie 24, 215-229. DOI : 10.3406/mar.1996.1609

Gellis, A.C., Noe, G.B., 2013. Sediment source analysis in the Linganore Creek watershed, Maryland, USA, using the sediment fingerprinting approach: 2008 to 2010. Journal of Soils and Sediments 13, 1735–1753. DOI: 10.1007/s11368-013-0771-6

Gellis, A. C., Fuller, C. C., Van Metre, P., Filstrup, C. T., Tomer, M. D., Cole, K. J., Sabitov, T. Y., 2019. Combining sediment fingerprinting with age-dating sediment using fallout radionuclides for an agricultural stream, Walnut Creek, Iowa, USA. Journal of Soils and Sediments 19, 3374-3396. DOI: 10.1007/s11368-018-2168-z

Gholami, H., Jafari TakhtiNajad, E., Collins, A. L., Fathabadi, A., 2019. Monte Carlo fingerprinting of the terrestrial sources of different particle size fractions of coastal sediment deposits using geochemical tracers: some lessons for the user community. Environmental Science and Pollution Research 26, 13560-13579. DOI: 10.1007/s11356-019-04857-0

Gorman Sanisaca, L. E., Gellis, A. C., Lorenz, D. L., 2017. Determining the sources of fine-grained sediment using the Sediment Source Assessment Tool (Sed_SAT). U.S. Geological Survey Open File Report 2017–1062, 104 p. DOI: 10.3133/ofr20171062.

Grimshaw, D. L., Lewin, J., 1980. Source identification for suspended sediments. Journal of Hydrology 47, 151-162. DOI: 10.1016/0022-1694(80)90053-0

Gruat, A., Le Coz, J., Coquery, M., Thollet, F., Lagouy, M., Buffet, A., Dramais, G., Dabrin, A., Masson, M., Miège, C., Grisot, G., Delile, H., Dur, G., Ambrosi, J.P., Gattacceca, J., Borschneck, D., Vidal, V., Raimbault, P., Fornier, M.,

Lepage, H., Radakovitch, O., Giner, F., Mourier, D., Pairaud, I., Fuchs, R., Ravel, C., Répécaud, M., 2020. OSR5 2018-2020_Rapport sur le fonctionnement du réseau d'observation des flux pour l'année 2019.

Guan, Z., Tang, X.Y., Yang, J. E., Ok, Y. S., Xu, Z., Nishimura, T., Reid, B. J., 2017. A review of source tracking techniques for fine sediment within a catchment. Environmental Geochemistry and Health 39, 1221-1243. DOI: 10.1007/s10653-017-9959-9

Habibi, S., Gholami, H., Fathabadi, A., Jansen, J. D., 2019. Fingerprinting sources of reservoir sediment via two modelling approaches. Science of The Total Environment 663, 78-96. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.01.327

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

Haddadchi, A., Olley, J., Laceby, J.P., 2014. Accuracy of mixing models in predicting sediment source contributions. Science of The Total Environment 497-498, 139-152. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.105

Haddadchi, A., Olley, J., Pietsch, T., 2015. Quantifying sources of suspended sediment in three size fractions. Journal of Soils and Sediments 15, 2086-2100. DOI: 10.1007/s11368-015-1196-1

Horowitz, A.J., 1991. A primer on Sediment-Trace Element Chemistry, 2nd Edition. United States Geological Survey 91-76. 142. DOI: 10.3133/ofr9176

Huang, D., Du, P., Walling, D.E., Ning, D., Wei, X., Liu, B., Wang, J., 2019. Using reservoir deposits to reconstruct the impact of recent changes in land management on sediment yield and sediment sources for a small catchment in the Black Soil region of Northeast China. Geoderma 343, 139–154. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.02.014

Hughes, A.O., Olley, J.M., Croke, J.C., McKergow, L.A., 2009. Sediment source changes over the last 250 years in a dry-tropical catchment, central Queensland, Australia. Geomorphology 104, 262–275. DOI:10.1016/j.geomorph.2008.09.003

ISO, 1995. ISO 10694, Soil quality – Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis).

ISO, 2009. ISO 13320, Particle size analysis – Laser diffraction methods.

Jalowska, A. M., McKee, B.A., Laceby, J.P., Rodriguez, A. B., 2017. Tracing the sources, fate, and recycling of fine sediments across a river-delta interface. CATENA 154, 95-106. DOI: 10.1016/j.catena.2017.02.016

Koiter, A. J., Owens, P. N., Petticrew, E. L., Lobb, D. A., 2013a. 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., Lobb, D. A., Owens, P. N., Petticrew, E. L., Tiessen, K. H. D., Li, S., 2013b. Investigating the role of connectivity and scale in assessing the sources of sediment in an agricultural watershed in the Canadian prairies

using sediment source fingerprinting. Journal of Soils and Sediments 13, 1676-1691. DOI: 10.1007/s11368-013-0762-7

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, 195-207. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.02.044

Kotz.S., Balakrishnan, N., Johnson, N.L., 2000. Continuous Multivariate Distributions: Models and Applications (Second Edition). New York: Wiley, Volume 1. DOI: 10.1002/0471722065

Krishnappan, B., Chambers, P., Benoy, G., Culp, J., 2009. Sediment source identification: A review and a case study in some Canadian streams. Canadian Journal of Civil Engineering 36, 1622-1633. DOI: 10.1139/L09-110

Laceby, J.P., Evrard, O., Smith, H.G., Blake, W.H., Olley, J.M., Minella, J.P.G., Owens, P.N., 2017. The challenges and opportunities of addressing particle size effects in sediment source fingerprinting: A review. Earth-Science Reviews 169, 85–103. DOI: 10.1016/j.earscirev.2017.04.009

Lalande, N., Cernesson, F., Decherf, A., Tournoud, M.G., 2012. Evaluation de l'influence de l'occupation du sol sur la qualité des cours d'eau en utilisant le cadre DPSIR : application sur le bassin de la Saône. Recherches et actions au service des fleuves et grandes rivières IS.Rivers 2012, Jun 2012, Lyon, France. Graie, 3 p.

Lamba, J., Karthikeyan, K. G., Thompson, A. M., 2015. Apportionment of suspended sediment sources in an agricultural watershed using sediment fingerprinting. Geoderma 239-240, 25-33. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.09.024

Launay, M., 2014. Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I. Français.

Launay; M., Dugué, V., Faure, J.B., Coquery, M., Camenen, B., Le Coz, J., 2019. Numerical modelling of the suspended particulate matter dynamics in a regulated river network. Science of The Total Environment 665, 591-605. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.015

Le Bescond, C., Le Coz, J., Coquery, M., Thollet, F., Panay, J., Lagouy, M., Buffet, A., Poulier, G., Dabrin, A., Masson, M., Miège, C., Dramais, G., Grisot, G., Gattacceca, J., Radakovitch, O., Delanghe, D., Angeletti, B., Raimbault, P., Fornier, M., Lepage, H. and Pairaud, I., 2017. Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particulaires et sur la bancarisation des données pour l'année 2017 (OSR 4), p. 36.

Le guern, J., Tal, M., 2015. Hydrodynamics of the "Casiers Girardon" groyne system on the Rhone River upstream of Arles and the implication for biodiversity. Conference: I.S. RIVER 2015.

Lees, J. A., 1997. Mineral magnetic properties of mixtures of environmental and synthetic materials: linear additivity and interaction effects. Geophysical Journal International 131, 335-346. DOI: 10.1111/j.1365-246X.1997.tb01226.x

Legout, C., Poulenard, J., Némery, J., Navratil, O., Grangeon, T., Evrard, O., Esteves, M., 2013. Quantifying suspended sediment sources during runoff events in headwater catchments using spectrocolorimetry. Journal of Soils and Sediments 13, 1-15. DOI: 10.1007/s11368-013-0728-9

Liu, B., Storm, D. E., Zhang, X. J., Cao, W., Duan, X., 2016. A new method for fingerprinting sediment source contributions using distances from discriminant function analysis. CATENA 147, 32-39. DOI: 10.1016/j.catena.2016.06.039

Manjoro, M., Rowntree, K., Kakembo, V., Foster, I., Collins, A.L., 2017. Use of sediment source fingerprinting to assess the role of subsurface erosion in the supply of fine sediment in a degraded catchment in the Eastern Cape, South Africa. Journal of Environmental Management 194, 27–41. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.019

Martínez-Carreras, N., Krein, A., Udelhoven, T., Gallart, F., Iffly, J. F., Hoffmann, L., Pfister, L., Walling, D.E., 2010. A Rapid Spectral-Reflectance-Based Fingerprinting Approach for Documenting Suspended Sediment Sources During Storm Runoff Events. Journal of Soils and Sediments 10, 400-413. DOI: 10.1007/s11368-009-0162-1

Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J., Coquery, M., 2018. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. Science of the Total Environment 637–638, 538–549. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.343

Merten, G., Minella, J. P. G., Moro, M., Maier, C., Cassol, E., Walling, D.E., Clarke, R., Reichert, J. M., 2010. The effects of soil conservation on sediment yield and sediment source dynamics in a catchment in southern Brazil. IAHS PUBL 337, 59-67.

