



**HAL**  
open science

**Reconstruction spatio-temporelle des dépôts métalliques  
le long d'un hydrosystème fluvial fortement anthropisé :  
combinaison d'approches géochimiques,  
hydrogéomorphologiques et géochronologiques appliquée  
au Rhin supérieur**

Cassandra Euzen

► **To cite this version:**

Cassandra Euzen. Reconstruction spatio-temporelle des dépôts métalliques le long d'un hydrosystème fluvial fortement anthropisé : combinaison d'approches géochimiques, hydrogéomorphologiques et géochronologiques appliquée au Rhin supérieur. Sciences de la Terre. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAH006 . tel-04606841

**HAL Id: tel-04606841**

**<https://theses.hal.science/tel-04606841v1>**

Submitted on 10 Jun 2024

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

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

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'ENVIRONNEMENT (ED 413)**

**UMR 7362 LIVE - CNRS**

**THÈSE** présentée par :

**Cassandra EUZEN**

Soutenance : **19 décembre 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : **Géochimie, Géomorphologie fluviale**

**Reconstruction spatio-temporelle des dépôts  
métalliques le long d'un hydrosystème fluvial  
fortement anthropisé**

**Combinaison d'approches géochimiques, hydro-  
géomorphologiques et géochronologiques appliquée au Rhin  
supérieur**

**THÈSE dirigée par :**

**M. SCHMITT Laurent**

Professeur, Université de Strasbourg

(Directeur)

**M. CHABAUX François**

Professeur, Université de Strasbourg

(Co-directeur)

**M. BADARIOTTI Dominique**

Professeur, Université de Strasbourg

(Co-directeur)

**RAPPORTEURS :**

**MM. FAGEL Nathalie**

Professeure, Université de Liège, Belgique

**M. LESPEZ Laurent**

Professeur, Université Paris Est Créteil, France

**EXAMINATEURS DU JURY :**

**MM. AYRAULT Sophie**

Directrice de recherche, CEA, France

**M. BABEK Ondrej**

Professeur, Université de Palacky, République Tchèque

**M. DELILE Hugo**

Chargé de recherche, CNRS, France



# Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des personnes impliquées scientifiquement, techniquement, financièrement et émotionnellement dans ce travail de recherche.

Je remercie en tout premier lieu mes trois directeurs de thèse, Laurent Schmitt, François Chabaux et Dominique Badariotti, pour m'avoir permis de travailler sur ce sujet et pour votre aide au cours de ces quatre années de recherches, depuis le terrain et nos périples le long du Rhin entre deux couvres feu et restrictions géographiques liées au Covid, les analyses réalisées et les innombrables discussions scientifiques sur ces résultats et leur interprétations, et finalement jusqu'à la rédaction de ce manuscrit et les nombreuses relectures et ajustements. Merci Laurent et François de m'avoir formée à la géomorphologie fluviale et à la géochimie.

Je remercie Nathalie Fagel et Laurent Lespez d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et ce manuscrit en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à Sophie Ayrault, Ondřej Bábek et Hugo Delile pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse.

Je remercie également Anaëlle Simonneau et Geoffrey Houbrechts pour vos participations à mon comité de suivi de thèse, vos regards extérieurs et vos conseils.

Je remercie l'OHM Fessenheim qui a soutenu financièrement ces travaux.

Je remercie tout particulièrement Thierry Perrone pour ta bonne humeur et pour ton implication dans de nombreuses étapes de ces travaux, de la collecte de kilos de sédiments le long du Rhin, à leur préparation et analyses. Merci également pour les discussions lors des longues journées de broyages qui les ont fait passer un peu plus vite.

Je remercie également Gilles Rixhon et Frank Preusser pour les nombreuses heures à discuter luminescence et à me former sur ces questions. Merci à Frank Preusser et Anja Zander pour avoir conduit les analyses IRSL Screening et IRSL SG auxquelles je n'ai malheureusement pas pu prendre part en raison du contexte sanitaire de l'époque.

Je remercie Frédérique Eyrolle pour les nombreux échanges scientifiques et pour l'aide apportée, notamment pour les datations  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  et pour le prélèvement de l'archive sédimentaire de Kembs.

Je remercie également Mubarak Abdulkarim pour m'avoir permis de travailler sur des échantillons issus de l'une de ses carottes sédimentaires anciennes.

Je remercie Clément Artigue pour ton implication et pour tout le travail que tu as réalisé dans le cadre de ton stage de M2. Merci pour le programme que tu as développé pour l'affichage rapide des données chimique, et qui m'a énormément aidée. Pour le traitement des données, je tiens également à adresser mes remerciements à Etienne Landuré et Adrien Heitz.

Parce que ce travail et la sélection des sites d'étude repose sur de nombreuses cartes anciennes géoréférencées et leurs digitalisations associées, je remercie Sébastien Boisson, Nicolas Heitz et Valentin Chardon pour avoir largement participé à construire la base de données qui est utilisée dans cette étude. Merci Valentin pour toute l'aide apportée et les nombreuses discussions scientifiques sur Rhinau et le Rhin supérieur.

Je remercie toutes les personnes qui sont venues m'aider sur le terrain (Laurent, François, Dominique, Thierry, Gilles, René, Clément ainsi que Frédérique, Hugo, David et Frank de l'IRSN) ; notamment Laurent et Thierry pour les très nombreuses journées sur le terrain de prospection ou de réalisation de fosses sédimentaires et de prélèvement. Je remercie également Frank Preusser pour nous avoir prêté le carottier à percussion.

Je remercie toutes les personnes des pôles analytiques pour leurs aides sur la réalisation des analyses et le traitement des résultats : Martine Trautmann, Amélie Aubert, René Boutin, Gilles Rixhon, Mathieu Granet, Sophie Rihs, Gilles Morvan, Eric Pelt et Thierry Perrone.

Je remercie également Caline Ly Keng pour les nombreuses discussions concernant l'histoire industrielle du Rhin supérieur en lien avec le cadre juridique international. Merci de m'avoir transmis les informations que tu trouvais dans les archives dans le cadre de tes recherches et qui étaient pertinentes à cette étude, ainsi que les inventaires de la DREAL.

Je remercie les nombreux gestionnaires du Rhin et de ses ouvrages ainsi que des réserves naturelles (CSA, EDF, VNF), avec lesquels nous avons régulièrement interagi et qui ont rendu possible les prélèvements sédimentaires et qui nous ont fourni diverses données utilisées dans ce travail. Je remercie notamment Victor Schoenfelder et Richard Peter pour leur expertise sur l'île de Rhinau.

Je remercie toutes les personnes au LIVE et à l'ITES qui ont permis par leur présence et leur bonne humeur à rendre les journées agréables (Thierry, Gilles, Grégoire, Estelle, ...). Merci plus particulièrement aux doctorants et post-doctorants du LIVE, pour tous les « à côté », les soirées au bar, au théâtre ou jeux de sociétés. Merci notamment Agnès, Benjamin, Caline, Céline, Guillaume, Joé, Romain, Tim, Aurélia.

Je tiens également à remercier les orléanais de l'OSUC et de l'INRA, notamment Anaëlle Simonneau, Stéphane Binet et Guillaume Giot, pour m'avoir initiée à la recherche et à l'étude des archives sédimentaires et les impacts des activités humaines.

Merci également à mes proches, amis et famille d'avoir été présents malgré les kilomètres. Etienne, outre ton aide à la réalisation de ce travail, à de multiples reprises, autant pour les « promenades » le long du Rhin, que les heures derrière l'ordinateur à m'aider sur Python et aussi pour tes nombreuses relectures, je te remercie pour m'avoir soutenue à toutes les étapes de ce projet.

# Résumé

Les pressions humaines et leurs impacts sur les hydrosystèmes fluviaux ont fortement évolué au cours des 200 dernières années en Europe. Les activités humaines, urbaines, agricoles et industrielles, ont induit l'émission de nombreux contaminants dans les hydrosystèmes fluviaux. La connaissance de l'évolution temporelle de la qualité chimique de ces socio-écosystèmes fluviaux revêt un enjeu majeur dans l'évaluation des contaminations passées et des mesures de protection environnementales promulguées pour protéger ces milieux. A cette fin, l'étude des sédiments fins déposés au sein des hydrosystèmes fluviaux est idéale car elle permet de couvrir des périodes temporelles longues. Néanmoins, le dépôt de ces sédiments fins est lui aussi fortement impacté par l'homme qui a modelé de nombreux fleuves par des grands aménagements (barrages, digues). Cette étude vise à reconstituer la trajectoire chimique, naturelle et anthropique du Rhin supérieur, à travers l'étude des dépôts sédimentaires. Plus précisément, elle vise à tester la combinaison de différentes approches de datation pour établir un modèle d'âge robuste pour ces archives sédimentaires et caractériser la variabilité spatiale et temporelle de la composition des dépôts sédimentaires (1) de ces 200 dernières années et (2) sur une période plus longue, plurimillénaires, afin d'établir la trajectoire des contaminants sédimentaires d'un fleuve anthropisé.

Ce travail repose sur l'étude comparée d'échantillons issus de quatre fosses et carottes sédimentaires ainsi que des dépôts de crue récents collectés le long du Rhin supérieur entre Bâle et Strasbourg. La sélection des sites de prélèvement sédimentaire repose sur l'analyse cartographique diachronique (cartes et photographies anciennes) et sur des mesures pénétrométriques préalables de terrain. L'établissement d'un modèle d'âge robuste est un prérequis à l'utilisation de tels dépôts sédimentaires. Nous montrons sur l'une des archives sédimentaires étudiées l'apport des données planimétriques (anciennes cartes), des chroniques hydrologiques et des méthodes de datation (IRSL single grain,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ), et illustrons l'intérêt de les combiner pour établir une chronologie robuste.

La caractérisation de ces dépôts requiert une étude interdisciplinaire couplant des approches géomorphologiques et géochronologiques avec les analyses granulométriques, minéralogiques et chimiques des sédiments. Les mécanismes liés à la granulométrie, aux changements de sources et à la mobilité post-dépositionnelle sont discutés pour expliquer la variabilité chimique le long du profil sédimentaire. Ce travail illustre par la suite l'intérêt des dépôts de plaine inondable dans la reconstruction des évolutions passées – en métaux – sur une archive sédimentaire, en lien avec l'évolution des pressions humaines dans le bassin versant. Les concentrations en éléments majeurs et en traces dans les sédiments montrent des enrichissements en métaux (par ex. Pb, Zn et Cu), qui sont maximaux dans les années 1970/80. Depuis, une diminution progressive résulte notamment des réglementations visant à réduire les rejets métalliques industriels et urbains dans le Rhin et de l'évolution des activités humaines dans le bassin versant amont. Cet exemple rhénan illustre l'intérêt de l'étude interdisciplinaire des archives sédimentaires fluviales pour l'évaluation de l'impact des activités humaines sur les grands fleuves, en particulier en ce qui concerne les pollutions métalliques.

L'étude comparée des différentes archives sédimentaires, réalisée dans un troisième temps, a mis en évidence une variabilité spatiale du signal géochimique des sédiments, largement contrôlée par le contexte hydrodynamique de dépôt et la granulométrie et minéralogie de celui-ci. Des variations spatiales et temporelles en certains éléments en traces apparaissent contrôlées par les activités humaines et les rejets de contaminants dans le milieu naturel, en lien avec l'éloignement à la source de ces contaminants. Les sédiments plus anciens plurimillénaires ont montré de la variabilité chimique possiblement liée à de la mobilité post-dépositionnelle, ainsi qu'un enrichissement en zinc possiblement anthropique et préhistorique.



# Abstract

The influence of human activities and their effects on fluvial hydrosystems have significantly evolved during the last two centuries in Europe. Human activities - urban, agricultural and industrial - have resulted in the release of various contaminants into fluvial hydrosystems. Understanding the temporal changes in the chemical quality of these fluvial socio-ecosystems holds significant importance in evaluating historical contamination and the effectiveness of environmental protection measures. To this end, the study of fine sediments deposited in fluvial hydrosystems permits to cover long periods of time. Nevertheless, the deposition of these fine sediments has also been strongly impacted by river engineering works (for example with dams or dykes). The aim of this study is to reconstruct the evolution of the chemical, natural or human impacted, composition of the Upper Rhine, through the study of historical sedimentary deposits. More specifically, the objective is to assess the integration of various dating methods to construct a robust age model for these sedimentary records. Additionally, it seeks to analyse the spatial and temporal variations in the composition of sedimentary deposits, both (i) within the last 200 years and (ii) over an extended, multi-millennial period. This is essential for establishing the historical contamination within a sedimentary archive in a river influenced by human activities.

This study relies on the comparative analysis of samples from four sedimentary pits and cores, as well as recent flood deposits collected along the Upper Rhine, spanning from Basel to Strasbourg. The selection of sediment sampling sites is guided by a diachronic cartographic analysis, including ancient maps and photographs, along with preliminary penetrometric field measurements. Establishing a reliable age model is a crucial prerequisite for the utilization of such sedimentary deposits. We demonstrate the relevance of planimetric data, such as old maps with hydrological records and dating techniques (IRSL single grain,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) within one of the sedimentary archives investigated. This showcases the value of this method combination to construct a robust chronological framework.

Characterizing these deposits requires an interdisciplinary study combining geomorphological and geochronological approaches with grain-size, mineralogical and chemical analyses of the sediments. Changes in sediment sources and post-depositional mobility are examined to elucidate the chemical variations along the sediment profile. This work then illustrates the value of floodplain deposits in reconstructing past metallic evolution on a sedimentary sequence, in relation to the increasing human pressures exerted by the contaminant releases within the watershed. Concentrations of major and trace elements in sediments exhibit an initial upward trend in metals (e.g., Pb, Zn, Cu), reaching a maximum in the 1970s/80s. Subsequently, the gradual decline is proposed to be due to (i) regulations aimed at reducing industrial and urban metal emissions into the Rhine, and (ii) changes in human activities within the upstream watershed. This example from the Rhine illustrates the value of the study of river sediment archives for assessing the impact of human activities on major rivers, particularly with regard to human metal inputs.

Lastly, a comparative study of the diverse sedimentary archives uncovered spatial variability in the geochemical composition of the sediments, primarily influenced by the hydrodynamic conditions of deposition, as well as their grain-size and mineralogical characteristics. Spatial and temporal variations in some trace elements seem to be controlled by human activities and the release of contaminants into the natural environment, in relation to the proximity to the sources of these contaminants. The older sediments, spanning multiple millennia, exhibit chemical variations that may be associated with post-depositional mobility, as well as an enrichment of zinc, potentially induced by prehistorical human activities.





# Table des matières

<b>Chapitre 1 : Introduction et positionnement de la thèse</b> .....	1
1. Introduction .....	3
2. Trajectoire temporelle globale des émissions métalliques anthropiques en Europe .....	3
3. Éléments majeurs et en traces comme indicateurs des signatures géochimiques naturelles et anthropiques dans les hydrosystèmes fluviaux .....	5
3.1. Les éléments majeurs (et en traces) comme traceurs de la variabilité naturelle .....	5
3.2. Traceurs des activités humaines passées .....	6
4. Les archives sédimentaires .....	8
5. Synthèse et présentation des travaux .....	11
<b>Chapitre 2 : Cadre spatial</b> .....	14
1. Rhin supérieur dans le bassin du Rhin .....	15
1.1. Géographie et conditions hydro-climatiques .....	15
1.2. Contexte géologique du Rhin supérieur .....	16
1.3. Régime hydrologique du Rhin supérieur .....	18
1.4. Historique des aménagements et leurs conséquences sur le fonctionnement hydro-géomorphologique du Rhin supérieur .....	21
1.4.1. Le Rhin antérieur aux aménagements.....	21
1.4.2. La correction.....	22
1.4.3. La régularisation .....	22
1.4.4. La canalisation .....	23
1.4.5. Après canalisation et projets de restauration.....	24
1.5. Aperçu de la pression humaine à l'échelle du bassin versant du Rhin et du Rhin supérieur .....	24
2. Sites d'études.....	28
2.1. Kembs (KBS1).....	30
2.2. Marckolsheim (MKO1).....	31
2.3. Ile artificielle de Rhinau (RAU1).....	32
2.4. Dépôts de crues .....	33
2.5. Baltzenheim (LOC12) .....	34

**Chapitre 3: Approche géochronologique multi-méthodes pour comprendre la sédimentation des plaines inondables (sub-)modernes (Rhin supérieur, France) ..... 37**

Abstract .....	38
1. Introduction .....	39
2. Study area .....	39
3. Materials and methods.....	43
3.1. Field strategy: site selection and sediment sampling.....	43
3.2. Planimetric and hydrological data .....	44
3.3. Grain-size, mineralogical and geochemical analyses.....	45
3.4. <sup>210</sup> Pb and <sup>137</sup> Cs dating methods .....	45
3.4.1. <sup>210</sup> Pb dating.....	45
3.4.2. <sup>137</sup> Cs dating .....	46
3.5. Luminescence methods .....	46
3.5.1. Single-grain IRSL Luminescence dating .....	47
3.5.2. Luminescence profiling: portable reader and IRSL screening .....	48
4. Results.....	49
4.1. Geomorphological dynamics based on planimetric data .....	49
4.2. Limnimetric and hydrological evolution .....	50
4.3. Sedimentological, mineralogical and chemical results.....	53
4.4. Short-life radionuclides.....	56
4.4.1. <sup>137</sup> Cs results.....	56
4.4.2. <sup>210</sup> Pb <sub>xs</sub> .....	57
4.5. Luminescence results.....	58
4.5.1. IRSL Single-Grain D and De values.....	58
4.5.2. Luminescence profiling.....	59
5. Discussion.....	59
5.1. Sedimentological evolution linked to engineering works .....	59
5.2. <sup>137</sup> Cs dating in a nuclearized river .....	60
5.3. IRSL single-grain dating.....	62
5.4. Luminescence profiling techniques .....	63

5.5. Advantages of multi-method reconstruction of the age-depth model of sediment deposit sedimentary dynamics .....	64
6. Conclusions .....	66
References.....	68
<b>Chapitre 4 : Trajectoire temporelle métallique de l'hydrosystème fluvial du Rhin supérieur par l'étude d'une archive sédimentaire de plaine inondable.....</b>	<b>80</b>
1. Introduction .....	81
2. Materials and methods.....	82
2.1. Regional settings and study site .....	82
2.2. Sampling and grain-size, mineralogy and chemical analysis .....	84
2.3. Enrichment calculation and environmental risk assessment .....	85
3. Results.....	86
3.1. Pit description, grain size and mineralogy.....	86
3.2. Chemical and mineralogical variations.....	87
3.2.1. Major element, organic matter and mineralogical concentration profiles.....	87
3.2.2. Trace element concentration profiles .....	88
3.2.3. Enrichment factor.....	90
4. Discussion.....	90
4.1. Chemical variations: mineralogical versus post-depositional processes.....	90
4.2. Metallic variations, anthropic inputs or natural variability? .....	94
4.3. Origin and meaning of the metallic enrichment temporal trajectories in the studied sediment archive.....	99
5. Conclusion.....	102
<b>Chapitre 5 : Variabilité spatio-temporelle du signal chimique en éléments métalliques induit par des apports anthropiques et enregistrés dans les unités morfo-sédimentaires du Rhin supérieur ...</b>	<b>104</b>
1. Introduction .....	105
2. Résultats.....	105
2.1. Description stratigraphique .....	106
2.1.1. Marckolsheim .....	106
2.1.2. Kembs .....	107
2.1.3. Baltzenheim.....	107

2.2.	Analyse planimétrique, données <sup>137</sup> Cs et profils en travers .....	109
2.2.1.	Marckolsheim .....	109
	Evolution planimétrique et verticale .....	109
	<sup>137</sup> Cs.....	111
2.2.2.	Kembs .....	111
	Evolution planimétrique et verticale .....	111
	<sup>137</sup> Cs.....	113
	Profils en travers du Vieux-Rhin .....	113
2.3.	Granulométrie .....	115
2.4.	Minéralogie.....	117
2.5.	Composition chimique.....	118
2.5.1.	Eléments majeurs et perte au feu .....	118
2.5.2.	Eléments en traces .....	121
3.	Discussion.....	123
3.1.	Modèle d'âge des différentes archives.....	123
3.2.	Variabilités géochimiques et minéralogiques des dépôts sédimentaires rhénans en lien avec les contextes hydrodynamiques .....	125
3.3.	Eléments en traces et signature anthropiques.....	131
3.3.1.	Caractérisation des anomalies et quantification.....	131
3.3.2.	Variabilité des anomalies de Pb, Sn, Zn, Mo et Sb au sein des archives subactuelles .....	133
	Cohérence spatio-temporelle du Plomb anthropique.....	133
	Causes de la variabilité des enregistrements en Sn, Zn, Mo et Sb .....	136
	Cohérence spatiale à plus large échelle.....	137
3.3.3.	Contrastes entre les sédiments subactuels et anciens du Rhin supérieur .....	138
4.	Conclusion.....	139
	<b>Conclusion générale</b> .....	142
	<b>Références</b> .....	149
	<b>Table des illustrations et tableaux</b> .....	173
	<b>Annexes</b> .....	183





# **Chapitre 1 : Introduction et positionnement de la thèse**





## 1. Introduction

Dans un contexte de changement global induit par les activités humaines, il apparaît indispensable de connaître finement la trajectoire temporelle des pressions humaines exercées sur les environnements naturels, notamment les hydrosystèmes fluviaux, pour lesquels les pressions anthropiques, actuelles et passées (plusieurs siècles) sont particulièrement fortes. De nombreuses substances sont en effet émises dans les environnements, et notamment dans les milieux aqueux, par ces activités : métaux, produits de combustion, produits chimiques divers, pesticides et fertilisants, médicaments, produits ménagers, etc. Parmi toutes ces substances, les éléments métalliques sont historiquement émis par de multiples activités humaines et en sont donc de bons traceurs. Par ailleurs, les fleuves ont également subi depuis environ deux siècles d'importants aménagements qui ont induit divers ajustements fluviaux. Dans l'objectif de reconstruire les pressions humaines exercées le long des hydrosystèmes fluviaux et les rejets métalliques passés, nous explorons dans cette revue de littérature la trajectoire des pressions anthropiques exercées sur les environnements naturels, le potentiel de l'étude des éléments chimiques inorganiques majeurs et traces ainsi que les notions d'archives sédimentaires, leurs potentiels et leurs limites. La présente étude se place le long du Rhin supérieur qui présente de multiples intérêts pour questionner la reconstruction de la trajectoire des rejets métalliques passés le long d'un hydrosystème fluvial fortement affecté par l'agriculture intensive, l'industrialisation, l'urbanisation ainsi que par des aménagements fluviaux.

## 2. Trajectoire temporelle globale des émissions métalliques anthropiques en Europe

La trajectoire temporelle de l'hydrosystème fluvial rhénan s'inscrit dans un cadre général de perturbations des cycles biogéochimiques de la zone critique<sup>1</sup> par les activités humaines qui ont émis de nombreuses substances polluantes ou non et potentiellement toxiques (MacDonald et al., 2000) dans l'environnement. De nombreuses études ont démontré des impacts anthropiques historiques, romains voire antérieurs (Ruiz et al., 1998; Jouffroy-Bapicot et al., 2007; Thevenon et al., 2011; Monge et al., 2015; Delile, 2014; Uglietti et al., 2015; Longman et al., 2018; Corella et al., 2020; Pérez-Ruzafa et al., 2023) au sein de différents types d'environnements. Ces impacts concernaient généralement des espaces restreints et étaient souvent liés à des activités minières. La révolution industrielle du XX<sup>e</sup> siècle est un moment de bascule à partir duquel les rejets sont plus importants, en Europe et en Amérique notamment (Nriagu, 1989; Boutron et al., 1995; Thevenon et al., 2011; Corella et al., 2018).

---

<sup>1</sup> La zone critique est la zone superficielle du globe terrestre, siège des interactions entre les roches, l'air, les océans et le vivant, dans laquelle les roches sont altérées.

Pour ces régions, la reprise économique après la seconde guerre mondiale dans les années 1950 est un moment charnière, de « grande accélération » (Zalasiewicz et al., 2015), liée au développement industriel accompagné de l'urbanisation et de l'intensification des pratiques agricoles (mécanisation et recours systématiques à des intrants chimiques). Depuis la fin des années 1970, la tendance s'est inversée en partie avec l'amélioration de la qualité environnementale dans les premiers pays industrialisés (Meybeck et Helmer, 1989; Stern, 2004). Les prises de conscience des conséquences néfastes de ces rejets aboutissent à des mesures de protections environnementales telles que la mise en place de la directive cadre sur l'eau en Europe (2000/60/CE), précédée par plusieurs directives européennes sur la qualité de l'eau, ainsi que la coopération internationale le long des grands fleuves comme le Rhin.

En effet, les hydrosystèmes fluviaux sont particulièrement concernés par ces émissions anthropiques puisqu'aujourd'hui ~ 2,7 milliards de personnes vivent le long de fleuves (Best, 2019). Ils concentrent les grandes agglomérations et les pôles industriels (Bethemont, 2000) auxquels les fleuves fournissent une ressource (eau potable), un axe de transport (navigation) mais aussi un lieu de rejets (eaux usées en particulier). Les mesures de protection adoptées à partir des années 1980, avec par exemple en France la loi sur l'eau (1992) et au niveau européen la directive cadre sur l'eau (2000), ont notamment défini des objectifs de qualité de l'eau et induit la restriction des rejets des stations d'épuration des zones urbaines et industrielles dans les milieux naturels récepteurs (Meybeck et Helmer, 1989). La chronologie de ces impacts peut varier dans d'autres régions du globe mais les tendances décrites ci-dessus sont souvent similaires avec une première période d'augmentation des rejets de contaminants anthropiques liée au développement économique, industriel et démographique, suivie d'une seconde période de diminution des rejets anthropiques dans les milieux naturels, observée actuellement en Europe (Meybeck et Helmer, 1989), notamment du fait de la protection de l'environnement (Stern, 2004).

Dans ce schéma général, chaque hydrosystème fluvial présente une trajectoire temporelle propre résultant du contexte historique et socio-économique spécifique de son bassin versant. Par exemple, les hydrosystèmes bretons sont fortement impactés par les activités agricoles (Monbet, 2004; Lambert et al., 2018), la Loire et le Lot par des activités minières (Audry et al., 2004; Larrose et al., 2010; Grosbois et al., 2012), la vallée de la Ruhr par un tissu industriel dense (Harnischmacher, 2007; Strathmann et al., 2016). La pression humaine exercée résulte dans la plupart des hydrosystèmes fluviaux de la combinaison de plusieurs facteurs anthropiques comme l'illustre très bien le cas de la Seine (Meybeck et al., 2007). La connaissance fine des pressions passées des bassins versants est nécessaire pour évaluer les impacts des activités humaines et, dans certains cas caractériser les effets des politiques environnementales entreprises depuis les années 1980.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons plus spécifiquement au cas du Rhin supérieur, dont la trajectoire temporelle passée, biséculaire, s'avère relativement peu connue, une situation sans doute à relier au contexte international de ce fleuve.

### 3. Éléments majeurs et en traces comme indicateurs des signatures géochimiques naturelles et anthropiques dans les hydrosystèmes fluviaux

Eaux et matières en suspension circulent au sein des hydrosystèmes fluviaux. Leur analyse chimique peut renseigner différentes caractéristiques naturelles et anthropiques du cours d'eau et de son bassin versant. L'étude de la trajectoire de la composition chimique des matières en suspension et de l'eau a fait l'objet de suivis historiques dans le cadre de la caractérisation des impacts des activités humaines (Meybeck et al., 1999; Dang et al., 2010; Dendievel et al., 2022). Alors que la composition de l'eau ne peut se caractériser que lors de son passage, une partie des matières en suspension est susceptible de se déposer au sein de l'hydrosystème et refléter des états passés de celui-ci, rendant possible la reconstruction temporelle de différents paramètres. Pour ces raisons, la présente étude s'intéresse aux matières en suspension, en particulier aux sédiments fins (sables fins, limons, argiles). Ces matières en suspension, issues de l'érosion mécanique et chimique des reliefs, jouent un rôle majeur sur l'hydrologie, la géochimie et le fonctionnement écologique des hydrosystèmes fluviaux (Owens et al., 2005). Elles sont également très fortement liées aux activités humaines. En effet, leur composition chimique peut témoigner de la présence de certains contaminants et leur transit peut être affecté par des aménagements (digues, barrages, prises d'eau, etc.). Diverses pratiques, notamment agricoles, peuvent favoriser ou non l'érosion des sols (Owens et al., 2005; Knox, 2006; Notebaert et al., 2018; James, 2019) et le transfert des particules vers les cours d'eau.

#### 3.1. Les éléments majeurs (et en traces) comme traceurs de la variabilité naturelle

La composition chimique des matières en suspension qui transitent dans les rivières reflète l'héritage des roches desquelles elles sont issues et de processus plus récents auxquels elles ont pu être exposées tels que l'érosion chimique et mécanique ou bien l'exposition à des contaminants anthropiques. La variabilité des éléments chimiques les plus abondants au sein des particules de sols, de matières en suspension et de sédiments, appelés éléments majeurs – classiquement  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  – reflète principalement des variations minéralogiques de ces matériaux. La composition en éléments majeurs des matières en suspension peut varier en fonction de la source des sédiments (Collins et al., 1997a; Salminen et al., 2005) ainsi que de leur granulométrie (Horowitz et Elrick, 1987). Ces caractéristiques chimiques, minéralogiques et granulométriques sont

influencées par l'énergie dans l'environnement de dépôt (pour les sédiments) et de transit (pour les matières en suspension). Ces conditions dépendent du contexte géomorphologique et hydrodynamique qui est très variable au sein des hydrosystèmes fluviaux (Passegga, 1972, 1977), expliquant de potentielles variations chimiques importantes comme cela a pu être observé dans différentes études (Dhivert, 2014; Bábek et al., 2015; Álvarez-Vázquez et al., 2020).

Les processus d'altération peuvent également affecter les sédiments après leur dépôt lorsqu'ils sont émergés, ce qui est notamment le cas des dépôts sédimentaires de zones inondables (Callender, 2000). Ces dépôts peuvent ainsi être soumis à des altération chimiques marquées par une mobilité des éléments en particulier des éléments solubles (alcalins :  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  ; alcalino-terreux :  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  ; Salminen et al., 2005). La mobilité de chaque élément chimique est conditionnée par l'espèce minérale au-sein de laquelle elle se trouve. Parmi les minéraux communs, les quartz sont difficiles à altérer. Viennent ensuite, successivement du moins altérable au plus altérable, la muscovite, les feldspaths potassiques (orthoses) et les feldspaths sodiques (plagioclases) (Goldich, 1938). Si l'on zoome sur les espèces chimiques,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont des éléments majeurs réputés immobiles/conservatifs (e.g., Gaillardet et al., 2003). La comparaison du rapport entre ces éléments immobiles et les autres éléments potentiellement affectés par de la mobilité secondaire post-dépositionnelle peut informer sur les éventuels processus secondaires qui auraient affecté le dépôt sédimentaire (e.g., Jambon, 2000).

### 3.2. Traceurs des activités humaines passées

Comparés aux variations de concentrations des éléments majeurs dans les sédiments, les variations de concentrations des éléments en traces sont fortement affectées par d'autres processus que ceux liés aux seules variations minérales (Pickering, 1986; Négrel et Grosbois, 1999; Jambon, 2000; Wedepohl, 1995). Ainsi, les éléments en traces métalliques (ETM) sont souvent utilisés pour mettre en évidence des activités humaines (Förstner et Müller, 1973; Audry et al., 2004; Martin, 2004; Le Cloarec et al., 2011; Grosbois et al., 2012). Au sein des hydrosystèmes fluviaux, les métaux se retrouvent sous forme dissoute ou particulaire. Les métaux particuliers peuvent être contenus dans la maille cristalline ou bien adsorbés plus ou moins fortement aux particules. Les métaux particuliers expliquent une large part des métaux qui transitent dans les hydrosystèmes fluviaux (Audry et al., 2004), ce qui justifie l'intérêt spécifique des matières en suspension et des dépôts sédimentaires dans les lits majeurs.

Les éléments métalliques (e.g., Cd, Cr, Cu, Zn, Ni, Pb, Hg, Sn) sont historiquement et actuellement très largement émis au sein des hydrosystèmes fluviaux par des activités humaines diverses (Meybeck, 2013) : industries (e.g., Taghipour et Jalali, 2018; Mokarram et al., 2020), agriculture (e.g., Proshad et

al., 2023), stations d'épuration et plus généralement rejets urbains de temps de pluie (RUTP, e.g., Zhang, 2007; Le Pape et al., 2012), transport (e.g., Lu et al., 2009; Ayrault et al., 2012), extraction minière (e.g., Krodkiewska et al., 2022), etc. Ils peuvent être émis directement par des sources ponctuelles identifiables (par exemple un rejet industriel) ou être issus de sources diffuses c'est-à-dire non ponctuelles : apports par ruissellement sur des surface agricoles, retombées atmosphériques de contaminants, multiples rejets tels que ceux émis par les stations d'épuration et les RUTP dans les grands bassins versants. Ces contaminants peuvent être transportés par les fleuves sous forme dissoute lorsqu'ils ne présentent pas (ou peu) d'affinité avec les sédiments, comme par exemple le nickel pour le Rhin (Gocht et al., 2001). Plus souvent, les éléments métalliques s'adsorbent sur les fractions fines qui composent les matières en suspension (Owens et al., 2005; Du Laing et al., 2009), particulièrement sur les fractions argileuses en raison de leurs propriétés électrostatiques (Dubois, 2006), sur les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse (McKenzie, 1980) ainsi que sur la matière organique (Lin et Chen, 1998).

Les éléments métalliques classiquement utilisés pour tracer les apports anthropiques (Pb, Hg, Cu, Zn, et autres ; Salminen et al., 2005; Viers et al., 2009) existent naturellement dans les matières en suspension des hydrosystèmes fluviaux. Ces concentrations naturelles, communément qualifiée de bruit de fond géochimique (Bábek et al., 2015; Jiang, 2013), varient d'un bassin versant à l'autre (Reimann et de Caritat, 2017; Dendievel et al., 2022), et longitudinalement dans un même bassin (Spadoni, 2006), car elles dépendent directement de la nature des roches au sein de celui-ci (Matschullat et al., 2000). Par ailleurs, au sein d'un bassin versant et au sein d'un même dépôt sédimentaire, des variations dans la nature et la proportion des phases minérales, argileuses et des fractions organiques, peuvent induire des changements naturels du contenu chimique et notamment en élément métalliques, qui ne sont pas forcément liés à des apports anthropiques historiques. D'une manière générale, des dépôts sédimentaires fins, riches en argiles et en matières organiques, contiennent davantage de métaux, alors que des sédiments sableux en contiennent moins (Salminen et al., 2005). Définir la part apportée par les activités humaines d'un élément chimique au sein d'un sédiment requiert donc la comparaison avec des dépôts non affectés par celles-ci, par exemple en amont des sources de contaminants ou bien des dépôts antérieurs aux contaminants. Cette référence naturelle doit également considérer la variabilité chimique naturelle. Ces différentes contraintes expliquent la difficulté à définir au sein d'un dépôt sédimentaire, la signature chimique naturelle et la signature chimique anthropique (Matschullat et al., 2000; Bábek et al., 2015).

L'étude temporelle de l'apport anthropique des ETM (éléments en trace métalliques) dans les hydrosystèmes fluviaux a pu être réalisée sur du « long terme » le long de certains grands fleuves avec la mise en place des suivis environnementaux de la qualité de l'eau et des matières en suspension

(Ayrault et al., 2019; Garmendia et al., 2019; Dendievel et al., 2022) depuis les années 1970 pour les premiers fleuves suivis. Cette approche est limitée (i) spatialement aux principaux cours d'eau qui ont été suivis et (ii) temporellement puisqu'elles dépendent du début du suivi des paramètres chimiques des cours d'eau et généralement ne remontent pas aux périodes antérieures aux années 1970. La connaissance de la qualité chimique historique des dépôts sédimentaires le long des hydrosystèmes fluviaux peut permettre la reconstruction passée des apports anthropiques métalliques au milieu naturel. La connaissance de cette évolution permet l'évaluation des mesures de protections environnementales prises à la fin du 20<sup>e</sup> siècle. Par ailleurs, la qualité chimique de ces dépôts apparaît localement importante dans les divers usages du fleuve (gestionnaires de navigation ou de réserves naturelles). Une connaissance de la qualité des sédiments historiques enfouis semble nécessaire notamment dans le cadre de mesures visant la redynamisation des plaines alluviales déconnectées par les aménagements historiques des fleuves depuis le 19<sup>e</sup> siècle. Cette redynamisation peut être liée à la remobilisation d'anciens dépôts sédimentaires (Meyer et al., 2021) potentiellement contaminés.

#### 4. Les archives sédimentaires

La majorité des matières en suspension est conduite jusqu'à l'embouchure du Rhin dans la mer du Nord. Une partie peut néanmoins se déposer dans les secteurs à faible énergie de l'hydrosystème. La succession plus ou moins régulière de ces dépôts sédimentaires peut être étudiée comme archive sédimentaire lorsque la chronologie de ces dépôts est connue et que certains paramètres, tels que la composition chimique, la matière organique, la minéralogie, les pollens ou la granulométrie, permettent de comprendre et reconstruire des événements ou changements historiques tels que les changements climatiques (Andrič et al., 2020), les crues historiques (Berner et al., 2010; Jones et al., 2012; Dhivert, Grosbois, Coynel, et al., 2015; Toonen et al., 2015) ou bien des modifications anthropiques (Förstner et Müller, 1973; von Gunten et al., 1997; Audry et al., 2004; Martin, 2004; Hosono et al., 2011; Le Cloarec et al., 2011; Grosbois et al., 2012).

Les archives sédimentaires prélevées au sein d'hydrosystèmes lacustres sont souvent étudiées pour reconstruire les climats passés et les pressions anthropiques holocènes (Simonneau, 2012; Haas et al., 2019), ainsi que les pressions anthropiques plus récentes postérieures à la révolution industrielle (Förstner et Müller, 1974; Müller, 1997). Ces dépôts sédimentaires sont réguliers et ne sont pas (ou très peu) affectés par la bioturbation (Wijnhoven et al., 2006) ou d'autres types de processus de remobilisation post-dépositionnelle (Callender, 2000).

Les dépôts marins, estuariens et plus généralement littoraux, sont également souvent étudiés (Rubio et al., 2000; Hosono et al., 2011; Brady et al., 2014; Celis-Hernandez et al., 2022). Situés à l'embouchure du bassin versant, ils sont intégrateurs de l'ensemble de celui-ci. La transition eau douce/eau salée

peut engendrer des comportements chimiques contrastés par rapport aux environnements lacustres et fluviaux. Par ailleurs, ces environnements sédimentaires sont souvent très dynamiques avec des effets de marées, de tempêtes et de courants marins pouvant induire des remobilisations sédimentaires.

L'étude des archives prélevées au sein des hydrosystèmes fluviaux visant à caractériser la trajectoire temporelle des pressions humaines et des contaminants associés est très pertinente puisque les activités urbaines et industrielles, susceptibles d'émettre des contaminants, sont très fréquemment localisées le long des vallées fluviales (Best, 2019). De telles études ont été particulièrement développées depuis les années 2000 (e.g., Gocht et al., 2001; Le Cloarec et al., 2011; Grosbois et al., 2012; Matys Grygar et al., 2013; Eschbach et al., 2018). Les hydrosystèmes fluviaux se distinguent par une grande diversité d'environnements de dépôt de sédiments fins, de granulométrie variable, induisant une hétérogénéité spatio-temporelle de dépôts sédimentaires, et donc également une hétérogénéité chimique (Horowitz et Elrick, 1987; Dhivert, 2014; Bábek et al., 2015; Álvarez-Vázquez et al., 2020). Les zones de dépôt sont liées au contexte hydro-géomorphologique et peuvent être naturelles, comme d'anciens chenaux plus ou moins déconnectés du chenal principal et des zones inondables. Les sédiments peuvent également être hérités (Gardes, 2020) et liés à des aménagements anthropiques (barrages notamment, e.g., Gardes, 2020).

Bien que des interactions entre les hommes et les hydrosystèmes fluviaux existent depuis plusieurs millénaires, avec des aménagements tels que la modification du tracé en plan de rivières il y a plus de 2000 ans (Grande Bretagne, Sheail, (1988)), ces interactions ont évolué drastiquement au cours des 200 dernières années avec des aménagements (digues, barrages, seuils, épis, etc.) à large échelle et sur de nombreux fleuves (Best, 2019), souvent irréversibles. Ces aménagements réalisés pour répondre à des enjeux sociétaux tels que la réduction (locale) des risques d'inondation (par exemple le long du Rhin ; Tulla, 1827), l'alimentation en eau potable tout au long de l'année (barrage d'Assouan sur le Nil), la production d'électricité (Rhône, Rhin), ont provoqué des modifications hydrologiques et du transit sédimentaire drastiques et irréversibles. Ces aménagements ont notamment causé l'arrêt de la mobilité latérale et une incision importante du lit mineur, entraînant la déconnexion de nombreuses zones anciennement inondables le long des hydrosystèmes fluviaux. Les dépôts sédimentaires continus dans des réservoirs artificiels (barrages, etc.) ont souvent été étudiés pour reconstruire les contaminations passées (Audry et al., 2004; Franců et al., 2010; Thevenon et al., 2013; Zahra et al., 2014). Ils couvrent des fenêtres temporelles relativement restreintes puisque le début de la sédimentation est conditionné par la mise en place de l'ouvrage. Par ailleurs, ces zones peuvent faire l'objet de dragages d'entretien réguliers (plus ou moins profonds), rendant impossible la reconstitution temporelle de la dynamique sédimentaire.



Les principales autres archives sédimentaires pouvant exister en milieu fluvial sont les sédiments déposés de manière discontinue en plaine inondable lors des submersions. Les sédiments qui y sont déposés couvrent une gamme granulométrique étendue, des sables jusqu'aux argiles, généralement décroissante avec l'éloignement au chenal principal (Amoros et Petts, 1993). Ces archives couvrent par ailleurs des périodes variables, de quelques années (Thonon, 2006) à plusieurs centaines d'années, voire davantage (Buchty-Lemke et al., 2019; Kadlec et al., 2022). L'étude de la grande variabilité spatio-temporelle des dynamiques de sédimentation en plaine inondable, en grande partie directement liée aux ajustements hydro-géomorphologiques, requiert une chronologie de sédimentation précise (Dhivert, Grosbois, Coynel, et al., 2015; Matys Grygar et al., 2016), potentiellement difficile à établir pour des dépôts antérieurs à 1950 (Collins et al., 1997b; Buchty-Lemke et al., 2019) et aux premières retombées de <sup>137</sup>Cs atmosphérique, souvent utilisées pour dater les dépôts plus récents (Foucher et al., 2021). Cette complexité de datation est illustrée par la diversité des approches déployées pour dater les dépôts sédimentaires récents (Table 1).