Moore, J.W., Semmens, B.X., 2008. Incorporating uncertainty and prior information into stable isotope mixing models. Ecology Letters 11, 470-480. DOI: 10.1111/j.1461-0248.2008.01163.x

Morereau, A., Lepage, H., Claval, D., Cossonnet, C., Ambrosi, J.P., Mourier, B., Winiarski, T., Copard, Y., Eyrolle, F., 2020. Trajectories of technogenic tritium in the Rhône River (France). Journal of Environmental Radioactivity 223–224, 106370. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2020.106370

Motha, J. A., Wallbrink P.J, Hairsine P.B, Grayson R.B., 2003. Determining the sources of suspended sediment in a forested catchment in southeastern Australia. Water Resources Research 39, 1-14. DOI: 10.1029/2001WR000794, 2003

Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P., Mahler, B., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). The Science of the total environment 476-477C, 568-576. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.01.026

Mukundan, R., Walling, D. E., Gellis, A. C., Slattery, M. C., Radcliffe, D. E., 2012. Sediment Source Fingerprinting Transforming From a Research Tool to a Management Tool. Journal of the American Water Resources Association 48, 1241-1257. DOI: 10.1111/j.1752-1688.2012.00685.x

Navratil, O., Evrard, O., Esteves, M., Ayrault, S., Lefèvre, I., Legout, C., Reyss, J.L., Gratiot, N., Nemery, J., Mathys, N., Poirel, A., Bonté, P., 2012. Core-derived historical records of suspended sediment origin in a mesoscale mountainous catchment: the River Bléone, French Alps. Journal of Soils and Sediments 12, 1463–1478. DOI: 10.1007/s11368-012-0565-2

Ni, L. S., Fang, N. F., Shi, Z. H., Tan, W. F., 2019. Mid-infrared spectroscopy tracing of channel erosion in highly erosive catchments on the Chinese Loess Plateau. Science of The Total Environment 687, 309-318. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.116

Nosrati, K., Govers, G., Semmens, B. X., Ward, E. J., 2014. A mixing model to incorporate uncertainty in sediment fingerprinting. Geoderma 217-218, 173-180. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.12.002

Nosrati, K., Collins, A. L., Madankan, M., 2018. Fingerprinting sub-basin spatial sediment sources using different multivariate statistical techniques and the Modified MixSIR model. CATENA 164, 32-43. DOI: 10.1016/j.catena.2018.01.003

Nosrati, K., Fathi, Z., Collins, A. L., 2019. Fingerprinting sub-basin spatial suspended sediment sources by combining geochemical tracers and weathering indices. Environmental Science and Pollution Research 26, 28401-28414. DOI: 10.1007/s11356-019-06024-x

Oldfield, F., Rummery, T. A., Thompson, R., Walling, D. E., 1979. Identification of suspended sediment sources by means of magnetic measurements: Some preliminary results. Water Resources Research 15, 211-218. DOI: 10.1029/WR015i002p00211

Owens, P.N., Walling, D.E., Leeks, G.J.L., 1999. Use of floodplain sediment cores to investigate recent historical changes in overbank sedimentation rates and sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. CATENA 36, 21–47. DOI: 10.1016/S0341-8162(99)00010-7

Owens, P. N., Walling, D. E., 2002. Changes in sediment sources and floodplain deposition rates in the catchment of the River Tweed, Scotland, over the last 100 years: The impact of climate and land use change. Earth Surface Processes and Landforms 27, 403-423. DOI: 10.1002/esp.327

Owens, P.N., Blake, W.H., Gaspar, L., Gateuille, D., Koiter, A.J., Lobb, D.A., Petticrew, E.L., Reiffarth, D.G., Smith, H.G., Woodward, J.C., 2016. Fingerprinting and tracing the sources of soils and sediments: Earth and ocean science, geoarchaeological, forensic and human health applications. Earth-Science Reviews 162, 1–23. DOI: 10.1016/j.earscirev.2016.08.012.

Palazón, L., Latorre, B., Gaspar, L., Blake, W.H., Smith, H.G., Navas, A., 2015. Comparing catchment sediment fingerprinting procedures using an auto-evaluation approach with virtual sample mixtures. The Science of the total environment 532, 456-466. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.05.003

Palazón, L., Navas, A., 2017. Variability in source sediment contributions by applying different statistic test for a Pyrenean catchment. Journal of Environmental Management 194, 42-53. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.07.058

Parnell, A., Inger, R., Bearhop, S., Jackson, A., 2010. Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with Too Much Variation. PloS one 5, e9672. DOI: 10.1371/journal.pone.0009672

Patault, E., Alary, C., Franke, C., Abriak, N.E., 2019. Quantification of tributaries contributions using a confluence-based sediment fingerprinting approach in the Canche river watershed (France). Science of The Total Environment 668, 457-469. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.458

Poulenard, J., Legout, C., Némery, J., Bramorski, J., Navratil, O., Douchin, A., Fanget, B., Perrette, Y., Evrard, O., Esteves, M., 2012. Tracing sediment sources during floods using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectrometry (DRIFTS): A case study in a highly erosive mountainous catchment (Southern French Alps). Journal of Hydrology 414-415, 452-462. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2011.11.022

Poulier, G., Coquery, M., Miège, C., Le Bescond, C., Dabrin, A., Grisot, G., Gregson, M., Lagouy, M., Thollet, F., Buffet, A., Dramais, G., Le Coz, J., Lepage, H., Gattacceca, J., Gairoard, S., Radakovitch, O., 2018. OSR4 2015-2017_ Etat des lieux des contaminants prioritaires et émergents sur le bassin du Rhône.

Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M., Le Coz, J., 2019. Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. Science of The Total Environment 658, 457-473. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.075

Pulley, S., Foster, I., Antunes, P., 2015. The application of sediment fingerprinting to floodplain and lake sediment cores: assumptions and uncertainties evaluated through case studies in the Nene Basin, UK. Journal of Soils and Sediments 15, 2132-2154. DOI: 10.1007/s11368-015-1136-0

Pulley, S., Foster, I., Collins, A. L., 2017a. The impact of catchment source group classification on the accuracy of sediment fingerprinting outputs. Journal of Environmental Management 194, 16-26. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.04.048

Pulley, S., Van der Waal, B., Collins, A.L., Foster, I., Rowntree, K., 2017b. Are source groups always appropriate when sediment fingerprinting? The direct comparison of source and sediment samples as a methodological step. River Research and Applications 33, 1553-1563. DOI: 10.1002/rra.3192

Pulley, S., Collins, A.L., 2018. Tracing catchment fine sediment sources using the new SIFT (SedIment Fingerprinting Tool) open source software. Science of The Total Environment 635, 838-858. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.126

Pulley, S., Van der Waal, B., Rowntree, K., Collins, A. L., 2018. Colour as reliable tracer to identify the sources of historically deposited flood bench sediment in the Transkei, South Africa: A comparison with mineral magnetic tracers before and after hydrogen peroxide pre-treatment. CATENA 160, 242-251. DOI: 10.1016/j.catena.2017.09.018

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

Rowntree, K., Van der Waal, B., Pulley, S., 2016. Magnetic susceptibility as a simple tracer for fluvial sediment source ascription during storm events. Journal of Environmental Management 194, 54-62. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.11.022

Russell, M. A., Walling, D. E., Hodgkinson, R. A., 2001. Suspended sediment sources in two small lowland agricultural catchments in the UK. Journal of Hydrology 252, 1-24. DOI: 10.1016/S0022-1694(01)00388-2

SAGE, 2018. Plan d'Aménagement et de Ges-tion Durable_PARTIE 2 : SYNTHESE DE L'ETAT DES LIEUX. http://www.riviere-arve.org/outils/description-sage.htm

Samie, R., Bouscasse, H., Arama, Y., Sauquet, É., Brun, J.F., Strosser, P., Roux, D., 2017. Anticiper et quantifier les futurs possibles de la gestion en eau sur le bassin Durance-Verdon. Sciences Eaux & Territoires 22, 42-47. DOI: 10.3917/set.022.0042

Sellier, V., Navratil, O., Laceby, J. P., Allenbach, M., Lefèvre, I., Evrard, O., 2020. Investigating the use of fallout and geogenic radionuclides as potential tracing properties to quantify the sources of suspended sediment in a mining catchment in New Caledonia, South Pacific. Journal of Soils and Sediments 20, 1112-1128. DOI: 10.1007/s11368-019-02447-8

Sherriff, S. C., Franks, S. W., Rowan, J. S., Fenton, O., Ó'hUallacháin, D., 2015. Uncertainty-based assessment of tracer selection, tracer non-conservativeness and multiple solutions in sediment fingerprinting using synthetic and field data. Journal of Soils and Sediments 15, 2101-2116. DOI: 10.1007/s11368-015-1123-5

Sherriff, S. C., Rowan, J. S., Fenton, O., Jordan, P., Ó hUallacháin, D., 2018. Sediment fingerprinting as a tool to identify temporal and spatial variability of sediment sources and transport pathways in agricultural catchments. Agriculture, Ecosystems & Environment 267, 188-200. DOI: 10.1016/j.agee.2018.08.023

SISARC, 2020. L'Isère & l'Arc en combe de Savoie_Un peu d'histoire. https://www.sisarc.fr/lisere-larc-en-combe-de-savoie/un-peu-dhistoire/

SMABB, 2010. Le contrat de rivière de la Bourbre et de ses affluents_Juin 2010 - Juin 2016 _ dossier résumé. http://www.gesteau.fr

SMAGE es Gardons, 2009. Contrat de Rivière des Gardons _ Dossier Définitif. https://www.les-gardons.fr/plans-actions/contrat-de-riviere

Small, I., Rowan, J., Franks, S., 2002. Quantitative sediment fingerprinting using a Bayesian uncertainty estimation framework. IAHS-AISH Publication 276, 443-450.

Small I.E, Rowan J.S, Franks S.W, Wyatt A, Duck R.W., 2004. Bayesian sediment fingerprinting provides a robust tool for environmental forensic geoscience applications. Forensic Geoscience: Principles, Techniques and

Applications. Geological Society, London, Special Publications 232, 207-213. DOI: 10.1144/GSL.SP.2004.232.01.19

Smith, H. G., Blake, W. H., 2014. Sediment fingerprinting in agricultural catchments: A critical re-examination of source discrimination and data corrections. Geomorphology 204, 177-191. DOI: 10.1016/j.geomorph.2013.08.003

Smith, H. G., Karam, D. S., Lennard, A. T., 2018. Evaluating tracer selection for catchment sediment fingerprinting. Journal of Soils and Sediments 18, 3005-3019. DOI: 10.1007/s11368-018-1990-7

Stone, M., Collins, A. L., Silins, U., Emelko, M., Zhang, Y., 2014. The use of composite fingerprints to quantify sediment sources in a wildfire impacted landscape, Alberta, Canada. The Science of the total environment 473-474C, 642-650. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.052

Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry 51, 844-851. DOI: 10.1021/ac50043a017

Thollet, F., Le Bescond, C., Lagouy, M., Gruat A., Grisot, G., Le Coz, J., Coquery, M., Lepage, H., Gairoard, S., Gattacceca, J.C., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., 2018. Observatoire des Sédiments du Rhône, INRAE. https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR

Tiecher, T., Caner, L., Minella, J. P. G., dos Santos, D.R, 2015. Combining visible-based-color parameters and geochemical tracers to improve sediment source discrimination and apportionment. Science of The Total Environment 527-528, 135-149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2015.04.103

Tiecher, T., Caner, L., Minella, J. P. G., Bender, M. A., dos Santos, D. R., 2016. Tracing sediment sources in a subtropical rural catchment of southern Brazil by using geochemical tracers and near-infrared spectroscopy. Soil and Tillage Research 155, 478-491. DOI: 10.1016/j.still.2015.03.001

Tiecher, T., Ramon, R., Laceby, J. P., Evrard, O., Minella, J. P. G., 2019. Potential of phosphorus fractions to trace sediment sources in a rural catchment of Southern Brazil: Comparison with the conventional approach based on elemental geochemistry. Geoderma 337, 1067-1076. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.11.011

Torres Astorga, R., de los Santos Villalobos, S., Velasco, H., Domínguez-Quintero, O., Pereira Cardoso, R., Meigikos dos Anjos, R., Diawara, Y., Dercon, G., Mabit, L., 2018. Exploring innovative techniques for identifying geochemical elements as fingerprints of sediment sources in an agricultural catchment of Argentina affected by soil erosion. Environmental Science and Pollution Research 25, 20868–20879. DOI : 10.1007/s11356-018-2154-4

Trommetter, G., Dumoulin, D., Billon, G., 2020. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 171, 105922. DOI : 10.1016/j.sab.2020.105922

Uber, M., Legout, C., Nord, G., Crouzet, C., Demory, F., Poulenard, J., 2019. Comparing alternative tracing measurements and mixing models to fingerprint suspended sediment sources in a mesoscale Mediterranean catchment. Journal of Soils and Sediments 19, 3255-3273. DOI: 10.1007/s11368-019-02270-1

Upadhayay, H. R., Bodé, S., Griepentrog, M., Huygens, D., Bajracharya, R. M., Blake, W. H., Dercon, G., Mabit, L., Gibbs, M., Semmens, B. X., Stock, B. C., Cornelis, W., Boeckx, P., 2017. Methodological perspectives on the application of compound-specific stable isotope fingerprinting for sediment source apportionment. Journal of Soils and Sediments 17, 1537-1553. DOI: 10.1007/s11368-017-1706-4

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

Van der Waal, B., Rowntree, K., Pulley, S., 2015. Flood bench chronology and sediment source tracing in the upper Thina catchment, South Africa: the role of transformed landscape connectivity. Journal of Soils and Sediments 15, 2398-2411. DOI: 10.1007/s11368-015-1185-4

Vercruysse, K. Grabowski, R. C., 2018. Using source-specific models to test the impact of sediment source classification on sediment fingerprinting. Hydrological Processes 32, 3402-3415. DOI: 10.1002/hyp.13269

Verheyen, D., Diels, J., Kissi, E., Poesen, J., 2014. The use of visible and near-infrared reflectance measurements for identifying the source of suspended sediment in rivers and comparison with geochemical fingerprinting. Journal of Soils and Sediments 14, 1869-1885. DOI: 10.1007/s11368-014-0938-9

Wallbrink, P.J., Olley, J.M., and Hancock, G.J., 2003. Tracer assessment of catchment sediment contributions to Western Port, Victoria. CSIRO Land and Water technical report 08/03.

Walling, D.E., Woodward, J.C., Nicholas, A.P., 1993. A multi-parameter approach to fingerprint suspended-sediment sources. Tracers in hydrology. Proc. international symposium, Yokohama 215, 329-338.

Walling, D. E., Owens, P. N., Leeks, G. J. L., 1999. Fingerprinting suspended sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. Hydrological Processes 13, 955-975. DOI: 10.1002/(sici)1099-1085(199905)13:7<955::Aid-hyp784>3.0.Co;2-g

Walling, D. E., Owens, P. N., Waterfall, B. D., Leeks, G. J. L., Wass, P. D., 2000. The particle size characteristics of fluvial suspended sediment in the Humber and Tweed catchments, UK. Science of The Total Environment 251-252, 205-222. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00384-3

Walling, D.E., 2005. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. Science of the Total Environment 344, 159–184. DOI:10.1016/j.scitotenv.2005.02.011

Walling, D.E., 2013. The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. Journal of Soils and Sediments 13, 1658–1675. DOI: 10.1007/s11368-013-0767-2

Wang, W., Fang, N., Shi, Z., Lu, X., 2018. Prevalent sediment source shift after revegetation in the Loess Plateau of China: Implications from sediment fingerprinting in a small catchment. Land Degradation & Development 29, 3963-3973. DOI: 10.1002/ldr.3144

Wilkinson, S. N., Wallbrink, P. J., Hancock, G. J., Blake, W. H., Shakesby, R. A., Doerr, S. H., 2009. Fallout radionuclide tracers identify a switch in sediment sources and transport-limited sediment yield following wildfire in a eucalypt forest. Geomorphology 110, 140-151. DOI: 10.1016/j.geomorph.2009.04.001

Wilkinson, S. N., Hancock, G. J., Bartley, R., Hawdon, A. A., Keen, R. J., 2013. Using sediment tracing to assess processes and spatial patterns of erosion in grazed rangelands, Burdekin River basin, Australia. Agriculture, Ecosystems and Environment 180, 90-102. DOI: 10.1016/j.agee.2012.02.002

Wynants, M., Millward, G., Patrick, A., Taylor, A., Munishi, L., Mtei, K., Brendonck, L., Gilvear, D., Boeckx, P., Ndakidemi, P., Blake, W. H., 2020. Determining tributary sources of increased sedimentation in East-African Rift Lakes. Science of The Total Environment 717, 137266. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137266

Yu, M., Rhoads, B. L., 2018. Floodplains as a source of fine sediment in grazed landscapes: Tracing the source of suspended sediment in the headwaters of an intensively managed agricultural landscape. Geomorphology 308, 278-292. DOI: 10.1016/j.geomorph.2018.01.022

Zebracki, M., Eyrolle-Boyer, F., Evrard, O., Claval, D., Mourier, B., Gairoard, S., Cagnat, X., Antonelli, C., 2015. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. Science of the Total Environment 502, 122–132. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.08.082

Zhang, X. C., Liu, B. L., 2016. Using multiple composite fingerprints to quantify fine sediment source contributions: A new direction. Geoderma 268, 108-118. DOI: 10.1016/j.geoderma.2016.01.031

Zhang, J., Yang, M.Y., Zhang, F., Zhang, W., Zhao, T., Li, Y., 2017. Fingerprinting sediment sources after an extreme rainstorm event in a small catchment on the Loess Plateau, China. Land Degradation & Development 28, 2527-2539. DOI: 10.1002/ldr.2803

Zhou, H., Chang, W., Zhang, L., 2016. Sediment sources in a small agricultural catchment: A composite fingerprinting approach based on the selection of potential sources. Geomorphology 266, 11-19. DOI: 10.1016/j.geomorph.2016.05.007

Annexes

Annexe 1 :
Résultats de la validation des résultats par les mélanges artificiels

I. Résultats des mélanges artificiels pour la fraction totale

I.1 Estimations des contributions des affluents à partir des traceurs conservatifs (approche 1)

Pour les mélanges artificiels, les modélisations réalisées à partir des traceurs sélectionnés après le range-test (As, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) sont illustrées dans la Figure A1. Les contributions des cinq affluents modélisées avec les concentrations en métaux sont similaires aux contributions théoriques, résultats appuyés par la justesse déterminée à plus de 70% (Tableau A1). Ces résultats suggèrent donc que l'utilisation de tous les traceurs conservatifs, sélectionnés après le range-test, donnent des contributions des sources fiables.