Actuellement, les plaines inondables des grands fleuves fortement aménagés stockent moins de sédiments fins que par le passé. Notamment, de nombreux aménagements fluviaux ont déconnecté les plaines inondables et induit la réduction voire l'interruption de la sédimentation (IKSR, 2005; Dalton et al., 2023; De Gallardo et al., 2023). Néanmoins, l'inverse peut également exister selon les cas, en raison de la stabilisation latérale du lit mineur annihilant les processus de remobilisation des sédiments fins de la plaine inondable par érosion latérale (Amoros et Petts, 1993).

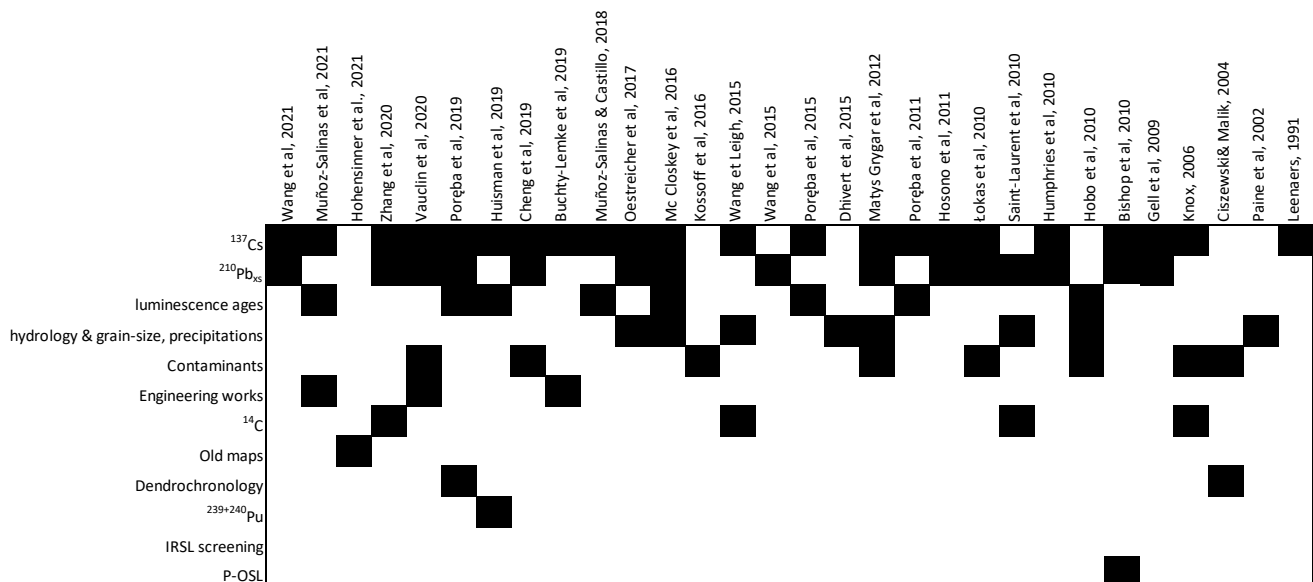


Table 1 : Identification des méthodes de datation et des combinaisons méthodologiques utilisées pour dater des sédiments fins de zones inondables disponibles dans la littérature scientifique.

Les dépôts émergés et discontinus des plaines inondables peuvent être affectés par de la pédogénèse (Daniels, 2003; Lair et al., 2009), de la bioturbation (Wijnhoven et al., 2006) et de l'altération

(Callender, 2000). Tous ces processus peuvent modifier la répartition verticale des éléments chimiques au sein du profil sédimentaire (Schulz-Zunkel et al., 2013). Pour ces raisons, si les archives sédimentaires de plaines alluviales offrent un fort potentiel pour la caractérisation de la trajectoire temporelle de rejets de contaminants dans l'environnement, sur une échelle temporelle longue (donne un ordre de grandeur), leur étude nécessite une analyse fine de l'impact de ces différents processus sur les caractéristiques chimiques étudiées.

## 5. Synthèse et présentation des travaux

Ces différents travaux scientifiques montrent le potentiel de l'étude des éléments métalliques au sein des archives sédimentaires prélevées le long des hydrosystèmes fluviaux pour reconstruire l'évolution temporelle des impacts des activités humaines passées sur ces environnements.

Dans ce contexte, la présente étude vise à reconstituer et à expliquer la trajectoire temporelle chimique - naturelle ou liée aux activités humaines - des sédiments fins déposés au cours des deux-cents dernières années le long du Rhin supérieur entre Bâle et Strasbourg, notamment en réponse aux aménagements fluviaux et leurs impacts hydro-géomorphologiques. Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'Observatoire Hommes-Milieus (OHM) Fessenheim. Cet OHM vise à étudier durant les prochaines décennies l'impact de la fermeture du centre nucléaire de production d'électricité (CNPE) sur le socio-écosystème de Fessenheim (localisé le long du Rhin supérieur), d'un point de vue environnemental, sociétal et économique. Dans ce cadre, la présente étude apporte des éléments de connaissance historiques sur la trajectoire métallique passée du Rhin supérieur, qui servira d'état de référence pour l'étude de l'impact de la trajectoire de l'hydrosystème fluvial après la fermeture du CNPE. Après avoir présenté le cadre géographique de la thèse dans le **Chapitre 2**, trois aspects liés à l'étude de ces archives sédimentaires fluviales, correspondant à des objectifs spécifiques de la thèse, sont détaillés dans les chapitres de ce manuscrit et introduits ci-dessous.

Le **Chapitre 3** s'intéresse à la datation des archives sédimentaires fluviales de ces 200 dernières années, à partir de l'étude détaillée d'une archive sédimentaire du Rhin supérieur. En effet, pour reconstruire les trajectoires temporelles des pressions humaines passées, l'établissement de modèles d'âge robustes est indispensable à l'utilisation de dépôts sédimentaires fluviaux puisqu'ils présentent souvent des discontinuités sédimentaires importantes. La datation reste toutefois un verrou important puisqu'il n'existe aucune méthode permettant de dater une archive sédimentaire à elle seule sur la période des 200 dernières années. Dans ce chapitre, le potentiel de la combinaison de différentes approches est appliqué et discuté. Les méthodes de datations combinées sont dites « indirectes » et « directes ». Les premières se basent sur les séries de données hydrologiques du fleuve, l'analyse planimétrique diachronique réalisée à partir de cartes anciennes et la prise en compte des

aménagements et de leurs impacts sur les dynamiques sédimentaires pour définir des balises temporelles. Les secondes méthodes explorées sont la datation par les radionucléides à courte demi-vie ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) ainsi que les méthodes de luminescence permettant la datation (IRSL Single grain) et d'étude de l'homogénéité sédimentaire (luminescence profiling).

Sur un site bien daté et régulièrement inondé depuis plus de 150 ans, le **Chapitre 4** s'intéresse à la compréhension de la signature géochimique en éléments métalliques au sein d'une archive sédimentaire rhénane datée. Les concentrations métalliques au sein de cette archive sédimentaire sont discutées au regard de la variabilité granulométrique et minéralogique naturelle, des apports anthropiques historiques au fleuve et des éventuels processus de mobilités post-dépositionnelles. Nous testons ici l'hypothèse selon laquelle les émissions métalliques d'origines anthropiques au sein du Rhin supposées avoir augmenté dans une première période puis diminué plus récemment sont enregistrées dans l'archive sédimentaire étudiée. Cet exemple rhénan illustre tout l'intérêt de l'étude interdisciplinaire des archives sédimentaires fluviales pour l'évaluation des impacts des activités humaines sur les grands fleuves au cours du temps, en particulier en ce qui concerne les apports anthropiques métalliques (en Sn, Pb, Zn, Cu).

Enfin, le **Chapitre 5** évalue la variabilité spatiale de l'enregistrement sédimentaire de différents éléments métalliques le long du Rhin supérieur (quatre sites), notamment en fonction des aménagements du fleuve et de leurs impacts hydro-géomorphologiques. Les parts respectives de la granulométrie et de la minéralogie vis-à-vis de la variabilité chimique sont également discutées. Outre la variabilité liée aux contextes hydrodynamiques locaux propres à chaque archive sédimentaire, des enrichissements potentiels en certaines espèces chimiques, liés aux activités humaines, sont étudiés, notamment en fonction de la proximité des sources proposées des rejets métalliques.

## **Chapitre 2 : Cadre spatial**



## 1. Rhin supérieur dans le bassin du Rhin

### 1.1. Géographie et conditions hydro-climatiques

Le Rhin est un fleuve européen qui s'écoule sur 1 230 km entre les Alpes et la mer du Nord en traversant 9 pays dont la Suisse, la France, l'Allemagne et les Pays-Bas (Wantzen et al., 2022). Il draine à son embouchure aux Pays-Bas une surface de plus de 185,000 km<sup>2</sup>. Avec un module (débit moyen interannuel) à l'estuaire de 2 300 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (1931-2003, ;(Wantzen et al., 2022), le Rhin est le 3<sup>e</sup> fleuve d'Europe, après la Volga et le Danube.

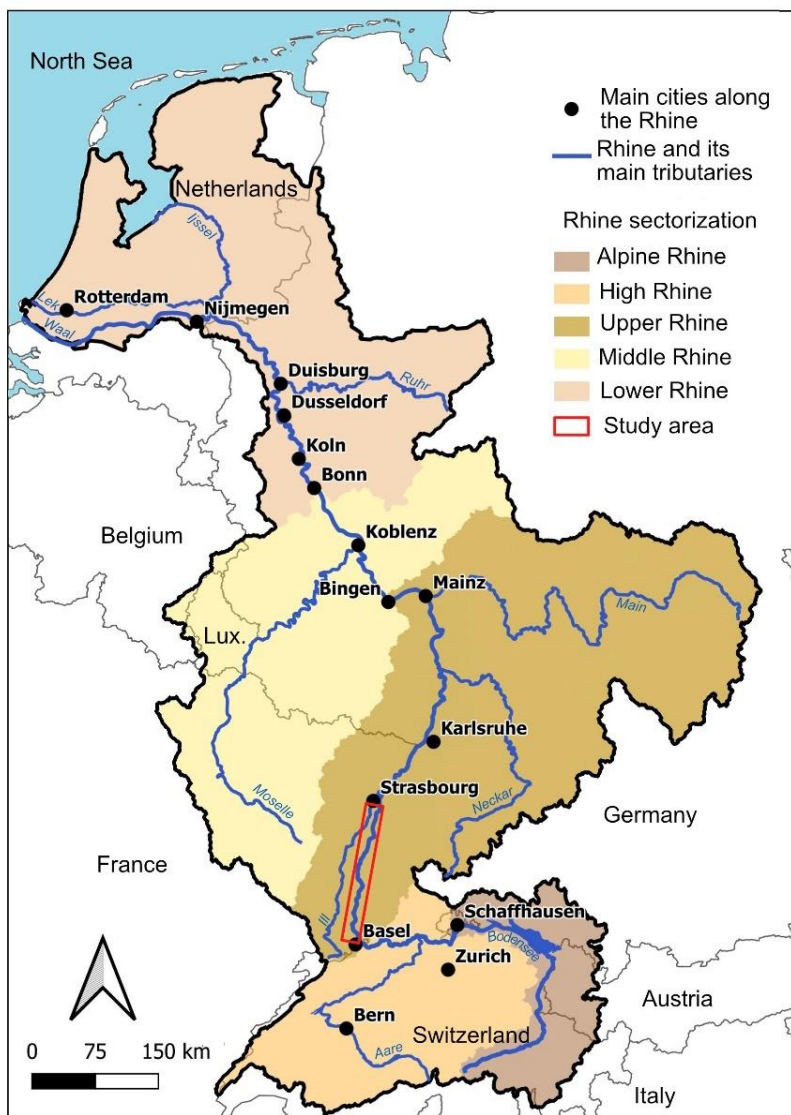


Figure 1 : Sectorisation longitudinale du Rhin avec leurs sous-bassins et localisation du secteur étudié le long du Rhin supérieur entre Bâle et Strasbourg

Le Rhin est souvent divisé en cinq segments hydro-morphométriquement et géologiquement différents : Le Rhin alpin, le Haut-Rhin, le Rhin supérieur, le Rhin moyen et le Rhin inférieur (CHR, 1977; Uehlinger et al., 2009) (Figure 1). Le bassin du Rhin alpin couvre 6 516 km<sup>2</sup> et s'écoule sur environ 170 km à l'amont du lac de Constance (Bodensee dans la littérature germanique). Le Lac de Constance, d'une superficie d'environ 540 km<sup>2</sup>, constitue un piège à sédiments important (Frings et al., 2019). Les

points kilométriques (PK) auxquels il est souvent fait référence dans ce manuscrit débutent à la sortie du lac de Constance (PK 0). Le Haut-Rhin constitue un tronçon d'environ 140 km qui s'écoule d'est en ouest depuis le lac de Constance jusqu'à Bâle (PK 0-PK 170). Dans cette région, le fleuve, dans une vallée encaissée, forme la frontière entre la Suisse et l'Allemagne. La présence de barres calcaires Jurassiques situées à Schaffhouse sont à l'origine de la chute du Rhin de près de 23 m. L'Aar ( $Q_{\text{moyen}} \sim 600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; 1931-2003 ;(Wantzen et al., 2022) est un affluent majeur du Rhin qui draine la Suisse alpine sur de grandes superficies avant de rejoindre le Rhin. Le Rhin supérieur s'écoule entre Bâle (PK 170) et Bingen (PK 530) où il constitue, sur 180 km, la frontière franco-allemande. La présente étude s'intéresse à un tronçon du Rhin supérieur compris entre Bâle et Strasbourg. Dans cette région, le fleuve s'écoule au sein du fossé rhénan, entre les massifs de la forêt Noire et des Vosges. Jusqu'à Strasbourg (PK 290), seuls de petits affluents issus des Vosges et de la Forêt-Noire rejoignent le Rhin, le principal affluent étant l'Ill ( $Q_{\text{moyen}} \sim 60 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) qui rejoint le Rhin non loin en aval de Strasbourg. Plus à l'aval, le Neckar ( $Q_{\text{moyen}} \sim 145 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) rejoint le Rhin au niveau de Mannheim tandis que le Main ( $Q_{\text{moyen}} \sim 200 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) rejoint le Rhin à Mayence. Dans cette zone, en particulier de Kembs à Iffezheim, le cours du Rhin est très fortement aménagé et a fait l'objet de nombreux projets de réhabilitation et de protection des zones alluviales (Schmitt et al., 2012, 2019). Le Rhin moyen s'écoule entre Bingen (PK 530) et Bonn (PK 650). Sur environ 110 km, le fleuve décrit des méandres encaissés dans le massif schisteux rhénan. A Coblenze, la Moselle ( $Q_{\text{moyen}} \sim 300 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) se jette dans le Rhin. Enfin, le Rhin inférieur s'écoule depuis Bonn jusqu'à la mer du Nord sur 600 km. Sur ce linéaire, il est grossi par plusieurs affluents, parmi lesquels la Ruhr ( $Q_{\text{moyen}} \sim 80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), connue pour ses nombreuses industries (Heise et Förstner, 2006; Strathmann et al., 2016), qui rejoint le Rhin à Duisbourg. Aux Pays-Bas, le Rhin se subdivise en trois bras qui amènent ses eaux dans la mer du Nord : l'IJssel, le Waal et le Lek.

### 1.2. Contexte géologique du Rhin supérieur

La zone d'étude est localisée dans le fossé rhénan qui est une dépression de 30 à 40 km de large et longue d'environ 300 kilomètres, entre Bâle, en Suisse, et Mayence, en Allemagne. Cette dépression d'altitude comprise entre 250 m à Bâle et 130 m à Lauterbourg à la hauteur de la frontière franco-germanique, forme la plaine Alsace-Bade et est encadrée de part et d'autre par les massifs montagneux des Vosges et de la Forêt-noire/Schwarzwald culminant jusqu'à plus de 1400 m d'altitude. Le fossé d'effondrement rhénan (2000 à 4000 m d'effondrement ; Vogt, 1984) se met en place entre l'Eocène moyen (-49 à -37 millions d'années) et l'Oligocène, lors du soulèvement alpin et de l'ouverture de l'Atlantique Nord.

Les dépôts sédimentaires syn-rifting se mettent en place rapidement dans le fossé qui se retrouve envahi par les mers. Les sédiments conglomératiques apportés par les cours d'eau sont issus des

différents massifs bordiers : Vosges, Forêt-Noire, Alpes et Jura pour les périodes récentes. Plus de 1200 m d'épaisseur de sédiments sont ainsi déposés, parmi lesquels des niveaux salifères à l'origine de diapirs dans la partie sud du fossé rhénan. De ces dépôts, deux niveaux de potasses dans la région de Mulhouse ont été exploités entre 1920 et 2002 par les Mines Domaniales de Potasse d'Alsace (MDPA).

Le bassin versant du Rhin se dissocie de ceux du Rhône et du Danube depuis le début du Pléistocène (~ 2,6 millions d'années), à partir duquel il s'écoule vers la mer du Nord via le fossé rhénan (Preusser, 2008). Le sommet du comblement du fossé est composé de galets, graviers, sables, limons fluvio-glaciaires non consolidés issus de l'érosion alpine liée à la glaciation Würmienne (-70 000 à -10 000 ans). Ces sédiments, déposés sur des épaisseurs atteignant localement 250 m, constituent l'encaissant de la plus grande réserve d'eau souterraine d'Europe occidentale (Simler, 1979). Le réseau hydrographique actuel du Rhin draine les Alpes, composés de roches cristallines et métamorphiques Paléozoïques et de roches sédimentaires, souvent calcaires, du Mésozoïque et Cénozoïque, déformées et métamorphisées lors de l'orogénèse alpine (Crétacé-Éocène).

Au cours de l'Holocène (derniers 12 000 ans), le profil en long du Rhin supérieur entre Bâle et Maxau s'est réajusté longitudinalement avec une incision prononcée qui atteint 25 m entre Bâle et Breisach, contrairement au secteur Marckolsheim-Strasbourg qui est grossièrement stable sur son ensemble excepté notamment un exhaussement dans le secteur de Rhinau. Enfin, à l'aval de Strasbourg et jusqu'à Maxau, le profil s'est incisé de 1 à 2 m (Figure 3). Ces ajustements répondent à l'évolution de plusieurs facteurs de contrôle (Schmitt et al., 2016) : (1) la diminution des débits (liquides et solides) à la suite du réchauffement climatique post-würmien (Hirth, 1971), (2) la mise en place, lors du retrait glaciaire, des lacs suisses qui piègent une grande partie des sédiments alpins et réduisent l'intensité des crues (Walser, 1959), (3) des mouvements tectoniques positifs autour de Mulhouse (Nivière et al., 2006) et négatifs autour de Marckolsheim et possiblement jusqu'à l'aval de Strasbourg (Jung et al., 1936; Henning Illies et Greiner, 1979; Vogt, 1980).

Sur le tronçon d'étude entre Bâle et Strasbourg, le style fluvial passe successivement d'un secteur à tresses entre Bâle et Neuf-Brisach (quelques anastomoses y apparaissent déjà), à un secteur à tresses et anastomoses entre Neuf-Brisach et Strasbourg, à tresses et à méandres naissants entre Strasbourg et Lauterbourg, puis à méandres à l'aval de Lauterbourg (Carbiener et Dillmann, 1992; Schmitt, 2001) ; Figure 3).



### 1.3. Régime hydrologique du Rhin supérieur

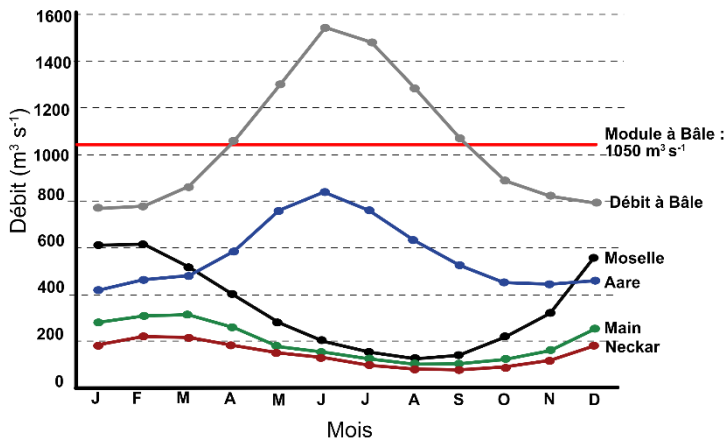


Figure 2 : Débits moyens mensuels interannuels et module du Rhin à Bâle sur la période 1891-2008 et débits moyens mensuels des principaux affluents du Rhin (Aare, Moselle, Main et Neckar ; 1931-2003). Données issues de la Commission internationale pour la protection du Rhin (Coblence, Allemagne) et de l'Office fédéral suisse de l'environnement (adapté de (Arnaud, 2012; Wantzen et al., 2022)).

Le Rhin supérieur est caractérisé par un régime hydrologique nivo-glaciaire ((CHR, 1977) ; Figure 2). Les précipitations sont stockées sous forme de glace en hiver à l'amont de Bâle, expliquant de faibles débits du Rhin supérieur durant cette saison (Internationale Kommission für die Hydrologie des Rheingebietes, 1977). A l'inverse, les débits sont élevés en été et généralement maximaux en juin-juillet, lors de la fonte des glaces et du couvert neigeux, à quoi peuvent s'ajouter des précipitations liquides. Dans ce secteur, les crues peuvent avoir lieu en juin lors de la fonte des glaces et neiges, ainsi que lors d'un redoux hivernal induisant la fonte des neiges combiné à de fortes perturbations océaniques (Wantzen et al., 2022). Vers l'aval, le régime hydrologique tend progressivement vers le type « pluvial », au fur à mesure que le Neckar, le Main, la Moselle et d'autres affluents à régime purement nival se jettent dans le Rhin.

Alors qu'à son embouchure le module du Rhin est d'environ  $2\,300\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  (1931-2003 ;(Wantzen et al., 2022), le module est de  $1050\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  au sortir de Bâle pour un bassin versant d'environ  $36\,000\text{ km}^2$  (1891-2008). Ainsi, malgré un bassin versant ne représentant pas 20 % des surfaces drainées par le Rhin et ses effluents, le Rhin Alpin et le Haut Rhin, situés à l'amont de Bâle, drainent à eux seuls près de la moitié du débit total enregistré à l'exutoire du fleuve. La station de jaugeage de Bâle reflète les débits en transit dans le Rhin jusqu'à Strasbourg puisqu'aucun affluent majeur ne se déverse dans le Rhin sur ce secteur. Le principal affluent du tronçon Bâle-Strasbourg est l'Ill (module à Strasbourg :  $< 60\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ , 2013-2023, selon eaufrance) alimenté par de nombreux affluents vosgiens, qui se jette dans le Rhin à Gamsheim.

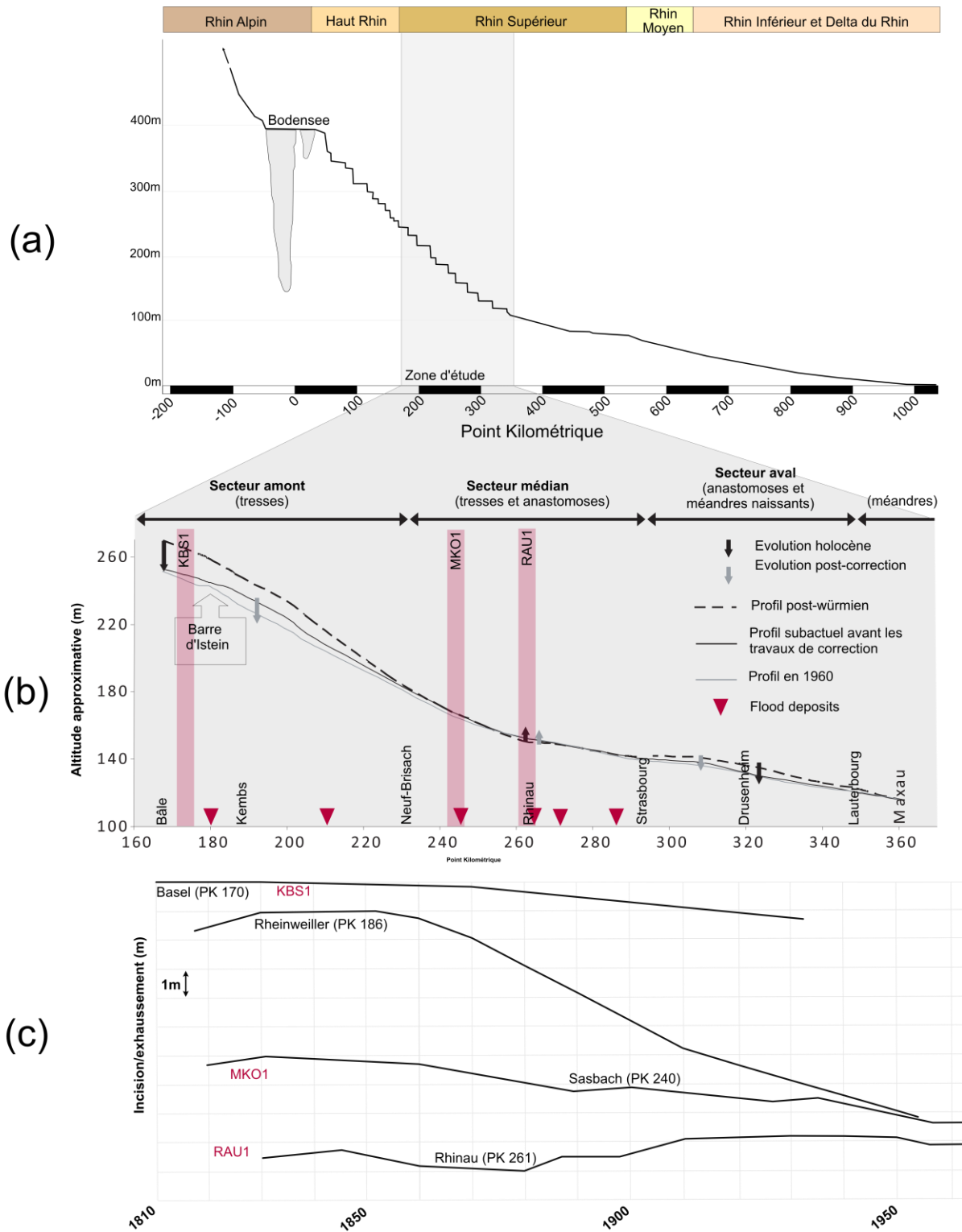


Figure 3 : (a) profil en long du Rhin actuel sur tout son cours depuis l'amont du lac de Constance (Bodensee) (adapté d'après Frings et al., 2019), (b) Localisation des sites de prélèvements et évolution diachronique du profil en long du Rhin entre Bâle et Maxau en réponse à la déglaciation post-würmienne et à la correction du Rhin, par secteurs. Adapté d'après CHR (1977), Carbiener et Dillmann (1992), Schmitt (2001), (c) Variations altimétriques post-correction du niveau d'eau, pour un débit de  $540 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  à Bâle, au droit des échelles limnimétriques de Bâle, Rheinweiller, Sasbach et Rhinau, situées à proximité des sites sur lesquels des fosses et carottes ont été réalisées (adapté de Bensing, 1966).

Les données de débit journaliers à Bâle, relevées en continu depuis 1869, ont pu être récupérées auprès de l'Office Fédéral de l'Environnement suisse (OFEV). Pour la période antérieure, entre 1809 et 1869, les débits maximum instantanés annuels sont issues de CECR (1978). Les statistiques de crues utilisées dans ce travail sont celles établies par l'OFEV pour la période 1891-2019 (Figure 4).

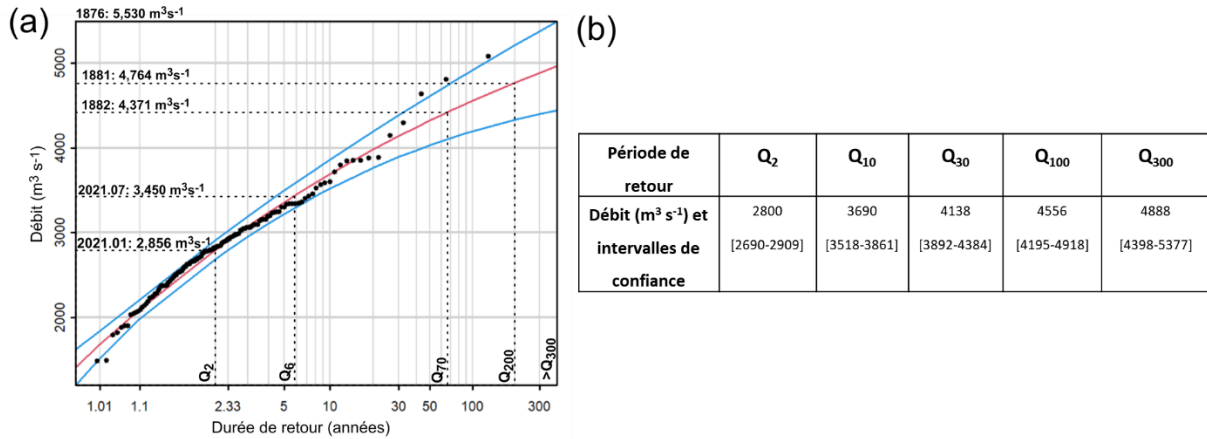


Figure 4 : Statistiques de crues sur la période 1891-2019 calculés par FOEN (a) par un ajustement de Pearson III graphique. La courbe rouge est la meilleure estimation. Les courbes bleues montrent l'intervalle de confiance à 95%. (b) avec les durées de retour des crues<sup>2</sup> calculées représentés dans la table.

La charge sédimentaire du Rhin est fortement variable longitudinalement (Figure 5, Frings *et al.*, 2019). Elle est très importante dans le Rhin alpin avec plus de 3.5 millions de tonnes par an (graviers, sables, MES). Le Lac de Constance intervient comme un puit à sédiments qui induit le dépôt massif des matières en suspension puisqu'au sortir du lac de Constance la charge sédimentaire est considérée nulle (Frings *et al.*, 2019). Plus en aval, le principal affluent entre Constance et Bâle est l'Aare qui apporte à lui seul près d'un million de tonnes de sédiments par an, principalement des matières en suspension (Frings *et al.*, 2019). De Constance à Iffetzheim, d'autres apports au Rhin, notamment issus de la Thur, de la Birs, de la Wiese et des Mines de Potasse, restent minimales (Frings *et al.*, 2019). Iffetzheim est marqué par une recharge sédimentaire artificielle de graviers (de l'ordre de 0.5 millions de tonnes par an ; (Frings *et al.*, 2019)) pour lutter contre l'incision du fond du lit, garantir la navigation et la stabilité des ouvrages/barrages. Plus en aval, au fur et à mesure que les divers affluents se déversent dans le Rhin, la charge sédimentaire de sables et de matières en suspension augmente, notamment par les apports de la Moselle. La charge maximale à la confluence de la Meuse est de ~3 millions de tonnes, composée principalement de matières en suspensions argilo-limoneuses, qui décantent dans le delta du Rhin aux Pays-Bas et dans la mer du Nord.

<sup>2</sup> La durée de retour d'une crue est statistiquement la durée moyenne séparant deux crues de débits similaires (ou supérieur).

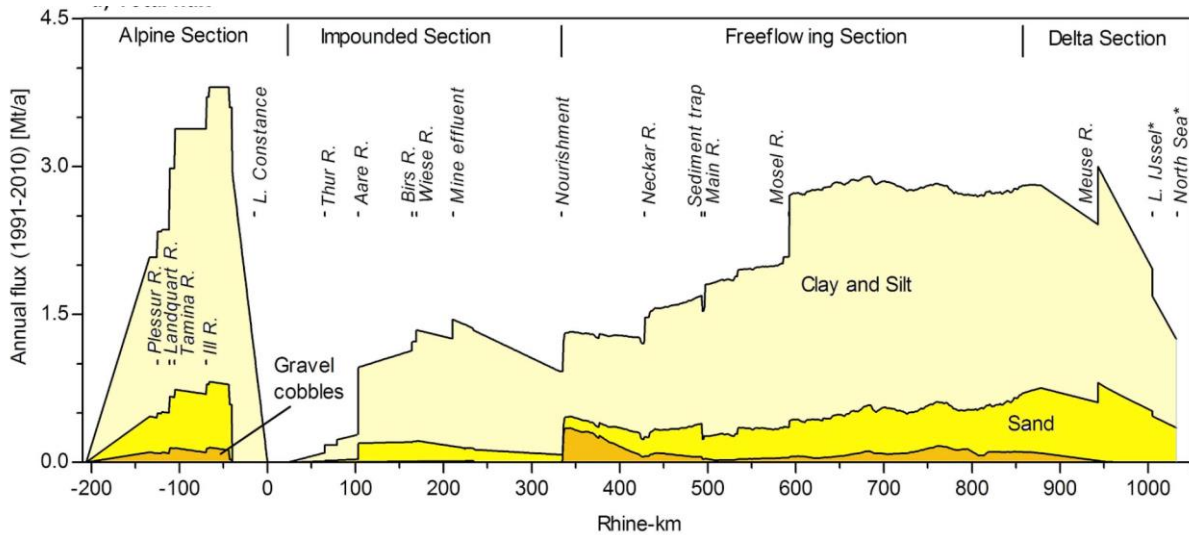


Figure 5 : Flux sédimentaires annuels moyens le long du Rhin, par classes granulométriques, entre 1991 et 2010 (adapté de Frings et al., 2019)

#### 1.4. Historique des aménagements et leurs conséquences sur le fonctionnement hydro-géomorphologique du Rhin supérieur

A ces pressions humaines importantes s'ajoute sur le Rhin supérieur une artificialisation importante de l'ensemble de l'hydrosystème fluvial durant le XIX<sup>e</sup> siècle et XX<sup>e</sup> siècle, avec trois phases d'aménagements - correction, régularisation et canalisation - visant à lutter contre les inondations, l'insalubrité, améliorer la navigation, fixer la frontière, favoriser l'agriculture et développer la production électrique. Ces différentes phases d'aménagements, présentées ci-dessous, ont fait du Rhin, entre Bâle et Iffezheim, un hydrosystème très fortement artificialisé (Tricart et Bravard, 1991; Schmitt et al., 2019) et ont complètement modifié l'hydrosystème fluvial comme l'illustre la vue de ~1850 et actuelle sur la plaine du Rhin depuis le rocher d'Istein (Figure 6).

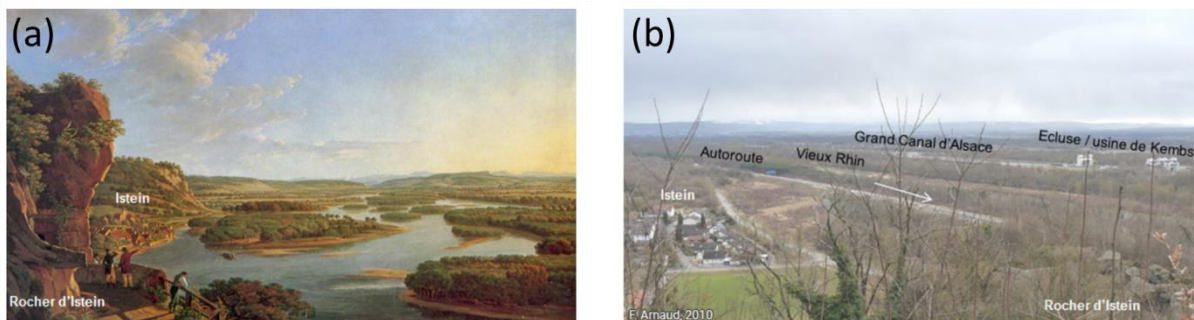


Figure 6 : Impact paysager des aménagements : Vue sur le Rhin depuis le rocher d'Istein (a) vers 1820 peinte par P. Birmann (1758-1844) et (b) en 2010 (cliché F. Arnaud, 2010), (Arnaud et Schmitt, 2018).

##### 1.4.1. Le Rhin antérieur aux aménagements

Jusqu'à environ 1825-1840, l'hydrosystème fluvial du Rhin supérieur s'étendait en général sur 2 à 4 kilomètres de large, avec un maximum de 7 km, dans lequel s'entrelaçait des tresses, des anastomoses ainsi que quelques anabranches (ou défluent proches) (e.g., Figure 6). Il était très mobile latéralement

lors des crues comme en atteste la disparition de villages (Descombes, 2012; Werner, 1934) ou leurs changements de rive (par exemple Neuf Brisach et Vieux Brisach, Werner, 1934). Ces crues avaient également pour conséquence la perte de récoltes et des famines. Pour protéger les habitations et récoltes, divers aménagements locaux étaient construits (digues de hautes eaux, fortifications, surélévation, protection de berge), sans toutefois assurer une protection efficace contre les plus grandes crues (Maire, 1997).

### 1.4.2. La correction

L'aménagement du Rhin suit le projet de J.G. Tulla conçu entre 1810 et 1820 pour protéger les populations et les cultures des inondations, mais également gagner de nouvelles terres agricoles tout en développant la navigation et stabilisant la frontière. Il s'agit de court-circuiter de nombreux chenaux par des digues (Defontaine, 1833) pour concentrer les écoulements dans un lit mineur stable de 200 à 250 mètres de large. Le projet prévoit également la création de digues de hautes eaux, situées en retrait à environ 1 km du chenal corrigé, visant à limiter l'extension des inondations.

Avec une réduction de la longueur du Rhin de 32 kilomètres entre Bâle et Lauterbourg (Descombes, 1981), la correction augmente significativement la pente du fleuve, favorisant l'incision de celui-ci (Marchal et Delmas, 1959; Tricart et Bravard, 1991). L'incision est très prononcée puisqu'elle atteint environ  $6 \text{ cm an}^{-1}$  entre Bâle et Marckolsheim et 10 centimètres par an à Chalampé induisant l'émergence dans le fond du lit de la barre calcaire d'Istein rendant la navigation impossible jusqu'à Bâle, l'approfondissement de la nappe et l'assèchement de terres agricoles. Cette incision est maximale aux environs de Kembs, où elle atteint localement jusqu'à 10 m (Figure 3) et induit une diminution de la connectivité hydraulique latérale, de l'inondabilité et des dynamiques de dépôts sédimentaires.

### 1.4.3. La régularisation

Pour développer la navigation à Bâle (Woehrling et Zentralkommission für die Rheinschiffahrt, 2015), les deux projets de régularisation et de canalisation sont autorisés par la Commission centrale pour la navigation du Rhin en 1925 (Descombes et Robineau, 1996; Marchal et Delmas, 1959). Alors que la régularisation visait à améliorer rapidement la navigation, la canalisation devait apporter des résultats sur du long terme (y compris pour la production d'hydroélectricité), mais avec des travaux bien plus longs (une quarantaine d'années).

La régularisation consiste en l'aménagement de rampes de fond et en la construction de champs d'épis en quinconce de part et d'autre du lit mineur corrigé pour favoriser l'auto-curage d'un chenal navigable sinusoïdal (idem aux aménagements du Rhône d'Henry Girardon) de 1,70 m de profondeur en basses

eaux (Eschbach, 2017) pour 75 m de largeur (Descombes et Robineau, 1996). Les premiers champs d'épis construits à l'aval de Strasbourg entre 1907 et 1924 ont permis un accroissement significatif du trafic rhénan jusqu'à Strasbourg, qui est multiplié par 17 entre 1897 et 1930 (Descombes et Robineau, 1996). Entre Istein et Strasbourg, les travaux de régularisation furent réalisés pour l'essentiel entre 1930 et 1936 et achevés en 1960 (Eschbach, 2017).

### 1.4.4. La canalisation

La canalisation (projet de René Koechlin) consiste en la construction d'un bief de contournement/canal de dérivation, appelé Grand Canal d'Alsace (GCA), alimenté à l'aide d'un barrage de dérivation sur le lit mineur corrigé. La canalisation permet de contourner la barre d'Istein et de reconnecter Bâle au trafic fluvial. Ce canal de dérivation doit être construit entre Strasbourg et Bâle et permettre la production hydro-électrique grâce à 8 chutes équipées pour la production hydro-électrique.

Les dérivations et aménagements hydro-électriques ont débuté entre 1928 et 1932 pour le bief de Kembs d'une longueur de 6,5 km et son usine hydro-électrique. Les travaux sont stoppés avec la seconde guerre mondiale et reprennent dès 1945 pour reconstruire l'usine hydro-électrique en partie détruite. Par la suite, les travaux se succèdent, avec entre 1947 et 1952 le bief et l'usine d'Ottmarsheim (de 15 km), entre 1953 et 1956 celui de Fessenheim (17 km), puis entre 1955 et 1959 les installations de Vogelgrun (14 km ; (Gallusser et Schenker, 1992; Lévy, 1982; Marchal et Delmas, 1959). Ces aménagements entre Kembs et Neuf-Brisach, qui se sont étalés entre 1928 et 1959, ont abouti à un chenal unique de dérivation long de 52 km.

Pour limiter l'abaissement significatif constaté de la nappe et l'assèchement des champs et prairies (Tricart et Bravard, 1991), le projet initial est révisé (Traité du Luxembourg de 1956, Marchal et Delmas, (1959). Les aménagements suivants de Marckolsheim (1957 à 1961), Rhinau (1959 à 1963), Gerstheim (1961 à 1965) et Strasbourg (1963 et 1967) sont ponctuels, dits en festons, et permettent la recharge de la nappe entre eux-ci (Gallusser et Schenker, 1992). A l'aval de Strasbourg, pour limiter l'approfondissement de la nappe, les deux chutes restantes de Gambenheim et d'Iffetzhem, mises en service en 1974 et 1977, sont construites directement sur un barrage traversant le Rhin et non plus sur des dérivations.

Actuellement, le Rhin supérieur canalisé comprend des tronçons de la correction de Tulla court-circuités, appelés Vieux-Rhin (VR), par le canal de dérivation construit durant le XX<sup>e</sup> siècle (GCA). Seuls des débits résiduels, appelés débits réservés (généralement d'environ 15-30 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), transitent dans le Vieux-Rhin, sauf en période de hautes eaux durant lesquelles les débits excédentaires au-delà des débits d'équipement des usines hydro-électriques du GCA sont déversés dans le Vieux-Rhin.

Ces aménagements fluviaux ont impacté fortement les dynamiques de dépôts sédimentaires entre Bâle et Strasbourg. En effet, les zones de sédimentation en lit majeur le long du Rhin supérieur entre la fin de la canalisation et le début des années 2000 ont drastiquement diminué avec une perte de 85 % de ces zones inondables, soit 130 km<sup>2</sup> (IKSR, 2005). Ceci a directement diminué la capacité d'archivage sédimentaire le long du Rhin supérieur. Cette tendance s'inverse depuis le début des années 2000 avec la création et réhabilitation de nombreuses zones inondables (CIPR, 2020).

### 1.4.5. Après canalisation et projets de restauration

Le développement économique résultant de ces différents aménagements a été conséquent pour les agglomérations de Bâle et Strasbourg (Lévy, 1982), mais également pour l'agriculture puisque environ 100 km<sup>2</sup> de terres agricoles ont été récupérées à la suite de ces aménagements (Uehlinger et al., 2009). Néanmoins, ces aménagements eurent également de multiples conséquences dommageables. D'une part, le déficit sédimentaire en aval d'Iffetzheim induit directement une incision, obligeant les gestionnaires allemands à des recharges sédimentaire de ~ 170 000 m<sup>3</sup> de graviers annuellement. D'autre part, les ondes de crue sont plus rapides et plus hautes du fait de la perte de 130 km<sup>2</sup> de surfaces inondables, augmentant les risques associés aux inondations en aval des tronçons aménagés (IKSR, 2005; Pinter et al., 2006). C'est dans ce contexte que de nombreux projets de restaurations ont été développés depuis les années 1980 afin de redynamiser le fleuve (e.g., reconnexion de chenaux latéraux, ré-inondations, suppressions d'enrochements, restauration de berges, etc. ; (Schmitt et al., 2012, 2019; Chardon, 2019).

### 1.5. Aperçu de la pression humaine à l'échelle du bassin versant du Rhin et du Rhin supérieur

La pression humaine sur l'hydrosystème fluvial du Rhin est abondante et variée. La présence humaine dans le bassin versant est attestée par la découverte d'outils et de matériels de chasse dès le paléolithique moyen (Koehler et al., 2016; Wuscher, 2021). A partir du Néolithique (environ 7500 BP), la sédentarisation et le développement de l'agriculture en Europe (Hofmanová et al., 2016) induisent les premiers impacts importants liés à la présence humaine sur les rives du Rhin et de ses affluents, notamment avec l'augmentation de la fourniture sédimentaire des versants (Friedmann, 2000; Seidel et Mäckel, 2007; Mäckel et al., 2009) et du bassin versant du Rhin (Houben et al., 2006).

Aujourd'hui, le bassin versant du Rhin est soumis à des pressions humaines importantes induites par la présence d'une population d'environ 60 millions d'habitants. Omission faite du Rhin alpin montagneux (Figure 1) qui compte « seulement » 57 hab. au km<sup>2</sup>, la densité de population minimale dans le bassin versant est de 150 hab. km<sup>-2</sup> (Moselle) mais dépasse 200 hab. km<sup>-2</sup> dans le Haut Rhin et le Rhin Supérieur et plus de 400 voire 600 hab. km<sup>-2</sup> dans le delta du Rhin et le long du Rhin inférieur

(Wantzen et al., 2022). Ces densités de populations sont très élevées, comparativement à la densité de population moyenne française qui est de 106 hab. km<sup>-2</sup> (2020). Le Bassin versant compte près de 60 villes de plus de 100 000 habitants dont Cologne, Frankfort, Karlsruhe, Mannheim, Bonn, Mayence, Coblence, Strasbourg, Rotterdam et Bâle.

Le Rhin alimente en eau potable environ 30 millions de personnes (IKSR, 2016) et constitue un axe de transport européen majeur. En effet, avec un trafic de plus de 300 millions de tonnes transportées chaque année dans sa partie aval, il est le premier fleuve commercial européen (VNF, 2018). Enfin, le Rhin et ses affluents sont historiquement fortement nucléarisés, avec 6 centrales nucléaires ayant opéré le long du Rhin (Figure 7) en amont de Strasbourg. La centrale de Fessenheim, à environ 100 km au sud de Strasbourg, a cessé ses activités en 2020. Actuellement, seules les centrales suisses de Gösgen, Beznau et Leibstadt sont toujours en service.

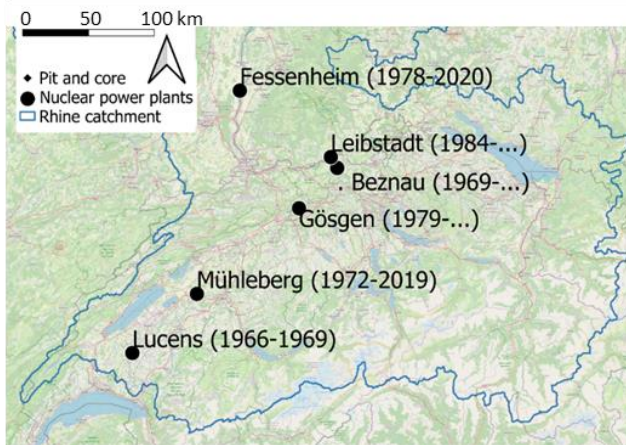


Figure 7 : Localisation des centrales nucléaires situées dans le bassin du Rhin et périodes d'exploitation.

Le Rhin est un fleuve historiquement très fortement industrialisé, notamment avec une forte densité d'industries chimiques (Hau, 1995). Le bassin versant du Rhin est également fortement industrialisé dans la vallée de la Ruhr (Strathmann et al., 2016), aux Pays-Bas (Friedrich et Pohlmann, 2009) et dans la région de Bâle/Mulhouse (Latham, 1991). Dans cette dernière, de nombreuses industries furent implantées le long du fleuve à partir de la fin des travaux de canalisation durant les années 1950-1970, bénéficiant de l'axe de transport, de l'eau nécessaire à leurs activités, ainsi que du lieu de rejet de leurs eaux usées. C'est par exemple le cas de la zone industrielle de l'île Napoléon et de son port en 1964-65 (Ly Keng, 2021). Ces industries, ainsi que les activités d'extraction de potasse alsacienne (MDPA), ont conduit à l'augmentation progressive des rejets de contaminants dans le Rhin.

Aujourd'hui, le bassin versant du Rhin supérieur (sans le Main et le Neckar qui se jettent dans le Rhin à l'aval du tronçon d'étude), incluant le Rhin suisse, est fortement impacté par les activités humaines avec près de 40 % de surfaces dédiées à l'agriculture et 9 % de surfaces urbaines (Figure 8, Corine Land Cover, 2018). Il compte par ailleurs plus d'une vingtaine d'agglomérations de plus de 100 000 habitants, (Wantzen et al., 2022). Cet étalement des surfaces artificialisées, associées à de fortes



densités de populations, explique la présence de plus d'un millier de stations d'épurations (STEPS). Celles-ci, comme les industries et les MDPAs, génèrent des rejets de contaminants dans les hydrosystèmes.

Le Rhin, a été très largement étudié dans sa partie aval (Förstner et Müller, 1973; Salomons et de Groot, 1978; Winkels et al., 1998; Hakstege et al., 1992; Beurskens et al., 1994; Middelkoop, 2000; Qu et Kelderman, 2001; Middelkoop et al., 2002; Heim et al., 2006; Van Der Perk et Vilches, 2020). Bien que soumises à des pressions humaines importantes et en dépit du haut potentiel d'enregistrement des contaminations passées, la plaine alluviale du Rhin supérieur a été nettement moins étudiée. De premières études ont pourtant établi des impacts anthropiques potentiels au sein des sédiments déposés le long de l'hydrosystème fluvial du Rhin supérieur (Gocht et al., 2001; Berner et al., 2012; Eschbach et al., 2018), sans toutefois permettre de reconstruire précisément la temporalité de ces impacts humains dans les sédiments. Pourtant, avec une densité de population importante dans le Haut Rhin et le Rhin supérieur, respectivement de 229 et 299 hab. km<sup>-2</sup> (Wantzen et al., 2022) le Rhin suisse et français comptent une multitude de STEPS. Par ailleurs, ce tronçon du fleuve est sujet à des pressions industrielles importantes (Hau, 1995; Ly Keng, 2021) avec le pôle d'industries chimiques à Bâle/Mulhouse, des industries de métallurgie en Suisse, plusieurs centrales nucléaires (Klemt et al., 2021) et les mines de potasse d'Alsace.

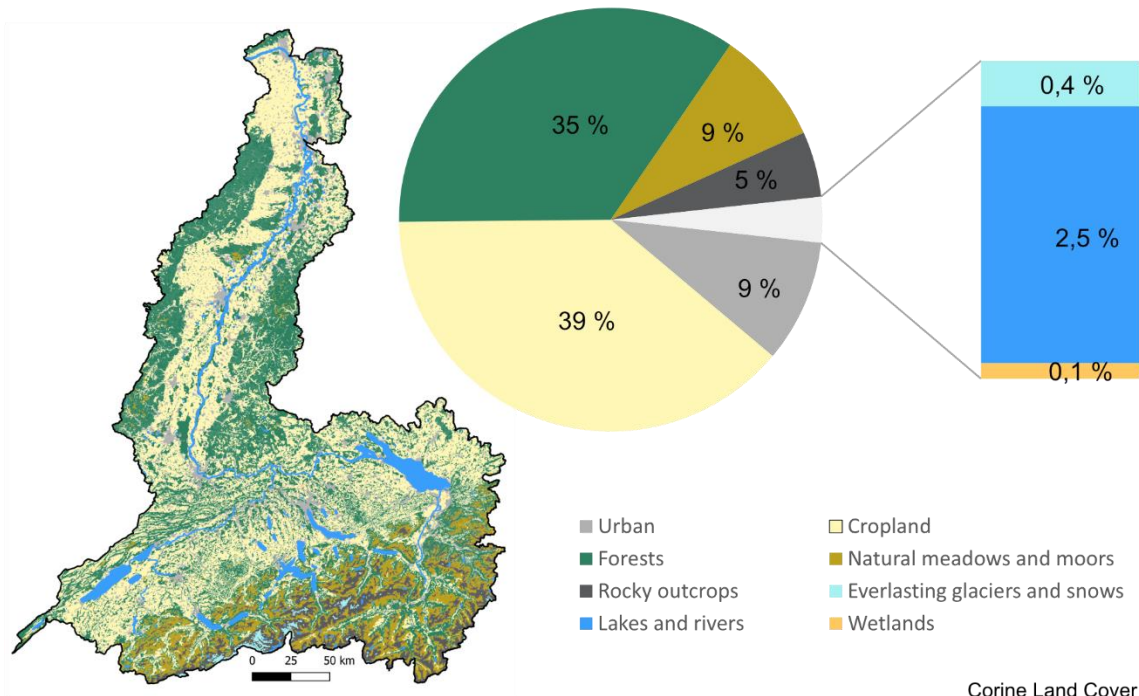


Figure 8 : Occupation du sol du bassin versant du Rhin supérieur (Corine Land Cover, 2018)

Les apports anthropiques massifs (métaux, nutriments) au Rhin ont culminé dans les années 1970, époque à laquelle il était qualifié d' « égout à ciel ouvert » (Verweij, 1999). Ces pollutions accidentelles ou non du fleuve ont eu des impacts transfrontaliers majeurs (Ly Keng, 2021). Les deux principaux

événements historiques sont (1) les rejets salins notamment miniers (MDPA) qui ont causé des contaminations aux chlorures de la nappe phréatique aux Pays-Bas (Ly Keng, 2021) à l'origine de restrictions d'alimentation en eau potable, et (2) le désastre écologique de l'accident Sandoz de novembre 1986 (Plum et Schulte-Wülwer-Leidig, 2014; CIPR, 2016). Ces pollutions du fleuve ont conduit à la promulgation, le long du Rhin, de mesures de protection environnementales spécifiques, dans le cadre d'une collaboration internationale, avec la création en 1963 de la Commission Internationale pour la protection du Rhin (CIPR) dont l'action s'est mise en place progressivement (Figure 9). Un premier programme de protection du Rhin débuta en 1985 (CIPR, 2003) dans l'objectif de réduire les rejets grâce à l'optimisation et la modernisation des STEPS (Comité de Coordination Rhin, 2005). Certaines mesures adoptées pour la protection du Rhin furent transcrites dans le droit européen, telles que certaines Normes de qualité environnementales (NQE, directive 2008/105/CE, Ly Keng, 2021).

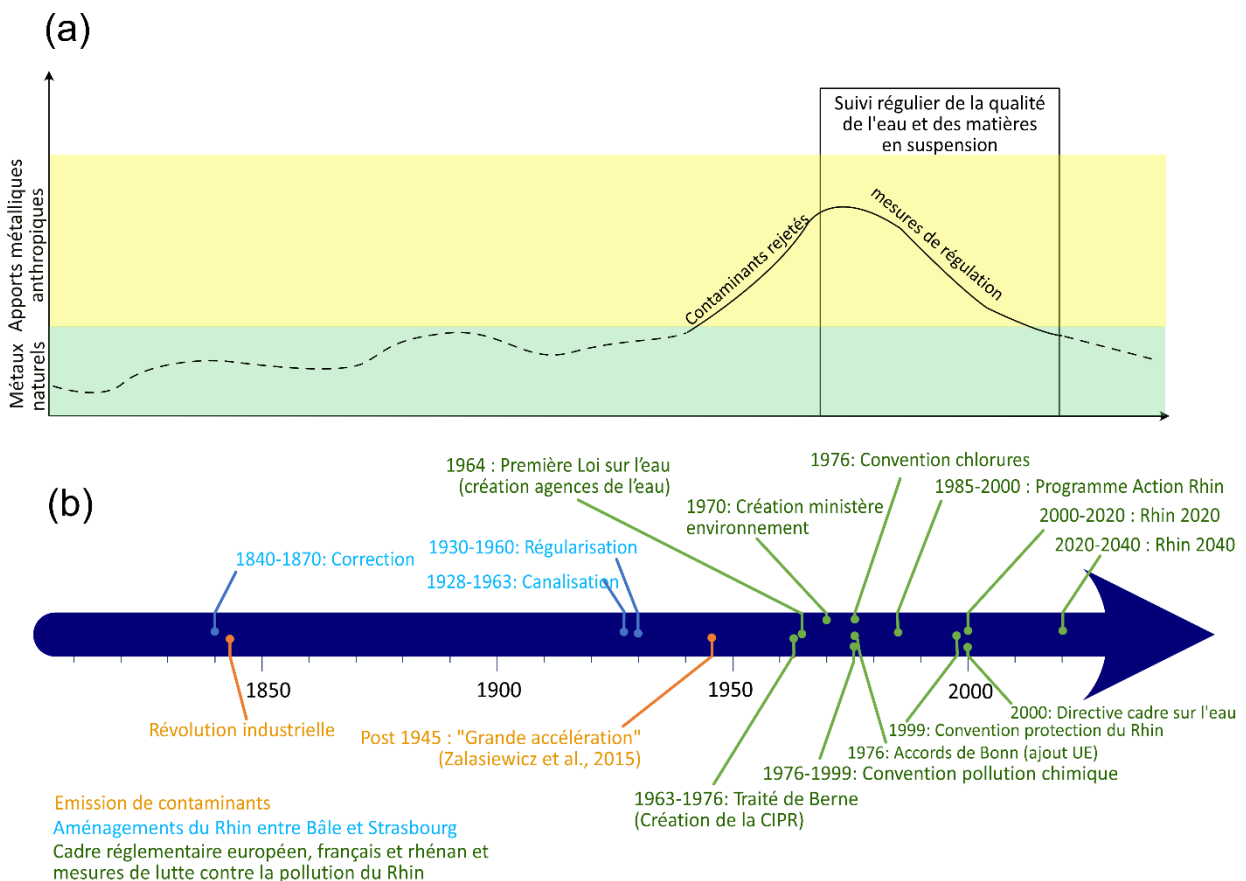


Figure 9 : (a) Schéma conceptuel de la tendance évolutive des apports métalliques anthropiques dans les hydrosystèmes fluviaux européens depuis le milieu du XIXe siècle, (b) frise chronologique de faits historiques marquants liés aux aménagements du Rhin, aux activités anthropiques et à la réglementation et aux mesures de protection environnementales européennes, françaises et rhénanes.

## 2. Sites d'études

Différents compartiments actuels et passés du Rhin supérieur ont été étudiés à partir de quatre archives sédimentaires ainsi que de 13 dépôts de crue collectés entre Bâle et Strasbourg. Les contextes locaux propres à chaque site d'étude sont présentés ci-dessous.

Les sites d'étude ont été sélectionnés sur la base d'une analyse planimétrique combinant les données de LIDAR aéroporté de la bande rhénane (Land Baden-Württemberg, 2000-2005) pour la visualisation des chenaux actuels et anciens marquant le paysage actuel, et les données de cartes anciennes diachroniques géoréférencées et digitalisées permettant de comprendre l'évolution bi-séculaire de l'hydrosystème au droit de chaque site. L'étude LIDAR et des cartes anciennes a permis de présélectionner plusieurs sites pour lesquels les dépôts sédimentaires ont été induits par la correction du Rhin et dont la connectivité hydro-sédimentaire s'est maintenue tardivement, grâce à la présence de chenaux secondaires. L'étude LIDAR permet d'identifier dans les paléochenaux ainsi que les zones de remblais artificiels.

La base de données de cartes historiques géoréférencées<sup>3</sup> et digitalisées<sup>4</sup> est composée des cartes de 1778 (Corps Royal du Génie), 1828 (Baden Rheingrenzberichtigungs Bureau), 1838 (Johan Gottfried Von Tulla), 1872 (Carte d'état-major), 1926 (Service Géographique de l'Armée) et 2012 (IGN). Ces cartes ont été sélectionnées et digitalisées en raison de la représentation relativement précise du réseau hydrographique du Rhin (Houssier, 2014). Elles permettent de couvrir l'évolution de l'hydrosystème non aménagé (1778, 1828, 1838), sauf exceptions locales, puis les aménagements et leurs impacts sur les cartes postérieures à 1838. Ces géoréférencements et digitalisations reposent sur le travail collaboratif de 2 stages de master 2 (Boisson, 2019; Heitz, 2019), de cette thèse ainsi que du post-

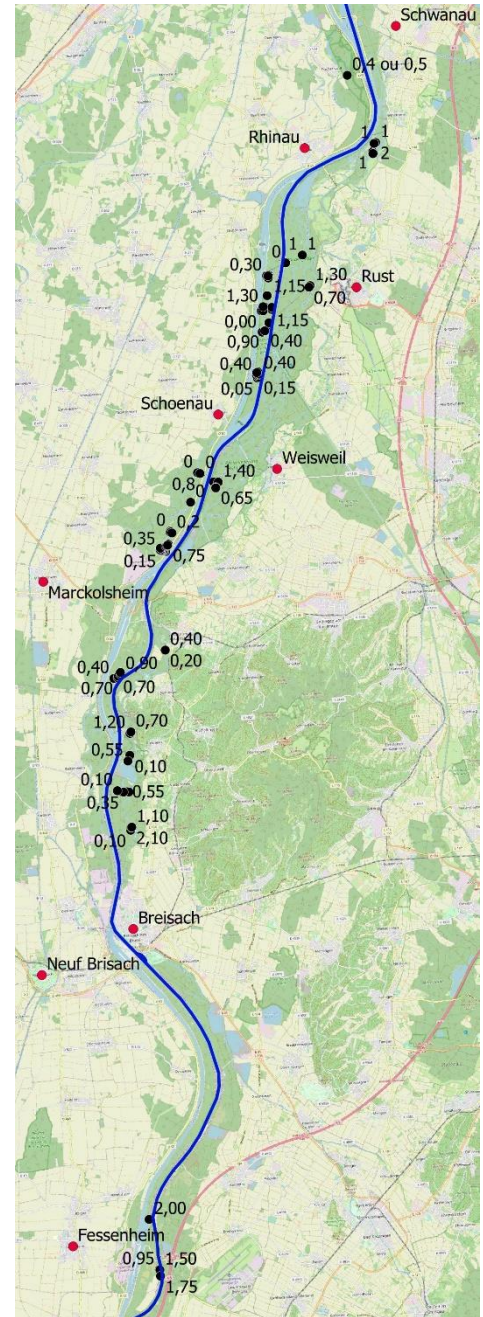


Figure 10 : Carte des sondages pénétrométriques réalisés dans la présente étude et épaisseurs sédimentaire associées

<sup>3</sup> Attribution de coordonnées spatiales aux cartes anciennes, ici Lambert II étendu (code EPSG : 27572) à partir de points de repères supposés fixes dans le paysage (e.g., clochers d'églises, bâtiments, intersections de routières)

<sup>4</sup> Vectorisation des unités hydro-morphologiques en fonction de la classification de (Eschbach et al., 2018)

doctorat de Valentin Chardon (2020-2022). La fiabilité spatiale de ces données repose sur la qualité initiale des cartes ainsi que sur le géoréférencement utilisé. L'erreur quadratique moyenne (RMSE), définissant la précision spatiale de ces données est de l'ordre d'environ 20 m (Chardon et al., 2022). Cette analyse planimétrique fine a permis de poser un premier cadre temporel aux dépôts sédimentaires situés le long du Rhin actuel.

Cette analyse planimétrique a été complétée par plus d'une centaine de sondages pénétrométriques et à la tarière manuelle réalisés entre Bâle et Strasbourg, afin de caractériser la variabilité spatiale de l'épaisseur et de la granulométrie des dépôts sédimentaires fins dans la plaine alluviale (Figure 10). Les dépôts sélectionnés (Table 2) présentent une épaisseur de sédiments fins relativement conséquente, d'au moins 1 m. Afin d'obtenir, pour chaque site, une résolution temporelle la meilleure possible, le pas d'échantillonnage a été de quelques centimètres par échantillon. Nous avons privilégié la réalisation de fosses sédimentaires pour les dépôts sédimentaires les moins épais, à Rhinau et Marckolsheim. Cette approche permet de prélever de grands volumes d'échantillons et de garantir une meilleure représentativité de ceux-ci. Elle permet également de s'affranchir de plusieurs problèmes potentiels propres aux carottages sédimentaires, dont le tassement, l'effondrement dans le trou de forage rendant difficile l'estimation de la profondeur des dépôts, etc. Cependant, il n'a pas été possible de réaliser de fosse à Kembs et à Baltzenheim en raison de l'épaisseur plus importante des dépôts de sédiments (supérieure à 2 m) et nous avons réalisé dans ces deux sites des carottages sédimentaires.

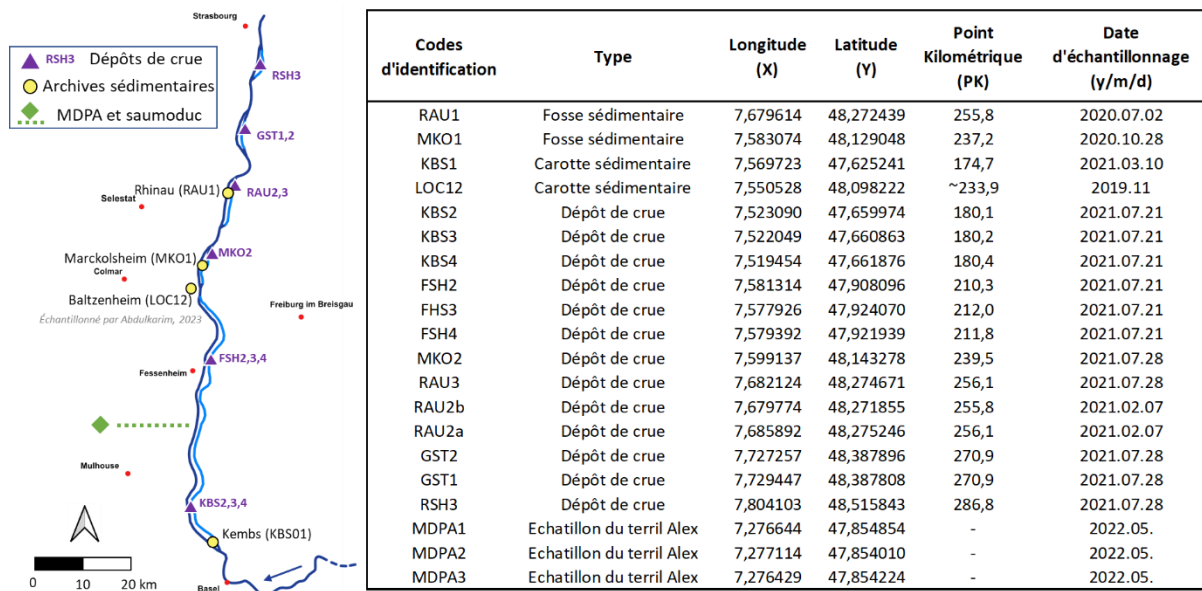


Figure 11 : Localisation des sites d'échantillonnage le long du Rhin supérieur entre Bâle et Strasbourg et Table 2 : Codes d'identification et coordonnées GPS associées

## 2.1. Kembs (KBS1)

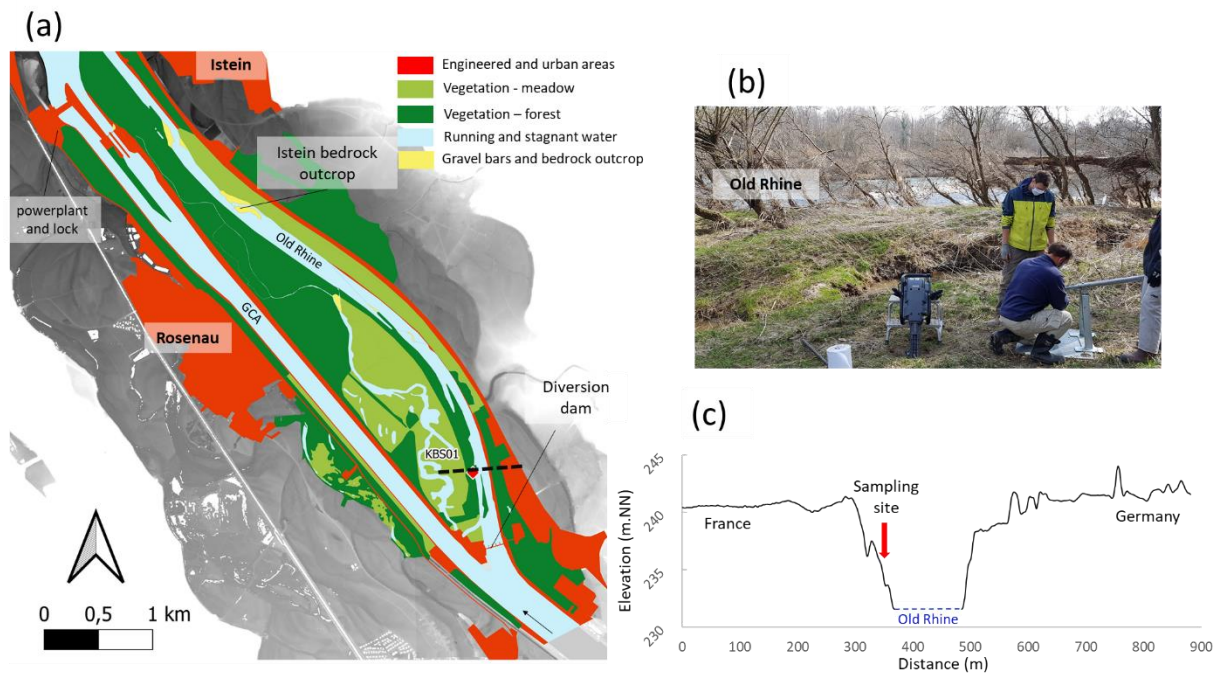


Figure 12 : (a) Localisation du site de Kembs, à l'aval du barrage de dérivation de Kembs, avec le fond topographique basé sur le modèle numérique de terrain à 1m (RGE ALTI, IGN, 2009) et le LIDAR (Land Baden-Württemberg, 2000-2005) révélant les anciennes formes fluviales, (b) photographie de la zone de prélèvement de la carotte sédimentaire, (c) visualisation du profil en travers

La carotte de Kembs est échantillonnée au PK 174,7, sur la rive française du Vieux-Rhin, quelques kilomètres à l'aval de l'agglomération de Bâle (Figure 11) et à 0,7 km à l'aval du barrage de dérivation de Kembs (Figure 12), au sein de la réserve naturelle de la Petite Camargue Alsacienne. Ce barrage, qui barre l'extrémité amont du Vieux-Rhin, détourne l'essentiel du débit vers le Grand Canal d'Alsace (GCA) en-dehors des crues et court-circuite le Vieux-Rhin sur 52 km. Cette structure GCA/VR résulte de la canalisation locale du Rhin qui s'est achevée en 1932 avec la mise en service de l'usine hydro-électrique de Kembs. Le prélèvement est situé dans le lit mineur du Rhin, court-circuité par le barrage de dérivation du GCA. La carotte sédimentaire, d'une épaisseur de 200 cm, a été prélevée sur un atterrissement lié aux travaux de reconstruction du barrage de dérivation remis en service en 1946 (EDF, 1982, Figure 40) après la destruction des aménagements lors de la seconde guerre mondiale. Le Rhin à hauteur du site de carottage s'est légèrement incisé (environ 1 m) au cours des 200 dernières années (Figure 3) induisant une diminution de la submersibilité du site.

La canalisation a fortement modifié le régime hydrologique du site d'étude en réduisant drastiquement les débits en transit dans le Vieux-Rhin à partir de 1932 et jusqu'à aujourd'hui, excepté durant la Seconde Guerre mondiale avec la destruction du barrage de dérivation. En effet, hors épisodes de crues, la majorité des débits transitent dans le GCA et seul un faible débit résiduel (débit réservé) transite par le Vieux Rhin. Le débit d'équipement dans le GCA (c'est-à-dire le débit maximal pouvant

transiter dans le GCA) a évolué au court du temps : il était de de  $850 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  en 1932 et a été augmenté à  $1400 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  à partir de 1983 (Arnaud, 2012) et jusqu'à aujourd'hui. Dans ces conditions, seul le débit réservé est déversé dans le Vieux-Rhin. Ce débit réservé varie en fonction des périodes de l'année. Il variait initialement de  $20$  à  $30 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  et a été porté à  $50$  à  $140 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (EDF, 2010; Chardon, 2019). Lorsque le débit est supérieur à la somme du débit réservé et d'équipement, l'excès est déversé dans le VR.

Sur ce site 32 échantillons ont été prélevés sur la carotte sédimentaire pour des épaisseurs comprises entre 4 et 7 cm, en suivant autant que possible le log stratigraphique. Les résultats de ce site d'étude sont détaillés dans le **Chapitre 5**.

## 2.2. Marckolsheim (MKO1)

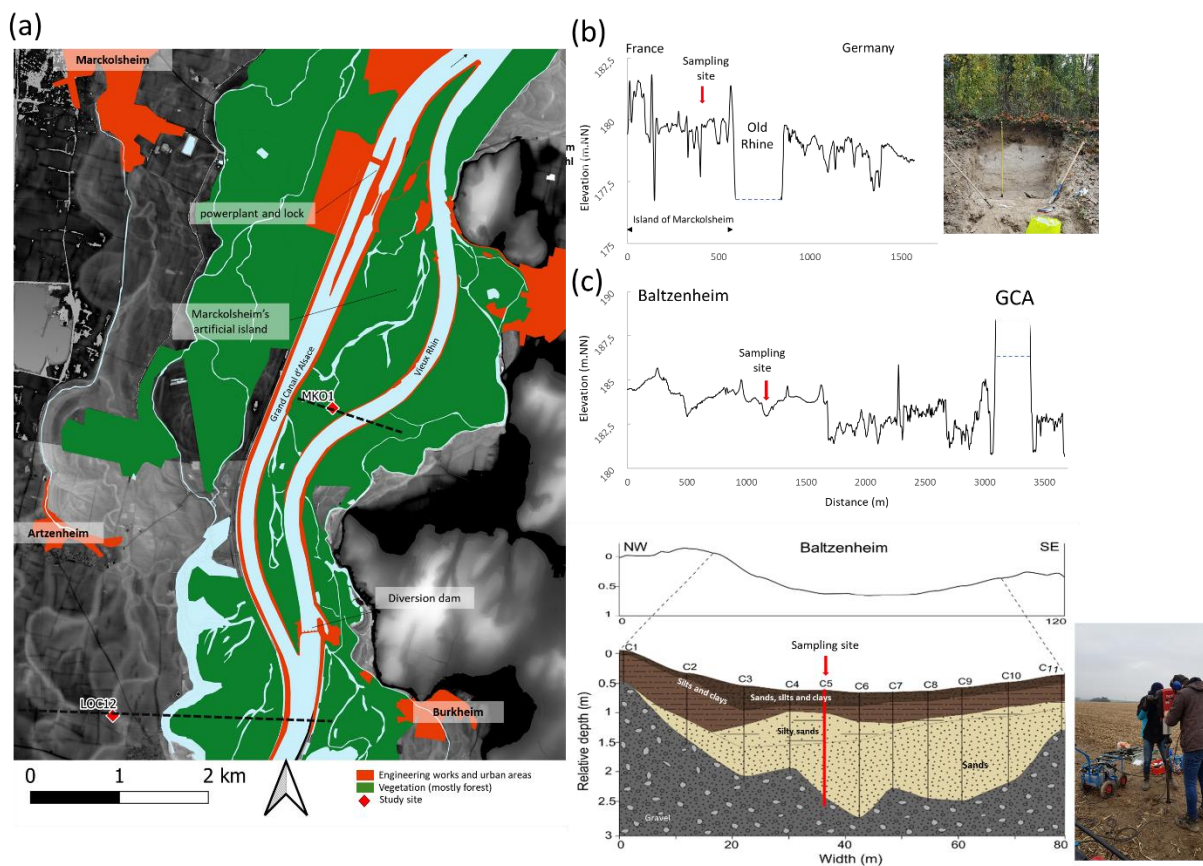


Figure 13 : (a) Localisation des zones de carottage de Marckolsheim et Baltzenheim, avec le fond topographique basé sur le modèle numérique de terrain à 1m (RGE ALTI, IGN, 2009) et le LIDAR (Land Baden-Württemberg, 2000-2005), révélant les anciennes formes fluviales, (b) profil en travers de Marckolsheim et photographie du site de prélèvement, (c) profil en travers de Baltzenheim prélevé sur une parcelle agricole et figure de la nature du comblement du paléo-chenal (modifié après (Abdulkarim, 2023)).

La fosse de Marckolsheim a été prélevée sur l'île de Marckolsheim au PK 237,2. Cette île, qui s'étend sur  $\sim 8$  km entre les PK 234.3 et 242, est une île artificielle bordée par le VR à l'est et le GCA à l'ouest, depuis la mise en service de l'usine hydroélectrique de Marckolsheim en 1961 (Figure 13). L'hydrologie du Vieux-Rhin est grandement affectée par la canalisation. Depuis la canalisation, lorsque les débits

sont inférieurs à  $1400 + 15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , seul le débit réservé de  $15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  transite dans le vieux Rhin, le reste du débit transitant dans le GCA. Les débits n'augmentent dans le VR que lorsque des déversements sont effectués dans le cas de crues dont le débit est supérieur à  $1400 + 15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ .

La fosse a été réalisée dans la berge d'un chenal latéral à écoulement intermittent (carte IGN 2012) asséché lors des visites et de l'échantillonnage. L'épaisseur du dépôt de sédiment fin au-dessus du gravier est d'environ 150 cm. La forêt mature sur le site, de type frênaie-chênaie, témoigne d'un milieu à faible dynamique géomorphologique, qui n'est aujourd'hui plus submergé. Lors de la prospection antérieure à la réalisation de la fosse de Marckolsheim, des graviers affleurants ont été fréquemment constatés. Lorsque les graviers étaient non affleurants, les sorties des terriers attestent quasi-systématiquement de la faible épaisseur des dépôts de sédiments fins au-dessus de ceux-ci. Ces faibles épaisseurs de sédiments fins sont liées à une incision post-corréction de plus de 2 m entre 1850 et 1950 (Figure 3) qui a induit une forte diminution de la connectivité hydrologique latérale.

Sur ce site la colonne sédimentaire de 145 cm a été échantillonnée avec 28 échantillons, prélevés par tranche de 5 cm, tous les 5 cm. Les résultats de ce site d'étude sont détaillés dans le **Chapitre 5**.

### 2.3. Île artificielle de Rhinau (RAU1)

L'île de Rhinau s'étend sur 10 km entre les PK 159,8 et 249,1 et constitue, dans ses deux-tiers sud, la réserve naturelle nationale de l'« île de Rhinau ». Cette île artificielle est délimitée par le Vieux-Rhin à l'est et le Grand-Canal d'Alsace à l'ouest, dont l'usine hydro-électrique a été mise en service en 1963 (Figure 14). Contrairement à la plupart des zones anciennement inondables situées le long du tronçon rhénan étudié, l'inondabilité (et la sédimentation) sur l'île de Rhinau a été globalement constante, à la suite de la correction comme l'atteste le profil en long diachronique (Figure 3), notamment en raison du point d'inflexion du tracé du Rhin situé en aval, à hauteur du village de Rhinau (Carbiener and Dillmann, 1992; Maire and Sanchez-Perez, 1992; Buck *et al.*, 1993; Schmitt *et al.*, 2016). La fosse de Rhinau, au droit de laquelle les échantillons ont été prélevés, est située à 10-20 mètres à l'ouest du chenal latéral du Schaftheu (PK 255,3, Figure 3). Le régime hydrologique de l'île de Rhinau et les particularités propres au site d'échantillonnage sont détaillés dans le **Chapitre 3**. Sur ce site, dont la

colonne sédimentaire est de 105 cm, 21 échantillons ont été prélevés par tranche de 3 cm tous les 5 cm. Ce site d'étude fait l'objet des **Chapitres 3 et 4**.

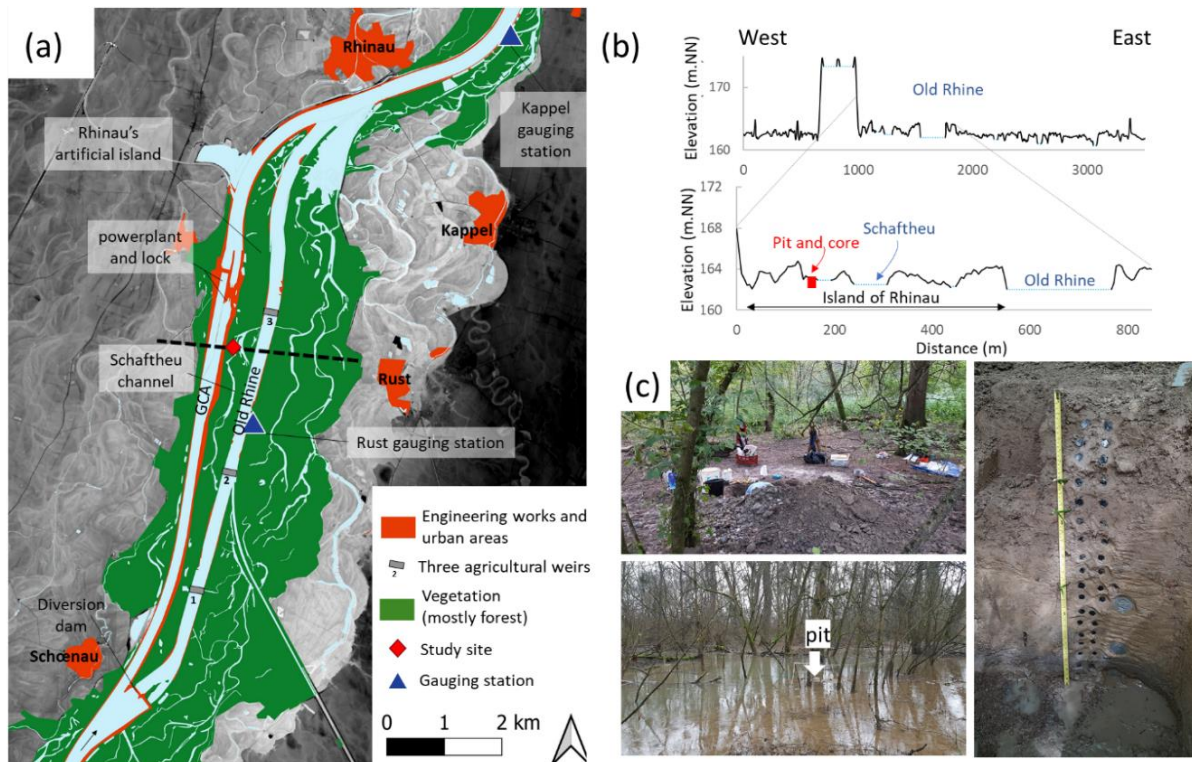


Figure 14 : (a) Localisation du site de Rhinau à proximité du bras latéral du Schaftheu avec le fond LIDAR révélant les anciennes formes fluviales, (b) visualisation topographique basée sur le modèle numérique de terrain à 1m (RGE ALTI, IGN, 2009) et le LIDAR (Land Baden-Württemberg, 2000-2005) et un profil en travers à deux échelles, (c) photos du site lors de l'échantillonnage et submergé (cru de 01.2021)

## 2.4. Dépôts de crues

En plus des archives sédimentaires, plusieurs échantillons de dépôts de crues ont été prélevés le long du linéaire fluvial étudié. Deux échantillons ont été prélevés à Rhinau, à proximité du site de carottage lors de la crue de janvier 2021. Après la crue de juillet 2021, une campagne de prélèvements de sédiments fraîchement déposés a été réalisée entre Bâle et Strasbourg (Figure 15). Les échantillons ont été principalement collectés sur le chemin de halage des tronçons de Vieux-Rhin des quatre festons, sur la végétation, ce qui a permis d'identifier les sédiments fraîchement déposés.

Des échantillons ont aussi été prélevés au niveau des bouchons de Kembs et Fessenheim. Ces bouchons constituent des zones d'élargissement du VR soumis à une dynamique de dépôt de sédiments fins.



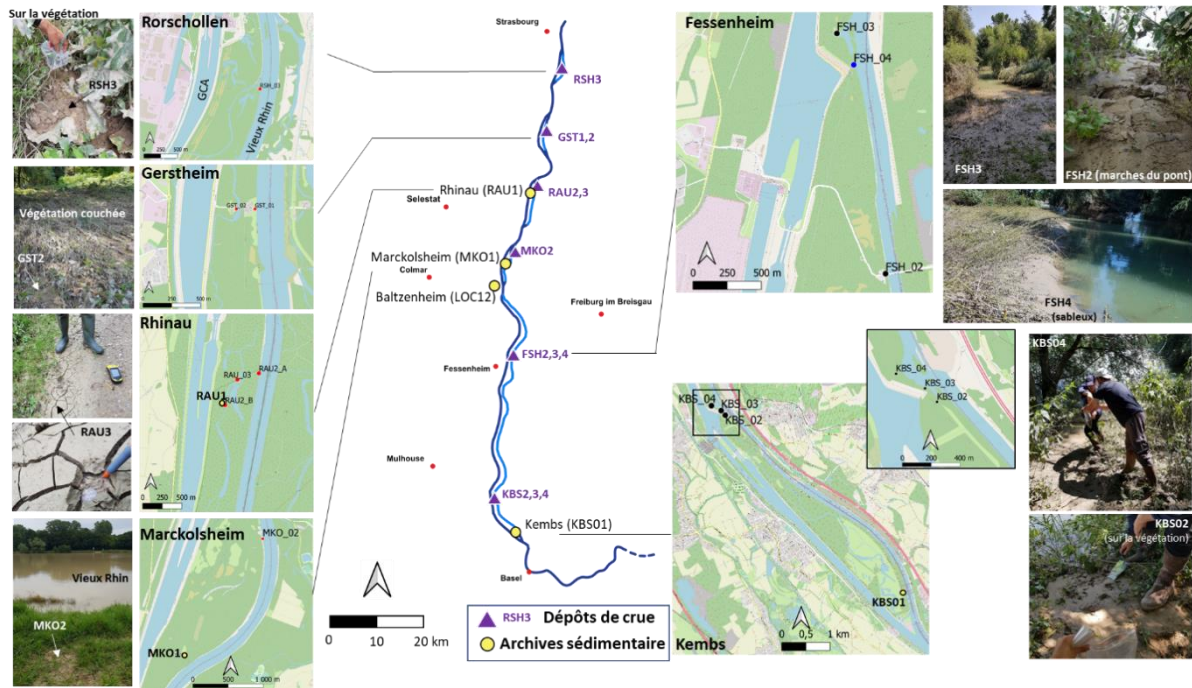


Figure 15 : Contexte de prélèvement des dépôts de crue collectés le long du Rhin à la suite de la crue de janvier 2021 pour les échantillons RAU2a et RAU2b prélevés à Rhinau (débit maximal journalier à Bâle de  $2,856 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , soit environ la  $Q_2$ ) et à la crue de fin juillet 2021 pour les autres dépôts de crue (avec un débit maximal journalier à Bâle de  $3,450 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , soit environ la  $Q_6$ )

## 2.5. Baltzenheim (LOC12)

A l'inverse des trois archives sédimentaires et dépôts sédimentaires décrits ci-dessus, le site de prélèvement de Baltzenheim n'est pas situé dans la bande active actuelle du Rhin, mais en retrait à environ 2 km à l'ouest de celle-ci. Le site étudié est situé à l'ouest du Grand Canal d'Alsace (Figure 13), au sein d'un paléochenal du Rhin caractérisé dans le cadre de la thèse de (Abdulkarim, 2023). Ce paléochenal, apparaissant nettement sur le LIDAR et visible sur le profil topographique (Figure 13), est large d'environ 80 m et présente une profondeur maximale de 2,8 m ((Abdulkarim, 2023). Le site correspond à une parcelle agricole cultivée. Sur cette archive sédimentaire de 210 cm, 13 échantillons ont été analysés dans le présent travail. Les résultats issus de cette archive sont présentés dans le **Chapitre 5**.