En s'appuyant sur les résultats des tests statistiques, on remarque que les concentrations en Cd, Pb et Zn permettent de distinguer les MES de la Bourbre des quatre autres affluents. Pour l'Arve, les concentrations en As et Ti sont significativement plus élevées comparé aux concentrations mesurées dans les autres affluents. Pour le Fier, les concentrations en Cr sont significativement différentes des concentrations mesurées dans les autres affluents, alors que les concentrations en Mg et Ni ne diffèrent pas significativement entre les MES de l'Arve et du Fier. Cela suppose que cela n'impacte pas considérablement la discrimination de ces deux affluents puisque les résultats sont validés pour tous les mélanges artificiels. Pour discriminer les apports en MES du Guiers, les concentrations en Sr peuvent être utilisées puisqu'elles diffèrent significativement entre les MES du Guiers et celles de l'Ain. Malgré des concentrations similaires en Sr pour l'Arve, le Fier et le Guiers, l'intégration de l'As, du Cr et du Ti dans la signature composite permet de discriminer les MES de l'Arve et du Fier des MES du Guiers. Enfin, les MES de l'Ain sont caractérisées par des concentrations faibles et qui ne diffèrent pas significativement d'autres affluents pour l'As, le Cd, le Cr, le Cu, le Ni, le Pb, le Ti et le V. Cependant, les concentrations en Mg et Sr des MES de l'Ain sont significativement différentes des quatre autres affluents, ce qui peut permettre d'identifier les apports des MES de l'Ain, malgré les faibles niveaux de concentrations.

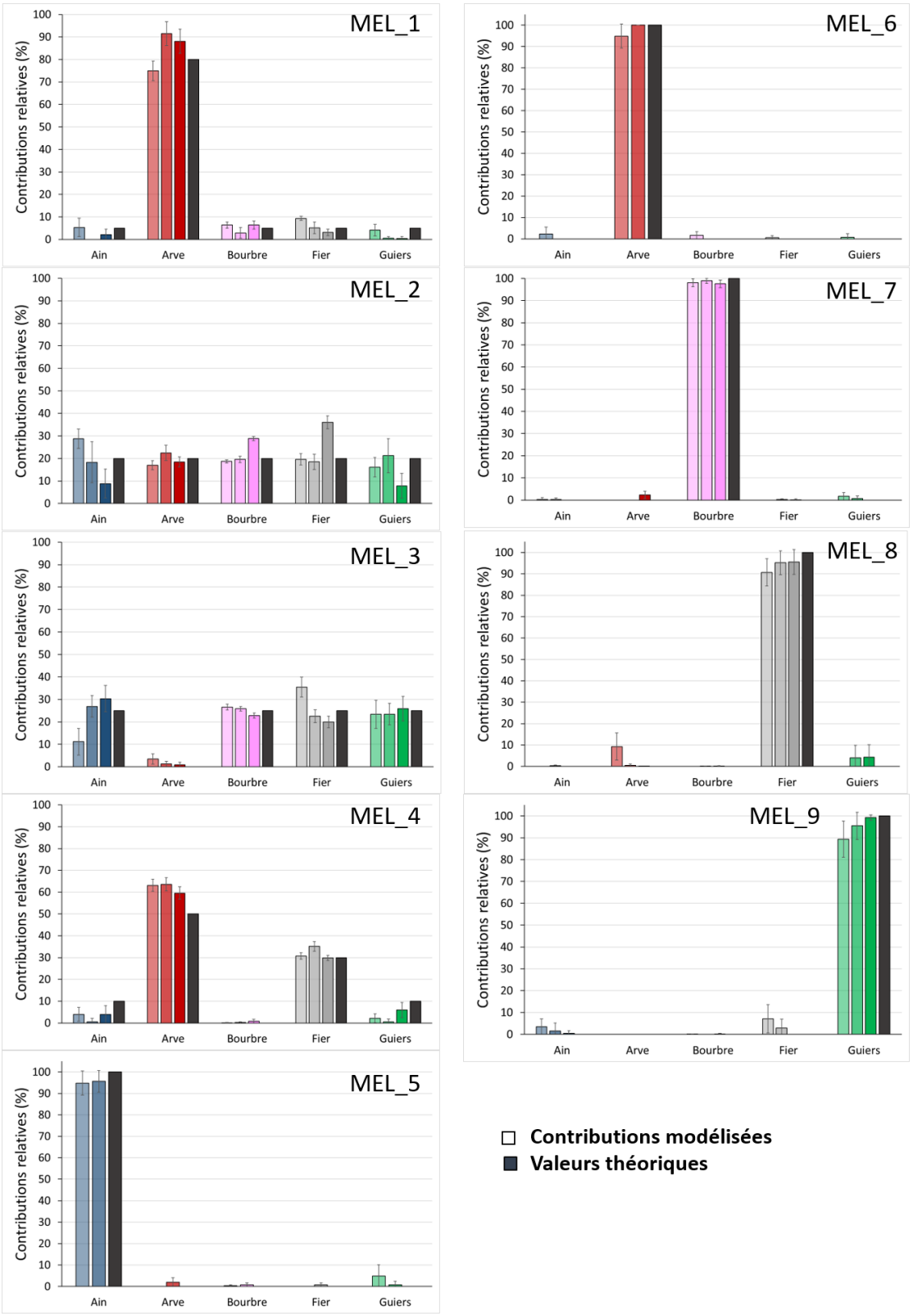


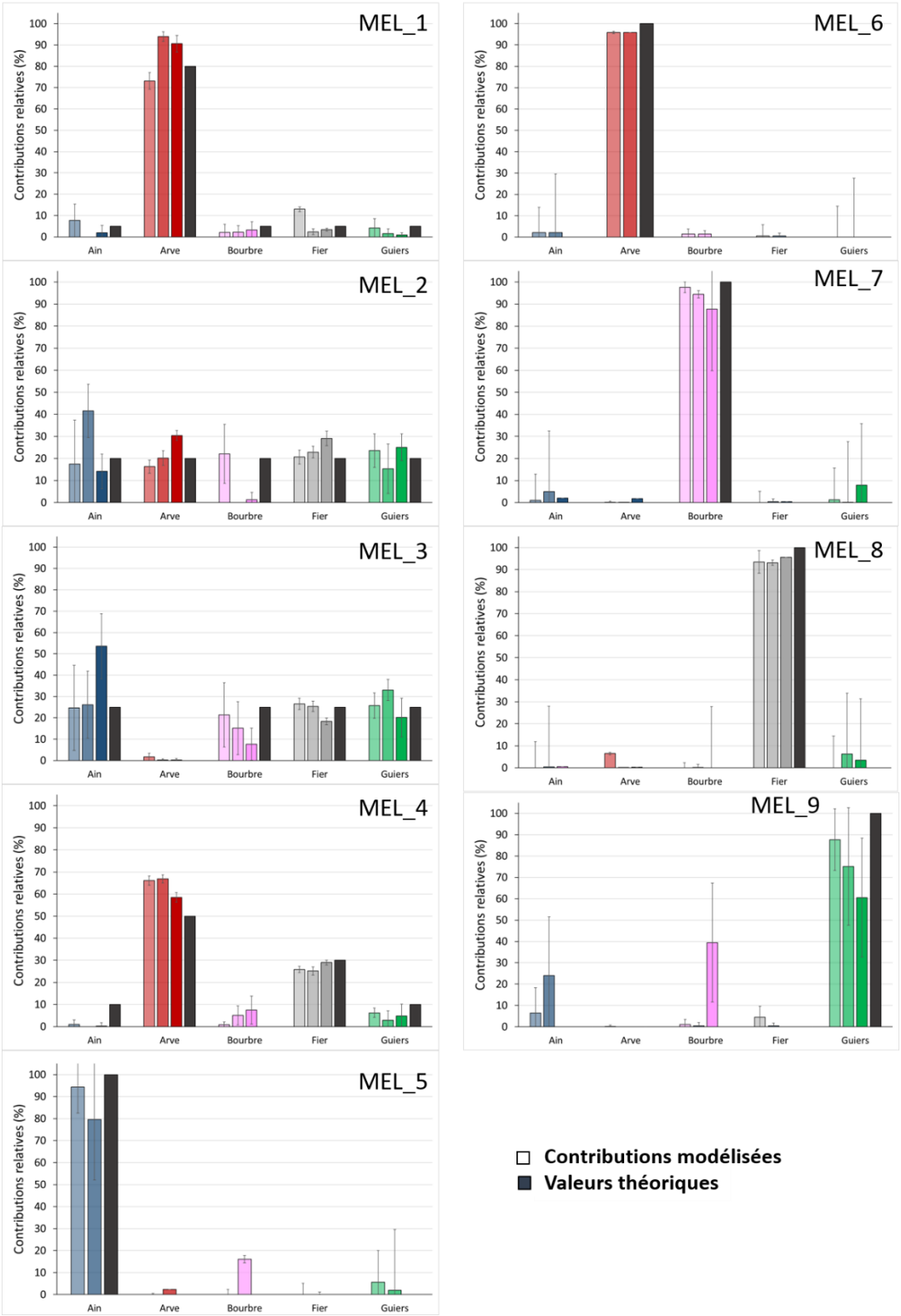
Figure A1 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés après le range-test (As, Cd, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

Tableau A1 : Résultats du calcul de la justesse (en %) des contributions modélisées pour les mélanges artificiels pour chaque approche de sélection des traceurs étudiée. Les résultats sont présentés pour la fraction totale et résiduelle.