## **Chapitre 3 : Approche géochronologique multi-méthodes pour comprendre la sédimentation des plaines inondables (sub-)modernes (Rhin supérieur, France)**

Ce chapitre est rédigé en anglais et se compose d'un article soumis dans la revue scientifique Quaternary Geochronology.



## Multi-method geochronological approach to reconstruct post-1800 floodplain sedimentation (Upper Rhine, France)

Cassandra Euzen<sup>1</sup>, François Chabaux<sup>2</sup>, Gilles Rixhon<sup>1</sup>, Frank Preusser<sup>3</sup>, Frédérique Eyrolle<sup>4</sup>, Valentin Chardon<sup>1</sup>, Anja M. Zander<sup>5</sup>, Dominique Badariotti<sup>1</sup>, Laurent Schmitt<sup>1</sup>

- 1- Laboratoire Image Ville Environnement (LIVE UMR 7362), Université de Strasbourg CNRS ENGEEES ZAEU LTER, 3 rue de l'Argonne, 67083 Strasbourg, France
- 2- Institut Terre et Environnement de Strasbourg (ITES UMR 7063), Université de Strasbourg CNRS ENGEEES, 5 rue René Descartes 67000 Strasbourg, France
- 3- Institute of Earth and Environmental Science, Faculty of Environmental and Natural Resources, University of Freiburg, Albertstr. 23b, 79104 Freiburg, Germany
- 4- Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) - PSE-ENV/SRTE/LRTA - Centre de Cadarache, bat 159, 13115 St Paul-lès-Durance, France
- 5- Institute of Geography, University of Cologne, Otto Fischer Str. 4, 50674 Cologne, Germany

\*Correspondance : Cassandra Euzen ([cassandra.euzen@live-cnrs.unistra.fr](mailto:cassandra.euzen@live-cnrs.unistra.fr)) François Chabaux ([fchabaux@unistra.fr](mailto:fchabaux@unistra.fr)) Laurent Schmitt ([laurent.schmitt@unistra.fr](mailto:laurent.schmitt@unistra.fr))

**Keywords:** Upper Rhine floodplain, geochronology, IRSL single-grain, <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub>, IRSL screening, portable luminescence reader, planimetric, stratigraphic and hydrological analyses, age-depth model

## Abstract

The precise dating of sedimentary archives covering the last 200 years in floodplains massively impacted by human activities is a major challenge. A combination of geochronological approaches is necessary to accurately date post-1800 sedimentary deposits. Here, we use a combination of a wide range of methods to unravel floodplain sedimentary dynamics, through the example of the Upper Rhine which is a highly regulated river. This comprises short-lived radionuclides ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) and Infrared Stimulated Luminescence (IRSL) single-grain dating. Luminescence profiling methods (IRSL screening, portable luminescence reader) were also used to further characterise sedimentation dynamics. These were combined with a global hydrogeomorphological approach based on historical planimetric and hydrological data and the knowledge of engineering works and the morpho-sedimentary adjustments they induced. Our study has demonstrated the value of old historical maps, which provide precise time markers for dating the sedimentary archive under study. We illustrate different assumptions, validity domains and limitations inherent to each method, especially the complexity of the  $^{137}\text{Cs}$  to date floodplain sediments and the potential of luminescence methods for dating and estimating the sedimentation continuity. We finally show the advantage of combining geochronological approaches in the construction of robust age models for young floodplain sedimentary archives in highly anthropized fluvial environments.

## 1. Introduction

As human settlements are mainly located along rivers (Lockaby et al., 2008), reconstructing the past temporal evolution of fluvial hydrosystems, especially the largest ones, is crucial. This reconstruction involves the combination of (i) hydro-geomorphological characteristics, (ii) sedimentation dynamics, and (iii) water/sediment chemical composition. It does not only allow understanding the human-induced impacts on past and present functioning of hydrosystems (Knox, 2001; Engstrom et al., 2009; Pears et al., 2023) but also helps predicting their future evolution and building sustainable management and restoration strategies (Kondolf et al., 2006). Human impacts and human-made modifications on fluvial hydrosystems have increased over the last two millennia and have reached the main tipping points at the onset of the Industrial Revolution (Allen, 2009), during which river regulation works were frequently undertaken in many parts of Europe (e.g., Surian, 1999; Hohensinner et al., 2013; Vauclin et al., 2020b) or North America (e.g., Grams et Schmidt, 2002; Downs et al., 2013). In order to assess the historical releases of pollutants and the human-induced impacts on hydrosystems, several studies monitored suspended loads (e.g., Garzanti et al., 2011; Fan et al., 2020; Dendievel et al., 2022). However, these sedimentary and/or hydrogeochemical surveys intrinsically are limited in time, starting in the second half of the 20<sup>th</sup> century at best.

Whilst the study of floodplain sediments (including their side-channels) recording periodic fluvial overbank deposition represents the best option to investigate more ancient historical periods (Müller, 1977; Matys Grygar et al., 2012), producing accurate and precise age estimate of young fluvial deposits (i.e. <100-200 to 1000 years old) remains a challenge. This is especially true since depositional dynamics, hence sediment archival capacity, strongly varies with the spatio-temporal evolution of hydrological connectivity between the main channel and floodplains (Dhivert et al., 2015; Vauclin et al., 2020a; Hohensinner et al., 2022). So far, there is no single protocol for efficient dating very young fluvial deposits (<100-200 yrs; Chamberlain et al., 2020). On the one hand, classical indirect approaches involve the study of historical maps (Preusser et al., 2016; Hohensinner et al., 2013) or quantitative historical hydrological data (e.g., Hobo et al., 2010; Dhivert et al., 2015; Toonen et al., 2015; Zhang et al., 2015), associated with the temporal evolution of both lateral connectivity and sediment characteristics (Eschbach et al., 2018; Vauclin et al., 2020b). On the other hand, both isotopic and palaeodosimetric dating methods can be used to define numerical ages assessing the timing of floodplain deposition over the last centuries (Rixhon, 2022). Isotopic methods primarily encompass short-lived radionuclides, i.e.  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{239+240}\text{Pu}$  (Walling, 1999; Morereau, 2017; Foucher et al., 2021; Klemm et al., 2021), along with the method of lead excess ( $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ; e.g., Gobeil, 1999; Stam, 1999; Walling, 1999; Matys Grygar et al., 2012; Sun et al., 2019), and radiocarbon dating (e.g., Ely et al., 1992; Saint-Laurent et al., 2010; Lespez et al., 2011; Chamberlain et al., 2020). Paleodosimetric methods

primarily involve luminescence, which was originally developed to date late Pleistocene deposits (e.g., Cordier et al., 2006) but has been increasingly applied to young fluvial environments worldwide (i.e. Holocene and last centuries; e.g., Madsen et al., 2005; Preusser et al., 2011; Chamberlain et al., 2020; Pears et al., 2023), including those of the Rhine River (Preusser et al., 2016; Eschbach et al., 2018). Furthermore, luminescence profiling methods are based either on measurements in portable readers (e.g., Sanderson and Murphy, 2010) or on sample response to laboratory test doses, such as the so-called Infra-Red Stimulated Luminescence (IRSL) screening (May et al., 2018). While the former was developed to identify deposition breaks or erosional phases (e.g., Muñoz-Salinas et al., 2011; Kinnaird et al., 2017; Robins et al., 2021), the latter provides semi-quantitative age information (e.g., May et al., 2018; Schulze et al., 2022). Combining these different approaches, though rarely done so far, seems promising for improving chronological reconstructions of recent floodplain environments (Gell et al., 2009; Rixhon, 2022). Chamberlain et al. (2020), recently combined geochronologic and instrumental approaches for dating sedimentary deposits in the Bengal deltaic system for the Pleistocene to recent times.

In the present study, we evaluate the potential of multi-method geochronological approaches for dating recent sedimentary deposits (<200 years) in the Upper Rhine floodplain. This river section, strongly differing from deltaic systems, has been strongly engineered over the last 200 years, inducing substantial changes of sedimentation dynamics in this area. The dating of these deposits is a challenge for reconstructing human impacts in heavily engineered river hydrosystems. We combine (i) relative dating methods based on historical maps and hydrological records with (ii) numerical dating using short-lived radionuclide methods ( $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) and (iii) single-grain IRSL. We also apply high resolution luminescence profiling using both a portable reader and lab-based IRSL screening. This methodological combination focuses on the so-called Rhinau Island, ~30km upstream of the city of Strasbourg because (i) geomorphological adjustments induced by regulation works during the last two centuries are well understood (Maire and Sanchez-Perez, 1992; Chardon et al., 2022a) and (ii) abundant historical data (i.e. maps and hydrological monitoring) provide useful information to be confronted with numerical dating results. In addition to robustly constrain the history of the studied sedimentary deposits, this methodological combination aims both to better grasp the limitations of each method and the methodological advantage of combining them.

## 2. Study area

The Rhinau Island is located along the Upper Rhine floodplain which represents the inner part of a major graben structure running some 350 km from SSW to NNE, from the Jura Mountains to the Rhenish Massif (e.g., Rotstein et al., 2006). Until the beginning of the 19<sup>th</sup> century, the Upper Rhine

exhibited a marked downstream channel pattern evolution, with (i) a braided, (ii) a braided/anastomosing (including the Rhinau Island), (iii) an anastomosing/meandering and (iv) a meandering reach (Carbiener, 1969, 1983, Fig. 16b). The hydrogeomorphological setting and dynamics of this river-floodplain system was heavily altered by three phases of engineering works during the 19<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> centuries (Honsell, 1885; Lefoulon, 1959; Schneider, 1966; Lévy, 1982; Tricart and Bravard, 1991; Descombes and Robineau, 1996; Schmitt et al., 2019; Wantzen et al., 2022). The correction performed from 1840 to 1870 primarily aimed to control floods and enhance navigation and agriculture (note that years or dates are expressed in Common Era –CE– hereinafter). It narrowed both, the previously braided belt within two stabilized banks (width: 200 to 250 m) and the flooding area (from 5-7 to 1-2 km) via the construction of two high-flow dikes (Tricart and Bravard, 1991; Bernhardt, 2000; Herget et al., 2005). Significant thalweg shortening resulted in a widespread average incision of 1 to 2 m over the next 150 years, peaking around 7 m at Ottmarsheim in the upstream reach (Felkel, 1969). Note that the Rhinau area contrasts with this general trend as ~0.5 m thick aggradation was recorded over the same timespan (Carbiener and Dillmann, 1992; Maire and Sanchez-Perez, 1992; Schmitt et al., 2016). The second, regularisation phase (1930-1958) consisted in constructing alternate groyne fields in the main corrected channel to improve navigation (Schneider, 1966). The canalisation phase (1928-1977) aimed to produce hydropower, facilitate navigation and limit floods. It mainly consisted in the construction of a diversion dam and the so-called *Grand Canal d'Alsace* (GCA) which bypasses the corrected main channel, referred to as the Old Rhine which lost most of its discharge. While the GCA is continuous between Basel and Neuf-Brisach (on a length of 50 km), its next downstream reach (to Strasbourg) is composed by four discontinuous sections forming artificial islands, including that of Rhinau. From Strasbourg to Iffezheim, the main channel was transformed into a canal with fixed banks, that runs some meters above the original floodplain. The canalisation lead to massive functional impacts, including the disconnection of (i) numerous side channels and (ii) loss of ~130 km<sup>2</sup> of flooding areas during this last phase (Dister et al., 1990; Schmitt *et al.*, 2018). Finally, several hydromorphological restoration actions have been undertaken since the 1980's such as dike lowering to increase floodplain connectivity (Carbiener and Schmitt, 2022; Schmitt et al., 2018; Wantzen et al., 2022).



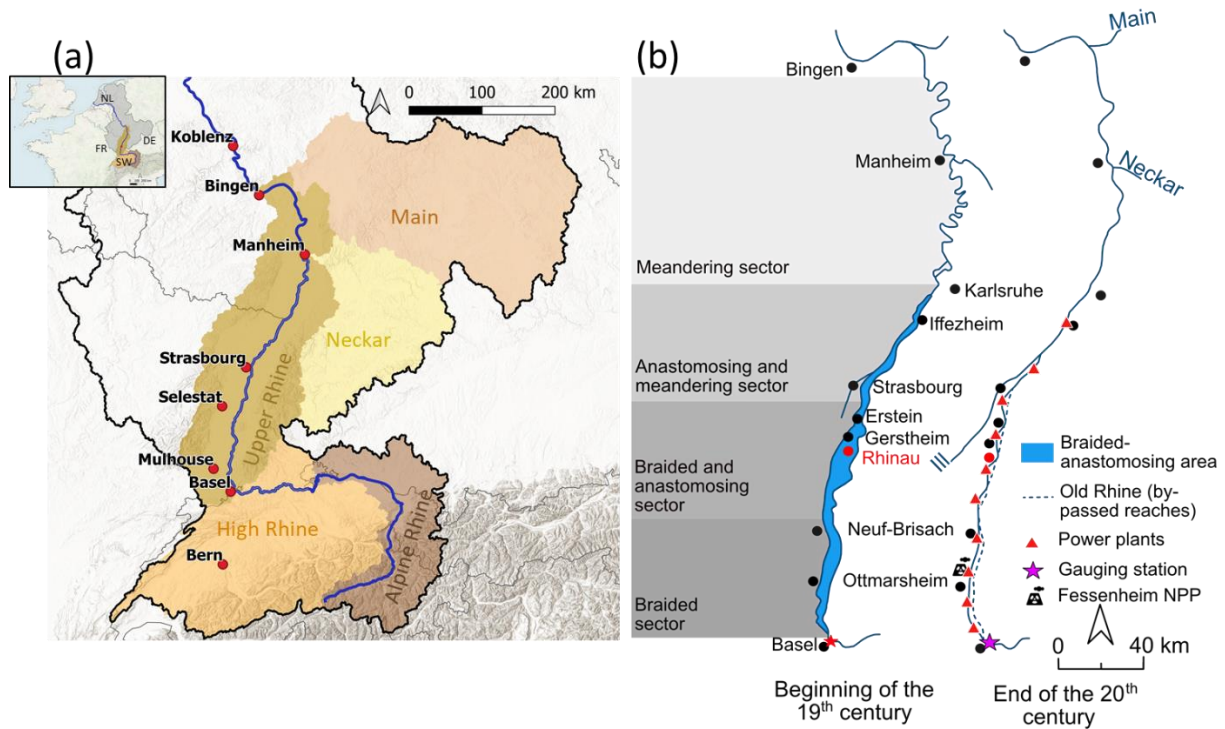


Figure 16: (a) Rhine catchment and topography, and location of the Upper Rhine valley (IKRS, 1977), (b) Schematic longitudinal sectorization of the Upper Rhine before the engineering works (from Carbiener, 1983, modified from Schmitt et al., 2009) and schematic current water pattern (reaches of Rhine canal and Old Rhine).

Sampling took place on the Rhinau Island (48.27243°N, 7.67961°E, Fig. 17a). This site was specifically selected because of its location within one of the most regularly flooded areas along the Upper Rhine between Basel and Strasbourg (Maire and Sanchez-Perez, 1992; Sanchez-Perez and Trémolières, 2003; Chardon et al., 2022a). The Rhinau Island is bordered by the GCA (constructed in 1963) to the West and by the by-passed Old Rhine to the East (Fig. 17a,b). It is crossed by a side channel named Schaftheu, which conveys flood water to the island and favours the flooding during high discharge periods. After 1963, most of the discharge was deviated into the GCA leaving a mere 15 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> flow in the Old Rhine as long as the Rhine discharge measured at Basel is below 1,550 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Beyond this threshold, the excess discharge is spilled into the Old Rhine by the diversion dam (Fig. 17a). This resulted in deepening of the groundwater levels, having negative impacts on agriculture. Therefore, three 3.5 m-high agricultural weirs were built across the Old Rhine in 1963 to prevent water table deepening (i.e. surface water and groundwater). Consequently, the discharge threshold to flood the whole island increased from 2,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> to 2,650 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> after 1963, thereby decreasing both flood frequency and duration (Q<sub>md</sub>, mean daily discharge, Maire and Sanchez-Perez, 1992; Sánchez-Pérez, 1992). Floods here are induced by three processes (Maire and Sanchez-Perez, 1992): (i) bank overflows of the Old Rhine and the Schaftheu, (ii) backwater effect upstream of the third agricultural weir from 1963 to 2005 and a restoration project, affecting the median section of the Schaftheu, and (iii) groundwater rising above the topographical surface. Locally around the study site, the canalisation and Old Rhine dewatering

have not reduced the flood regime due to the backwater effect upstream the agricultural weir. Although there have been several restoration projects conducted on the site (Maire et al., 1999; Meyer et al., 2013), they certainly did not significantly alter the local flood regime. Indeed, the largest interventions, carried out in 2005 (Meyer et al., 2013), consisted firstly of improving the hydrological connection upstream of the Schaftheu (increased flooding) and secondly, reducing local hydraulic turbulence (decreased flooding).

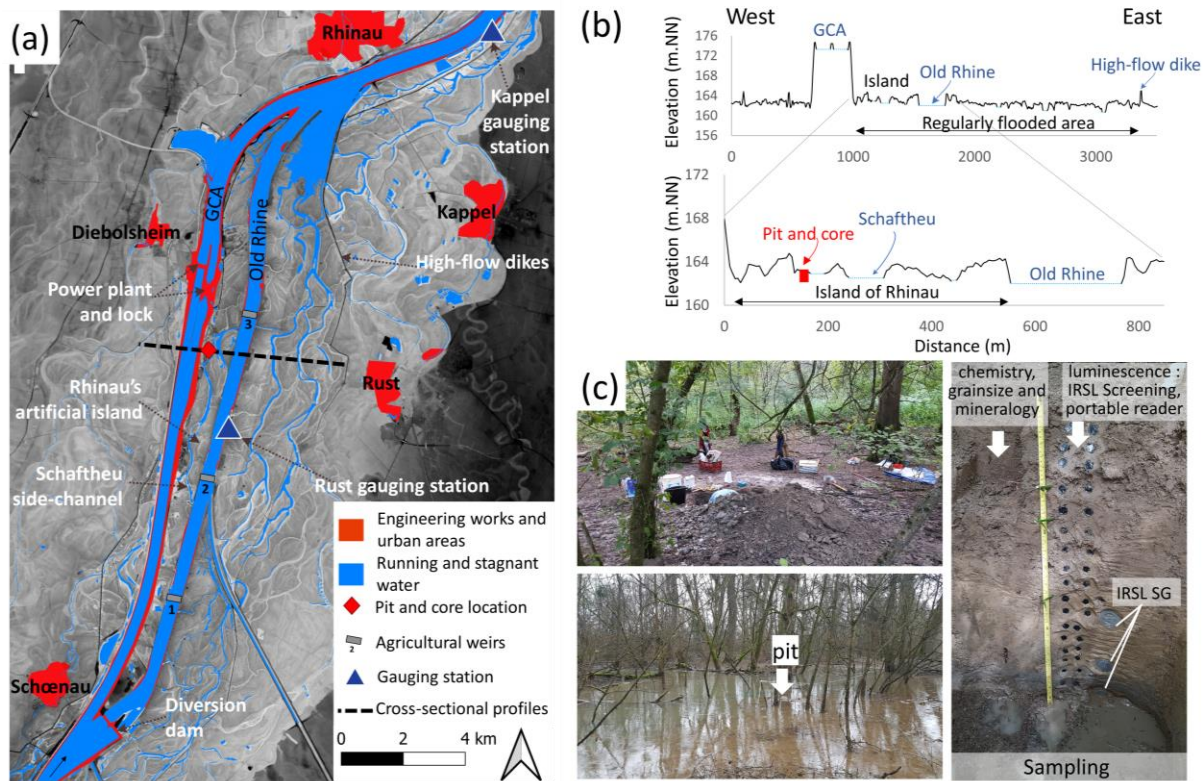


Figure 17: (a) Localization of the studied area on the Rhinau Island close to the Schaftheu, (b) Topographic visualization based on 1 m-Digital elevation model (RGE ALTI, IGN, 2009) and LIDAR (German Government, 2000-2005) and cross-sectional profiles, (c) Pictures of the studied site during sampling and submerged during the 01.2021 flood, (maximum mean daily discharge  $Q_{md} 2,856 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sim Q_2$ , Basel), sampling strategy on the pit

### 3. Materials and methods

#### 3.1. Field strategy: site selection and sediment sampling

To achieve the main goal of this study, sites were selected according to two criteria: (i) fine-sediment deposition starting directly after the Rhine correction of the mid-19<sup>th</sup> century and (ii) regular flooding conditions undisturbed by major engineering works since then. Based on thorough analysis of both historical maps and LiDAR data, we selected a site on the Rhinau Island close to the Schaftheu side channel (Fig. 17a). We performed a twofold sampling, i.e. pit and core, close to a Rhine side-channel. A 1.05 m-deep and 2.00 m-wide pit was dug under a forest cover (Fig. 17c) in July 2020. The

stratigraphy of the fine-grained deposits was logged onsite. Twenty-one 3 cm-thick sediment samples were collected each 5 cm for grain-size, chemical and mineralogical analyses (Fig. 17c). Short half-life radionuclides were measured in ten out of these twenty-one samples, from the subsurface (i.e., 10 cm) to a depth of 55 cm. Two supplementary sets of twenty-one samples each were collected each 5 cm for two luminescence profiling techniques, i.e., portable reader and IRSL screening (Fig. 17c). Three samples for single-grain IRSL dating (SG-IRSL) were collected at 78 cm, 90 cm and 103 cm depth, along with surrounding material for dose-rate measurement. To avoid sunlight exposure, all luminescence samples were collected in opaque tubes hammered in the freshly cleaned surface of the pit and sealed immediately. In March 2021, a supplementary core was collected one meter away from the pit to enhance the vertical resolution of sampling for short half-life radionuclides: 39 samples were collected each ~2 cm from the surface down to 80 cm depth. During the 8-month apart period between pit and core sampling, a flood occurred (~Q<sub>2</sub> at Basel with a maximum mean daily discharge of 2,856 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) and generated new deposition onsite (Fig. 17c).

### 3.2. Planimetric and hydrological data

Already successfully applied to some sections of the Upper Rhine River (e.g., Diaz-Redondo et al., 2016; Eschbach et al., 2018) and its tributaries (e.g., Bruche River, Jautzy et al., 2022), multi-secular planimetric studies provide insights into lateral river dynamics and geomorphological impacts induced by engineering works. Our study is based on a set of ten successive historical co-registered maps, in low flow conditions, ranging from 1778 to 2012, which has been manually digitalised for 1778, 1828, 1838, 1872, 1926 and 2012 (Fig. 18). A set of two historical aerial photographs from 1948 and 1976 has also been used. Separation of hydro-morphological units on each digitized map is based on the classification from Eschbach et al., (2018) and Chardon et al. (2022b). The spatial reliability of the digitized former maps is guaranteed by a Root Mean Square Error (RMSE) around 20 m (Chardon et al., 2022a), so it is possible to discuss changes and heterogeneities larger than 20 m. It allows for a temporal comparison of different hydro-morphological units especially lateral evolution of the main braided belt along with the anastomosing and anabranching channels.

As no major water inflows exist between Basel, Rhinau and Rust (location in Fig. 16 and 17), flow data from Basel as well as the Rhine level in Rust are used to evaluate the evolution of these parameters on Rhinau Island. Measured discharges at Basel, from 1830 to 2021 by the Federal Office for the Environment (FOEN, Fig. 19) as well as water-level variation between 1830 and 1991 at Rust (Fig. 19, from Maire and Sanchez-Perez, 1992) were combined to geomorphological data and data related to human infrastructures, to propose a reconstruction of the flooding history.

### 3.3. Grain-size, mineralogical and geochemical analyses

After collection, sediment samples were dried at 40°C during 14 days, sieved at 2 mm and quartered with a Retsch Riffelteiler 6.5. The cumulative grain-size distribution was obtained by a Beckman Coulter laser diffraction particle size analyser. The characterization of the transport and deposition processes was based on the CM Diagram of Passega (1964, 1977), as already done on the Upper Rhine by Eschbach et al. (2018).

For mineralogy, bulk sediments were crushed with a Retsch agate disc mill and sieved to <125µm. Samples were mounted by lateral holder to avoid any preferred orientation of the particles. Then, analysis was conducted on a copper anticathode equipped Bruker D8 Advance instrument at 40kV and 25mA, at Institut Terre Environnement de Strasbourg (ITES) - Strasbourg - France. The angular scanning is 3-65°/2θ angular scanning every 0.014° over 0.4sec.

Analysis of major element concentrations were performed following the standard method used at ITES laboratory (e.g., Chabaux et al., 2013; Rihs et al., 2020) by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) after lithium tetraborate fusion. Samples were first crushed to <100µm and ignited in an oven successively at 110°C, 375°C (proxy of organic matter content, Heiri et al., 2001) and 1000°C to evaluate sample wetness and loss on ignition (LOI). The analytical uncertainty on major element concentration was of 33 % for P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, <15 % for Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O and <2 % for other major elements. Duplicates shows similar concentrations with a maximum relative difference 3 %. Measured concentration for the rock standards G-SN and BR are in good agreement with its recommended values, with less than 10 % relative difference.

### 3.4. <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs dating methods

Both sedimentary core and pit samples were analysed by gamma spectrometry. Dry samples were conditioned in 17- or 60-mL tightly closed plastic boxes for gamma counting using low-background and high-resolution Germanium Hyper pure detectors at the IRSN/LMRE laboratory in Orsay (Bouisset and Calmet, 1997). The boxes were placed in vacuum sealed packages and stored during at least one month before measurement to ensure the secular equilibrium of the <sup>210</sup>Pb necessary to determine the concentration of <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub> (<sup>210</sup>Pb in excess). Efficiency calibrations were constructed using gamma-ray sources in a 1.15 g cm<sup>-3</sup> density solid resin–water equivalent matrix. Activity results were corrected for true coincidence summing and self-absorption effects (Lefèvre et al., 2003). Measured activities, expressed in Bq kg<sup>-1</sup> dry weight, are decay-corrected to the date of sampling. The activity uncertainty was estimated as the combination of calibration uncertainties, counting statistics summing and self-absorption correction uncertainties. A wide range of gamma emissions are detected with a germanium detector including <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb and <sup>214</sup>Bi used to determine <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub>. Those latter are widely used to date

recent sediment deposits of the last hundred years because their half-life covers several decades: 30.08 years for the  $^{137}\text{Cs}$  and 22.20 years for the  $^{210}\text{Pb}$  (Goldberg, 1963).

#### 3.4.1. $^{210}\text{Pb}$ dating

Lead-210 ( $^{210}\text{Pb}$ ) is a daughter radionuclide of the  $^{238}\text{U}$  radioactive decay series produced by gaseous  $^{222}\text{Rn}$  decay. The  $^{210}\text{Pb}$  is produced in soils and sediments where it reaches a secular equilibrium with its parents (supported  $^{210}\text{Pb}$ ) and in the atmosphere from radioactive decay of gaseous  $^{222}\text{Rn}$  (unsupported  $^{210}\text{Pb}$  or  $^{210}\text{Pb}_{xs}$ ). The  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  reaches soils through dry and wet deposition from the atmosphere and is frequently used for dating lake sediments where inputs of  $^{210}\text{Pb}$  are continuous (Appleby, 2008; Foucher et al., 2021) or river deposits (Goodbred and Kuehl, 1998; Keller et al., 2017). In such systems,  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  generally exponentially decreases with depth reflecting the radioactive decay of the  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  after deposition. For an evolution in closed system, the latter follows the classical radioactive decay law.

$$^{210}\text{Pb}_{xs} = ^{210}\text{Pb}_{0\ xs} e^{-\lambda t} \quad (1)$$

With  $^{210}\text{Pb}_{0\ xs}$  the initial  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  at the time of deposit,  $\lambda$  the radioactive decay constant of  $^{210}\text{Pb}$  ( $0.0311\ \text{yr}^{-1}$ ) and  $t$  the age of the deposits (e.g., in years).

By considering that the  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  flux is constant, the apparent sedimentary rate can be estimated from the linear regression of the neperian logarithm  $\ln(^{210}\text{Pb}_{xs})$  versus depth (Goldberg, 1963).

$$^{210}\text{Pb}_{xs} = ^{210}\text{Pb}_{0\ xs} e^{-\lambda t} \quad (2)$$

For a constant sedimentation rate,  $v$ , equation (1) can be expressed as:

$$\ln(^{210}\text{Pb}_{xs}) = \ln(^{210}\text{Pb}_{0\ xs}) - \left(\lambda \frac{x}{v}\right) \quad (3)$$

with  $x$  the sediment depth relative to the surface (e.g. cm) and  $v = \left(\frac{x}{t}\right)$  the sedimentation rate (e.g.,  $\text{cm yr}^{-1}$ ). In a system where the initial  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  is constant over time, equation 2 shows that depth variation of  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  in the sediment column provides the sedimentation rate  $v$ .

#### 3.4.2. $^{137}\text{Cs}$ dating

$^{137}\text{Cs}$  is an anthropogenic radionuclide with a half-life of 30.2 years initially injected into the atmosphere after nuclear tests and then incorporated into soils or sediments as a result of atmospheric fallout. In western Europe two well-constrained chronological-benchmarks can be identified and used to date sedimentary records: a first  $^{137}\text{Cs}$  maximum corresponding to the maximum atmospheric nuclear tests in 1963 (Ritchie and McHenry, 1990) with worldwide fallouts and a second  $^{137}\text{Cs}$  maximum resulting from the 1986 Chernobyl nuclear accident fallouts (Walling and He, 1997). The of Fukushima

nuclear accident in 2011 is not recorded in European sediments (Klemt et al., 2021). The  $^{137}\text{Cs}$  dating principle consists in identifying  $^{137}\text{Cs}$  enrichment in the sediment/soil column and correlating them to specific enrichment events to infer deposition ages. As  $^{137}\text{Cs}$  is not prone to be affected by chemical leaching or bioturbation processes (Owens et al., 1996; Schimmack et al., 1997; Jagercikova et al., 2015), it is assumed to remain undisturbed after deposition. The Upper Rhine has been nuclearized and affected by regular releases of  $^{137}\text{Cs}$  since the late 1960's, thereby superimposing this signal onto the atmospheric signals of 1963 and 1986. Here, we compare first the variations in  $^{137}\text{Cs}$  content measured along the depth profiles (pit and core) with the known-values of the 1963 atmospheric fallout in the region (Renaud and Pourcelot, 2015; Meusburger et al., 2020). Comparison with the 1986 Chernobyl fallout as well as nuclear powerplant (NPP) releases that happened in the same period was achieved using (1) the  $^{137}\text{Cs}$  values of sediment samples collected between 1985 and 2020 by the Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) along the Rhine floodplain around the Fessenheim NPP (Fig. 16b) and (2)  $^{137}\text{Cs}$  releases from Swiss NPPs (Klemt et al., 2021).

### 3.5. Luminescence methods

Luminescence dating measures a latent signal that accumulates in sediment mineral grains with time, induced by the energy of ionising radiation emitted from radioactive decay (e.g., Rhodes, 2011). When exposed to light or heat stimulation, the latent signal is removed while emitting a light signal (luminescence). The strength of this signal is proportional to the amount of energy absorbed since the last resetting event and is known as the equivalent dose ( $D_e$ ), which would have been required to produce such a signal (in Gray =  $\text{J kg}^{-1}$ ). The process of signal release is called bleaching of the signal and can be incomplete when the sediment grains are not exposed long enough to a light stimulation. After burial, ionising radiation induced by cosmogenic radiation and the radioactive decay of K, Th, and U (Rhodes, 2015) is interacting with the mineral grains at a constant energy level, known as dose rate ( $D$ , Gray per year).  $D_e$  is hence directly dependent on the dose rate ( $D$ ) and the burial time.

Sediment dating is done by measuring the  $D_e$  in quartz (Optically Stimulated Luminescence, OSL) or feldspar (IRSL). However, OSL signals measured in quartz from young Upper Rhine's sediments (200 years or younger) are too dim to allow suitable dating, thereby favouring the use of IRSL dating (Preusser et al., 2016). We used single-grain dating to cope with potential partial bleaching often observed in fluvial deposits (Wallinga, 2002; Preusser et al., 2016). Luminescence signals less affected by signal loss over time (i.e. fading; post-IR IRSL) were not implemented here because Abdulkarim et al. (2024) showed large age overestimations in young samples (< 5000 years) along the Upper Rhine.

### 3.5.1. Single-grain IRSL Luminescence dating

The approach used here is thoroughly described in Preusser et al. (2016). Sample preparation was done under red-light conditions to avoid bleaching of the IRSL signal. Samples were first sieved at 150-200  $\mu\text{m}$  followed by usual chemical treatments (HCl,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Na-oxalate) to dissolve carbonate and break down aggregates in samples. The feldspar fraction was then isolated by density separation of the fraction  $< 2.58 \text{ g cm}^{-3}$ . Samples were measured using special single-grain discs with a grid of 10x10 holes, which were filled under a binocular microscope.

For each sample, the  $D_e$  measurement, following the SAR protocol (Murray and Wintle, 2000), was performed on a Risø DA-20 (detection through 4 mm Schott BG39 and 2.1 mm Corning 7-59 glass filter), with a preheat at 150 °C for 10 s (ramp  $2^\circ\text{s}^{-1}$ ) and stimulation for 5s using a 140mW 830 nm laser (90 % laser power) with a RG-780 filter to attenuate the second harmonic frequency (415 nm). The first 0.2s and the last 0.5s of the IR50 signal were used for  $D_e$  determination and background subtraction and the results were analysed using Analyst 4.57 (Duller, 2018) and further processed in home-made Excel sheets. For  $D_e$  determination, only grains respecting the following criteria were selected: a signal  $>3\sigma$  above background, a test dose error  $<15\%$ , a recuperation  $<10\%$ , and a recycling ratio between 0.90 and 1.10 (considering uncertainties). Between 20.8 and 26.4 % of all measured grains passed the above rejection criteria and were used for  $D_e$  calculation.

For each sediment sample,  $D_e$  value was calculated using both the Central Age Model (CAM) and the Minimum Age Model (MAM-3; Galbraith et al., 1999). MAM-3 calculations were carried out using the R-Luminescence package (Kreutzer et al., 2012; Fuchs et al., 2015) applying a  $\sigma_b$  value of 0.20, following Preusser et al., (2016). For the correction of anomalous fading (Wintle, 1973; Huntley and Lamothe, 2001),  $g$ -values were determined by storage test according to Auclair et al. (2003) using 2 mm multigrain discs.

The concentration of dose-rate ( $D$ ) relevant elements (K, Th, U) was determined by high-resolution gamma spectrometry on the sediment surrounding 30 cm of the  $D_e$  samples, similar to the procedures described by Preusser and Kasper (2001). No evidence for radioactive disequilibrium in the Uranium decay chain was observed using the approach of Preusser and Degering (2007).

Age calculation was carried out using ADELE 2017 software (Degering and Degering, 2020), with present day geographic position and burial depth for cosmic dose rate calculation. An  $a$ -value of  $0.07 \pm 0.02$  and an internal K-content of  $12.5 \pm 1.0\%$  were used, following values reported for northern Switzerland (Gaar et al., 2014). Sediment moisture was estimated at  $25 \pm 5\%$  for the 78 cm and 90 cm samples and  $30 \pm 5\%$  for the 103 cm sample, based on sediment composition (Fig. 21) and hydrological context (section 4.3).

### 3.5.2. Luminescence profiling: portable reader and IRSL screening

Samples for both methods were collected in opaque tubes in the field (Fig. 17c) and under red-light conditions with removal of the outer material possibly bleached during sampling. The portable luminescence reader uses measures both IRSL and OSL net intensities from bulk samples. All samples were heated 72 hours at 60°C, manually crushed and subdivided into two aliquots to test for reproducibility. In laboratory conditions (University of Strasbourg, France), samples were successively stimulated at  $880 \pm 40$  (IR) and  $470 \pm 20$  nm (post IR-BSL) following Sanderson and Murphy's (2010) measurement protocol. The R package developed by Kreuzer et al. (2012) was used for post-treatment. For each aliquot the mean value of the total photon counts for the first 10 s of IRSL and post IR-OSL stimulation (minus the background value) is used.

IRSL screening measures first the natural luminescence signal emitted during IR stimulation ( $L_n$ ) and compares it to the sample response to a second stimulation after application of a fixed laboratory dose ( $T_n$ ). Variations of the calculated  $L_n/T_n$  ratio approximates  $D_e$  as long as the signal is in the quasi-linear growing part (May et al., 2018). Samples were treated first by  $H_2O_2$  to remove organic matter content and then dried one week at 50°C. After crushing, for each sample three aliquots were prepared on steel discs and measured in a Lexsyg Smart device (Richter et al., 2015) at the University of Freiburg (Germany). For each aliquot the two first cycles of the SAR protocol were conducted for  $L_n/T_n$  ratio determination. The measurement includes a preheating at 250°C for 60 s, followed by IR stimulation (850 nm) at 50°C for 60 s. For the second cycle, a given test dose of ca. 22 Gy was applied with a  $^{90}Sr$  source of  $0.11 \text{ Gy s}^{-1}$ . The ratio  $L_n/T_n$  was determined using the initial 20 s of stimulation with subtraction of the last 20 s as background of the measured IRSL signal.

## 4. Results

### 4.1. Geomorphological dynamics based on planimetric data

Before the Rhine correction, between 1778 and 1828 (Fig. 18a,b), no significant human impact affected the complex channel pattern composed of different braided belts, divided by vegetated islands, along with anabranching and anastomosing channels. As flow energy at the sampling site gradually decreased with the distance to the braided areas (i.e. in the braided belt in 1778 and ~300 m to the west of it in 1828), moderate flow energy conditions can be proposed for 1838. The Rhine correction works locally started (Fig. 18c) in 1838, with the construction of a 1 km-long transverse dike. The western extremity of which is located ~400 m north-east of the study site. The thalweg migrated westward during the period 1838-1855, eroding the historical fine sediments upon which the forest had developed. Between 1852 and 1855, the thalweg reached the study site and continued its



westward migration before reaching the transverse dike. The proximity of the thalweg to the study site in 1855 (~100m to the east) implies high-energy conditions with mainly coarse sediments at the bottom of the channel (Fig. 18d,e). The artificial banks of the corrected Rhine were built between 1855 and 1863 (Fig. 18 e,f). The continuous high flow dikes located approximately around 1 km west of the corrected Rhine were built from 1838 to 1863. The study site was in floodable conditions in 1863 due to the presence of local openings on the left dike of the corrected main bed, as well as a ~1 km-long opening upstream the study site. This hydraulic configuration has led to low-energy conditions in the floodplain, inducing conditions conducive to the deposition of fine sediments. This also explains an important side channel narrowing, especially from 1855 to 1872 (Fig. 18e,f,g,h). The correction works were finished around 1869 (Fig. 18g), but a second high-flow dike was built from 1872 to 1926 (Fig. 18h,i), ~150 m to the west of the study site. This reduced the width of the flooding area to 500 m, but probably did not modify flow energy conditions and sedimentation dynamics. The study site gradually turned into a forest environment associated to a decrease of the number of anastomosing channels from 1872 to 1948 (Fig. 18h,i,j). The 1948 photograph shows moderate morphodynamic activity of the Schaftheu side channel (e.g., high variability of the channel width, flood channels close to the Schaftheu, small vegetated bars), confirming the occurrence of floods. Later on, the canalisation works induced significant planimetric changes, with the construction of the 260 m wide GCA (1963). This explains why the upstream section of the Schaftheu was relocated in eastern direction (Fig. 18k,l).

#### 4.2. Limnimetric and hydrological evolution

The limnimetric monitoring at Rhinau shows a rather stable mean water level between 1830 and 1875, with ~ 0.25 m lowering of from 1850 to 1875 (Fig. 19a). A ~0.5 m gradual rise occurred from 1875 to 1930, resulting from local bed aggradation following the Rhine correction (1840-1870). The mean level remained stable until 1950 (no data during 1938-1945). From 1950 to 1967, the mean water level decreased by 0.5 m, as a consequence of the regularisation works (1930-1958) and probably also of the canalisation works at Rhinau (1961-1963) and Gerstheim (1965-1967). It abruptly raised by about 3 m in 1967-1968 due to the backwater effect upstream of the Gerstheim dam (1967), which also decreased the water level fluctuation amplitude from 3 to 1-2 m.