Mélanges artificiels	Justesse (%)					
	Fraction totale			Fraction résiduelle		
	Approche 1	Approche 2	Approche 3	Approche 1	Approche 2	Approche 3
MEL_1	90	87	88	80	86	86
MEL_2	75	63	49	45	31	47
MEL_3	84	72	66	69	65	36
MEL_4	76	72	38	48	39	38
MEL_5	95	87	85	87	88	86
MEL_6	97	98	91	92	92	90
MEL_7	98	93	94	95	88	96
MEL_8	94	94	89	83	86	87
MEL_9	95	75	63	86	92	98

I.2 Estimations des contributions des affluents à partir des traceurs de l'approche 2

L'approche 2 implique l'étude d'une signature composée de cinq traceurs (As, Mg, Mn, Ni, Sr), dont les résultats de validation par les mélanges artificiels sont présentés dans la Figure-A2 pour les contributions des affluents et dans le Tableau A1 pour exposer les valeurs de justesse. En prenant en compte cinq traceurs (approche 2), les résultats sont relativement satisfaisants avec les contributions modélisées sont similaires aux contributions théoriques avec des justesses supérieures à 70%, excepté pour le mélange 2 (MEL_2) qui est définit par une justesse de 63%. De manière générale, pour le MEL_2, les contributions modélisées de l'Ain (moyenne de 16 ± 2% pour les réplicats 1 et 3), de l'Arve (22 ± 7%), du Fier (24 ± 4%) et du Guiers (21 ± 5%) sont proches des valeurs théoriques (20%), alors que les apports en MES de la Bourbre sont sous-estimées (inférieures à 2% pour les réplicats 2 et 3) par rapport à la valeur théorique au profit, pour le réplicat 2, des MES de l'Ain (42%) et, pour le réplicat 3, de l'Arve (30%), du Fier (29%) et du Guiers (25%). Ces résultats sont appuyés par ceux obtenus par les mélanges artificiels composés de 100% de MES de chaque affluent. En effet, pour le MEL_5, caractérisé par des MES de l'Ain, des contributions de la Bourbre (16%) et du Guiers (6%) sont aussi quantifiés. De plus, pour le MEL_9, incluant 100% de MES du Guiers, les MES de la Bourbre ont été détecté à hauteur de 39% pour le réplicat 3 et les MES de l'Ain à 6% et 24% pour les réplicat 1 et 2. On suppose donc que les traceurs inclus dans la signature géochimique ne permettent pas de discriminer de façon optimale les MES de la Bourbre, de l'Ain et du Guiers, notamment lorsque tous les affluents contribuent équitablement à la station d'Andancette.



FigureA2 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (As, Mg, Mn, Ni, Sr) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

I.3 Estimations des contributions des affluents à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (approche 3)

Les résultats des mélanges artificiels modélisés à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (Mg, Mn, Ni, Sr) sont illustrés dans la Figure A3 et les valeurs de justesse, calculées pour chaque mélange, sont répertoriées dans le Tableau A1.

Ces résultats montrent que les mélanges artificiels MEL_2, 3, 4 et 9 présentent des justesses inférieures à 70% voire même inférieures à 40% pour les MEL_2 et 4. Pour le MEL_2, les apports en MES de l'Ain et de l'Arve sont surestimés alors que les contributions de la Bourbre sont nulles pour deux réplicats. Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par les contributions modélisées pour le mélange MEL_5 pour lequel les contributions attendues sont de 100% de MES de l'Ain, alors que des apports en MES de la Bourbre de 15% sont quantifiés. Les mêmes observations sont avancées pour le MEL_4, qui montre des contributions inférieures à 2% pour l'Ain, pour une valeur théorique de 10%, et des contributions de 11 ± 3% de la Bourbre pour une valeur théorique de 0%. Par conséquent, ces résultats suggèrent que les traceurs utilisés pour discriminer les affluents ne permettent pas de distinguer les MES de l'Ain des MES de la Bourbre. Les résultats présentés pour ce mélange montrent aussi que les apports du Guiers sont faibles comparé à la valeur théorique de 10%, ce qui peut s'expliquer par les contributions présentées pour le MEL_9, pour lequel les contributions sont réparties entre le Guiers (moyenne de 63 ± 11 %), la Bourbre (50% pour le réplicat 3) et l'Ain (moyenne de 29 ± 6% pour les réplicats 1 et 2). Pour le MEL_4, les apports en MES de l'Arve sont surestimées (moyenne de 81 ± 8%) par rapport à la valeur théorique de 50%, alors que les contributions du Fier sont plus faibles (moyenne de 12 ± 2 %) que la valeur attendue (30%). Ainsi, en s'appuyant sur les résultats modélisés pour le MEL_6, composé uniquement de MES de l'Arve, une contribution en MES de 17% du Fier a été quantifiée pour le réplicat 1. L'inversion des contributions entre le Fier et l'Arve est aussi mise en évidence par les modélisations des contributions pour le MEL_8, réalisées à partir de MES du Fier. Par conséquent, les contributions modélisées à partir d'un minimum de traceurs intégrés dans la signature géochimique sont moins fiables par rapport aux contributions obtenues pour les approches 1 (sélection après le range test) et 2 (sélection statistique d'un minimum de n traceurs pour discriminer les n sources).

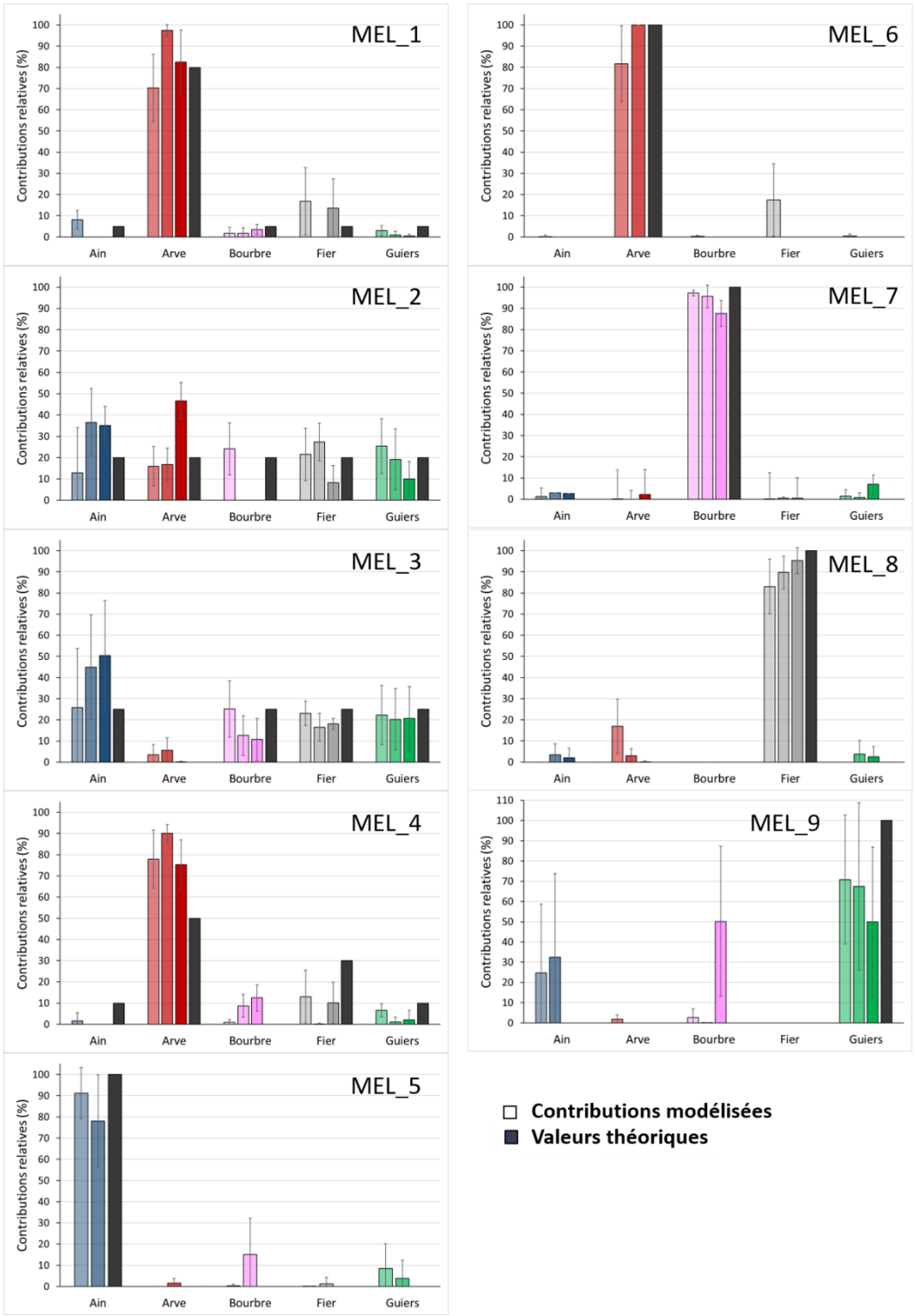


Figure A3 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (Mg, Mn, Ni, Sr) pour la fraction totale des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

II. Les mélanges artificiels pour valider la méthode de sélection des traceurs pour la fraction résiduelle

II.1 Estimations des contributions des affluents à partir des traceurs conservatifs (approche 1)

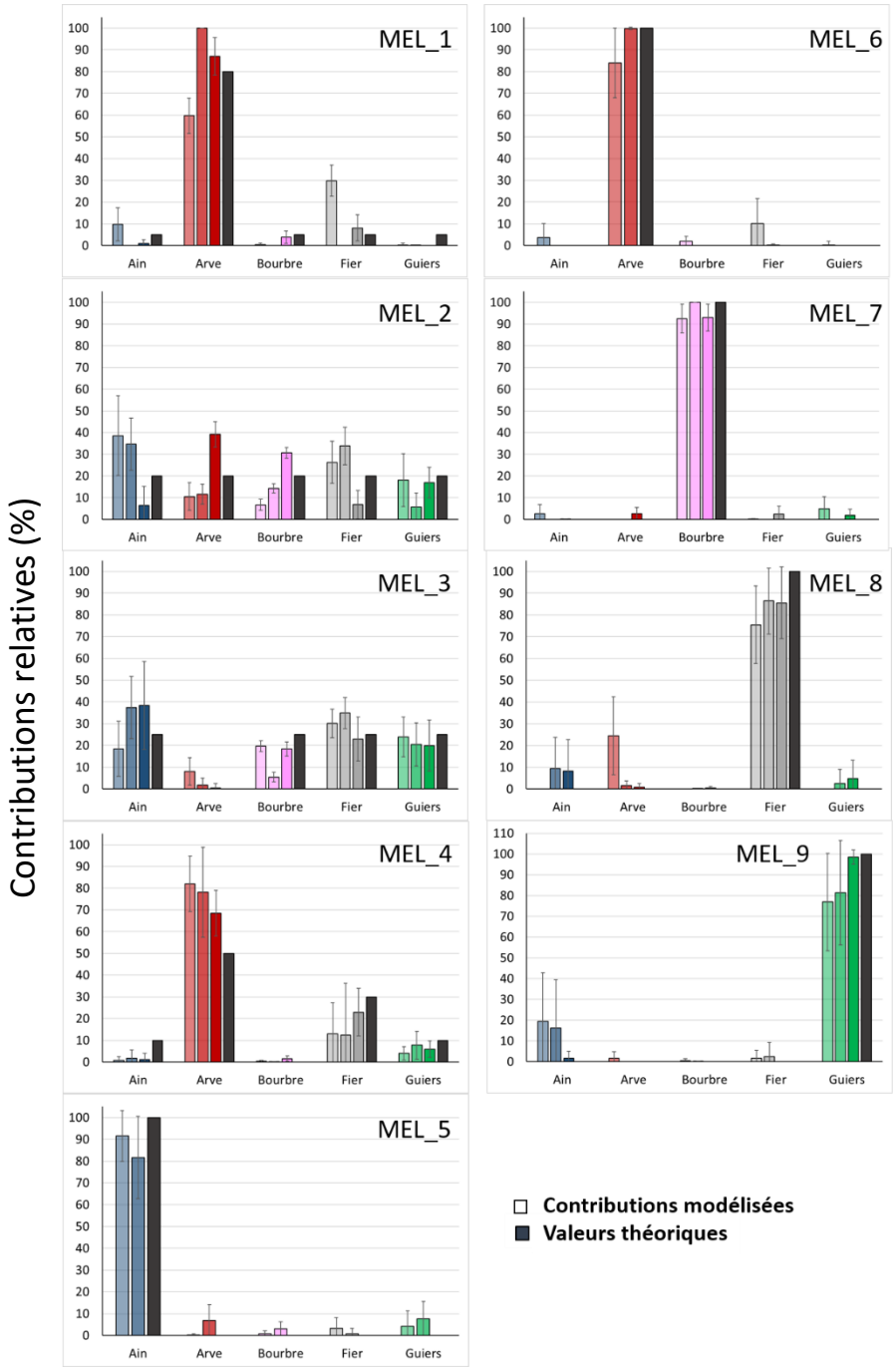


Figure A4 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés après le range-test (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

Pour la fraction résiduelle, les contributions modélisées en utilisant les traceurs conservatifs (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Ti, V et Zn) pour les neuf mélanges artificiels sont présentées avec les

valeurs théoriques associées dans la Figure A4. Pour chacun de ces mélanges, la justesse a été calculée et les valeurs supérieures à 70% sont jugées valides (Tableau A1).

De manière générale, les contributions des affluents modélisées sont proches des valeurs théoriques, excepté pour les MEL_2, 3 et 4 qui sont caractérisés par des justesses inférieures à 70% (Tableau A). Le MEL_2 présente une variation des contributions entre les trois réplicats, avec une surestimation des apports en MES de l'Ain et du Fier pour les réplicats 1 et 2 alors que ceux de l'Arve et de la Bourbre sont sous-estimés. Concernant les contributions modélisées du Guiers, le réplicat 1 est caractérisé par une valeur similaire (18%) à la valeur théorique (20%), tandis que le réplicat 2 présente une contribution significativement plus faible (6%) par rapport à celle attendue. Pour le réplicat 3, les contributions de l'Ain (6%) et du Fier (7%) sont plus faibles que la valeur théorique alors que celles de l'Arve (39%) et de la Bourbre (31%) sont plus élevées. A partir de ces observations, on suppose donc que les signatures des MES de l'Ain et du Fier sont peu distinctes des signatures des MES de l'Arve et de la Bourbre. Sur la base des contributions estimées pour les mélanges MEL_6 et 8 (Figure), les apports en MES du Fier complètent ceux de l'Arve et inversement. Pour le mélange MEL_3, la justesse est légèrement plus faible que le seuil fixé à 70%. Cependant, malgré la surestimation des contributions de l'Ain et du Fier respectivement pour les réplicats 2-3 (38 ± 1% de MES de l'Ain) et 1-2 (32 ± 3% de MES du Fier), les résultats modélisés pour la Bourbre (réplicats 1-3 ; 19 ± 1%) et le Guiers (réplicats 1-2-3 ; 21 ± 2%) sont proches des valeurs attendues. Enfin, pour le mélange MEL_4, les contributions de l'Arve sont significativement surestimées par rapport à la valeur théorique tandis que les apports en MES de l'Ain et du Fier sont plus faibles (inférieures à 2% pour l'Ain et de 16 ± 6% pour le Fier). Ceci s'explique par les résultats présentés pour les mélanges MEL_6 et 8 qui montrent que les MES du Fier sont détectées dans le mélange avec 100% de MES de l'Arve, et inversement, et les MES de l'Ain sont aussi quantifiées, de l'ordre de 9%, à la place des MES du Fier (MEL_8).

II.2 Estimations des contributions des affluents à partir des traceurs sélectionnés par l'approche 2)

La Figure A5 présente les résultats des contributions des affluents qui sont modélisées à partir des traceurs sélectionnés selon l'approche 2 auxquelles sont associées les valeurs de justesse. Ces valeurs sont calculées pour chaque mélange et répertoriées dans le Tableau A1. Comme pour l'approche 1, les résultats montrent des justesses inférieures à 70% pour les mélanges artificiels MEL_2, 3 et 4, ce qui signifie que les contributions modélisées divergent plus ou moins des contributions théoriques. En effet, le MEL_2, caractérisé par une justesse de 31%, montre que, pour le réplicat 1, les contributions modélisées de l'Ain et de la Bourbre sont plus élevées (respectivement de 35% et 34%) et celles du Fier

et du Guiers sont plus faibles (respectivement de 9% et 4%) par rapport aux contributions théoriques de 20% pour chaque affluent. Pour les réplicats 2 et 3, les tendances s'inversent avec des valeurs de contributions de l'Ain et de la Bourbre largement sous-estimées (inférieures à 1% et 4 ± 6%, respectivement) au profit de l'Arve et du Guiers (moyennes de 36 ± 18% et 38 ± 6%, respectivement). Les résultats obtenus pour les mélanges artificiels réalisés avec 100% de MES de chaque affluent (MEL_5, 6, 7, 8, 9), montrent que les MES de l'Ain peuvent être peu distinctes des MES de l'Arve et du Guiers et que les MES de l'Arve peuvent être caractérisées par une signature géochimique similaires aux MES du Fier. Ces résultats peuvent aussi expliquer ceux du MEL_4, pour lequel les contributions de l'Arve sont surestimées (81 ± 6%) alors que celles du Fier sont plus faibles (12 ± 2%) que la valeur théorique (respectivement de 50% et 30%). Enfin, pour le mélange MEL_3, les différences entre les contributions modélisées et théoriques ne sont pas aussi marquées que pour les mélanges MEL_2 et 4. En effet, le MEL_3 présente des contributions modélisées proches des valeurs théoriques pour deux réplicats de l'Ain et de la Bourbre, un réplicat de l'Arve et du Guiers puis les trois réplicats du Fier. En revanche, l'Arve est quantifié à hauteur de 11% pour deux réplicats alors que les mélanges artificiels ne contiennent pas de MES de cet affluent. Aussi, les contributions de la Bourbre sont faibles pour les réplicats 2 et 3 (12 ± 7%), ce qui peut expliquer, en s'appuyant sur les résultats du MEL_7, les contributions surestimées du Guiers.