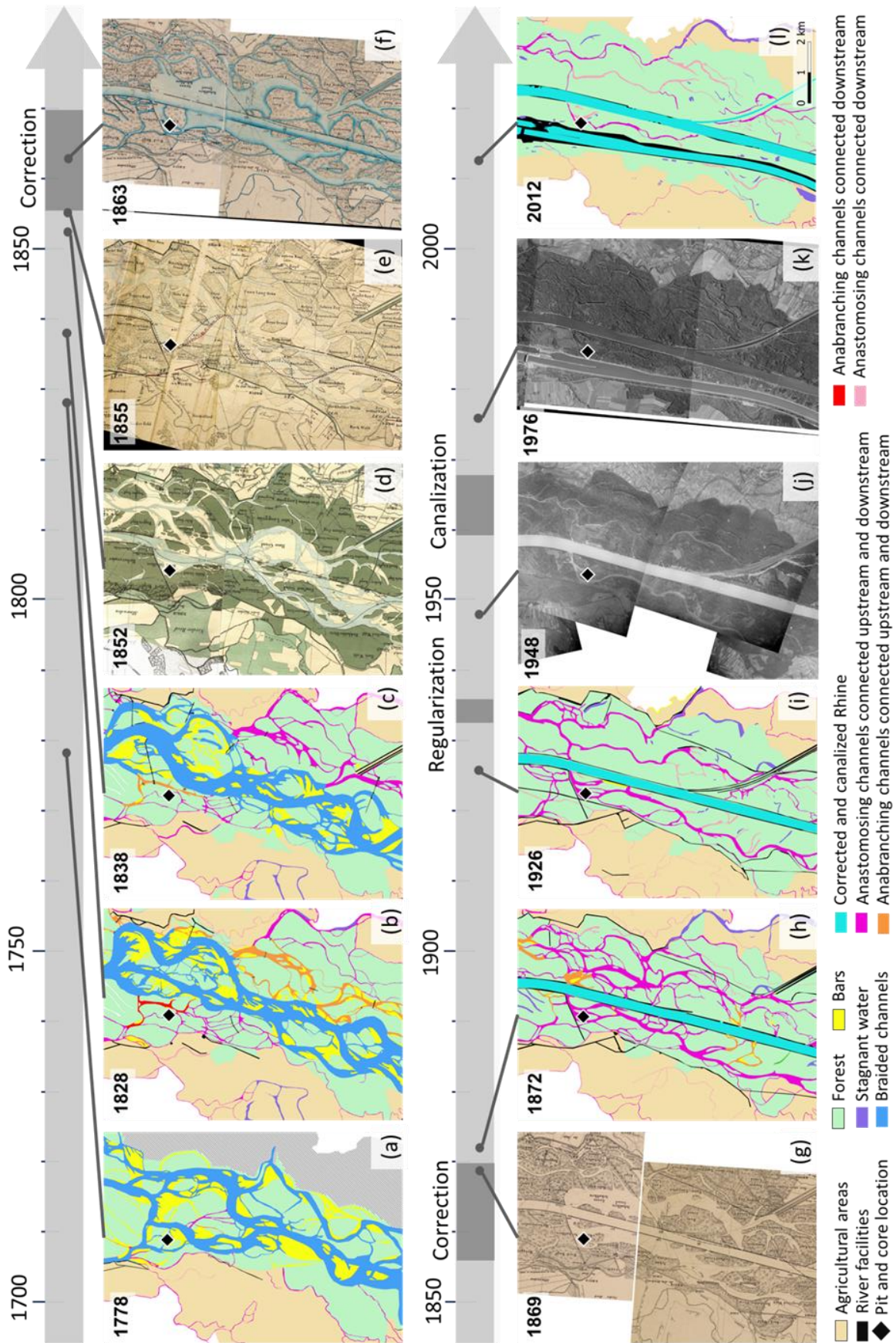


Figure 18: Co-registered scanned and – for some dates – digitized former maps and photographs, showing the Rhine evolution around the study site from AD 1778 to 2012.

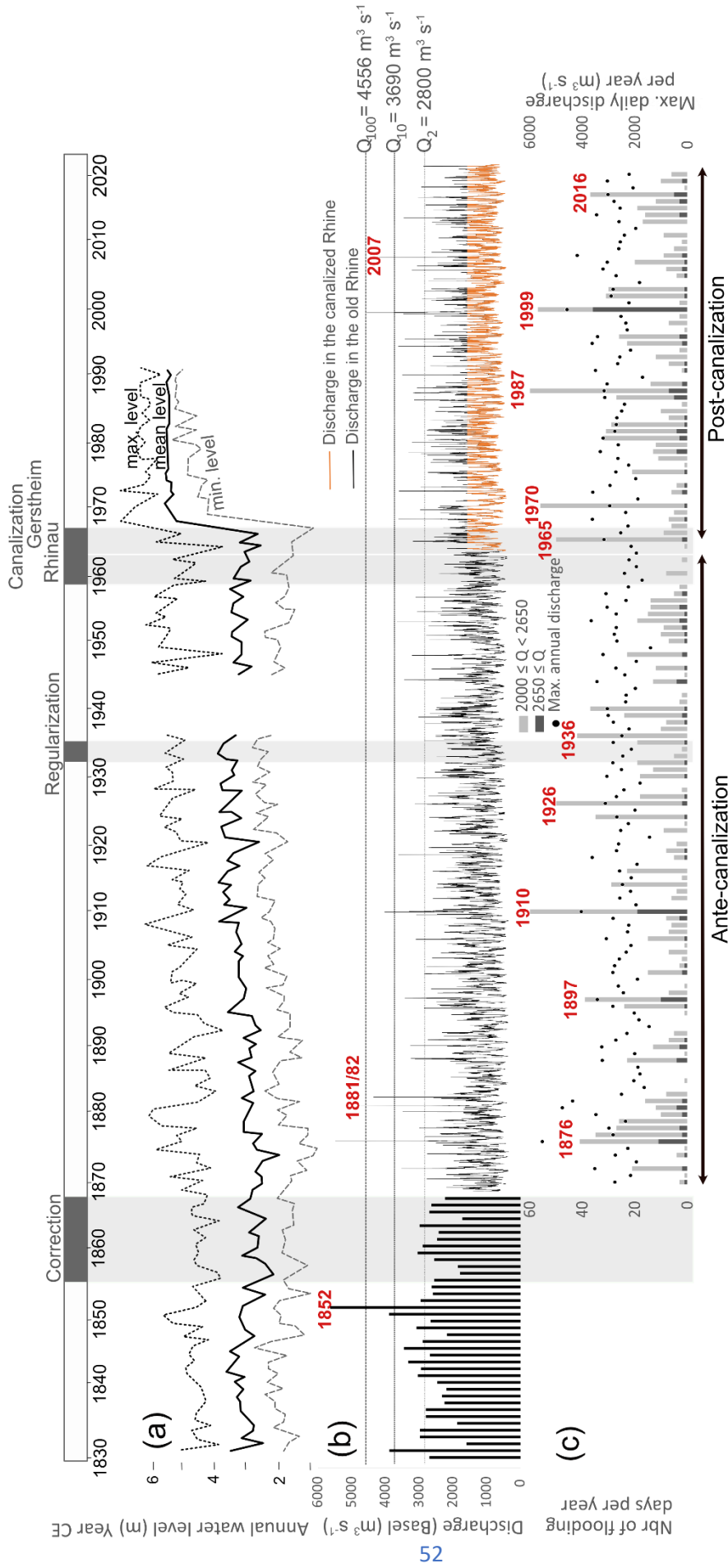


Figure 19: (a) Mean yearly water level at the Rhinau gauging station (Maire and Sanchez-Perez, 1992); (b) Mean daily discharge of the Rhine at Basel for the period AD 1870-2021 and maximum instantaneous peaks for AD 1830-1870 (data FOEN). The 2 years, 10 years and 100 years maximum mean daily floods were calculated by an adjustment of Pearson III by the FOEN over the period AD 1891-2019 (data FOEN). For the period AD 1964-2020, the orange line corresponds to the flow diverted towards the GCA (1,550 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), when the black line corresponds to the flow transiting into the OR; (c) Maximum annual daily discharge and number of days of discharge > 2,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and 2,650 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Red years highlight intense floods (b) and/or long flooding periods (c).

Over the last 200 years, several floods exceeding  $Q_{10}$  occurred in 1852, 1876, 1881, 1882, 1910, 1999 and 2007 (Fig. 19b,c). Only three occurred since the beginning of the 20<sup>th</sup> century, but several less intense ones have been relatively long-lasting (Fig. 19c). During the 19<sup>th</sup> century, floods exceeding  $Q_{100}$  occurred three times respectively while only once thereafter. The mean yearly duration of widespread flooding of the island decreased from 11 to 2 d yr<sup>-1</sup> with the canalisation works (Table 3). However, locally around the study site, with the flood threshold of  $2,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  remaining stable after canalisation, the annual duration of flooding has not been significantly altered. It may have even slightly increased due to more sustained hydrological regimes since canalisation, rising from 11 to 14 days per year (Table 3, Fig. 19b,c).

Period (year CE)	Nbr of years	Total nbr of floods over different Q thresholds		Yearly mean durations of flooding (day/year)	
		$2,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$2,650 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$2,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$2,650 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
1869-1962	93	<b>1,005</b>	106	<b>11</b>	<b>1</b>
1964-2021	57	802	<b>101</b>	14	<b>2</b>

Table 3: Total number of floods, and corresponding yearly mean durations of flooding, before and after the canalization (1963) and for different discharge thresholds ( $2,000$  and  $2,650 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ; Basel).  $2,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  corresponds to the bankfull discharge before canalization. Since the canalization and the construction of the agricultural weirs,  $2,000 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  corresponds to local floods in the island (including the study site).  $2,650 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  corresponds to a widespread flooding of the island after canalization.

#### 4.3. Sedimentological, mineralogical and chemical results

In the field, macroscopic description of the sedimentary profile of Rhinau (e.g., colour, structure, dominant grain-size, particulate organic matter, roots) allowed identifying six sedimentary units (SU; Fig. 21a) with a first sandy-gravel unit (unit 1) below 105 cm. Unit 2 (105-92 cm), consists of light brown-grey silt (70.0 %) and clay (15.1 %). Unit 3 (92-80 cm) consists of brown-grey non-cohesive sand (75.7 %), with a unique mode at  $213 \mu\text{m}$ , and secondarily by silt (19.8 %) (Fig. 20a). During sampling, groundwater was observed in this unit. Unit 4 (80-43 cm) consists of cohesive brown-ochre-grey silt (65.7 %) and clay (18.5 %). It contains oxidation marks. Unit 5, consists of brown-grey silt (71.1 %) and clay (22.4 %). The structure is cohesive with no aggregates below 33 cm and contains organic matter and fine roots. Unit 6 consists of dark grey-brown silt (72.8 %) and clay (21.3 %) and shows many aggregates and roots.

The Passega diagram indicates that the two sandy samples of Unit 3 are included in the QR segment, indicating a graded suspension, and therefore a relatively high-energy environment (Fig. 20b). It probably corresponds to an extreme flood event after the beginning of the correction works such as the  $Q_{\geq 300}$  floods of 1876 with a  $Q_{\text{md.max}} = 5,530 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  and/or the floods of 1881 ( $Q_{\text{md.max}} = 4,764 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sim Q_{200}$ ) and 1882 ( $Q_{\text{md.max}} = 4,371 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sim Q_{70}$ ) (Fig. 19b). All other samples fall into the RS segment, corresponding to uniform suspension and low energy environment. The grain-size distributions show multiple modes, revealing poor sediment sorting, which is common for floodplain decantation

deposits. The 90 cm sample corresponds to an intermediate situation linked to a sampling bias, as it combines sediments of both units 2 and 3.

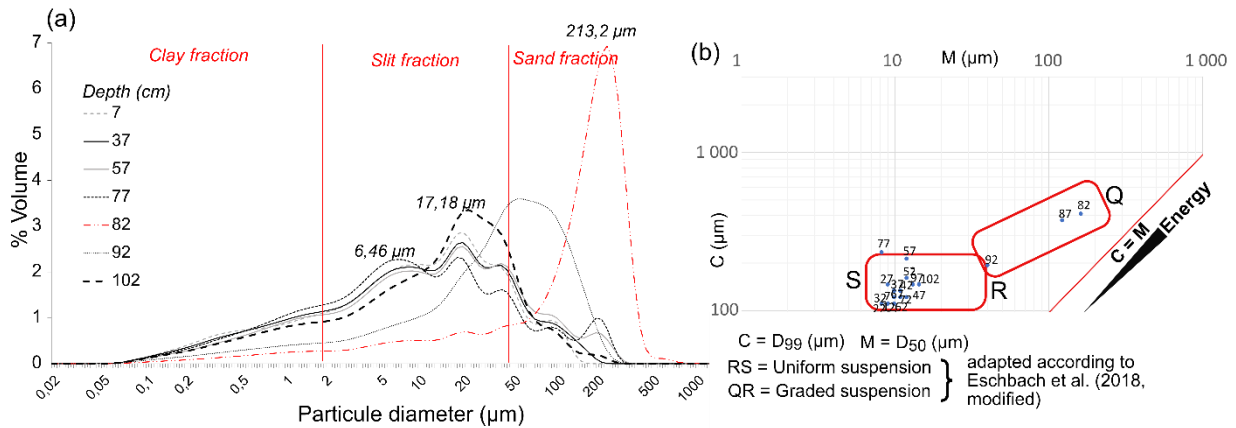


Figure 20: (a) Grain-size frequency histogram for some selected samples. Samples from 7 and 37 cm are representative of the samples from 50 cm to the top. (b) Passega Diagram.

Mineralogical composition is relatively homogenous along the sedimentary column with mean composition of 32 % quartz, 31 % calcite, 18 % dolomite, 7 % albite, 3 % orthoclase, 3 % clinoclere ferroan, 3 % muscovite, 2 % montmorillonite, 1 % kaolinite and less than 1% riebeckite. The unique exception is the sandy unit (SU3), for which the quartz content is twice as high (~57 %), while the calcite and dolomite content is twice as low (~15 % and ~10 %, respectively).

Geochemical composition and LOI<sub>375°C</sub> show important variations for the sandy unit, with the highest SiO<sub>2</sub> (46 to 68 %) and Na<sub>2</sub>O (0.7 to 1.2 %) concentrations, while Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and LOI<sub>375°C</sub> are lower, except for K<sub>2</sub>O. No variation from 82 cm to 52/42 cm is visible, while secondary variations exist above (Fig. 21d). This concerns Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and MnO, which slightly increase between 42 and 22 cm, followed by a progressive decrease to the top. CaO, on the other hand, slightly decreases from 16 % to 13 % between 47 and 27 cm, before increasing towards the top (15 %). Na<sub>2</sub>O is stable from 82 cm to the top. From 52 cm to the top, SiO<sub>2</sub> decreases slightly and regularly (from 49 to 42 %) while P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and LOI<sub>375°C</sub> slightly increases regularly (from 0.12 to 0.19 % and from 3 to 10 % respectively).

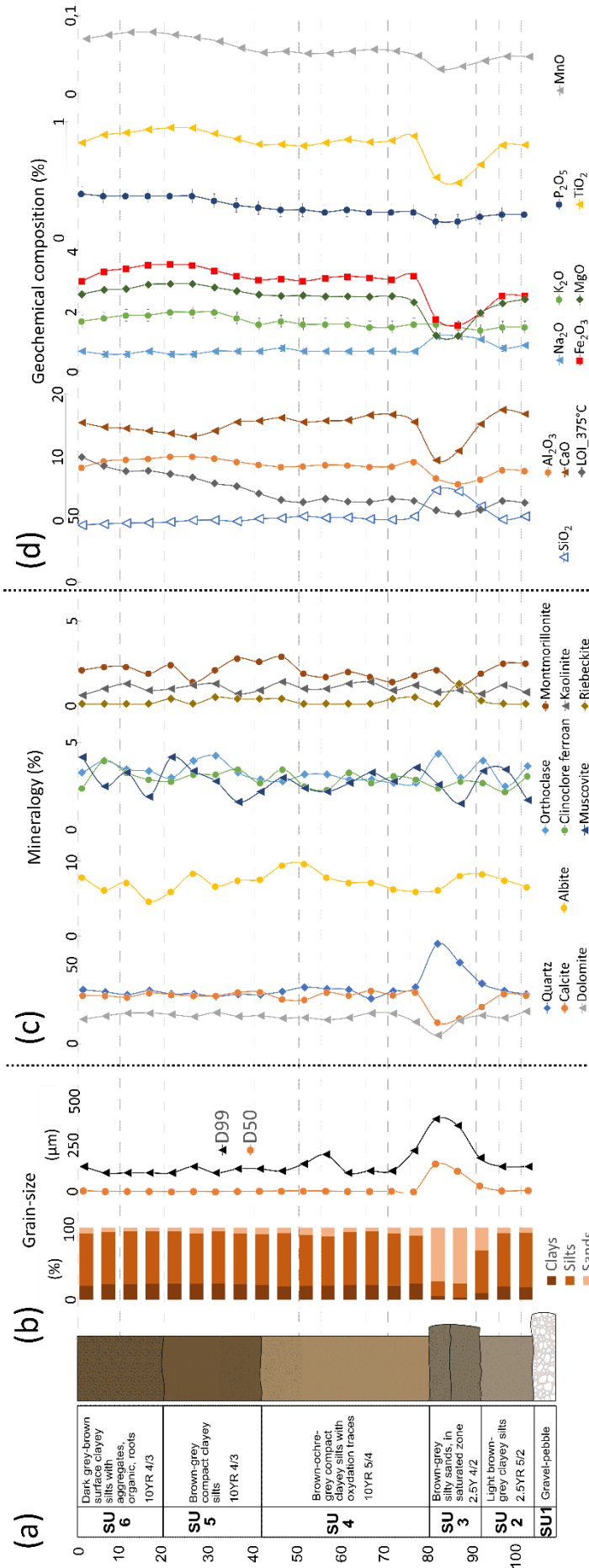


Figure 21: (a) Stratigraphic log, (b) grain-size vertical evolution (% of different grain size fractions, profiles of D<sub>50</sub> and D<sub>99</sub>; - in µm), (c) mineralogical species (%) and (d) major geochemical composition and organic matter content (LOI) of the investigated pit.

## 4.4. Short-life radionuclides

### 4.4.1. $^{137}\text{Cs}$ results

The Figure 22b shows very similar variations with depth for both data sets. In the core the  $^{137}\text{Cs}$  concentrations have  $<2 \text{ Bq kg}^{-1}$  values from the deepest sample up to  $\sim 39 \text{ cm}$  underlying pre-bomb test ages. Above and up to  $21 \text{ cm}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  increase to  $\sim 91 \text{ Bq kg}^{-1}$  before decreasing from  $21 \text{ cm}$  to the top where  $^{137}\text{Cs}$  concentrations are at  $\sim 10 \text{ Bq kg}^{-1}$ . This value is similar to  $^{137}\text{Cs}$  concentrations measured in current Rhine sediments deposited in the Fessenheim area ( $\sim 9 \text{ Bq kg}^{-1}$ , Fig. 8). For the pit samples similar variations are observed, with a shift of  $\sim 5 \text{ cm}$ , in comparison to the core, in the maximum  $^{137}\text{Cs}$  concentration levels.

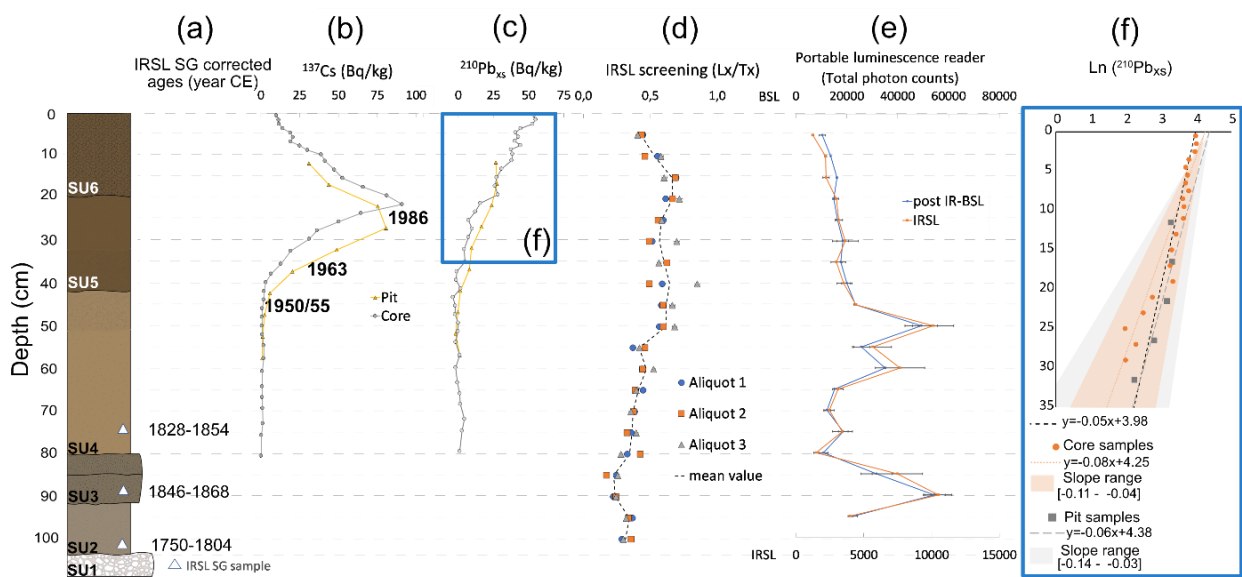


Figure 22: (a) MAM IRSL SG ages from corrected for fading, (b) curve of  $^{137}\text{Cs}$  values for the pit and the core, (c) curve of  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  values for the pit and the core, (d) IRSL screening values, (e) portable luminescence reader mean profiles with error bars from the standard deviation (measured twice) and (f)  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  values according to the depth for the core (orange) and the pit (grey). The black dotted line represents the modeled global trend based on the  $^{137}\text{Cs}$  ages for a constant deposition rate and a constant source of  $^{210}\text{Pb}_{xs}$ , with the top value of  $^{210}\text{Pb}_{xs}$  for the core as a reference. The shaded orange and grey areas represent minimum and maximum linear regressions obtained after 1,000,000 iterations randomly assigned within  $2\sigma$  (95 %) according to a normal distribution  $(N(\mu, 2\sigma))$ .

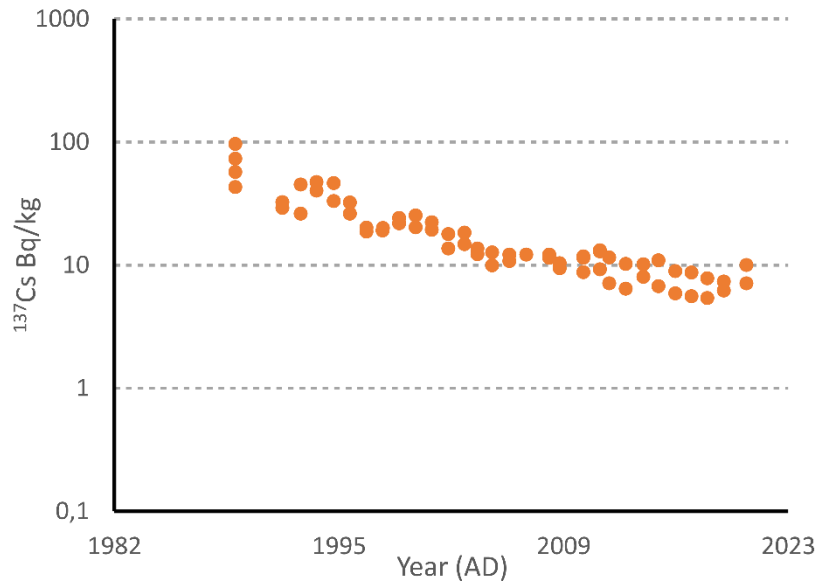


Figure 23: <sup>137</sup>Cs decay-corrected values measured by the IRSN in suspended sediments of the Upper Rhine close to Fessenheim.

In the Upper Rhine area, atmospheric fallout from the 1986 Chernobyl NPP accident was significant and typically results in a peak concentration of <sup>137</sup>Cs in sedimentary records or soil profiles of these regions (Meusburger et al., 2020). Monitoring of radionuclide concentrations in Rhine sediments by the French radio-protection service (IRSN) shows in particular a decrease in <sup>137</sup>Cs activity (decay corrected) since 1987 (Figure 23). If the <sup>137</sup>Cs concentration peak in Rhinau pit and core is attributed to atmospheric fallout from the Chernobyl accident our results would indicate an average sedimentation rate of 0.6±0.3 cm yr<sup>-1</sup> for the upper 21 cm of the core and of 0.76±0.04 cm yr<sup>-1</sup> for the first 26.5 centimeters of the pit (Table 4).

	Depth (cm)	Depth (cm)	Period (CE)	Period (yr)	Sed. Rate (cm yr <sup>-1</sup> )
<b>Pit</b>	0-26.5(±1.5)	26.5(±1.5)	2021.25-1986.25	35	0.76 (±0.04)
	26.5(±1.5)-46.5(±2.5)	[17-23]	1986.25-1952.5 (±2.5)	[31.25-36.25]	0.60 (±0.1)
<b>Core</b>	0-21(±1)	21(±1)	2021.25-1986.25	35	0.60 (±0.3)
	21(±1)-39(±1)	[16-20]	1986.25-1952.5 (±2.5)	[31.25-36.25]	0.54 (±0.1)

Table 4: Sediment rate calculated from the <sup>137</sup>Cs for the pit and the core, if the pic corresponds to 1986.25 CE and that the beginning of the <sup>137</sup>Cs corresponds to the massive nuclear tests with uncertainties about the year (1950-1955 CE) and the depth of this event.

#### 4.4.2. <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub>

The plot of the <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub> values from the pit and the core with depth shows a good consistency between the two data sets with a linear decrease with depth (Fig. 22c,f). Interpreting that variation with the classical scheme of a closed system evolution with a same initial <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub> for all the sediments at the time of their deposition (equation 2) leads to a mostly constant sedimentation rate  $\epsilon$  of 0.27-0.82 cm yr<sup>-1</sup> with a mean value of 0.41 cm yr<sup>-1</sup> for the top 35 cm, on the core.



## 4.5. Luminescence results

### 4.5.1. IRSL Single-Grain D and De values

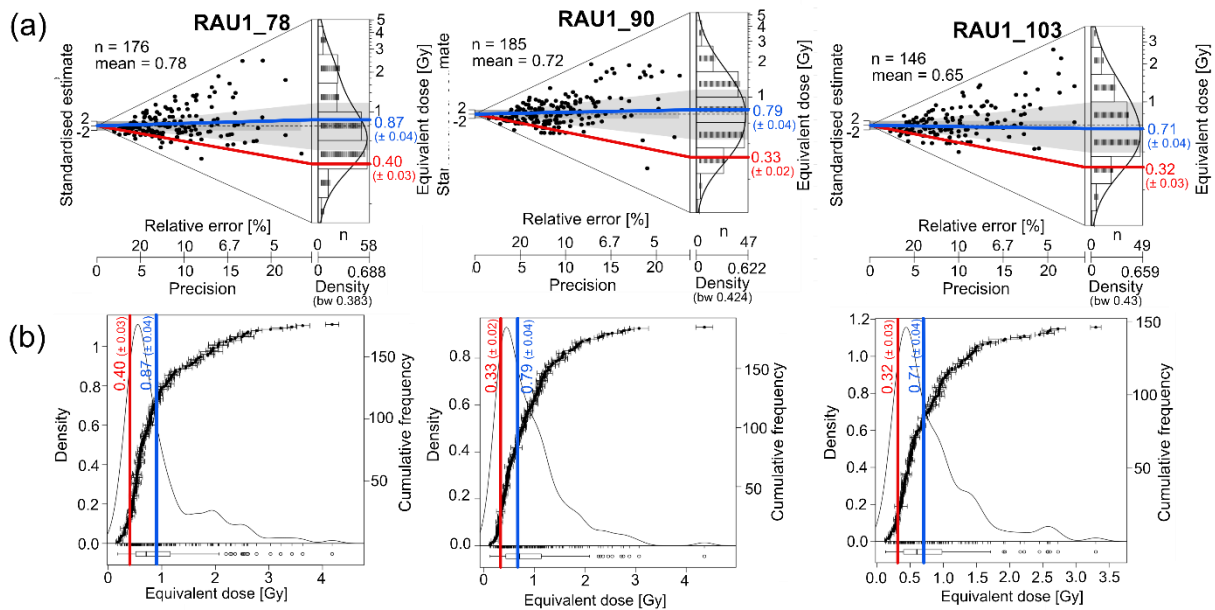


Figure 24: (a) Abanico plots (Dietze et al., 2016) of single grain feldspar individual equivalent doses for the pit at 78 cm, 90 cm and 103 cm showing the  $D_e$  distribution of the data set. The mean value is indicated by the thin dotted line, the data dispersion is indicated by the light grey area and the  $2\sigma$  is indicated by the dark grey area. (b) Kernel density estimate plot of the same data set showing the  $D_e$  values in ascending order. CAM and MAM results are repositioned with the bold blue and red line respectively.

IRSL dating on feldspar single-grain was applied on three samples collected at 78 cm, 90 cm and 103 cm depth respectively. The  $D_e$  values of the individual feldspar of each sample are represented on Fig. 24a,b. The  $D_e$  scattering is, however, quite large with a more or less clear shift towards high  $D_e$  values (positive skewness). Such a shift is commonly interpreted as reflecting an incomplete resetting of some feldspar grains before their deposition, i.e. a partial bleaching of the feldspars (Murray et al., 1995; Fuchs and Lang, 2001). In such a context it is recommended to calculate the age of a sample by using not the  $D_e$  mean value of the feldspar population but a minimum  $D_e$  value representative of the feldspar grains without bleaching effect (MAM, Fig. 24a,b). These two  $D_e$  values ( $D_{e,CAM}$  and  $D_{e,MAM}$ ) are calculated by the CAM and MAM, respectively. The respective  $D_e$  values are shown in Fig. 25a,b and the two resulting ages for each sample are given in Table 5 but the MAM age is preferred in the likely presence of gains that were incompletely reset at the time of depositions. A mean fading rate of  $2.6 \pm 0.2$  g/decade was determined and used for correction.

Dose rate D results are represented in Table 5. For the two samples at 78 cm and 90 cm, similar dose rate D values of  $2.67 \pm 0.12$  and  $2.41 \pm 0.16$  Gy ka<sup>-1</sup> respectively were calculated, while the deeper sample has a much lower value of  $1.62 \pm 0.17$  Gy ka<sup>-1</sup> (Table 5). The fading corrected MAM single grain ages for the two upper samples of  $179 \pm 13$  yr (1828-1854) and  $163 \pm 11$  yr (1846-1868) overlap within

uncertainties and fall into the mid of the 19<sup>th</sup> century (mean estimate 1840-1860), whereas the bottom sample has an age of  $243 \pm 27$  yr (1750-1804).

Sample	K	Th	U	D	n	OD	De (CAM)	De (MAM)	Age MAM uncorrected	Age MAM corrected	Age MAM corrected
	(%)	(ppm)	(ppm)	(Gy ka <sup>-1</sup> )	(total/used)	(%)	(Gy)	(Gy)	(a)	(a)	(CE)
RAU1_78	1.27 ±0.03	7.40 ±0.44	2.30 ±0.09	2.67 ±0.12	800/176	61.6 ±3.5	0.87 ±0.04	0.40 ±0.03	150 ±11	179 ±13	1828-1854
RAU1_90	1.88 ±0.13	5.96 ±0.41	1.88 ±0.13	2.41 ±0.16	700/185	64.4 ±3.5	0.79 ±0.04	0.33 ±0.02	137 ±9	163 ±11	1846-1868
RAU1_103	1.20 ±0.07	3.11 ±0.38	1.20 ±0.07	1.62 ±0.17	700/146	62.5 ±3.9	0.71 ±0.04	0.32 ±0.03	203 ±21	243 ±27	1750-1804

Table 5. Summary data of luminescence dating for single grain IRSL with the concentration of dose rate relevant elements (K, Th, U) and calculated the dose rate (D). The number (n) of totally measured grains and those passing the rejection criteria is given together with the observed overdispersion (OD). Mean De was calculated using both the Central Age Model (CAM) and Minimum Age Model (MAM). For MAM, both fading-corrected and uncorrected ages are given, the latter also in CE format.

#### 4.5.2. Luminescence profiling

The results of IRSL screening and the  $L_x/T_x$  signal versus depth is plotted in Figure 22d. Variations of the  $L_x/T_x$  ratio measured for each aliquot range between 0.17 and 0.85, while mean inter-aliquot  $L_x/T_x$  ratio ranges between 0.23 and 0.67. Inter-aliquots variations are small, except for 40 and 30 cm with one aliquot plotting apart from the two others. The  $L_x/T_x$  ratios in the lower half of the section (from 105 to 50 cm) increases from 0.31 to 0.62 except in the sandy layer (80-92 cm; SU3; Fig. 21a) where they are at the lowest (~0.23). They remain stable around 0.6 from 50 cm to 20 cm and decrease to 0.43 at the top.

Both IRSL and post-IR BSL profiles measured by the portable reader (in Figure 22d) display identical variation trends with depth which are therefore described in the following only for the post IR-BSL total photon counts marked by a lower standard deviation. After increasing between 95 and 90 cm to reach 54,400 photon count at 90 cm, the post IR-BSL signal decrease between 90 and 80 cm. Then it remains globally stable at ~14,200 photon count between 80 and 65 cm. From 65 to 45 cm, the signal increases and varies significantly with two peaks of ~35,000 and 49,000 photons count at 60 and 50 cm, respectively. These peaks, as well as the 80 cm peak, correspond to high inter-aliquots variability unlike other samples for which aliquots have similar results. From 45 cm to the top, the post IR-BSL signal steadily decreases from 23,400 to 10,400 photon counts. For the interpretation, it should be noted that signal build-up depends on (i) the burial duration of the sediment, (ii) the dose rate, (iii) the inherited dose at time of burial, (iv) the mineral composition and (v) the luminescence sensitivity of the minerals (Sanderson and Murphy, 2010; Brill et al., 2016).

## 5. Discussion

Using floodplain sedimentary deposits as environmental archive requires their accurate and reliable dating. This is better accomplished by combining complementary geochronological approaches (Hobo et al., 2010; Chamberlain et al., 2020; Rixhon, 2022). Against this background, this study stands out

because of its innovative combination of different geomorphological and geochronological approaches. Analysis of historical maps and aerial photographs associated with the long-term hydrological chronicles of the Rhine and the successive engineering works, allowed us to propose a first chronologic framework for the temporal trajectory of the studied sedimentary deposits.

### 5.1. Sedimentological evolution linked to engineering works

Historical maps (Fig. 18) show that the thalweg, associated with high-energy flow conditions, migrated from east to west and flew over the study site between 1852 and 1855. We can assume that the uppermost gravel unit (SU1, Fig. 21a) reached at a depth of 105 cm in the pit was deposited during this short timespan (1852/1855). Atop the gravel unit, the sharp grain-size boundary characterised by the absence of any transitional sandy deposits (i.e. gravels overlain by silts) points to a sudden energy drop in flow conditions and thereby well matches the first engineering works, i.e. between 1855-1863. Since most of the flow was concentrated into a new bed during the Rhine correction, we can assume fine deposition during this time span at our sampling sites matching the 10 cm-thick silty unit (SU2, Fig. 21a). The 10 cm-thick sandy unit deposited atop (SU3, Fig. 21a) bears witness of higher flow conditions as attested by the Passega diagram (Fig. 20b). This could be correlated with flooding as the corrected riverbed was stabilized at this period. Three major flood events at 1876, 1881 and 1882 (Fig. 19b,c) are concerned in the first place since no other major flood event happened until 1910. Above the sandy unit, the homogeneous fine sediments (Fig. 21b) were deposited in a low energy deposition environment and transported in a uniform suspension according to the Passega diagram (Fig. 20b).

This temporal framework, summarized on Figure 25, was completed by using independent geochronological approaches. We discuss hereafter the limits of these numerical approaches before showing the interest of combining them with the hydro-geomorphological data to constrain the history of the Rhinau sedimentary deposits.

### 5.2. $^{137}\text{Cs}$ dating in a nuclearized river

Dating sedimentary deposits by the artificial  $^{137}\text{Cs}$  radionuclide method, emitted after 1950/55 is generally based on the identification of well-known  $^{137}\text{Cs}$  concentration maxima in sediments associated to the atmospheric nuclear weapons testing maximum (1963) and the Chernobyl nuclear accident (1986) in Europe. Because of NPPs installed along the Rhine upstream of our study area,  $^{137}\text{Cs}$  in the sediment can also be impacted by authorized  $^{137}\text{Cs}$  liquid releases into the river. This may complicate the  $^{137}\text{Cs}$  signal in sediments as illustrated by Eyrolle et al., (2019) for the Loire River where the NPPs implanted since 1957 lead to increasing  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in the sediments before the 1986 Chernobyl peak. For the Aare and Rhine rivers upstream our study site, Klemm et al. (2021) observed five and six  $^{137}\text{Cs}$  maxima in different sediment cores: two attributed to the classical  $^{137}\text{Cs}$

signals from the 1963 and 1986 fallouts, others attributed to known  $^{137}\text{Cs}$  releases from upstream NNPs.

By contrast, the vertical distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in the Rhinau's core shows only one maximum at a depth of 21 cm (also seen for the pit, Fig. 22b). As top-core-sediments have similar  $^{137}\text{Cs}$  values ( $10 \text{ Bq kg}^{-1}$ , Fig. 22b) to those of the Rhine sediments measured in 2020 by IRSN (Fig. 23), it can be assumed that the  $^{137}\text{Cs}$  fixed by the river sediments is directly transferred to the floodplain deposit through sedimentation processes. In the core and the pit, both the absence of observed bioturbation and the constant clay content - which fixes  $^{137}\text{Cs}$  - further suggests that no secondary  $^{137}\text{Cs}$  vertical redistribution occurred after deposition. This implicitly validates the classical interpretation that  $^{137}\text{Cs}$  variations in the sediment column represent  $^{137}\text{Cs}$  concentration variation at its deposition time on the sediment surface (Leenaers, 1991; Łokas et al., 2010; Buchty-Lemke et al., 2019; Poręba et al., 2019). However, this does not explain why only one  $^{137}\text{Cs}$  maximum is observed and does not allow age correlation (Table 4).

The onset of  $^{137}\text{Cs}$  is usually attributed to the beginning of atmospheric nuclear weapons testing (i.e. 1950-55; Meybeck et al., 2007; Foucher et al., 2021). The  $^{137}\text{Cs}$  concentration in sediments is relatively constant at the bottom of the core (from 80 to 40 cm) with values between  $0.18$  and  $1.8 \text{ Bq kg}^{-1}$  close to the detection limits (Fig. 22b).  $^{137}\text{Cs}$  increases from 39 cm and reach a 21 cm maximum which can be correlated to the Chernobyl event based on its  $^{137}\text{Cs}$  activity ( $\sim 90 \text{ Bq kg}^{-1}$ ) which is close to the  $^{137}\text{Cs}$  activity measured for the Chernobyl peak ( $[70-80] \text{ Bq kg}^{-1}$ ) in the Rhine and Aare rivers by Klemm et al. (2021). Such an assumption implies an average sedimentation rate of  $0.57-0.63 \text{ cm yr}^{-1}$  from 0 to 21 cm and hence dates to 1953-1959 the beginning of  $^{137}\text{Cs}$  concentrations increase at 39 cm depth in the core. This is consistent with the beginning of atmospheric  $^{137}\text{Cs}$  fallouts in 1950-55, that implicitly supports the interpretation linking the maximum  $^{137}\text{Cs}$  concentration at the Rhinau site to the Chernobyl peak. This age model is also reinforced by the consistency between (i) the mean sedimentation rates deduced from  $^{137}\text{Cs}$  ( $0.57-0.63 \text{ cm yr}^{-1}$  for 0-21 cm) and  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  ( $\in [0.27-0.82 \text{ cm yr}^{-1}]$ ) and (ii) the expected  $^{137}\text{Cs}$  value for the sediment deposited in 1963 and the effective  $^{137}\text{Cs}$  value measured at Rhinau. Indeed, with a mean sedimentation rate of  $0.6 \text{ cm yr}^{-1}$  for the core, the 1963 level would correspond to 33.5-36 cm in the core, for which the  $^{137}\text{Cs}$  concentration is  $13 \text{ Bq kg}^{-1}$ . According to Renaud and Pourcelot (2015) and Meusburger et al. (2020), the atmospheric deposition of  $^{137}\text{Cs}$  in 1963 reached an intensity of  $\sim 3,000 \text{ Bq m}^{-2}$ , and  $\sim 1,200$  to  $1,800 \text{ Bq kg}^{-1}$ , respectively. Taking the higher value, and given our measurements were performed on a 2 to 5 cm-thick slice, whose density is  $1.5-2.5 \text{ g cm}^{-3}$  (measured onsite for some samples), deposition in 1963 would be  $[20-100] \text{ Bq kg}^{-1}$  and thus  $\sim [5-25] \text{ Bq kg}^{-1}$  measured in 2021.

This points altogether to the interpretation that the  $^{137}\text{Cs}$  peak in the Rhinau core represents the  $^{137}\text{Cs}$  deposition related to the Chernobyl accident in 1986. The absence of a clearly identified 1963  $^{137}\text{Cs}$  peak may be explained by the combination of three factors: (i) the sample thickness (2 cm on average but 2.5 and 3.5 cm for the depths corresponding to 1963), (ii) the relatively low sedimentation rate ( $0.6 \text{ cm yr}^{-1}$ ) and (iii) the occurrence of  $^{137}\text{Cs}$  releases into the Rhine river from NPPs upstream Rhinau, i.e., Fessenheim in France (started in 1978) and Swiss NPPs (starting in 1969; Klemm et al., 2021). Klemm et al. (2021) show significant  $^{137}\text{Cs}$  releases into the Rhine as early as 1969-70. With an average sedimentation rate of  $0.6 \text{ cm yr}^{-1}$  and assimilating the  $^{137}\text{Cs}$  peak to the Chernobyl accident, the sample corresponding to the 1963 level actually covers the period 1960-1965 and the sample just above the period 1965-1970. The  $^{137}\text{Cs}$  peak therefore includes a significant contribution of  $^{137}\text{Cs}$  released by Swiss NPPs, which explains its high  $^{137}\text{Cs}$  activity and makes it impossible to identify the 1963 peak in the Rhinau sedimentary deposits. Identification of the latter would require a thinner sampling thickness than that we used - at least at this depth range. The identification of peaks for the 1963 nuclear fallout in the sediment profiles of the Swiss sites studied by Klemm et al., (2021) was also facilitated by higher sedimentation rates (always  $> 1 \text{ cm yr}^{-1}$ ) and higher resolution sampling.

To summarize the age-depth model of the top of the core sediments (Fig. 25) is precise and well-framed by  $^{137}\text{Cs}$  which allowed calculation of two similar sedimentation rates of  $\sim 0.6 \pm 0.3 \text{ cm yr}^{-1}$  between 1950/1955 and 1986 and then between 1986 and 2021. Those sedimentation rates are consistent with the  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  one which is much less precise because of great uncertainties.

The Rhinau example illustrates well that care must be taken when using  $^{137}\text{Cs}$  for dating to infer sedimentation rates, in the case of nuclearized rivers like the Rhine with relatively low sedimentation rates. Using  $^{137}\text{Cs}$  NPP release chronicles and/or data of  $^{137}\text{Cs}$  monitoring in river sediments is important to interpret the vertical  $^{137}\text{Cs}$  variation of sedimentary archives. An alternative solution would consist in using independent tracers specific to nuclear activities, as Am-Pu, to provide complementary chronologic benchmarks (e.g., Morereau, 2017; Foucher et al., 2021; Klemm et al., 2021). This is, however, beyond the scope of our study.