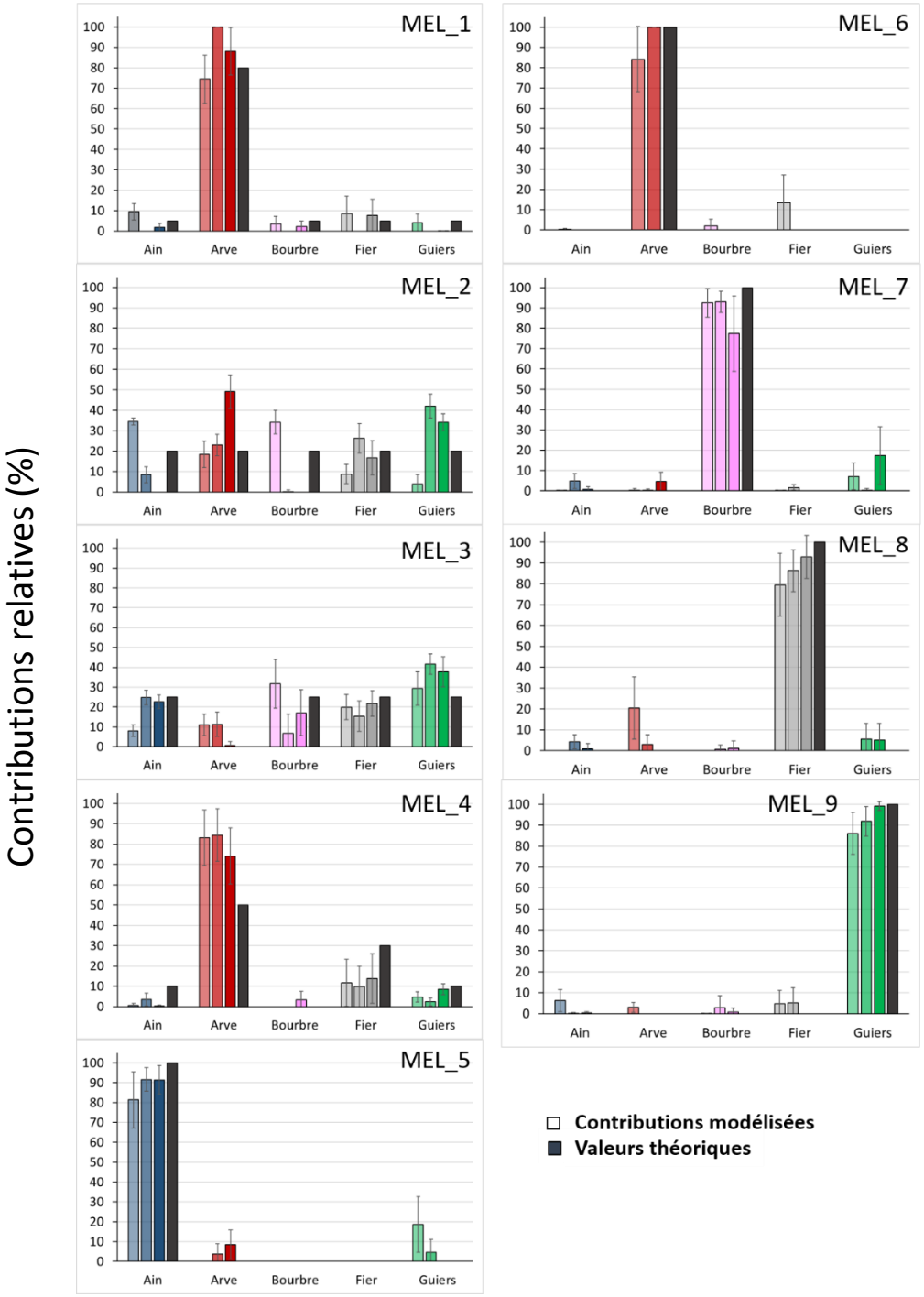


Figure A5 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés statistiquement (Ba, Fe, Mg, Ni, V) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

II.3 Estimations des contributions des affluents à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (approche 3)

La justesse, exprimée en pourcentages dans le Tableau A1, a été calculée pour évaluer les modélisations des sources réalisées à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (Ba, Cd, Cu, Ni ; Figure A6) pour les neuf mélanges artificiels. Les valeurs de justesse sont déterminées

à plus de 70% pour les MEL_1, 5, 6, 7, 8 et 9 et à moins de 50% pour les MEL_2, 3 et 4. Les contributions des affluents modélisées pour le MEL_2 varient d'un réplicat à l'autre. Par exemple, les contributions de l'Ain sont plus faibles pour les réplicats 1 et 3 (6% et 1%, respectivement) et plus élevées pour le réplicat 2 (38%) que la valeur théorique (20%), tandis que les contributions du Guiers présentent une tendance inversée (contribution du réplicat 1 surestimée (50%) et celle du réplicat 2 (8%) sous-estimée). Aussi, pour le réplicat 3, les contributions de l'Arve (21%), du Fier (19%) et du Guiers (22%) sont similaires aux valeurs théoriques (20%) alors que la contribution de la Bourbre est presque deux fois plus élevées que prévu (36%), ce qui compense la contribution très faible de l'Ain (1% pour une contribution théorique de 20%). Pour le mélange MEL_3, l'Arve, qui n'a pas été intégré dans la composition du mélange, est quantifié entre 13 et 36%, alors que les apports en MES de la Bourbre et du Fier sont plus faibles que ceux attendus (25%). Les contributions modélisées pour l'Arve peuvent être expliquées par la sous-estimation des contributions du Fier, comme le montre les résultats du mélange MEL_6 et 8. Les faibles apports en MES de la Bourbre peuvent être alors compensés par les contributions de l'Ain significativement plus élevées que la valeur théorique (25%). L'augmentation des apports en MES de l'Ain peut aussi s'expliquer par la sous-estimation des apports du Guiers pour le réplicat 1, ce qui est aussi suggéré par les résultats du MEL_5 (réplicat 1) avec l'estimation que 79% des MES sont issues de l'Ain et 21% du Guiers. Enfin, pour le mélange MEL_4, les apports en MES de l'Arve sont significativement surestimés (81 ± 2%) par rapport à la contribution théorique de 50%, ce qui compense les contributions plus faibles de l'Ain (3 ± 2%), du Fier (16 ± 1%) et du Guiers (inférieures à 1%). Les résultats suggèrent donc que lorsqu'aucun affluent ne contribue majoritairement (au moins à 80%) aux apports en MES, les modélisations réalisées à partir des traceurs de l'approche réductionniste ne résultent pas en des estimations fiables des contributions des sources.

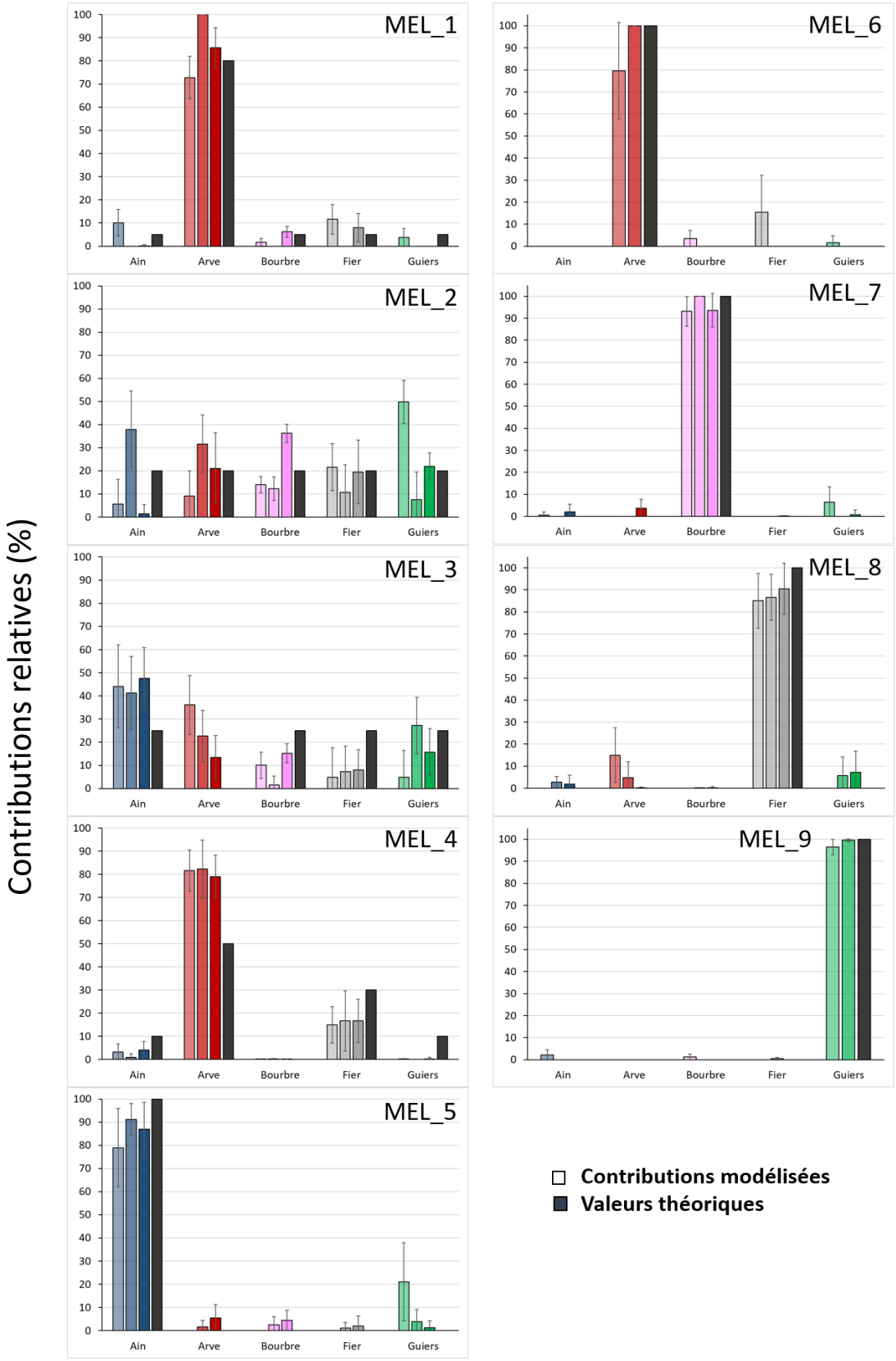


Figure A6 : Résultats des contributions des affluents modélisées (Ain : bleu, Arve : rouge, Bourbre : Rose, Fier : gris, Guiers : vert) à partir des traceurs sélectionnés par l'approche réductionniste (Ba, Cd, Cu, Ni) pour la fraction résiduelle des mélanges artificiels. Les résultats sont validés sur la base des contributions théoriques (noir).

Annexe 2 :
Représentation des analyses en composantes principales (ACP) réalisées pour l'étude des trois verrous méthodologiques

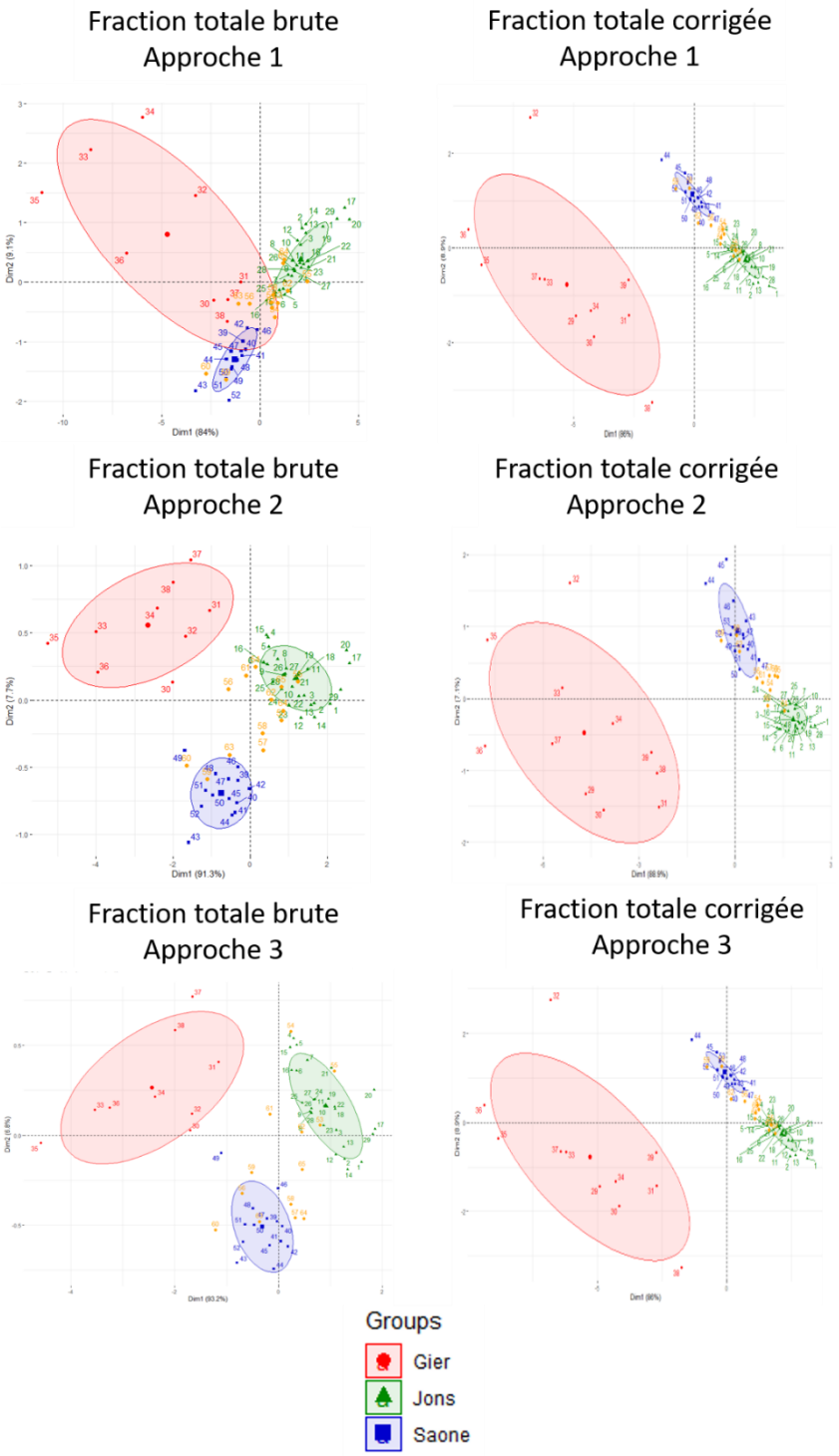


Figure A7 : Analyses en composantes principales (ACP) réalisées pour chaque approche de sélection des traceurs testée (approche 1, 2 et 3) pour les concentrations totales brutes et corrigées de la granulométrie. L'approche 1 sélectionne les traceurs après le range-test, l'approche 2 conserve un minimum de n traceurs pour discriminer les n sources et l'approche 3 permet de conserver un minimum de n-1 traceurs.

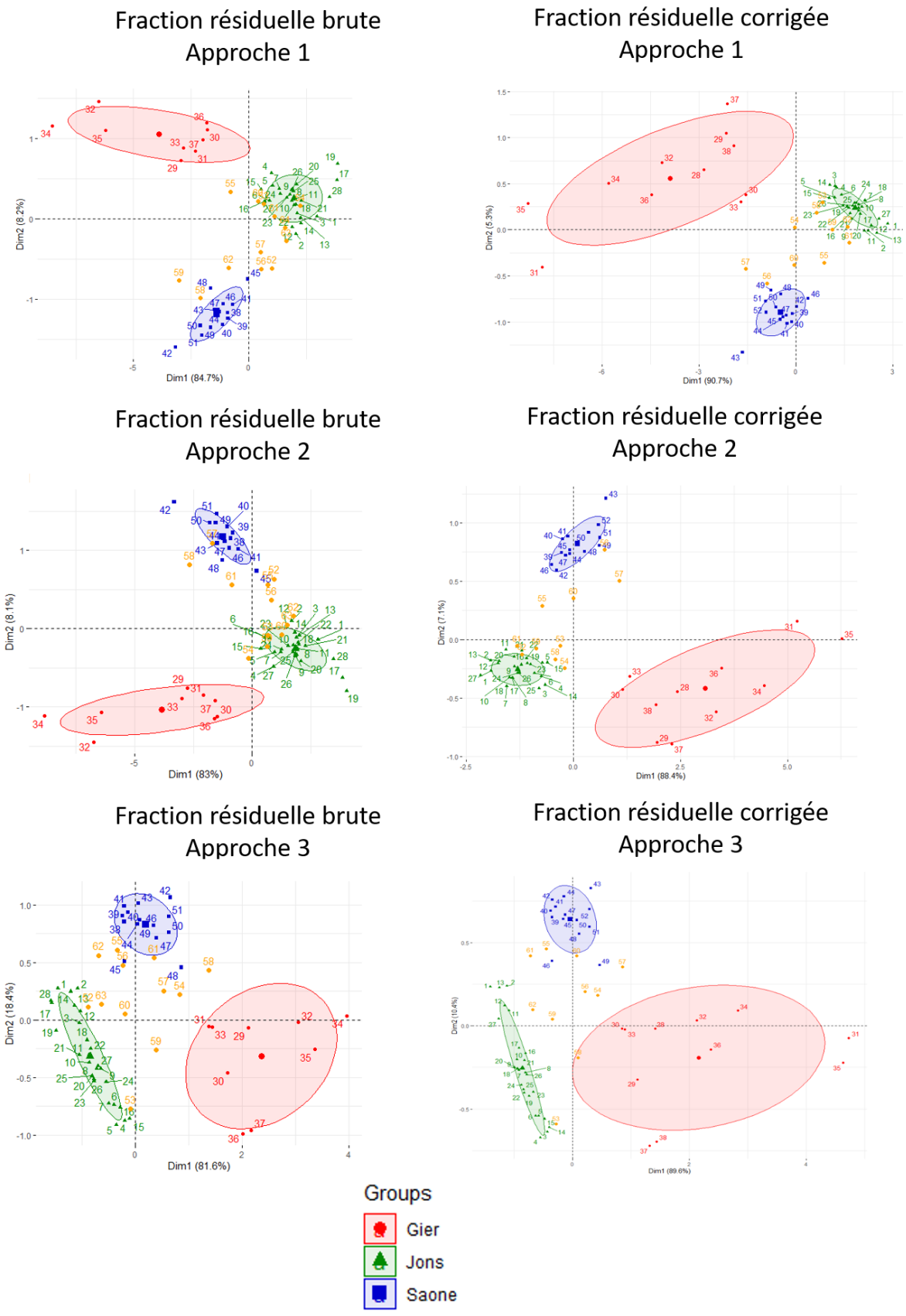


Figure A8 : Analyses en composantes principales (ACP) réalisées pour chaque approche de sélection des traceurs pour les concentrations résiduelles brutes et corrigées de la granulométrie. L'approche 1 sélectionne les traceurs après le range-test, l'approche 2 conserve un minimum de n traceurs pour discriminer les n sources et l'approche 3 permet de conserver un minimum de n-1 traceurs.