### 5.3. IRSL single-grain dating

The fading corrected MAM single grain ages for the two upper samples of  $179 \pm 13 \text{ yr}$  (1828-1854) and  $163 \pm 11 \text{ yr}$  (1846-1868) overlap within uncertainties and fall into the mid of the 19<sup>th</sup> century (mean estimate 1840-1860). This is some 30 years older (ca. 15%) than the estimate deduced from historical and hydrological data. There are different reasons that may explain a slight apparent overestimation of the SG-IRSL ages such as a presence of either small residual IRSL in the grains at the time of deposition or a minimal thermal transfer (0.04 Gy would account for the apparent offset but

will be difficult to measure). Dosimetric issues related to, for example, the assumed average water content during sediment burial could also be responsible for the offset. Nevertheless, while this highlights the limitations to date very young sediment, we regard the overall age assignment as satisfying.

More pronounced is the offset between the expected basal age of the sequence, which according to historical maps should date around 1860. The SG-IRSL age of  $243 \pm 27$  yr (1750-1804) is significantly overestimating this estimate. However, it is striking that this much higher age is entirely explained by a much lower dose rate determined for this sample ( $1.62 \pm 0.17$  Gy  $\text{ka}^{-1}$  for 103 cm versus  $2.41 \pm 0.16$  Gy  $\text{ka}^{-1}$  for 90 cm), whereas the  $D_e$  is identical to the sample above. The sample RAU1\_103 was taken just above the contact to underlying gravel deposits (SU1, Fig. 21a) and will almost likely have a different concentration in K, Th and U. Unfortunately, it was not considered to address this issue during fieldwork. Hence, we explain the higher basal SG-IRSL to be caused by inhomogeneity in the gamma radiation field.

#### 5.4. Luminescence profiling techniques

Portable luminescence reader and IRSL screening methods were developed to study Quaternary sediment deposition regularity. If a sediment sequence is characterised by rather constant (i) grain size, (ii) mineralogical composition, and (iii) sedimentation rate, one can expect a gradual decrease of Ln/Tn values (May et al., 2018) and portable luminescence reader signals (Portenga and Bishop, 2016) towards the surface because of progressively shorter burial time. Any major change in sediment age would be materialized by slope breaks in Ln/Tn profiles and portable luminescence reader or (e.g. Muñoz-Salinas et al., 2011; Abdulkarim et al., in review). As no major breaks in both portable luminescence reader signals are observed between 45 and 0 cm, i.e. 2020-~1960 according to the independent  $^{137}\text{Cs}$  data, this possibly points to a relatively constant sedimentation rate of silty material over this time period. This well matches our interpretation inferred from historical maps and hydrological records, suggesting a steady sedimentation at Rhinau since the Rhine canalisation (i.e. 1963 - around the study site) and possibly slightly before.

However, the IRSL screening and portable luminescence reader signals do not show a joint decrease from 45 cm to the top as expected for a sedimentation of a homogeneous material at a constant rate. The data also show that all signals tend to increase from 80 to 15 cm and from 80 to 50 cm, respectively. The portable luminescence reader signals (Fig. 22e) increasing at 85 and 90 cm corresponds to major changes in the grain size with the sandy level (80-92 cm, SU3, Fig. 21a). This sandy deposit probably affects the portable luminescence reader signal with (i) less bleached deposits resulting of more intense flooding events and (ii) grain size and mineralogical changes (Sanderson and

Murphy, 2010; Munyikwa et al., 2021). This kind of heterogeneity in recent overbank sediment deposits shows the applicability limit of the portable reader method.

The two dose rates  $D$  measured at 90 and 78 cm are similar (Table 5), indicating a probably low vertical variation in the downer part of the profile. In the upper part, variations in the IRSL screening  $L_x/T_x$  ratio seem to correlate with variations in the concentrations of elements such as  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$  or  $MnO$  of the sedimentary profile (Fig. 21d). Altogether this data suggests that the variation of  $L_x/T_x$  ratio the upper 50 cm of the Rhinau sediments could results from mineralogical changes and possible vertical variations of the local dose rate  $D$  (Sanderson and Murphy, 2010; Munyikwa et al., 2021). This illustrates one of the limitations for applying portable luminescence reader and IRSL screening methods for the study of depositional rates. Indeed, for short periods of deposition, portable luminescence reader or IRSL screening signals will rather reflect changes in grain size and mineralogical variations, whereas the signal increase related to the burial time might be masked. However, the use of the IRSL Screening and portable luminescence reader signals appears to be relevant for providing information on sedimentation dynamics.

### 5.5. Advantages of multi-method reconstruction of the age-depth model of sediment deposit sedimentary dynamics

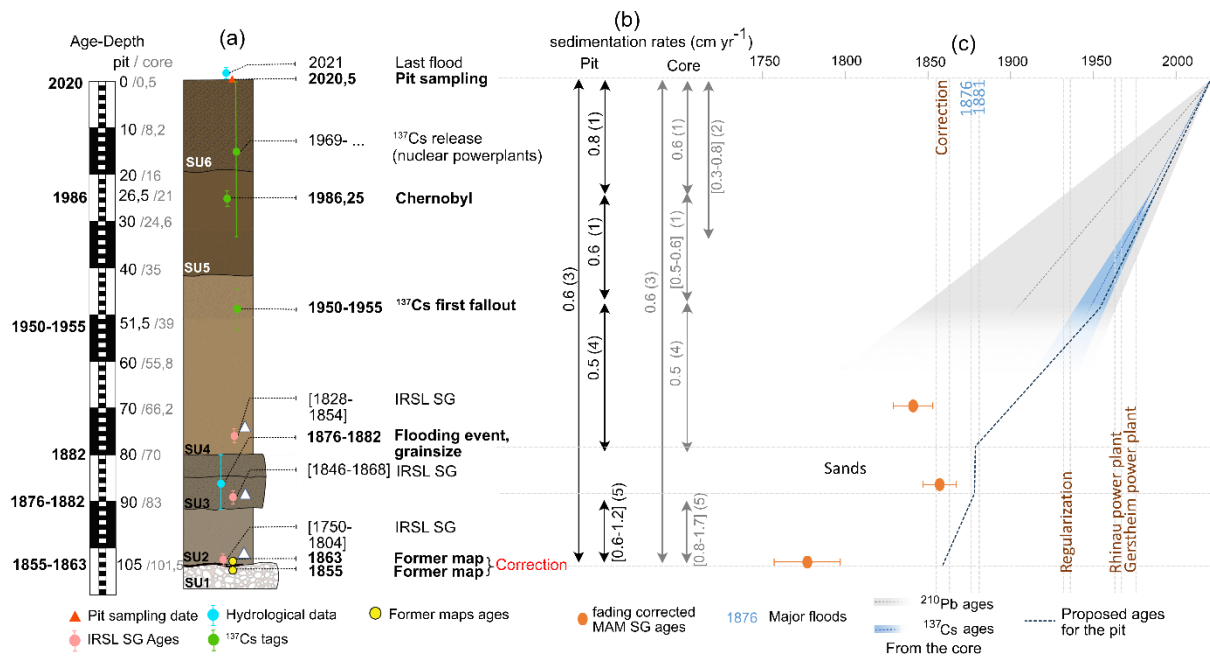


Figure 25: (a) Chronological tag synthesis on the pit; (b) mean sedimentation rates calculated for the pit (grey) and for the core (black) from (1)  $^{137}Cs$ , (2)  $^{210}Pb_{xs}$ , (3) pit sampling and former maps, (4)  $^{137}Cs$  and flood history/grain-size, (5) flood history/grain-size and former maps; (c) retained Age-depth model for the pit (black dotted line) based on the  $^{137}Cs$  results on the pit for the upper part and chronological tags i.e., historical maps, flood record, versus IRSL SG dating.

The Rhinau example confirms that the dating of sedimentary deposits up to 200 years cannot be based solely on the use of a single geochronological method, and therefore requires the combination of several of them. In particular, our results confirm that dating with the artificial radionuclide  $^{137}\text{Cs}$ , combined with the use of  $^{210}\text{Pb}$ , remains highly relevant for dating sedimentary deposits of 60 to 100 years old, even in nuclearized rivers such as the Upper Rhine. However, as our study illustrates, using  $^{137}\text{Cs}$  for such systems requires fairly precise chronicles of the  $^{137}\text{Cs}$  discharge from nuclear powerplant installed upstream the studied site. Using short-lived fallout radionuclides for dating also demands to validate the sedimentary continuity of the deposits for which average annual sedimentation rates have to be defined. The use of luminescence profiling methods - notably the portable luminescence reader which we used here for the first time for <200 years fluvial deposits after the pioneering study by Muños Salinas et al. (2021), has proven its relevance. Using such approaches validates the sedimentological continuity and regularity assumption for the upper 40 cm of the Rhinau's deposit, supporting the average sedimentation rates determined by the  $^{137}\text{Cs}$  method of  $\sim 0.6 \text{ cm}\cdot\text{y}^{-1}$ . In detail, the  $^{137}\text{Cs}$  peak at 26 cm depth could indicate a slightly higher sedimentation rate for the 1986-present period ( $\approx 0.8 \text{ cm}\cdot\text{y}^{-1}$ ), than for the 1950/55-1986 period. This trend, undetected by the portable luminescence reader, could result from several restoration actions affecting flood dynamics at the study site (beginning around 2005, Maire et al., 1999), as well as intensified and more frequent hydrological events (Fig. 19). A specific study would be required to further investigate the effects of the past implemented restoration actions on the sedimentation dynamics of the Rhinau Island.

For dating sedimentary deposits prior to the 1950s-60s, other approaches are required. For regions such as the Upper Rhine, for which accurate historical maps have regularly been drawn since the end of the 18<sup>th</sup> century and detailed hydrological series were recorded since the beginning of the 19<sup>th</sup> century, our results illustrate the major importance of combining such historical data to define the age of specific stratigraphic changes. This allowed us to propose an age of 1855-1863 for the onset of the fine sedimentation and 1876-1882 for the sandy unit. The study of historical maps, aerial photographs and historical hydrological series also confirms the continued local hydraulic and sedimentary dynamics throughout the 20th century, associated with frequent flooding of the study site and thus to a relatively continuous sedimentation since the late 19th century. These results confirm the importance of combining indirect sediment dating approaches to extend sediment dating beyond the age range achievable by traditional radiochronometric approaches (Łokas et al., 2010; Saint-Laurent et al., 2010; Chamberlain et al., 2020; Klemm et al., 2021). We therefore recommend the use of these indirect methods for dating sedimentary sequences, but this is only possible for rivers where historical hydrological data (Hobo et al., 2010; Dhivert et al., 2015; Pears et al., 2023) and accurate historical maps and photographs exist (Eschbach et al., 2018; Chamberlain et al., 2020; Hohensinner et al., 2022).



Additionally, one of the challenges in dating sediments deposited over the last ~60 to 200 years is validating the ages obtained by planimetric and hydrological methods using independent approaches. Few classical radiochronological approaches are available for this time scale (Chamberlain et al., 2020). Our results demonstrate that IRSL Single Grain dating – despite being blurred by high analytical uncertainty for this age range - can be applied to validate the consistency of ages estimated by planimetric and hydrological methods (Preusser et al., 2016; Eschbach et al., 2018).

The obtained sedimentation rates obtained at Rhinau are not transposable to other floodplain contexts, as they can be highly variable among different rivers (Asselman & Middelkoop 1995; Goodbred et Kuehl, 1998) and, on a same river, longitudinally (Saint-Laurent et al., 2010) and laterally (Hobo et al., 2010). For instance, sedimentation over the last decades/centuries is of 0.8 to 1.2 cm yr<sup>-1</sup> for the Loire floodplain or 2.9 to 7.9 cm yr<sup>-1</sup> for the Rhône river (Morereau, 2017) while ~0.2cm yr<sup>-1</sup> for the Severn river (Pears et al., 2023) or evolved temporally from ~0.02 cm yr<sup>-1</sup> to ~1-2 cm yr<sup>-1</sup> on the Mississippi in response to agricultural practices changes (Knox, 2001). At a much more local spatial scale, our results illustrate this by highlighting slight differences in total sediment thickness and associated sedimentation rates between the pit and the core sampled less than one meter apart. Such differences are interpreted as the consequence of local historical micro-topographic variations which can alter the positioning of chronometric markers. In addition to these variations, the nature and dynamics of sedimentary deposits are known to be strongly dependent on local hydraulic conditions, which can vary greatly at very small spatial scales, resulting in different sedimentation thicknesses and sedimentation rates (Hohensinner et al., 2022).

Our results on the Rhinau archive demonstrate the significant value of combining conventional radiochronometric approaches (notably <sup>137</sup>Cs) with less conventional historical and luminescence approaches to accurately reconstruct the chronology of fine sediment deposits formed over the last 200 years. This unprecedented method combination shows a high transposition potential to other rivers worldwide.

## 6. Conclusions

Analysis of floodplain fine sediments to reconstruct past river changes (e.g., evolution of historical contamination, sediment legacy characterization, hydro-sedimentary dynamics) is a growing challenge, notably when building environmental river management strategies. This requires accurate and robust dating protocols of fine sediment deposits of the considered floodplain compartments.

The dating of the recent alluvial archive at Rhinau Island, based on a combined multi-method approach, allowed cross-checking assumptions on sedimentation periods, increasing accuracy and

consolidating the overall temporal framework. This is particularly important for recent archives (<200 years), for which uncertainties often remain high. Furthermore, due to potential sedimentary discontinuities, resulting in our case of past strong river engineering works (on other rivers it can be linked to natural factors), the precise dating of floodplain archives represents a great challenge, along the Upper Rhine as well as for many other rivers. The overall historical framework was reconstructed based on former maps (including a good knowledge of the history of engineering works), hydrology, isotopic ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pbxs}$ ) and palaeodosimetric methods (IRSL SG, portable luminescence reader, IRSL screening). We discussed the advantages and limitations of each method and showed how they are mutually complementary when they are properly combined.

The historical maps, including the chronology of engineering works, define the beginning of the sedimentation (in our case, the 1855-1863 period). The history of major floods generates remarkable sedimentary changes (1876-1882, inducing grain-size and mineralogical changes). The IRSL SG corroborates ages estimated by former maps and flood history. Although developed and optimal for dating older sediments, IRSL SG dating can support the deposition chronology for <200 years deposits. Finally, the upper part, post-1950, is dated with  $^{137}\text{Cs}$  with which a sedimentation rate of  $\sim 0,6 \text{ cm yr}^{-1}$  for the first 40 cm was obtained. To establish the chronological framework of a sedimentary deposit in a floodplain deposit formed during the last 200 years, we would recommend dating methods including (i) short half-life radionuclide dating, particularly  $^{137}\text{Cs}$ , (ii) indirect approaches based on historical knowledge (such as historical maps and discharge), and (iii) luminescence profiling methods. In terms of river management, such studies increase the knowledge of the temporal trajectories of river systems, both in terms of geomorphological and geochemical evolutions, which may support the building of sustainable river management/restoration strategies.

*Acknowledgments: The INEE-CNRS (France) is thanked for the funding of a PhD scholarship (2019-2023) to Cassandra Euzen. The SGARE (Préfecture Grand Est, "Juxta Rhenum" project) is thanked for funding few additional months. This work was carried out within the framework of the OHM Fessenheim and (co)funded by the LabEx DRIIHM, French program "Investissements d'Avenir" (ANR-11-LABX-0010). ANR TRAJECTOIRE project (ANR-19-CE3- 0009, 2020–2024) is thanked for financial supporting of the gamma spectrometry analyses. Thierry Perrone (CNRS-ITES) and Hugo Lepage, Franck Giner and David Mourier (IRSN-Cadarache) are warmly thanked for their help in field operation, sample collection and preparation. We are also grateful to Amélie Aubert (CNRS-ITES) for the X-ray diffraction measurements, to Thierry Perrone and René Boutin (CNRS-ITES) for the analysis of the major element concentrations,*

to Martine Trautmann (CNRS-LIVE) for grain-size analysis of sediments and to Xavier Cagnat and Anne De Vismes (IRSN-Cadarache) for the gamma spectrometry measurements.

## References

- Abdulkarim, M., Schmitt, L., Fülling, A., Rambeau, C., Ertlen, D., Mueller, D., Chapkanski, S., Preusser, F., (in review), Late glacial Holocene fluvial dynamics in the Upper Rhine alluvial plain, France, *Quaternary Research*.
- Allen, R. C., (2009), *The British Industrial Revolution in Global Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge., <https://doi.org/10.1017/CBO9780511816680>
- Appleby, P. G., (2008), Three decades of dating recent sediments by fallout radionuclides: a review, *The Holocene*, 18, 83-93., <https://doi.org/10.1177/0959683607085598>
- Asselman, N. E. M. et Middelkoop, H., (1995), Floodplain sedimentation: Quantities, patterns and processes, *Earth Surface Processes and Landforms*, 20, 481-499., <https://doi.org/10.1002/esp.3290200602>
- Auclair, M., Lamothe, M., Huot, S., (2003), Measurement of anomalous fading for feldspar IRSL using SAR, *Radiation Measurements*, 37, 487-492., [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(03\)00018-0](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(03)00018-0)
- Bernhardt, C., (2000), Die Rheinkorrektion. *Der Bürger im Staat*, n°50, 76-81.
- Bouisset, P., Calmet, D., (1997), Hyper pure gamma-ray spectrometry applied to low-level environmental sample measurements, *Geel*.
- Brill, D., Jankaew, K., Brückner, H., (2016), Towards increasing the spatial resolution of luminescence chronologies – Portable luminescence reader measurements and standardized growth curves applied to a beach-ridge plain (Phra Thong, Thailand), *Quaternary Geochronology*, 36, 134-147., <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.09.003>
- Buchty-Lemke, M., Hagemann, L., Maaß, A.-L., Schüttrumpf, H., Schwarzbauer, J., Lehmkuhl, F., (2019), Floodplain chronology and sedimentation rates for the past 200 years derived from trace element gradients, organic compounds, and numerical modeling, *Environmental Earth Sciences*, 78, 445., <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8428-4>
- Carbiener, R., (1969), Le Ried Centre Alsace, *Bulletin de la société industrielle de Mulhouse*, n°734.
- Carbiener, R., (1983), Le grand Ried central d'Alsace. *Ecologie et evolution d'une zone humide d'origine fluviale rhenane / The Great Central Ried of Alsace. Ecology and evolution of a wetland of Rhine fluvial origin*, *Bull. Ecol.*, 249-277.
- Carbiener, R., Dillmann, E., (1992), Cas Type de Rhinau-Daubensand: l'évolution du paysage rhéna dans la région de Rhinau, au cœur du secteur des Giessen, des Muhlbach et Brunnenwasser, In : W. A. GALLUSSER et A. SCHENKER (éd.), *Die Auen am Oberrhein / Les zones alluviales du Rhin supérieur: Ausmaß und Perspektiven des Landschaftswandels am südlichen und mittleren Oberrhein seit 1800 / Etendue et perspectives de l'évolution des paysages dans le secteur méridional et moyen du Rhin supérieur depuis 1800*, Birkhäuser, Basel, 113-136., [https://doi.org/10.1007/978-3-0348-6237-0\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-0348-6237-0_13)
- Carbiener, R., Schmitt, L., (2022), *Rhin vivant : histoire du fleuve, des poissons et des hommes*, La Nuée Bleue, Strasbourg, 287.
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H.L., Brantley, S. L., (2013), Regolith formation rate from U-series nuclides: Implications from the study of a spheroidal

weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico), *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 73-95., <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.037>

Chamberlain, E. L., Goodbred, S. L., Hale, R., Steckler, M. S., Wallinga, J., Wilson, C., 2020, Integrating geochronologic and instrumental approaches across the Bengal Basin: *Earth Surface Processes and Landforms*, 45, 56-74., <https://doi.org/10.1002/esp.4687>

Chardon, V., Herrault, P., Staentzel, C., Skupinski, G., Finance, O., Wantzen, K., Schmitt, L., (2022a), Using transition matrices to assess the spatio-temporal land cover and ecotone changes in fluvial landscapes from historical planimetric data, *Earth Surface Processes and Landforms*, p. esp.5437., <https://doi.org/10.1002/esp.5437>

Chardon, V., Herrault, P.-A., Staentzel, C., Finance, O., Skupinski, G., Wantzen, K. M., Schmitt, L., (2022b), How to assess spatio-temporal land cover and ecotones changes in fluvial landscapes from historical planimetric sources?,

Cordier, S., Harmand, D., Frechen, M., Beiner, M., (2006), Fluvial system response to Middle and Upper Pleistocene climate change in the Meurthe and Moselle valleys (Eastern Paris Basin and Rhenish Massif), *Quaternary Science Reviews*, 25, 1460-1474., <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2005.11.007>

Degering, D., Degering, A., (2020), Change is the only constant - time-dependent dose rates in luminescence dating, *Quaternary Geochronology*, 101074, <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2020.101074>

Dendievel, A.-M., Grosbois, C., Ayrault, S., Evrard, O., Coynel, A., Debret, M., Gardes, T., Euzen, C., Schmitt, L., Chabaux, F., Winiarski, T., Van der Perk, M., Mourier, B., (2022), Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers: A long-term monitoring study (1945–2020), *Science of The Total Environment*, 805, 149778., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149778>

Descombes, R., Robineau, G., (1996), *L'aménagement du Rhin franco-allemand / The engineering works of the Franco-German Rhine*, Société des amis du musée régional du Rhin et de la navigation.

Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., Desmet, M., (2015), Influences of major flood sediment inputs on sedimentary and geochemical signals archived in a reservoir core (Upper Loire Basin, France), *CATENA*, 126, 75-85., <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.10.030>

Diaz-Redondo, M., Egger, G., Marchamalo, M., Hohensinner, S., Dister, E., (2016), Benchmarking Fluvial Dynamics for Process-Based River Restoration: the Upper Rhine River (1816-2014): Historical Fluvial Dynamics in the Upper Rhine, *River Research and Applications*, 33, 403-414., <https://doi.org/10.1002/rra.3077>

Dister, E., Gomer, D., Obrdlik, P., Petermann, P., Schneider, E., (1990), Water management and ecological perspectives of the upper rhine's floodplains, *Regulated Rivers: Research et Management*, 5, 1-15., <https://doi.org/10.1002/rrr.3450050102>

Downs, P. W., Dusterhoff, S. R. et Sears, W. A., (2013), Reach-scale channel sensitivity to multiple human activities and natural events: Lower Santa Clara River, California, USA, *Geomorphology*, 189, 121-134., <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2013.01.023>

Duller, G. A. T., (2018), Analyst v4.57 – specialist software for luminescence data, User Manual, p. 105., <https://users.aber.ac.uk/ggd/>

Ely, L. L., Webb, R. H., Enzel, Y., (1992), Accuracy of post-bomb <sup>137</sup>Cs and <sup>14</sup>C in dating fluvial deposits, *Quaternary Research*, 38, 196-204., [https://doi.org/10.1016/0033-5894\(92\)90056-O](https://doi.org/10.1016/0033-5894(92)90056-O)

- Engstrom, D.R., Almendinger, J.E., Wolin, J.A., 2009. Historical changes in sediment and phosphorus loading to the upper Mississippi River: mass-balance reconstructions from the sediments of Lake Pepin. *J Paleolimnol* 41, 563–588., <https://doi.org/10.1007/s10933-008-9292-5>
- Eschbach, D., Schmitt, L., Imfeld, G., May, J.-H., Payraudeau, S., Preusser, F., Trauerstein, M., Skupinski, G., (2018), Long-term temporal trajectories to enhance restoration efficiency and sustainability on large rivers: an interdisciplinary study, *Hydrology and Earth System Sciences*, 22, 2717-2737., <https://doi.org/10.5194/hess-22-2717-2018>
- Eyrolle, F., Copard, Y., Lepage, H., Ducros, L., Morereau, A., Grosbois, C., Cossonnet, C., Gurriaran, R., Booth, S., Desmet, M., (2019), Evidence for tritium persistence as organically bound forms in river sediments since the past nuclear weapon tests, *Scientific Reports*, 9, 11487., <https://doi.org/10.1038/s41598-019-47821-1>
- Fan, J., Jian, X., Shang, F., Zhang, W., Zhang, S., Fu, H., (2020), Underestimated heavy metal pollution of the Minjiang River, SE China: Evidence from spatial and seasonal monitoring of suspended-load sediments, *Science of The Total Environment*, p. 142586., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142586>
- Felkel, K., (1969), Die Erosion des Oberrheins zwischen Basel und Karlsruhe, *Gas- und Wasserfach*, 30, 801-810.
- Foucher, A., Chaboche, P.-A., Sabatier, P., Evrard, O., (2021), A worldwide meta-analysis (1977-2020) of sediment core dating using fallout radionuclides including  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ , *Earth System Science Data Discussions*, 1-61., <https://doi.org/10.5194/essd-2021-168>
- Fuchs, M. C., Kreutzer, S., Burow, C., Dietze, M., Fischer, M., Schmidt, C., Fuchs, M., (2015), Data processing in luminescence dating analysis: An exemplary workflow using the R package 'Luminescence', *Quaternary International*, 362, 8-13., <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.06.034>
- Fuchs, M., Lang, A., (2001), OSL dating of coarse-grain fluvial quartz using single-aliquot protocols on sediments from NE Peloponnese, Greece, *Quaternary Science Reviews*, 20, 783-787., [https://doi.org/10.1016/S0277-3791\(00\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0277-3791(00)00040-8)
- Gaar, D., Lowick, S., Preusser, F., (2014), Performance of different luminescence approaches for the dating of known-age glaciofluvial deposits from northern Switzerland, *Geochronometria*, 41, 65-80., <https://doi.org/10.2478/s13386-013-0139-0>
- Galbraith, R. F., Roberts, R. G., Laslett, G. M., Yoshida, H., Olley, J. M., (1999), Optical Dating of Single and Multiple Grains of Quartz from Jinmium Rock Shelter, Northern Australia: Part I, Experimental Design and Statistical Models\*, *Archaeometry*, 41, 339-364., <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.1999.tb00987.x>
- Garzanti, E., Andó, S., France-Lanord, C., Censi, P., Vignola, P., Galy, V., Lupker, M., (2011), Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh), *Earth and Planetary Science Letters*, 302, 107-120., <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.043>
- Gell, P., Fluin, J., Tibby, J., Hancock, G., Harrison, J., Zawadzki, A., Haynes, D., Khanum, S., Little, F., et Walsh, B. (2009). Anthropogenic acceleration of sediment accretion in lowland floodplain wetlands, Murray–Darling Basin, Australia. *Geomorphology*, 108(1 2), 122–126. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2007.12.020>
- Gobeil, C., (1999), Silver in Sediments from the St. Lawrence River and Estuary and the Saguenay Fjord, *Environmental Science et Technology*, 33, 2953-2957., <https://doi.org/10.1021/es981322u>

Goldberg, E. D., (1963), Geochronology with  $^{210}\text{Pb}$  radioactive dating, International Atomic Energy Agency, Vienna, 121, 130.

Goodbred, S. L., et Kuehl, S. A. (1998). Floodplain processes in the Bengal Basin and the storage of Ganges–Brahmaputra river sediment: An accretion study using  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}$  geochronology. *Sedimentary Geology*, 121(3-4), 239-258. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(98\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(98)00082-7)

Grams, P. E. et Schmidt, J. C., (2002), Streamflow regulation and multi-level flood plain formation: channel narrowing on the aggrading Green River in the eastern Uinta Mountains, Colorado and Utah, *Geomorphology*, 44, 337-360., [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(01\)00182-9](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(01)00182-9)

Heiri, O., Lotter, A. F., Lemcke, G., (2001), Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: Reproducibility and comparability of results, *Journal of Paleolimnology*, 25, 101-110., <https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>

Herget, J., Bremer, E., Coch, T., Dix, A., Eggenstein, G., Ewald, K., (2005), Engineering impact on river channels in the river Rhine catchment, p. 26.

Hobo, N., Makaske, B., Middelkoop, H., Wallinga, J., (2010), Reconstruction of floodplain sedimentation rates: a combination of methods to optimize estimates, *Earth Surface Processes and Landforms*, 35, 1499-1515., <https://doi.org/10.1002/esp.1986>

Hohensinner, S., Lager, B., Sonnlechner, C., Haidvogel, G., Gierlinger, S., Schmid, M., Krausmann, F., Winiwarter, V., (2013), Changes in water and land: the reconstructed Viennese riverscape from 1500 to the present, *Water History*, 5, 145-172., <https://doi.org/10.1007/s12685-013-0074-2>

Hohensinner, S., Grupe, S., Klasz, G., Payer, T., (2022), Long-term deposition of fine sediments in Vienna's Danube floodplain before and after channelization, *Geomorphology*, p. 108038., <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2021.108038>

Honsell, M., (1885), Die Korrektion des Oberrheines : von der Schweizer Grenze unterhalb Basel bis zur Grossh. Hessischen Grenze unterhalb Mannheim: insbes. der Badische Antheil an dem Unternehmen, Karlsruhe.

Huntley, D. J., Lamothe, M., (2001), Ubiquity of anomalous fading in K-feldspars and the measurement and correction for it in optical dating, *Canadian Journal of Earth Sciences*, 38, 1093-1106., <https://doi.org/10.1139/e01-013>

Jagercikova, M., Cornu, S., Le Bas, C., Evrard, O., (2015), Vertical distributions of  $^{137}\text{Cs}$  in soils: a meta-analysis, *Journal of Soils and Sediments*, 15, 81-95., <https://doi.org/10.1007/s11368-014-0982-5>

Jautzy, T., Schmitt, L., Rixhon, G., (2022), Historical geomorphological adjustments of an Upper Rhine sub-tributary over the two last centuries (Bruche River, France), *Géomorphologie : Relief, Processus, Environnement*, 28, 53-72., <https://doi.org/10.4000/geomorphologie.16661>

Keller, G., Bentley, S. J., Georgiou, I. Y., Maloney, J., Miner, M. D., Xu, K., 2017, River-plume sedimentation and  $^{210}\text{Pb}/^{7}\text{Be}$  seabed delivery on the Mississippi River delta front: *Geo-Marine Letters*, 37, 259-272.

Kinnaird, T., Bolòs, J., Turner, A., Turner, S., (2017), Optically-stimulated luminescence profiling and dating of historic agricultural terraces in Catalonia (Spain), *Journal of Archaeological Science*, 78, 66-77., <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.11.003>

Knox, J.C., 2001. Agricultural influence on landscape sensitivity in the Upper Mississippi River Valley. *CATENA, Landscape sensitivity: principles and applications in Northern* 42, 193–224. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(00\)00138-7](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(00)00138-7)

- Klemt, E., Putyrskaya, V., Röllin, S., Corcho-Alvarado, J. A., Sahli, H., (2021), Radionuclides in sediments of the Aare and Rhine river system: Fallouts, discharges, depth-age relations, mass accumulation rates and transport along the river, *Journal of Environmental Radioactivity*, 232, p. 106584., <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106584>
- Kondolf, G. M., Boulton, A. J., O'Daniel, S., Poole, G. C., Rahel, F. J., Stanley, E. H., Wohl, E., Bång, A., Carlstrom, J., Cristoni, C., Huber, H., Koljonen, S., Louhi, P., Nakamura, K., (2006), Process-Based Ecological River Restoration: Visualizing Three-Dimensional Connectivity and Dynamic Vectors to Recover Lost Linkages, *Ecology and Society*, 11, art5., <https://doi.org/10.5751/ES-01747-110205>
- Kreutzer, S., Schmidt, C., Fuchs, M.C., Dietze, M., Fuchs, M., (2012), Introducing an R package for luminescence dating analysis, 30, 8.
- Leenaers, H., (1991), Deposition and storage of solid-bound heavy metals in the floodplains of the River Geul (the Netherlands), *Environmental Monitoring and Assessment*, 18, 79-103., <https://doi.org/10.1007/BF00394972>
- Lefèvre, O., Bouisset, P., Germain, P., Barker, E., Kerlau, G., Cagnat, X., (2003), Self-absorption correction factor applied to  $^{129}\text{I}$  measurement by direct gamma-X spectrometry for *Fucus serratus* samples, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 506, 173-185., [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01361-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01361-5)
- Lefoulon, R., (1959), L'aménagement du Rhin sur le tronçon entre Bâle et Strasbourg / Engineering works of the Rhine on the section between Basel and Strasbourg, *La Houille Blanche*, 2, 203-206.
- Lespez, L., Le Drezen, Y., Garnier, A., Rasse, M., Eichhorn, B., Ozainne, S., Ballouche, A., Neumann, K., Huysecom, E., 2011. High-resolution fluvial records of Holocene environmental changes in the Sahel: the Yamé River at Ounjougou (Mali, West Africa). *Quaternary Science Reviews* 30, 737–756., <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.12.021>
- Lévy, M., (1982), Les aménagements du cours du Rhin au fil des siècles dans la plaine Alsace-Bade et en particulier dans la région Benfeld-Rhinou / The engineering works of the Rhine over the centuries in the Alsace-Baden plain and in particular in the Benfeld-Rhinou region.
- Lockaby, B. G., Conner, W. H., Mitchell, J., (2008), Floodplains, In: S. E. JØRGENSEN et B. D. FATH (éd.), *Encyclopedia of Ecology*, Academic Press, Oxford, p. 1616-1626.
- Łokas, E., Wachniew, P., Ciszewski, D., Owczarek, P., Chau, N. D., (2010), Simultaneous Use of Trace Metals,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in Floodplain Sediments of a Lowland River as Indicators of Anthropogenic Impacts, *Water, Air, and Soil Pollution*, 207, 57-71., <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0119-4>
- Madsen, A. T., Murray, A. S., Andersen, T. J., Pejrup, M., Breuning-Madsen, H., (2005), Optically stimulated luminescence dating of young estuarine sediments: a comparison with  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  dating, *Marine Geology*, 214, 251-268., <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2008.08.020>
- Maire, G., Sanchez-Perez, J. M., (1992), Influence des aménagements hydrauliques du Rhin sur le fonctionnement hydrologique des forêts riveraines d'Alsace : l'exemple du secteur de Rhinou, *Espaces naturels rhénans - Bulletin de la société Industrielle de Mulhouse*, 824, 9-20.
- Maire, G., Sanchez-Perez, J.-M., Trémolières, M., (1999), Le réseau hydrographique de la réserve naturelle de l'île de Rhinou, fonctionnement et amélioration potentielle, 143 p.
- Malavoi, J.-R., Bravard, J.-P., (2011), *Éléments d'hydromorphologie fluviale*. Édité par l'Onema (Office national de l'eau et des milieux aquatiques), 2010, 224 p., En ligne sur : <http://www.onema.fr/hydromorphologie-fluviale>.

- Matys Grygar, T., Sedláček, J., Bábek, O., Nováková, T., Strnad, L., Mihaljevič, M., (2012), Regional Contamination of Moravia (South-Eastern Czech Republic): Temporal Shift of Pb and Zn Loading in Fluvial Sediments, *Water, Air, et Soil Pollution*, 223, 739-753., <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0898-2>
- May, J.-H., Marx, S. K., Reynolds, W., Clark-Balzan, L., Jacobsen, G. E., Preusser, F., (2018), Establishing a chronological framework for a late Quaternary seasonal swamp in the Australian 'Top End', *Quaternary Geochronology*, 47, 81-92., <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2018.05.010>
- Meusburger, K., Evrard, O., Alewell, C., Borrelli, P., Cinelli, G., Ketterer, M., Mabit, L., Panagos, P., Van Oost, K., Ballabio, C., (2020), Plutonium aided reconstruction of caesium atmospheric fallout in European topsoils, *Scientific Reports*, 10, 11858., <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68736-2>
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J. L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D. R., (2007), Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005), *Science of The Total Environment*, 375, 204-231., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017>
- Meyer, A., Combroux, I., Schmitt, L., Trémolières, M., (2013), Vegetation dynamics in side-channels reconnected to the Rhine River: what are the main factors controlling communities trajectories after restoration?, *Hydrobiologia*, 714, 35-47., <https://doi.org/10.1007/s10750-013-1512-y>
- Morereau, A., (2017), Reconstitution à partir d'archives sédimentaires des concentrations et des sources des radionucléides ayant transité dans le Rhône et la Loire au cours de l'ère nucléaire. (These en préparation, Aix-Marseille).
- Müller, G., (1977), Schadstoff-Untersuchungen an datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee / Pollution Research on Dated Sediment Cores from Lake Constance: III. Historische Entwicklung von N- und P-Verbindungen — Beziehung zur Entwicklung von Schwermetallen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen /, *Zeitschrift Für Naturforschung C*, 32, 920-925.
- Muñoz-Salinas, E., Bishop, P., Sanderson, D. C. et Zamorano, J.-J., (2011), Interpreting luminescence data from a portable OSL reader: three case studies in fluvial settings, *Earth Surface Processes and Landforms*, 36, 651-660., <https://doi.org/10.1002/esp.2084>
- Munyikwa, K., Kinnaird, T. C., Sanderson, D. C. W., (2021), The potential of portable luminescence readers in geomorphological investigations: a review, *Earth Surface Processes and Landforms*, 46, 131-150., <https://doi.org/10.1002/esp.4975>
- Murray, A. S., Olley, J. M., Caitcheon, G. G., (1995), Measurement of equivalent doses in quartz from contemporary water-lain sediments using optically stimulated luminescence, *Quaternary Science Reviews*, 14, 365-371., [https://doi.org/10.1016/0277-3791\(95\)00030-5](https://doi.org/10.1016/0277-3791(95)00030-5)
- Murray, A. S., Wintle, A. G., (2000), Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative-dose protocol, *Radiation Measurements*, 32, 57-73., [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00253-X](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00253-X)
- Owens, P. N., Walling, D. E., He, Q., (1996), The behaviour of bomb-derived caesium-137 fallout in catchment soils, *Journal of Environmental Radioactivity*, 32, 169-191., [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(96\)84941-1](https://doi.org/10.1016/0265-931X(96)84941-1)
- Passega, R., (1964), Grain Size Representation by Cm Patterns as a Geological Tool, *Journal of Sedimentary Research*, 34, 830-847., <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1977.tb00267.x>
- Passega, R., (1977), Significance of CM diagrams of sediments deposited by suspensions, *Sedimentology*, 24, 723-733., <https://doi.org/doi:10.1306/74d711a4-2b21-11d7-86>



- Pears, B., Brown, A. G., Toms, P. S., Wood, J., Pennington, B. T., et Jones, R. (2023). Rapid laminated clastic alluviation associated with increased Little Ice Age flooding co-driven by climate variability and historic land-use in the middle Severn catchment, UK. *The Holocene*, 33(12), 1474-1488. <https://doi.org/10.1177/09596836231197740>
- Poręba, G., Śnieszko, Z., Moska, P., Mroczek, P., Malik, I., (2019), Interpretation of soil erosion in a Polish loess area using OSL,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ , dendrochronology and micromorphology – case study: Biedrzykowice site (s Poland), *Geochronometria*, 46, 57-78., <https://doi.org/10.1515/geochr-2015-0109>
- Portenga, E. W., Bishop, P., (2016), Confirming geomorphological interpretations based on portable OSL reader data, *Earth Surface Processes and Landforms*, 41, 427-432., <https://doi.org/10.1002/esp.3834>
- Preusser, F., Degering, D., (2007), Luminescence dating of the Niederweningen mammoth site, Switzerland, *Quaternary International*, 164, 106-112., <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2006.12.002>
- Preusser, F., Kasper, H. U., (2001), Comparison of dose rate determination using high-resolution gamma spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Ancient TL*, 19, 19-23.
- Preusser, F., May, J.-H., Eschbach, D., Trauerstein, M., Schmitt, L., (2016), Infrared stimulated luminescence dating of 19<sup>th</sup> century fluvial deposits from the upper Rhine River, *Geochronometria*, 43, 131-142., <https://doi.org/10.1515/geochr-2015-0045>
- Preusser, F., Schmitt, L., Delile, H., Grosprêtre, L., (2011), Optically Stimulated Luminescence (OSL) dating of the sedimentation history of the Yzeron Basin (Chaudanne sub-catchment), Rhône Valley, France, *Quaternaire*, 22, 73-83., <https://doi.org/10.4000/quaternaire.5877>
- Renaud, P., Pourcelot, L., (2015), Les retombées en France de l'accident de Tchernobyl Rappels et situation actuelle / Fallout from the Chernobyl accident in France Background and current situation, p. 19.
- Rhodes, E. J., (2011), Optically Stimulated Luminescence Dating of Sediments over the Past 200,000 Years, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 39, 461-488., <https://doi.org/10.1146/annurev-earth-040610-133425>
- Rhodes, E. J., (2015), Dating sediments using potassium feldspar single-grain IRSL: Initial methodological considerations, *Quaternary International*, 362, 14-22., <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.12.012>
- Richter, D., Richter, A., Dornich, K., (2015), Lexsyg smart - A luminescence detection system for dosimetry, material research and dating application, *Geochronometria*, 42, 202-209., <https://doi.org/10.1515/geochr-2015-0022>
- Rihs, S., Gontier, A., Voinot, A., Chabaux, F., Pelt, E., Lemarchand, D., Turpault, M.-P., (2020), Field biotite weathering rate determination using U-series disequilibria, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 276, 404-420., <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.023>
- Ritchie, J. C., McHenry, J. R., (1990), Application of Radioactive Fallout Cesium-137 for Measuring Soil Erosion and Sediment Accumulation Rates and Patterns: A Review, *Journal of Environmental Quality*, 19, 215-233., <https://doi.org/10.2134/jeq1990.00472425001900020006x>
- Rixhon, G., (2022), A question of time: Historical overview and modern thought on quaternary dating methods to produce fluvial chronologies, *Quaternaire. Revue de l'Association française pour l'étude du Quaternaire*, 33., <https://doi.org/10.4000/quaternaire.16705>

- Robins, L., Greenbaum, N., Yu, L., Bookman, R., Roskin, J., (2021), High-resolution portable-OSL analysis of Vegetated Linear Dune construction in the margins of the northwestern Negev dunefield (Israel) during the late Quaternary, *Aeolian Research*, 50, 100680., <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2021.100680>
- Rotstein, Y., Edel, J.-B., Gabriel, G., Boulanger, D., Schaming, M., Munschy, M., (2006), Insight into the structure of the Upper Rhine Graben and its basement from a new compilation of Bouguer Gravity, *Tectonophysics*, 425, 55-70., <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2006.07.002>
- Saint-Laurent, D., Lavoie, L., Drouin, A., St-Laurent, J., et Ghaleb, B. (2010). Floodplain sedimentation rates, soil properties and recent flood history in southern Québec. *Global and Planetary Change*, 70(1 4), 76-91. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.11.009>
- Sánchez-Pérez, J. M., (1992), Fonctionnement hydrochimique d'un écosystème forestier inondable de la plaine du Rhin : la forêt alluviale du secteur de l'île de Rhinau en Alsace (France) / Hydrochemical functioning of a flooded forest ecosystem of the Rhine plain: the alluvial forest of the Rhinau island sector in Alsace (France).
- Sánchez-Pérez, J. M., Trémoilières, M., (2003), Change in groundwater chemistry as a consequence of suppression of floods: the case of the Rhine floodplain, *Journal of Hydrology*, 270, 89-104.
- Sanderson, D. C. W., Murphy, S., (2010), Using simple portable OSL measurements and laboratory characterisation to help understand complex and heterogeneous sediment sequences for luminescence dating, *Quaternary Geochronology*, 5, 299-305., <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2009.02.001>
- Schimmack, W., Flessa, H., Bunzl, K., (1997), Vertical Migration of Chernobyl-Derived Radiocesium in Bavarian Grassland Soils, *Naturwissenschaften*, 84, 204-207., <https://doi.org/10.1007/s001140050379>
- Schmitt, L., Beisel, J.-N., Preusser, F., de Jong, C., Wantzen, K. M., Chardon, V., Staentzel, C., Eschbach, D., Damm, C., Rixhon, G., Salomon, F., Glaser, R., Himmelsbach, I., Meinard, Y., Dumont, S., Hardion, L., Houssier, J., Rambeau, C., Chapkanski, S., Brackhane, S., (2019), Sustainable Management of the Upper Rhine River and Its Alluvial Plain: Lessons from Interdisciplinary Research in France and Germany, In : Hamman Ph., Vuilleumier S., Sustainability Research in the Upper Rhine Region : Concepts and case studies, *Etudes Alsaciennes et Rhénanes*, Presses Universitaires de Strasbourg, 201-226.
- Schmitt, L., Houssier, J., Martin, B., Beiner, M., Skupinski, G., Boës, E., Schwartz, D., Ertlen, D., Argant, J., Gebhardt, A., Schneider, N., Lasserre, M., Trintafillidis, G., Ollive, V., (2016), Paléo-dynamique fluviale holocène dans le compartiment sud-occidental du fossé rhénan (France)., *Revue Archéologique de l'Est*, Dijon, 403 p.
- Schmitt, L., Morris, D. et Kondolf, G. M., (2018), Managing Floods in Large River Basins in Europe: The Rhine River, In: A. Serra-Llobet, G. M. Kondolf, K. Schaefer et S. Nicholson (éd.), *Managing Flood Risk*, Springer International Publishing, Cham, 75-89., [https://doi.org/10.1007/978-3-319-71673-2\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-71673-2_4)
- Schneider, G., (1966), Zusammenfassende darstellung der Rheinregulierung Strassburg/Kehl-Istein. / Summary of the Rhine regulation Strasbourg/Kehl-Istein, Freiburg, 477 p.
- Schulze, T., Schwahn, L., Fülling, A., Zeeden, C., Preusser, F., Sprafke, T., (2022), Investigating the loess-palaeosol sequence of Bahlingen-Schönenberg (Kaiserstuhl), southwestern Germany, using a multi-methodological approach, *Quaternary Science Journal*, 71, 145-162., <https://doi.org/10.5194/egqsj-71-145-2022>

- Stam, M. H., (1999), The dating of fluvial deposits with heavy metals,  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the geul catchment (The Netherlands), *Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere*, 24, 155-160., [https://doi.org/10.1016/S1464-1909\(98\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S1464-1909(98)00028-8)
- Sun, X., Fan, D., Liu, M., Liao, H., Tian, Y., (2019), Persistent impact of human activities on trace metals in the Yangtze River Estuary and the East China Sea: Evidence from sedimentary records of the last 60 years, *Science of The Total Environment*, 654, 878-889., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.439>
- Surian, N., (1999), Channel changes due to river regulation: the case of the Piave River, Italy, *Earth Surface Processes and Landforms*, 24, 1135-1151., [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9837\(199911\)24:12<1135::AID-ESP40>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9837(199911)24:12<1135::AID-ESP40>3.0.CO;2-F)
- Toonen, W. H. J., Winkels, T. G., Cohen, K. M., Prins, M. A., Middelkoop, H., (2015), Lower Rhine historical flood magnitudes of the last 450years reproduced from grain-size measurements of flood deposits using End Member Modelling, *CATENA*, 130, 69-81., <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.12.004>
- Tricart, J., Bravard, J.-P., (1991), L'aménagement des trois plus grands fleuves européens : Rhin, Rhône et Danube. Problèmes et méfaits / The engineering works of the three largest European rivers: Rhine, Rhone and Danube. Problems and misdeeds, *Annales de Géographie*, 100, 668-713., <https://doi.org/10.3406/geo.1991.21654>
- Vauclin, S., Mourier, B., Dendievel, A.-M., Noclin, N., Piégay, H., Marchand, P., Vénisseau, A., De Vismes, A., Lefèvre, I., Winiarski, T., (2020a), Depositional environments and historical contamination as a framework to reconstruct fluvial sedimentary evolution, *Science of The Total Environment*, p. 142900., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142900>
- Vauclin, S., Mourier, B., Tena, A., Piégay, H., Winiarski, T., (2020b), Effects of river infrastructures on the floodplain sedimentary environment in the Rhône River, *Journal of Soils and Sediments*, 20, n°6, 2697-2708., <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02449-6>
- Walling, D. E., He, Q., (1997), Use of fallout  $^{137}\text{Cs}$  in investigations of overbank sediment deposition on river floodplains, *CATENA*, 29, 263-282., [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(96\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(96)00072-0)
- Walling, D.E., 1999. Using fallout radionuclides in investigations of contemporary overbank sedimentation on the floodplains of British rivers. *Geological Society, London, Special Publications* 163, 41-59., <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1999.163.01.04>
- Wallinga, J., 2002. Optically stimulated luminescence dating of fluvial deposits: a review. *Boreas* 31, 303-322., <https://doi.org/10.1111/j.1502-3885.2002.tb01076.x>
- Waters, C. N., Zalasiewicz, J. A., Williams, M., Ellis, M. A., Snelling, A. M., (2014), A stratigraphical basis for the Anthropocene?, *Geological Society, London, Special Publications*, 395, 1-21., <https://doi.org/10.1144/SP395.18>
- Wintle, A. G., (1973), Anomalous Fading of Thermo-luminescence in Mineral Samples, *Nature*, 245, 143-144., <https://doi.org/10.1038/245143a0>
- Zhang, L., Zhang, Z., Chen, Y., Fu, Y., 2015. Sediment characteristics, floods, and heavy metal pollution recorded in an overbank core from the lower reaches of the Yangtze River. *Environ Earth Sci* 74, 7451-7465., <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4733-8>





# **Chapitre 4 : Trajectoire temporelle métallique de l'hydrosystème fluvial du Rhin supérieur par l'étude d'une archive sédimentaire de plaine inondable**

Ce chapitre est rédigé en anglais sous format article.

Metallic temporal trajectory of a fluvial hydrosystem by the study of a floodplain sediment archive



## 1. Introduction

Human activities (industry, agriculture, transport, urban planning), which have expanded in Europe and the rest of the World since the late 18<sup>th</sup> century (Janetos et al., 1997; Allen, 2001), have generated significant environmental pollution, particularly in fluvial hydrosystems. Many rivers have been heavily engineered over the last 200 years, e.g., dams, dikes, canalization, modifying their hydro-geomorphological dynamics (Amoros et Petts, 1993; Malavoi et Bravard, 2011). Furthermore, fluvial hydrosystems have been strongly influenced by human activities, as rivers serve as water resource and transport corridors, while also being recipients of contaminant releases, including metallic elements, through urban and industrial wastewater, for example (Bethemont, 2000). Although they exist naturally (geochemical background, Jiang, 2013; Förstner et Müller, 1981; Bábek *et al.*, 2015), large quantities of metallic elements are released into the environment by human activities and can be harmful (MacDonald et al., 2000). Starting from the late 1970s/80s, growing environmental concerns led to the gradual creation of a legislative framework aimed at identifying and minimizing the impact of human activities on natural environments, with the first regulations limiting their release into the natural environment (Ly Keng, 2021), notably followed by the establishment of the Water Framework Directive and its enforcement by the EU members. In order to characterize the temporal trajectory of human releases into fluvial hydrosystems and the impact of environmental measures, environmental monitoring began in the 1970s and 1980s (Meybeck et al., 1999, 2007; Horowitz, 2008; Dendievel et al., 2022). Initially focused on water quality, monitoring quickly extended to include suspended sediment composed of clays onto which many contaminants can be adsorbed (Förstner et al., 1983), as well as silt and fined sands. However, this monitoring does not extend to earlier historical periods. Available databases, such as industrial emission registers (Leclerc et al., 2019), can provide insight into these human pressures, but do not directly quantify environmental impacts and only offer a fragmented view of pollution sources, as they start late and only consider few contaminants. Well dated inherited sediments, deposited at a high frequency and in low-energy areas, as a result of river engineering works (Vauclin, Mourier, Piégay, et al., 2020), are potentially good archives of past human activities from the second half of the 20<sup>th</sup> century and longer periods (Grosbois et al., 2012; Dhivert, Grosbois, Rodrigues, et al., 2015; Dendievel, Mourier, Dabrin, Delile, et al., 2020; Gardes, Debret, Copard, Patault, et al., 2020; Vauclin, Mourier, Dendievel, et al., 2020).

This study focuses on the Rhine River, which is heavily regulated and whose banks and floodplain have been intensively industrialised. While the downstream Rhine section has been extensively studied (Förstner et Müller, 1973; Salomons et de Groot, 1978; Winkels et al., 1998; Hakstege et al., 1992; Beurskens et al., 1994; Middelkoop, 2000; Qu et Kelderman, 2001; Middelkoop et al., 2002; Heim et al., 2006; Van Der Perk et Vilches, 2020), the floodplain of the Upper Rhine appears under-studied



(Gocht et al., 2001; Berner et al., 2012; Eschbach et al., 2018), even though the Upper Rhine has also been subject to significant human pressures, for example, with numerous industries and a high population density. For this reason, this study, which relies on a precise and robust age-depth model built by Euzen *et al.*, (Submitted), aims to reconstruct historical anthropogenic activities in the Upper Rhine catchment, through a chemical, mineralogical and grain-size characterization of a sedimentary archive located on the Rhinau island (France). Fluvial sediment cores are generally considered as representative of the overall signature of the watershed rather than local inputs or post-deposition changes such as bioturbation or chemical alteration. To test this hypothesis, data from the studied core were compared to long-term monitoring data of the Rhine suspended load. As characterization of the natural geochemical background is often challenging and not consensual we propose to determine the natural background considering grain-size and mineralogical effects. Results are compared to the classical enrichment factor for some metallic elements. The chemical results of the human inputs are compared with regional geo-historical pollutant releases in the fluvial socio-ecosystem.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Regional settings and study site

The Rhine is a major European river, flowing 1,230 km (Wantzen et al., 2022) between the Alps and the North Sea. Crossing nine countries including Switzerland, France, Germany and the Netherlands, it supplies drinking water to around 30 million people (IKSR, 2016). This study focuses on the Upper Rhine, which drains the Alps (Alpine Rhine and Upper Rhine, Figure 1), before crossing the Rhine Graben. The Alps are composed of Paleozoic crystalline and metamorphic rocks and Mesozoic and Cenozoic sedimentary rocks, often limestone, deformed and metamorphosed during the Alpine orogeny (Cretaceous-Eocene). The Rhine Graben was formed during the Alpine uplift, before being filled in by unconsolidated Quaternary sands and gravels (Preusser, 2008). The Upper Rhine hydrological regime is nivo-glacial with a mean discharge at Basel of  $1050 \text{ m}^3 \text{ yr}^{-1}$  for the 1891-2021 period. Lake Constance (Bodensee) functions as a massive sediment trap (Frings et al., 2019). On this basis, most of the suspended matter in the Upper Rhine comes from the coloured parts of the catchment on Figure 26a and especially from Aare river (Frings et al., 2019). Other significant natural sources are the Thur, Birs and Wiese rivers. Alsacian potassium mining, through the accelerated dissolution of the slag heaps processes, also significantly released suspended sediments to the Upper Rhine between 1936 and 2002 (Kloppmann, 2010; Frings et al., 2019).

With a high population density in the High Rhine and Upper Rhine, 229 and 299 people  $\text{km}^{-2}$ , respectively (Wantzen et al., 2022), the Swiss and French parts of the Rhine basin host number of

Wastewater Treatment Plants (WWTP, Figure 26). Furthermore, the High and Upper Rhine are subject to significant industrial pressure (Hau, 1995; Ly Keng, 2021), with a chemical industry cluster at Basel/Mulhouse, metallurgic industries in Switzerland, several Nuclear Power Plants (Klemt et al., 2021; Euzen et al., Submitted) and the French potash mines (Figure 26a). The Upper Rhine fluvial hydrosystem was strongly modified in the 19<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> centuries, with its correction (Honsell, 1885; Bernhardt, 2000), regularisation (Schneider, 1966; Marchal et Delmas, 1959) and canalisation (Herget et al., 2007), leading to spatio-temporal morphodynamic adjustments including a decrease of its flooding areas archiving fine sediments.

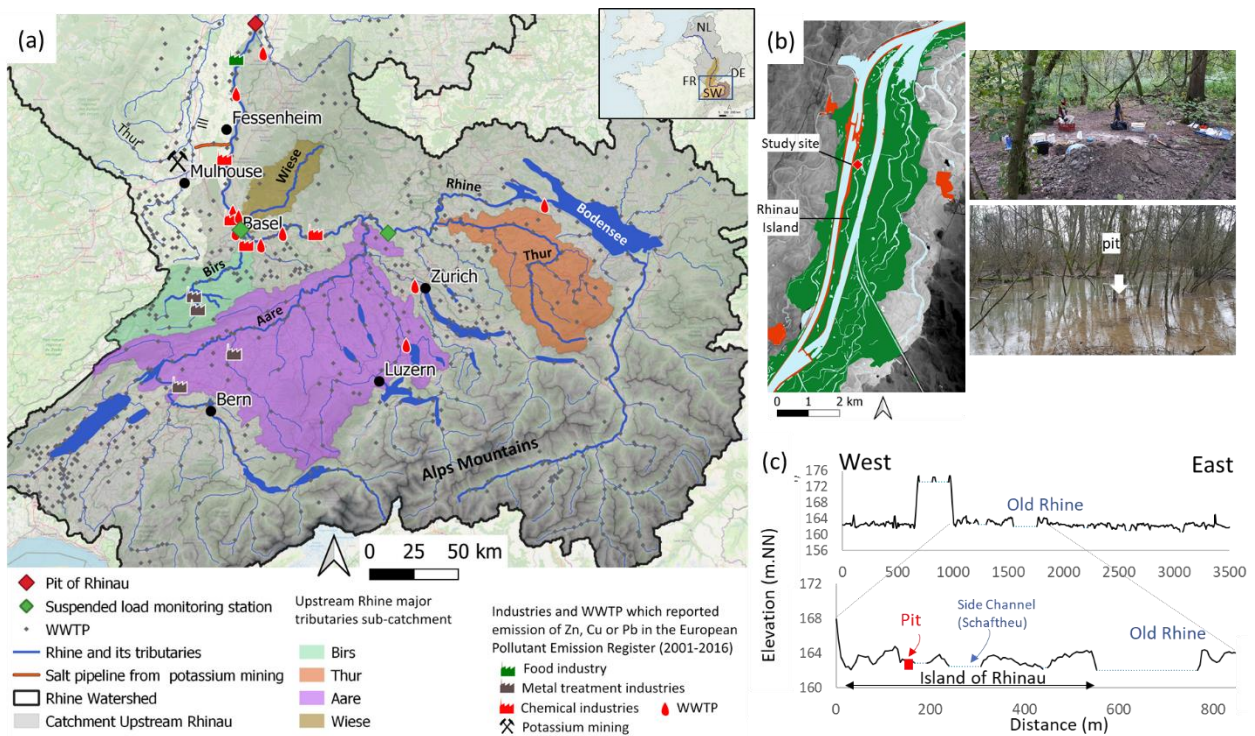


Figure 26 : (a) Catchment of the Rhine upstream the study area of Rhinau with a mapping of human activities generating pollution of the Rhine and/or its catchment from the EPER register, and the WWTP, (b) localisation of the sampling site on the Rhinau island with photographs of the local context during sampling and submerged during the 01.2021 flood (maximum mean daily discharge  $Q_{md}$   $2,856 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\sim Q_2$ , Basel), (c) broad and zoomed topographical cross section of the study area

Our study site is located on the Rhinau island (Upper Rhine, France, 48.27243°N, 7.67961°E). According to old maps and hydrological data, this study area is regularly flooded since the end of the correction and canalization engineering works (Euzen et al., Submitted). A pit was excavated on July 2020. No evidence of bioturbation was detected on the sedimentary profile. After description of the 105 cm fine silty deposits above the gravel, sediment samples of 3 cm-thick were collected each 5 cm. In addition, 3 samples of freshly deposited sediments near the study site were collected during the 01/2021 flood with a maximum daily average discharge  $Q_{md}$  of  $2,856 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $\sim Q_2$ , Basel) and the flood of 07/2021 with a  $Q_{md}$  of  $3,450 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $\sim Q_6$ , Basel).

The age-depth model of the sedimentary deposits of Rhinau has been defined on **Chapter 3**, thanks to a combined multi-method dating approach including radionuclides ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{xs}$ ) and luminescence

dating, with the study of old maps and a hydrology/grain-size record. The first deposit of fine sediment above the gravel is dated at  $\sim$  [1855-1863] CE. The sandy level at 80-90 cm is interpreted as the floods of 1876 and 1881/1882. Luminescence dating confirms the temporal trends of deposition. A sedimentation rate of  $\sim 0.6 \text{ cm yr}^{-1}$  was estimated for the top 40 cm of the deposits based on  $^{137}\text{Cs}$  and confirmed by the  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ . Homogeneous sedimentation rates are defined for the first 40 cm using benchmarks from the start of atmospheric  $^{137}\text{Cs}$  emissions ( $\sim 1950$ ) and the Chernobyl nuclear accident (1986). The very regular luminescence profiling signal observed for the first 40 cm confirms a regular sedimentation dynamics and burial rate of the sediments at these depths. Between 70 and 40 cm, an average sedimentation rate of  $\sim 0,5 \text{ cm yr}^{-1}$  is applied on the sediment deposit, based on the sandy level and the first  $^{137}\text{Cs}$  detection chronological tags. This sedimentation rate is associated to very homogeneous macroscopic, mineralogical and chemical characteristics which suggest that deposition occurred in similar conditions onsite.

## 2.2. Sampling and grain-size, mineralogy and chemical analysis

After being oven-dried 15 days at  $40^\circ\text{C}$ , samples were sieved to 2 mm. No sieved reject was observed. For the different analysis, representative sub-samples of  $\sim 10 \text{ g}$  each were quartered with a Retsch Riffelteiler 6.5. Grain-size, mineralogy and chemical composition analysis were conducted on both the 21 pit sediments samples of the pit and the 3 flood deposits. For 8 samples of the pit (6.5, 16.5, 26.5, 36.5, 46.5, 56.5, 66.5 and 76.5 cm), the  $<2 \mu\text{m}$  fraction was separated and analysed for mineralogy as well as chemical composition. The  $<2 \mu\text{m}$  fraction was extracted from the  $<2 \text{ mm}$  sub-sample by centrifugation (2 minutes, 1000 rpm, by Heareus Megafuge 40R, according to Jackson, 1956), after extraction of the carbonate phase with pure chloridric acid ( $\sim 1 \text{ mol L}^{-1}$ ). The recovered supernatant was then centrifuged again at 4000-4700 rpm 35 minutes to settle the suspended particles which were then dried  $\sim$ one week at  $60^\circ\text{C}$ .

The Grain-size is measured by a Beckman Coulter laser diffraction particle size analyser. Bulk  $<2 \text{ mm}$  samples were crushed with a Retsch agate disc mill and sieved to  $<100 \mu\text{m}$  for mineralogy and chemical content analysis. For mineralogy by XRD, samples were analysed on a copper anticathode equipped Bruker D8 Advance instrument at 40 kV and 25 mA. The angular scanning is  $3-65^\circ/2\theta$  every  $0.014^\circ$  over 0,4 sec. Around 3 g of  $<100 \mu\text{m}$  fractions were ignited in an oven successively at  $110^\circ\text{C}$  during 24h,  $375^\circ\text{C}$  during 16h and twice  $1000^\circ\text{C}$  during 3h and then 1h. The loss on ignition allows to determine moisture and volatile material in the sediments, especially the  $375^\circ\text{C}$  loss is an indicator of the organic matter content (Ball, 1964; Heiri et al., 2001). This low temperature prevents most of the carbonate loss which starts at  $\sim 500^\circ\text{C}$  (Heiri et al., 2001). Then, alkaline fusion by A100 di-lithiumtetraborate (spectromelt) was performed. Major and traces elements were analysed with standard method used

in Institut Terre et Environnement de Strasbourg (ITES) (Chabaux et al., 2013; Bosia et al., 2018) by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) and inductively-coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Chemical elements are expressed in oxide weight. Analytical uncertainties are assessed by duplicates and rock standards (G-SN, BR, F-KN, Govindaraju, 1994) analysis. Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O have uncertainties of <15, 13 and 33 %, respectively. The other major elements have uncertainties <2 %. The majority of trace elements (Co, Ba, Sr, Cr, Ni, Rb, Y, V, Zr, Cs, U, Th, Sn, Cu) have uncertainties <10 %. For Pb and Zn, the precision is around 10 % for samples between 0-70 cm and decreases for samples beyond 70 cm depth (respectively 30 %, 17 %).

### 2.3. Enrichment calculation and environmental risk assessment

Chemical elements and metals naturally present in the environment (in varying concentrations) are referred to as geochemical background. Within a sedimentary archive, it is essential to calculate the enrichment factor in order to separate the natural signal from the metals added to the sediment by human activity (Müller et al., 1977; Ergin et al., 1991; Rubio et al., 2000; Grosbois et al., 2012; Nováková et al., 2015; Matys Grygar et Popelka, 2016; Álvarez-Vázquez et al., 2020; Gloaguen et al., 2021; Dhivert et al., 2022).

It is expressed as follows:

$$EF_X = \frac{(C_{X_{sample}}/C_{ref_{sample}})}{(C_{X_{background}}/C_{ref_{background}})}$$

With  $EF_X$  the enrichment factor of the chemical element X, with  $C_X$  the concentration of the element,  $C_{ref}$  the concentration of an immobile element, here TiO<sub>2</sub> which is insoluble in temperate climates and behaves similarly to the other conservative elements (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).  $C_X$  and  $C_{ref}$  represent the sample while  $C_{X_{background}}$  and  $C_{ref_{background}}$  represent a reference, assumed to reflect the natural signal unimpacted by human activities (Matschullat et al., 2000; Dung et al., 2013). Here, the background is the 70 cm sample (§ IV.2), which corresponds to ~1915, period in which the sediments of the lower Rhine and the Swiss lakes upstream appear to have been little affected by human activity (Beurskens et al., 1993; Müller et al., 1977).

### 3. Results

#### 3.1. Pit description, grain size and mineralogy

The pit is composed of six sedimentary units (SU; Figure 27a) described in detail in **Chapter 3**. The deposit is composed of 105 cm of fine sediments above the gravel-pebbles (SU1, >105 cm). SU2 (105-92 cm) is composed of light brown-grey clayey silts. SU3 (92-80 cm) is very different from the other units as it is composed of brown-grey sands (75 %) and silts (~10 %). SU4 (80-43 cm) is composed of brown-ochre-grey silts (65.7 %) and clays (18.5 %) with oxidation marks. SU5 (43-20 cm) is composed of brown-grey silts (71.1 %) and clays (22.4 %) with some aggregates. Then SU6 (43-0 cm) is composed of grey-brown silts (72.8 %) and clays (21.3 %) with aggregates and roots.

Mineralogy and grain-size of the sediments are homogeneous, except for the sandy level between 90 and 80 cm. It is composed of clayey silts with ~32 % quartz, 31 % calcite, 18 % dolomite, 7 % albite, 3 % orthoclase, 3 % clinoclone ferroan, 3 % muscovite, 2 % montmorillonite, 1 % kaolinite and less than 1 % riebeckite. On the other hand, SU3 is composed of silty sands, for which the quartz content is twice as high (~57 %) while the calcite and dolomite content is twice as low (~15 and ~10 %, respectively) as in other stratigraphic units (Figure 27b and c).

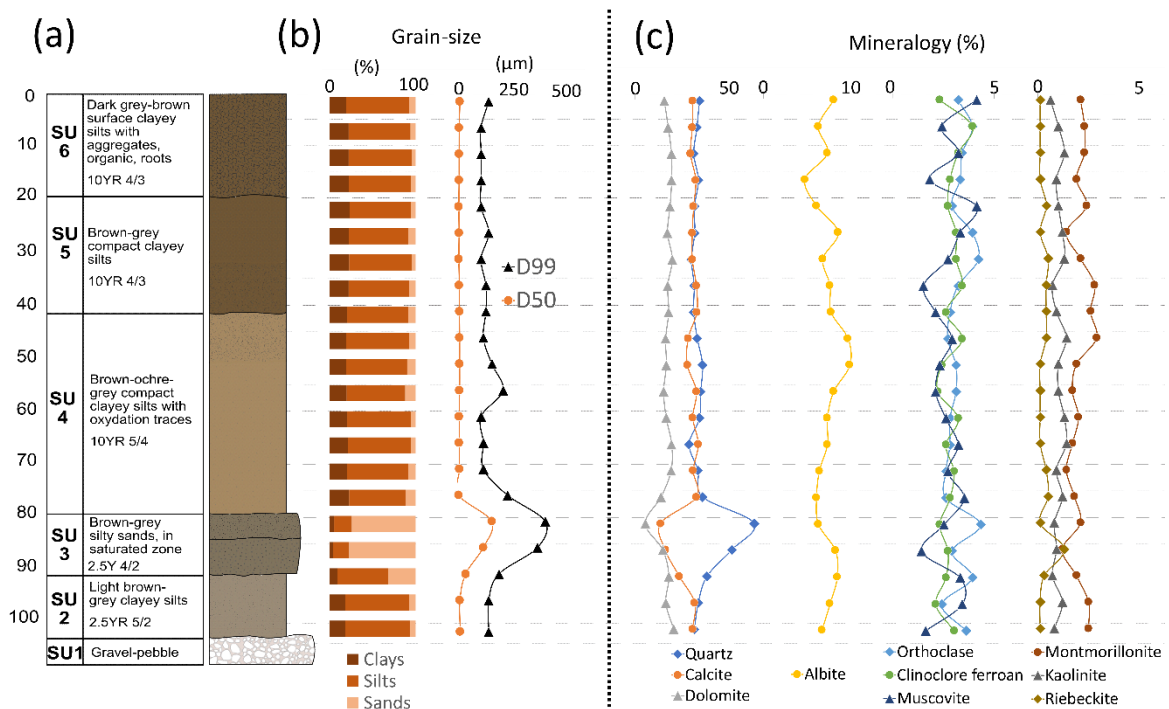


Figure 27: (a) Stratigraphical log with sedimentary units' description, (b) grain-size content (% of clay, silt and sand), D<sub>50</sub> and D<sub>99</sub> (µm) and (c) mineralogy (species %)

## 3.2. Chemical and mineralogical variations

### 3.2.1. Major element, organic matter and mineralogical concentration profiles

In the Rhinau archive, the sedimentary profile can be split into 3 parts (Figure 28) based on major elements and 375°C loss on ignition (proxy of the organic matter content) in the bulk samples (see also **Chapter 3**). The deepest part, between 105 and 75 cm shows significant variations in major element concentrations, associated with a sharp increase between 85 and 80 cm of SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O from 46 to 68 % and 0.7 to 1.2 % respectively, while Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> and LOI<sub>375°C</sub> concentrations decrease. K<sub>2</sub>O shows no significant change. These variations are associated with a sandy level resulting of a flood deposit (Euzen *et al.*, Submitted). At these depths, XRD mineralogy (Figure 27c) detects an increase in quartz (SiO<sub>2</sub>, from ~33 to 63 %) as well as a decrease in calcite (CaCO<sub>3</sub>, from ~30 to 14 %) and dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, from more than 15 to 5 %). Between 80 cm and the top, fluctuations are smaller in concentration profile and in grain size with a median between 8.2 and 13 μm. At these depth, the mineralogy shows no change with a sediment composed of ~30 % quartz, ~30 % calcite, ~20 % dolomite, 7 % albite (containing Na<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), 3 % orthoclase (containing K<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), 3 % ferroan clinoclone (containing MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), 3 % muscovite (containing K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>), 2 % montmorillonite (containing CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>), 1 % kaolinite (containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) and less than 1 % riebeckite (containing Na<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>) (Euzen *et al.*, Submitted). However, small but significant variations of the major elements above 70 cm allows to split it into 2 groups (Figure 28). A first group between 80 and 40 cm for which concentrations are very stable and a second group between 40 cm and the surface for which concentrations are variable. Between 40 and 0 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and MnO show similar patterns with concentrations increasing between 40 and 20 cm before gradually decreasing towards the surface. CaO on the other hand decreases between 45 and 25 cm from 16 to 13 %, before increasing towards the surface to reach 15 %. SiO<sub>2</sub> decreases slightly but steadily (from 49 to 42 %) while organic matter content increases steadily (from 3 to 10 % respectively). Finally, Na<sub>2</sub>O is stable from 82 cm to the surface. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> variations are similar on profiles and normalised profiles, with perfect alignment of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> vs Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Although they vary together, TiO<sub>2</sub> is slightly different from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with less TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> in the <2 μm fractions and slightly more TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> than expected (orange line, Figure 32) in the current flood deposits.

In the decarbonated fractions <2 μm between 75 and 15 cm (Figure 28), the concentrations of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, SiO<sub>2</sub> and in organic matter content are higher than in the bulk, unlike Na<sub>2</sub>O for which concentrations are higher in the bulk than in the <2 μm fraction. Concentration profiles of MgO and K<sub>2</sub>O are stable ranging from 3 to 3.18 % and from 3.04 to 3.16 % respectively, except for the 25

and 35 cm samples for  $K_2O$ , with concentrations decreasing to 2.81 % before increasing to 3.32 %. Organic matter concentrations increase steadily from 5.2 to 10.3 %.  $SiO_2$  decreases steadily from 53.2 to 48.4 %.  $Na_2O$  is stable up to 40 cm (around 0.30 %) then decreases between 40 cm and the surface (from 0.35 to 0.23 %).  $Al_2O_3$  decreases between 75 and 45 cm (from 19.7 to 18.1 %) before increasing to 19 %.  $TiO_2$  is stable at 0.73 % between 75 and 35 cm, except for the 65 cm sample. The two samples at 26 and 16 cm have slightly higher concentrations (0.75 %) which decrease at 5 cm (0.71 %).  $Fe_2O_3$  is steady between 65 and 45 cm, at ~8.6 % before decreasing and stays stable at [7.4-7.9] % to the surface with values similar than at 65 cm (7.3 %).

Bulk flood deposits of January and July 2021 show concentrations of  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $K_2O$  slightly lower than the concentrations of the top of the sediment.  $SiO_2$  concentrations are similar to those of the pit while  $Na_2O$  and  $CaO$  are higher. The organic matter content in the flood deposits is significantly lower than that of the samples from the top of the Rhinau pit.

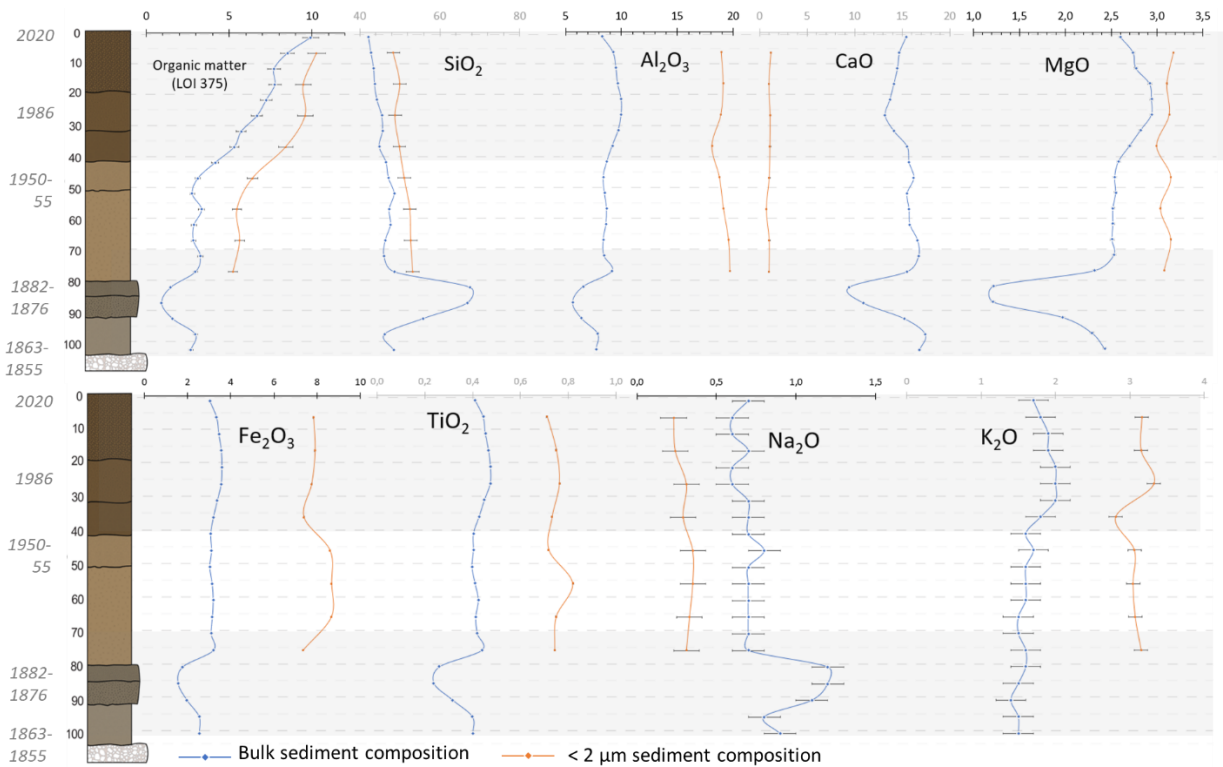


Figure 28: Major element profiles (%) of the sedimentary archive based on bulk sediment samples and on samples of the decarbonated  $< 2 \mu m$  fraction split in three groups (grey areas).

### 3.2.2. Trace element concentration profiles

To facilitate the comparison of the trace elements profiles, each sample concentration (x) were standardized (Z) by removing the mean concentration value (u) and by scaling the standard deviation (s):

$$Z = \frac{x - u}{s}$$

Standardized concentration profiles of the bulk trace elements of the Rhinau pit are plotted against the depth and the associated age-depth on Figure 29. Sn profile is completely different from that of other chemical elements. Its concentration, stable between 100 and 65 cm (around  $<5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), increases between 65 and 45 cm to reach  $22 \text{ mg kg}^{-1}$ , before decreasing to reach concentrations similar to those at 100-65 cm at around 15 cm depth (i.e. in the  $\sim 2000$ ) and is stable to the top (i.e. in 2020). For other trace elements, bulk concentration profile as well as their standardized profiles show a 3-level-depth pattern similar to the major elements trend (§ III.2.a).

Between 100 and 75 cm (corresponding to  $\sim [1855-1900]$  period), important changes appear, often with standardized concentration decreasing, because of the sandy level (Ni, Cu, Pb, V, Co, U, Sr, Cs, Th,  $\Sigma\text{REE}$ , Sb). Zr and Hf on the other hand increase similarly to  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  which maximum standardized concentrations in the sandy level.  $\text{K}_2\text{O}$ , Sn and Ba standardized profiles show no variation at these depths.

Between 75 and 40 cm (corresponding to  $\sim [1900-1960]$  period), concentrations of most trace elements remain relatively stable, apart from Sr, which, like CaO, decreases regularly, and from Sn which increase.

Between 40 and the top (corresponding to  $\sim [1960-2020]$  period), different chemical patterns are observed. No trace element follows organic matter regular increase to the top. Sr is similar to CaO and continues to decrease down to 20 cm (corresponding to 1993) before increasing towards the surface. Hf and Zr contents follow  $\text{SiO}_2$  content by remaining rather stable and decreasing very little accordingly to its standardized profiles. Both concentrations decrease slightly from  $3.6$  to  $3.1 \text{ mg kg}^{-1}$  and  $138.5$  to  $123.7 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectively, between 45 cm and the surface. Finally, the majority of chemical elements (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cr, Ba, Cs, Rb,  $\Sigma\text{REE}$ ) follow a similar logic: they increase more or less between 40 and  $\sim 25$  cm (corresponding to the 1960-1986 period), while they decrease from  $\sim 25$  cm to the surface. The concentrations maxima is slightly offset at 30 cm ( $\sim 1978$ ) for Zn,  $\text{K}_2\text{O}$  and Cu. In detail, the standardized trace elements maxima values are higher (dark grey) for Cu, Zn, Pb,  $\text{K}_2\text{O}$ , Ba, Cs, Sb and Cr, than for other chemical species (light grey) i.e., Ni, Co, Cr, Rb and  $\Sigma\text{REE}$ . This trend of increasing traces elements from 40 to  $\sim 25$  cm is relatively similar to the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio and the proportion of fractions below  $2 \mu\text{m}$  (Figure 29).



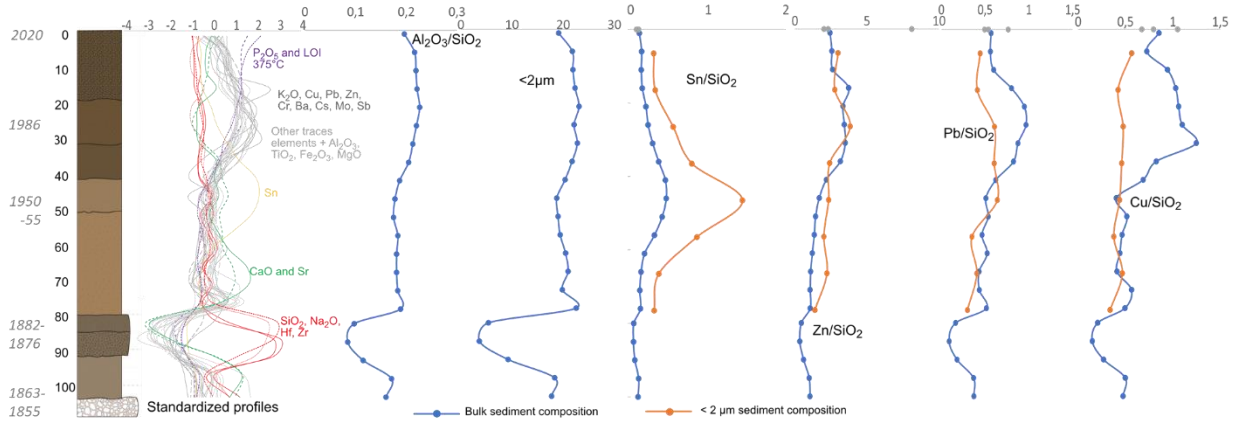


Figure 29: Stratigraphical logs and standardized profiles of all trace elements (Co, Rb, Nb, Mo, Sb, Cs, Pb, Th, Ta, U, Ba, Cr, Cu, Ni, V, Zn, Sr, Zr, Hf and Rare Earth elements) and major elements ( $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $LOI_{375^\circ C}$ ,  $P_2O_5$ ),  $Al_2O_3/SiO_2$ ,  $<2\mu m$  fractions (%),  $Sn/SiO_2$ ,  $Zn/SiO_2$ ,  $Pb/SiO_2$  and  $Cu/SiO_2$  profile.

### 3.2.3. Enrichment factor

The enrichment factor was calculated for all the trace elements in the samples above the sandy layer (Figure 30), which concerns sediments from the 20<sup>th</sup> century (Figure 25). They show very little variability for most elements, including REE. On the other hand, variations exceeding 30 % appear for Cu, Pb, Zn, Sn, Sb and Cs. According to the classical classification  $EF_{Cu}$ ,  $EF_{Zn}$ ,  $EF_{Sn}$ ,  $EF_{Sb}$ , which are greater than 2, indicate moderate enrichment. On the other hand,  $EF_{Pb}$ , which is slightly below than 2, indicates no enrichment or a minimal enrichment. These enrichments are maximal at 32 cm (i.e. in ~1980) for Cu and Zn, at 27 cm (i.e. in ~1986) for Pb and at 46 cm (i.e. in ~1950) for Sn with a value of 4.1.

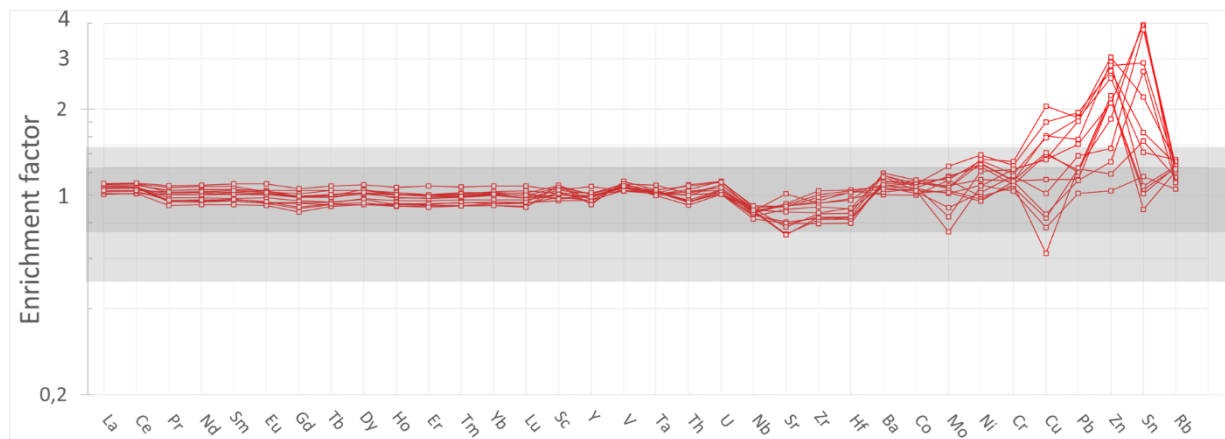


Figure 30: Enrichment factor calculated for trace elements on samples between 70 and 0 cm depth, with  $TiO_2$  as insoluble and conservative element and with the 70cm sample as the background sample. The shaded areas correspond to the intervals of 30 % and 40 % variation, below which variations remain low.

## 4. Discussion

### 4.1. Chemical variations: mineralogical versus post-depositional processes

To characterise a sedimentary deposit as an archive of upstream human pressures, chemical variations must reflect the sediment chemistry at the time of deposition, rather than post-depositional changes.

The absence of any traces of bioturbation is a first element in this regard. However, chemical variations may reflect processes related to vegetation or mineralogical alteration, even in recent deposits (Bouchez et al., 2012). This is particularly true for floodplains featuring low sedimentation rates ( $<1 \text{ cm yr}^{-1}$ , Middelkoop, 2002; Morereau, 2017) as our study site sedimentary sequence (i.e. Chapitre 3), which therefore may potentially be affected by early diagenetic and alteration processes (Callender, 2000; Gardes, Debret, Copard, Coynel, et al., 2020). This concerns the small but significant variations in the chemical composition of major elements (Figure 28), associated with trace element variations (Figure 29) between 70 cm and the top. These sediments deposited between ~1915 and 2020 date back to industrial growth. They show overall stable mineralogy and grain-size (Figure 27), unlike the samples between 105 and 70 cm which show a different pattern, controlled by extreme flood deposition (Chapitre 3).

The organic matter, indicated by the loss on ignition at  $375^\circ\text{C}$  (Figure 28) increases from 4.15 to 9.91 % between 40 cm and the top. This attests to a pedogenesis effect which could have impacted chemical elements within the profile. However, among the major elements, only  $\text{SiO}_2$ , which decreases from 47 to 42 %, is anti-correlated to the organic matter. As this trend does not appear for the other major elements, it does not correspond to a dilution effect. Among the major and trace elements known to be influenced by organic matter ( $\text{SiO}_2$ , Th, CaO,  $\text{K}_2\text{O}$  and U; Salminen *et al.*, 2005), no simple correlation appears with organic matter. This suggests a moderate impact of organic matter on the variations in major and trace chemical elements.  $\text{P}_2\text{O}_5$  is an exception as it is correlated to LOI and increases between 40 and 20 cm (from 0.13 to 0.18 %) and finally is stable from 20 cm to the top.

The  $\text{SiO}_2$  variations, mainly carried by quartz (+ silicates), are interpreted as being linked to the hydro-sedimentary context. The  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio (Figure 29 and Figure 32), used as a grain-size proxy (Galy et France-Lanord, 2001; Bouchez et al., 2011; Faměra et al., 2021) mainly represents a mixture of mineral phases largely dominated by the quartz/clay partition. Quartz are dominating for low ratios as illustrated by the sandy level ( $<0.09$ ), which also contains coarse sand-type primary minerals. On the other hand, clays show higher ratios. With the exception of the sandy level, the Rhinau samples have fairly stable  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratios, between 0.17 and 0.23 between 70 cm and the surface. The chemical elements are standardised on  $\text{SiO}_2$  to study variations of mineralogical mixtures on Figure 32.

The major elements  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  are considered poorly soluble and immobile (Dupré et al., 1996). The profiles of these elements and the ratios  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  (Figure 32) show similar trends with depth. These major elements are largely carried by  $< 2 \mu\text{m}$  fractions enriched in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ . The small chemical variations between these three elements, especially  $\text{TiO}_2$ , are linked to slightly different mineral phases, certainly titanium-magnetic phases, sometimes rich in

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (in the 80-100 cm sediments), sometimes rich in iron/iron oxy-hydroxides (in the current flood deposits). Such differences probably result from slightly different hydrodynamic conditions during deposition. Between 70 cm and the surface, the variations in  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are much smaller compared to those discussed in the previous sentence. These variations are controlled by mineralogical changes and variable contributions from minerals containing these phases: clays (linear relationship with the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ratio, Figure 32),  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxides.

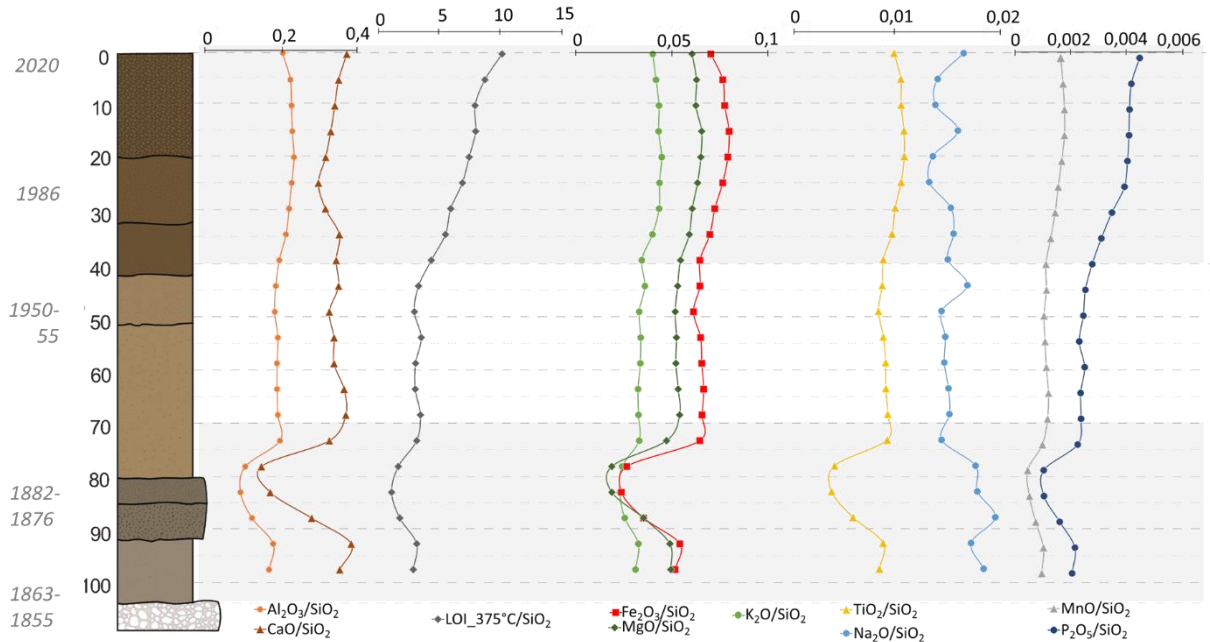


Figure 31: Major element normalized under  $\text{SiO}_2$  profiles (%) of the sedimentary archive

Although considered soluble (Nesbitt et al., 1980; Nesbitt et Young, 1982),  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{MgO}$  show concentrations and normalised profiles very similar to insoluble elements profiles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) between 70 cm and the surface (Figure 28, Figure 32). Dolomite accounts for a large proportion of  $\text{MgO}$  in the sediment (15-20 %, Figure 27) but  $\text{MgO}$  variations, which do not follow the same pattern as  $\text{CaO}$ , are predominantly caused by other  $\text{MgO}$ -bearing mineral species present in the sediment, i.e. clinoclore, muscovite and clays. The main  $\text{K}_2\text{O}$  trend follows the insoluble elements with depth (Figure 28), with a parallel increase of  $\text{K}_2\text{O}$  in the total fractions and in the  $<2 \mu\text{m}$  fraction, which peaks at 20 cm in the bulk, followed by a decrease towards the top. These variations may be explained mineralogically with muscovite in the bulk sediment doubling between 40 and 20 cm ( $\sim 1.5$  to 4 %), before decreasing. However, from 45 cm to the top, Figure 32 shows that the  $\text{K}_2\text{O}$  concentration appears slightly enriched, possibly by human activities (See annexe 1).

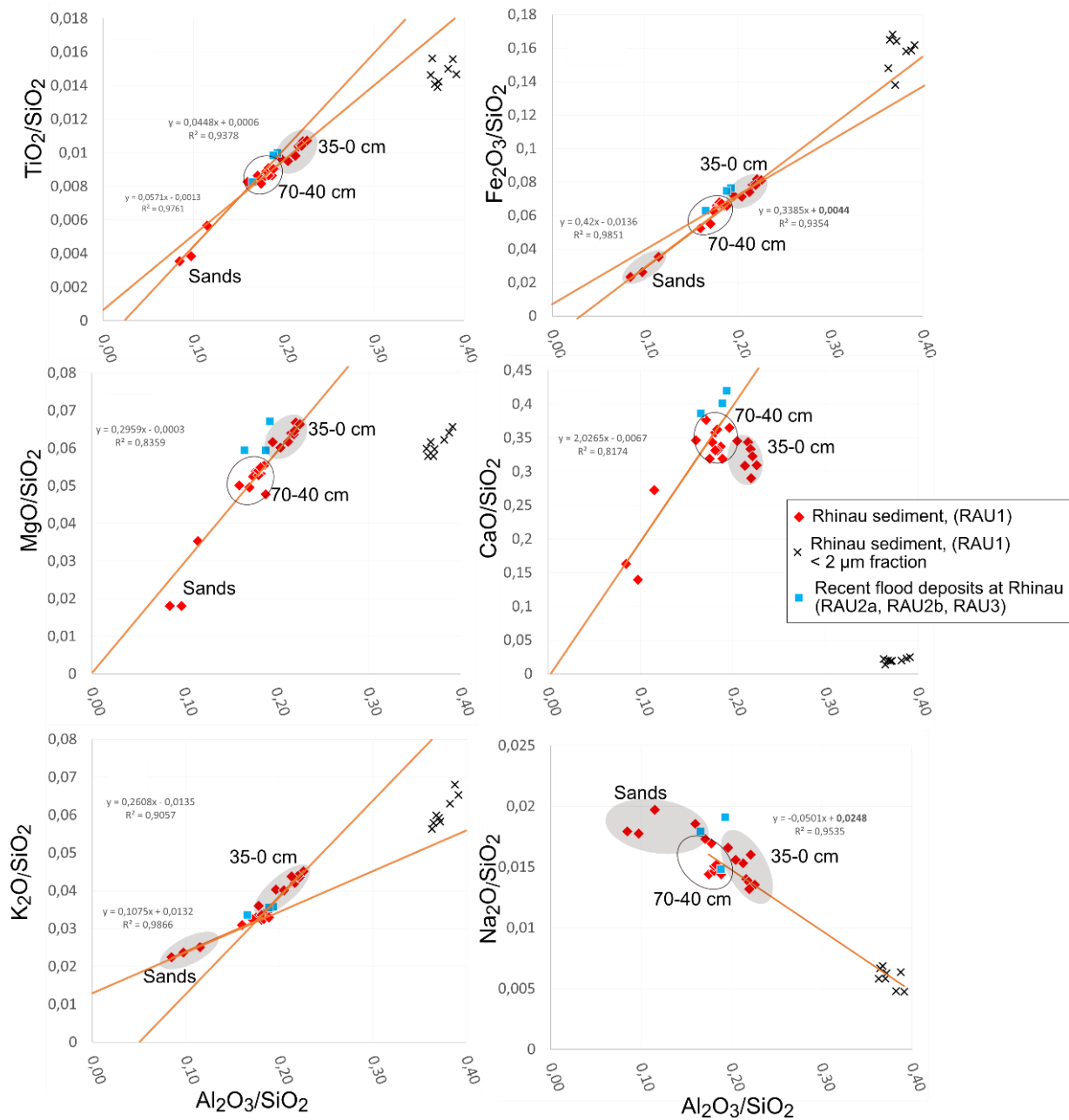


Figure 32: Ratios of the major elements/SiO<sub>2</sub> versus the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio, proxy of the natural grain-size and mineralogical sorting

The chemical signal from CaO with depth (Figure 28), an easily remobilised chemical element (Salminen et al., 2005), is atypical and could result from post-depositional processes. However, as this profile is different from K<sub>2</sub>O and MgO, which are mobile chemical species (Nesbitt et al., 1980; Nesbitt et Young, 1982), weathering is not expected to control CaO variations. Na<sub>2</sub>O, a chemical element not taken up by plants (Salminen et al., 2005), shows a similar profile to the CaO one (Figure 28), with a slight decrease towards the root depths, ruling out the role of vegetation in the CaO profile. Despite the composition of the freshly deposited sediments that might suggest CaO leaching by infiltration or groundwater fluctuation, the CaO concentrations and the normalised CaO/SiO<sub>2</sub> profile indicate that

the surface sediments are similar to the 70 to 80 cm samples (Figure 28 and Figure 32). Furthermore, if the profile were linked to decalcification/leaching by water infiltration and/or water table fluctuation, we would expect to see similar trends for other major elements. Such variations are therefore interpreted as mineralogical variations in the sediment at the time of deposition. These variations, showed by Figure 33, could be driven by the  $<2\ \mu\text{m}$  non-carbonate fraction towards which the Bulk sediments seem to be tending (arrow 2, Figure 33).  $\text{CaO}$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  may be carried in common by Albite and Montmorillonite. The XRD does not provide the necessary precision to identify these trends.

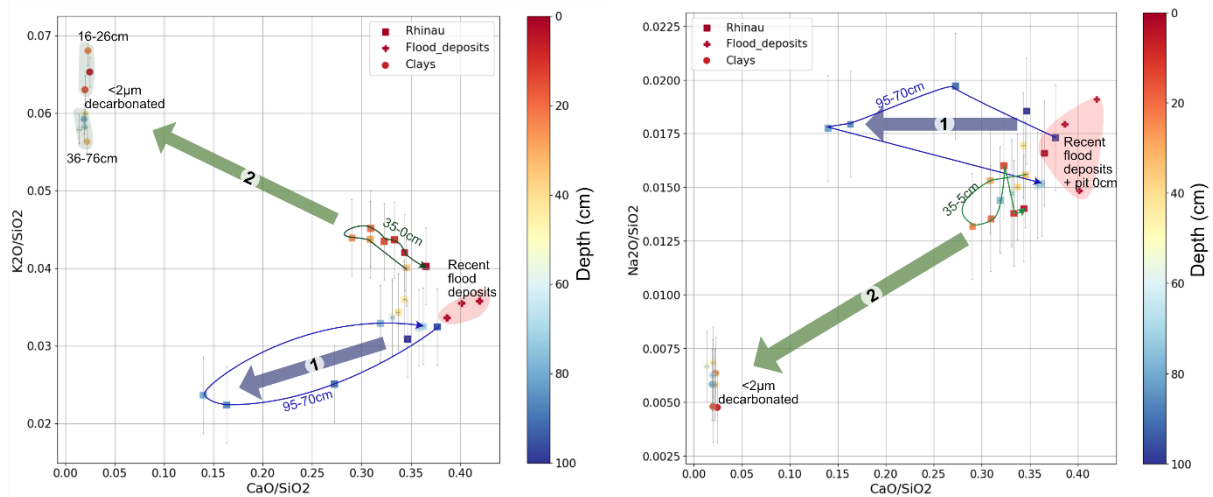


Figure 33:  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  versus  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  of the bulk and the  $<2\ \mu\text{m}$  decarbonated fractions revealing several control factors. The blue arrow (1) highlights the mineralogical and grainsize change related to hydro-geomorphological changes. The green arrow (2) reveals other processes affecting the 35-5 cm layer of the pit, related to the decarbonated  $<2\ \mu\text{m}$  fractions and to the  $\text{K}_2\text{O}$  enrichment

#### 4.2. Metallic variations, anthropic inputs or natural variability?

On the sedimentary deposit of Rhinau, major element variations appear on the 105-80 cm and the 70-0 cm. These variations are largely natural and controlled by compositional changes in the sediment during deposition. On the contrary, the top of the sedimentary deposit shows homogeneous grain-size and mineralogy and can be affected chemically by human releases in the upper 70 cm which corresponds to the period  $\sim 1915-2020$ . This coincides with both the significant post-WWII human pressures on European hydrosystems (Dendievel et al., 2022) and the implementation of environmental protection measures mostly starting from the late seventies.

The trace element standardized chemical profiles reveal, for most chemical elements including the metallic elements frequently emitted by human activities (Cu, Pb, Zn), a logic similar to that of the major elements  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  and  $\text{K}_2\text{O}$  with concentrations stable between 70 cm and 40 cm, which increase between 40 and 25 cm, before decreasing towards the surface (Figure 29). The decreasing Cu, Pb and Zn concentrations trend in the upper part of the Rhinau archive (from 30 cm to the top), during the period  $\sim [1970-2020]$ , are similar to the variations observed in the suspended load

and in the water, monitored by the IKSR at Basel over the period 1995 and 2020. For the suspended load this monitoring showed decreasing mean Cu concentrations from 53 to 39,5 mg kg<sup>-1</sup>, mean Pb concentration from 39,5 to 26,7 mg kg<sup>-1</sup> and mean Zn concentrations from 200 to 137 mg kg<sup>-1</sup> (Figure 34). The overall consistency between these spatially and temporally heterogeneous data shows that the Rhinau sedimentary archive is well integrating the entire upstream area of the study site, and therefore does not represent local processes such as local contributions and remobilisations. These variations are therefore linked to changes in sediment composition at the time of deposition, and not to post-depositional changes.

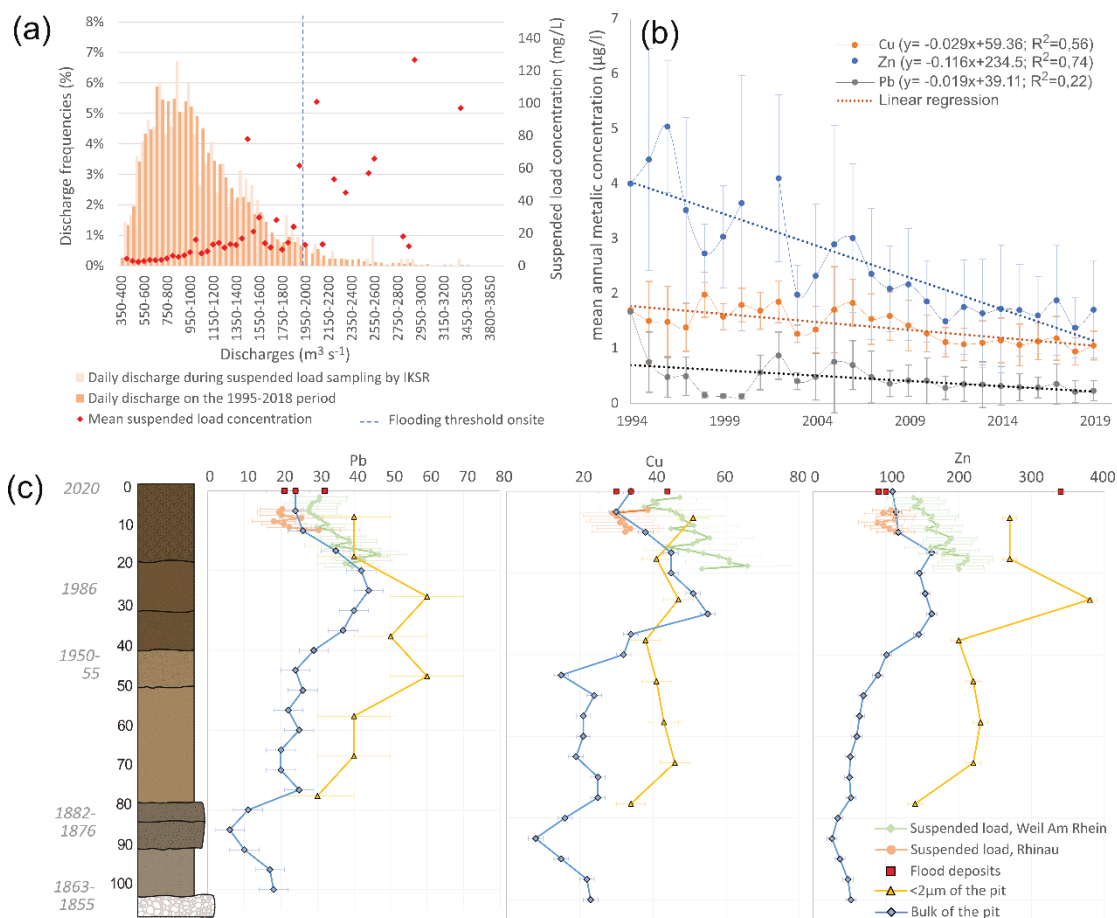


Figure 34: (a) Relation between discharge frequencies (Basel, source FOEN) and the suspended load concentrations (Weil am Rhein, source IKSR <https://iksr.bafg.de/iksr/>), Nov. 1995-Nov. 2018 which confirms that the ETM concentration database represents well the variability of the Rhine discharge and can therefore be considered as representative of Rhine suspended load chemical composition (b) mean Cu, Pb, Zn annual concentration measured in the water, 1994-2019, (c) Average annual Cu, Pb, Zn concentration in the suspended load measured at Weill-am-Rhein (IKSR monitoring – 1995-2018) and at Rhinau (2007-2014, source; <http://www.naiades.eaufrance.fr/>), compared to the bulk and <2µm concentrations measured on the Rhinau pit with its Log and age model.

The similarities between the normalised trace element and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> profiles as well as the proportions of <2 µm fractions (Figure 29), indicate that chemical variability is controlled, at least partly, by fine fractions and therefore by mineralogical changes in the sediment. Indeed, the concentration peaks located around 25 cm are associated with a slight increase in <2 µm fractions, rising from 18.8 to 23.10 % between 46 and 21 cm, before decreasing towards the surface and reaching

19.1 %. Trace element concentrations and [Trace element]/SiO<sub>2</sub> ratios for fractions <2 μm are often higher than those in the bulk, confirming that these fractions, notably its clay content, carry these TME (Gloaguen et al., 2021). These <2 μm fractions are systematically 2.4 to 3.4 times richer in tin than the bulk and therefore explain the tin concentration peaks (Figure 29). By contrast, the < 2 μm fractions are not sufficient to explain, alone, the concentration peaks of other metals - including Cu and Zn - for which the peak observed around 25 cm seems to be multi-carried, with a probable role for organic matter, or iron or manganese oxy-hydroxides (Horowitz et Elrick, 1987).

The Enrichment Factor (EF), frequently used to characterise human impact versus natural variability, is a powerful tool to identify trace elements of interest enriched by human inputs (Grosbois et al., 2012; Bábek et al., 2015; Dhivert et al., 2022; Eschbach et al., 2018). At Rhinau, anomalies in Pb, Cu, Zn, Sn and Sb are identified (Figure 30). The Sb anomaly, possibly linked to road traffic (Philippe, 2022), is not discussed further because of the high analytical uncertainties ( $\pm 0.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) regarding concentration variations.

Sediment is a mixture of fine fractions and coarse particles. Those grain-size changes are associated with chemical variations and quartz/clay mineral sorting represented by the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio (Calvert et al., 1996). Metallic element concentration are related to clay fractions (Hakstege et al., 1992), but another control factor is human releases into the fluvial hydrosystem, which superimposed to the natural variations (Figure 35).

Metallic variations within the sandy level are lined up on the orange axis, indicating mineral sorting, interpreted as the natural geochemical background. Although the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio varies slightly (between 0.17 and 0.23) between 70 cm and the top, the metal contents increase importantly and break away from the orange linear trends between 65 cm and 15 cm for Sn, 40 and 10 cm for Pb and 40 and 0 cm for Cu and Zn. This shift attests to a third control factor, interpreted as human releases, superimposed on the mineral sorting. Figure 35 shows a return to the geochemical background for Sn and Pb, indicating no detected impact remained in 2020. On the contrary, Cu and Zn concentrations, despite a decreasing impact, do not reach the background. This excess Cu and Zn could result of both sediment transfer time and the presence of excess Cu and Zn sources still present today.

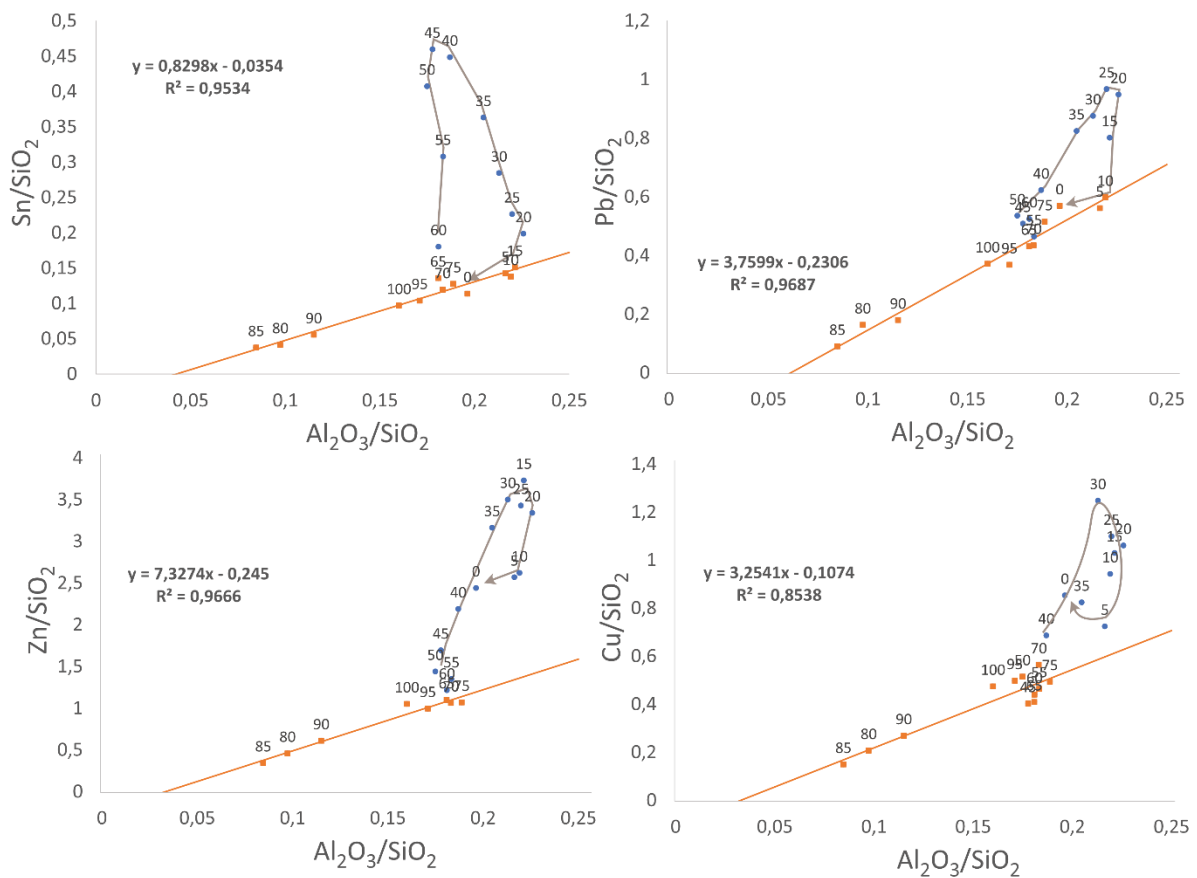


Figure 35: Cu, Pb, Zn, Sn sur SiO<sub>2</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, reference lines (orange) considering natural grainsize and mineralogical sorting, based on samples >70cm and the most recent sedimentary deposits

Assuming that chemical variability in the sediment results both from the quartz/clay partition and from enrichment linked to human activities (Figure 35), we propose to calculate enrichment considering mineralogical sorting as follows:

$$\Delta = \frac{y_2}{y_1} = \frac{\frac{[Metal]}{[SiO_2]}_{measured}}{\frac{[Metal]}{[SiO_2]}_{uncontaminated}}$$

$$\Delta = \frac{\frac{[Metal]}{[SiO_2]}}{a \times \frac{[Al_2O_3]}{[SiO_2]} + b}$$

With  $\Delta$ , the proportion of enrichment, [Metal], [SiO<sub>2</sub>], [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], the respective concentrations in the element for which we wish to quantify the enrichment, SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and a and b constants defined from linear regressions in Figure 35.



EF calculation relies on a background value which is still not consensual in the literature, since it is based on single values (Gardes et al., 2020) or statistical estimations that sometimes require a large number of samples (Bábek et al., 2015). Furthermore, they sometimes reflect regional contexts (Horowitz et al., 1999; Matschullat et al., 2000; Bábek et al., 2015; Dendievel, Mourier, Dabrin, Barra, et al., 2020) or local values (Grosbois et al., 2012; Gascón Díez et al., 2017; Eschbach et al., 2018). The approach proposed here circumvents the diverse issues associated with the selection of a background value.

Depth (cm)	Enrichment proportion considering mineralogical sorting				Enrichment factor			
	Sn	Pb	Zn	Cu	Sn	Pb	Zn	Cu
0	0,89	1,12	2,05	1,61	0,89	1,23	2,15	1,42
5	0,99	0,96	1,92	1,21	1,05	1,13	2,12	1,13
10	0,94	1,01	1,93	1,56	1,01	1,20	2,15	1,46
15	1,02	1,33	2,71	1,68	1,08	1,57	2,98	1,55
20	1,31	1,53	2,37	1,69	1,41	1,85	2,66	1,59
25	1,54	1,62	2,51	1,81	1,66	1,94	2,81	1,70
30	2,01	1,54	2,66	2,13	2,21	1,87	3,05	2,05
35	2,70	1,53	2,52	1,48	2,91	1,82	2,84	1,40
40	3,75	1,32	1,95	1,37	3,95	1,51	2,16	1,28
45	4,10	1,16	1,60	0,85	4,10	1,25	1,70	0,76
50	3,71	1,25	1,39	1,11	3,80	1,37	1,51	1,01
55	2,64	1,01	1,23	0,95	2,71	1,12	1,33	0,86
60	1,57	1,17	1,13	0,91	1,55	1,24	1,17	0,80
65	1,18	0,96	1,02	0,85	1,16	1,01	1,06	0,74
70	1,02	0,95	0,97	1,15	1,00	1,00	1,00	1,00
75	1,05	1,07	0,94	0,97	1,08	1,19	1,01	0,88
80	0,91	1,20	0,98	0,99	0,82	0,89	1,02	0,87
85	1,07	1,02	0,92	0,89	0,80	0,53	0,83	0,68
90	0,92	0,89	1,02	1,01	0,75	0,66	0,92	0,76
95	0,98	0,89	0,99	1,11	0,92	0,89	0,99	0,93
100	1,00	1,00	1,13	1,15	0,89	0,94	1,09	0,92

Table 6: Enrichment factor and proportion of enrichment obtained from the  $Al_2O_3/SiO_2$  variability for Cu, Zn, Sn, Pb and for each studied depth (cm)

The index calculated in the Table 6 highlights the same findings for the classically calculated EF and for the enrichment index taking mineralogical sorting into account. Sn anomalies stand out; Cu, Pb and Zn anomalies are weaker. The similar results for both indices, attests that mineralogical changes remain very small for the Rhinau sediments. In some contexts, as in heterogeneous deposits, this enrichment calculation could become more efficient than EF. For instance, alternating sandy and clayey deposits, which are frequently observed in fluvial contexts (Morereau, 2017) can affect the TME concentrations and the EF.

### 4.3. Origin and meaning of the metallic enrichment temporal trajectories in the studied sediment archive

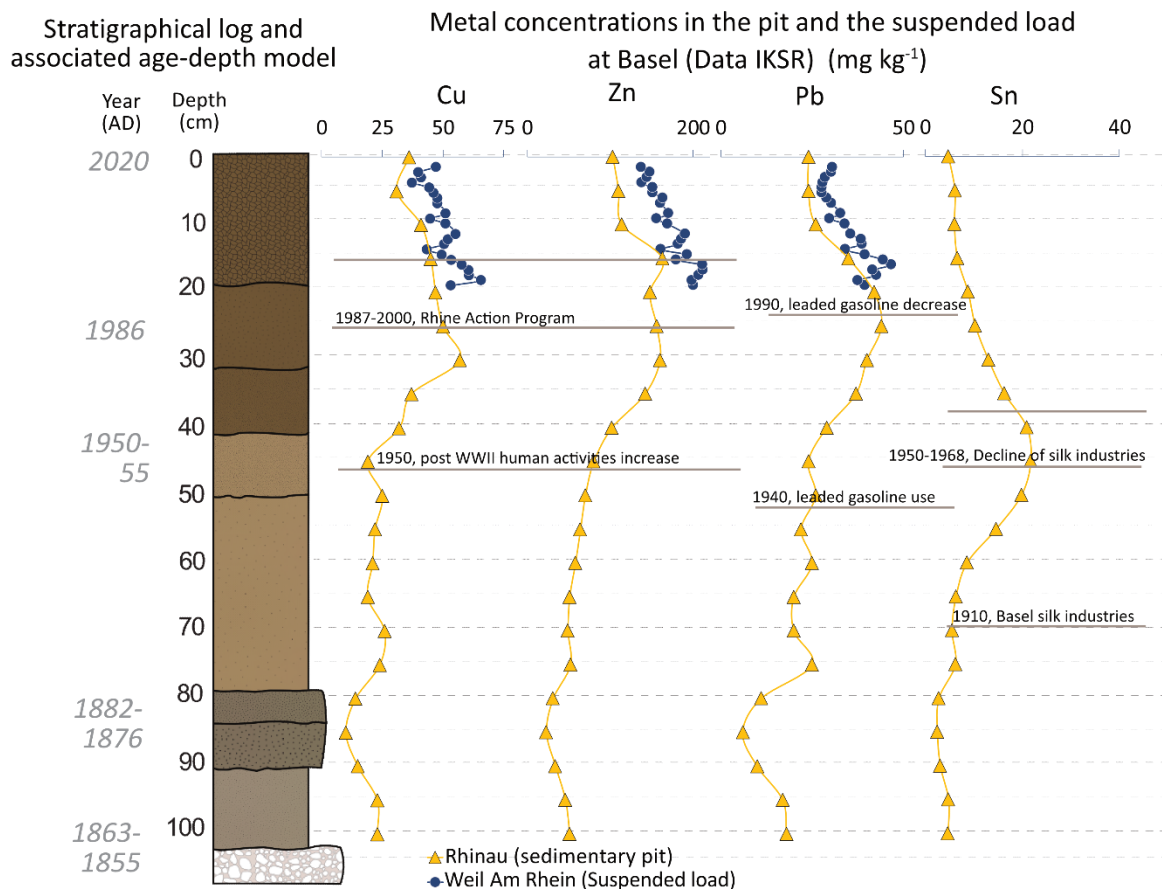


Figure 36: Comparison of the human metallic releases of Cu, Zn, Pb, Sn in the Upper Rhine catchment with the obtained concentrations in the sediment archive and in the suspended load monitoring at Basel (IKSR)

The maximum tin concentrations at Rhinau, reaching  $21 \text{ mg kg}^{-1}$  at 45 cm which corresponds to the 1950 remains lower than the concentrations found in the Loire sediments contaminated by mining activities ( $\sim 50 \text{ mg kg}^{-1}$ , Grosbois *et al.*, 2012), but is much higher than concentrations generally observed in European floodplain sediments (median of  $2.0 \text{ mg kg}^{-1}$ , XRF measurements, Saminen *et al.* 2005). Without any change in sediment sources along the Rhine, the temporal variations in the sedimentary pit are interpreted as human contamination. Used as a pesticide and antifouling (including Tributyltin, International Maritime Organisation, 1999) from the 1940s onwards, organotin readily adsorbs onto suspended load (de Mora et Phillips, 1997). Its high toxicity (CIPR, 2012) led Switzerland to ban its use in 1970. 20 years after, in 1990, Tributyltin concentrations remained high in the sediments of Swiss lakes, with more than  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  in Lake Zurich and  $0.6 \text{ mg kg}^{-1}$  in Lake Constance (Becker-van Slooten et Tarradellas, 1995). However, the timeline of antifouling use does not match the timeline of enrichment in the Rhinau pit, which began around 1910-1930 (65 cm) and peaked around 1948-1959 (45 cm), before declining. The textile industry uses tin as a mordant to fix colours on fabrics (Ghaheh *et al.*, 2012; Woodhead *et al.*, 2016). More specifically, tin were massively used in silk

industries for weighted silk (Hacke, 2009). These textile industries expanded from the mid-nineteenth century in Alsace (Beauclair, 1990), with industries of Huningue and Basel specialised in silk processing. These industries were already established along the Rhine around 1913, when they employed [51-100] people (Kaemmerlen et Kaemmerlen, 1990). Their activity peaked between 1938 and 1953, with [201-500] employees, before declining between 1953 and 1968 with globalisation and the supply of fabrics from Asia (Beauclair, 1990; Stoskopf et Vonau, 2004). While the textile industry in Alsace employed 45,800 people in 1967, only 8,300 remained at 2003 (Stoskopf et Vonau, 2004). This similar chronology between the textile industries and tin increasing concentration in the Rhinau archive suggests that these industries are the source of historical tin contamination of the Rhine (Figure 36). The composition of today's sediments and suspended matter indicates a transition back to natural chemical tin signals - or at least similar to those of the end of the 19<sup>th</sup> century.

The Cu, Pb and Zn anomalies began simultaneously, from 40 cm i.e. ~1960 in the Rhinau sediments (Figure 36). The post-world war two (WWII) period witnessed increasing human pressures across Europe (Zalasiewicz et al., 2015; Dendievel et al., 2022), with, for instance, new agricultural practices, industrial development and the development of automobiles. This period coincided with the end of the engineering works on the Rhine, which then became a major axis of transport and favoured industries establishment (Hau, 1995; Latham, 1991), like the industrial zone of Ile Napoléon in Chalampé, set up in 1964/1965. This simultaneous rise in metallic Cu, Pb and Zn anomalies in the Rhinau archive peaked in the 1970s, when the Rhine was described as an "open sewer" (Verweij, 1999). These pollutants, although emitted simultaneously, do not necessarily have identical sources. Although lead reaches geochemical background values towards the surface, Cu and Zn are tending towards these background values but do not yet reach them. This shows that Cu and Zn are still released significantly in the catchment, whereas the main source of Pb has disappeared (Figure 35).

Alsatian potassium mining was among the main French industrial sources of lead in water at 2001 (EPER database). It emitted a large amount of lead into the Rhine up to 2002 (Figure 37), compared to industrial and urban lead emissions (EPER database) and Alsatian industries (DRIRE). However, they are certainly not sufficient on their own to fully explain the anomaly in the Rhinau archive, since suspended sediments in Basel indicate the contribution of another source, upstream of the MDPAs (Figure 34). The chronology of lead enrichment, with a maximum in the late 1980s/early 1990s (26 cm), is consistent with atmospheric fallout deposition resulting from the consumption of leaded gasoline (Beurskens et al., 1993; CIPR, 2003; Ayrault et al., 2012). The decline in lead concentrations between 1990 (20 cm) and 2010 (10 cm) on the pit is concordant with the widespread use of unleaded gasoline following catalytic converters mandatory since 1993 (European Directive, Euro 1 91/542 (A)). After a transitional period, subsequent to the ban of leaded gasoline sales in Europe in early 2000 (European

Directive 98/70/EC), lead concentrations in Rhinau sediments stabilised in the early 2010s (5 cm depth, Figure 36).

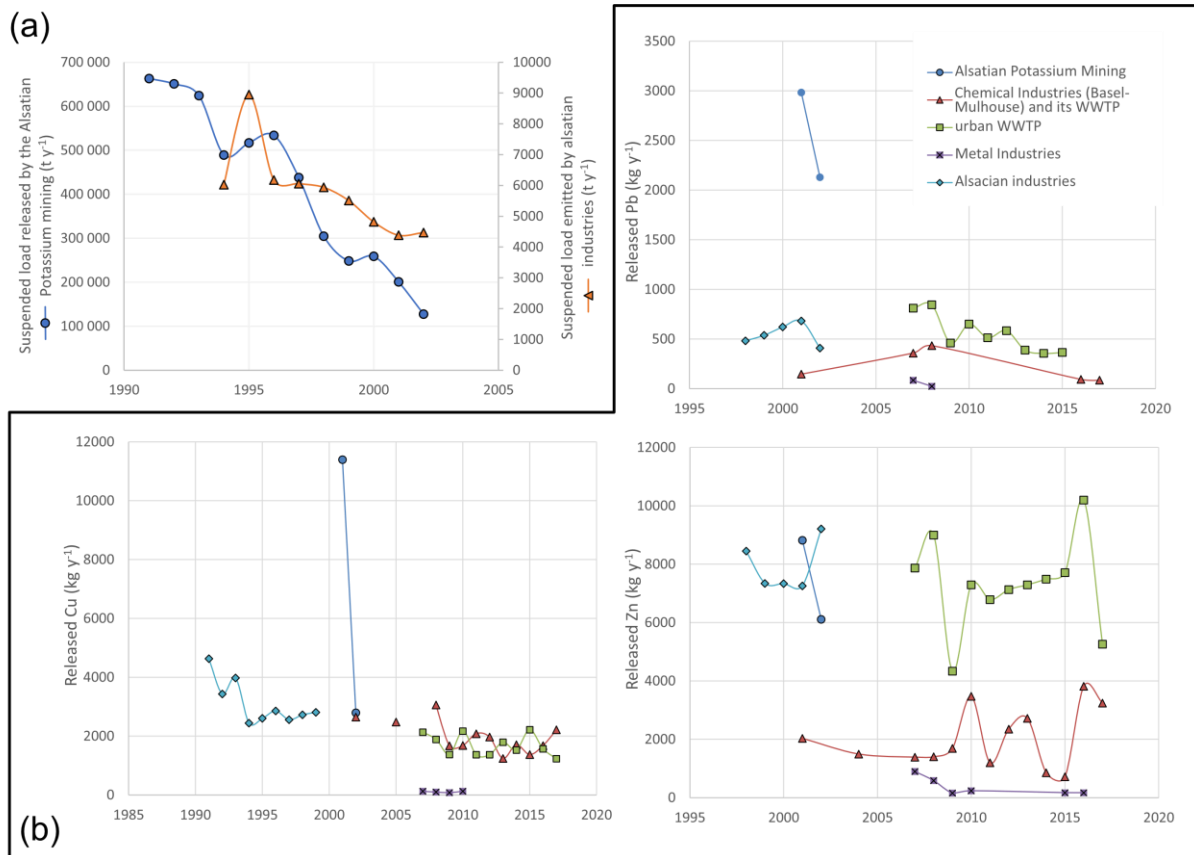


Figure 37: (a) Declared releases of suspended load from the Alsatian potassium mining and other Alsatian industries from 1991 to 2002 (source: Direction régionale de l'Industrie, de la Recherche, 2002), (b) Declared releases of Pb, Cu and Zn by industries, WWTP (sources: EPER database and Direction régionale de l'Industrie, de la Recherche, 2002)

Cu and Zn are still currently emitted into the Rhine watershed (Figure 35). These two chemical elements are highly ubiquitous and emitted by numerous human activities like agriculture (He et al., 2005a), industry (Grousset et al., 1999) or WWTP (Karageorgis et al., 2001; Tytła, 2019), which would explain that they are multi-ported and that the <2 μm fractions alone cannot explain the observed anomalies. Their reduction in the Rhinau archive from the late 1970s/early 1980s (30 cm) to 2020 (at the top) is interpreted to be the result of the international protection of the Rhine. This protection intensified from the late 1980s, after the Sandoz accident (Ly Keng, 2021). The adoption of the Rhine Action Programme in 1987 (Verweij, 1999) established major environmental objectives, including the reduction of point source pollution releases by more than 50 to 70 % according to Braun *et al.* (2003). In fact the reduction reached ~ 72 to 75 % of point source emissions between 1985 and 2000 (Vink et Behrendt, 2002). This emission reduction is based on (1) restrictive legislation and monitoring of industrial emissions into the environment and (2) massive investment in communal and industrial WWTP (Braun *et al.*, 2003; Comité de Coordination Rhin, 2005). Figure 37 shows that between 2001

and 2017, WWTP are responsible for as many Cu emissions as industry, and even for the majority of Zn emissions, according to the EPER and DRIRE databases. Cu and Zn not returning to the background value may be interpreted as the consequence of the many small metal releases from industry and WWTP not recorded by the EPER and DRIRE databases. It could also result of diffuse sources, including atmospheric deposition, soil and agricultural erosion, surface runoff and storm overflows, transfer time of older sediment, or shipping with antifouling use (responsible for ~10 % of diffuse Cu emissions to the Rhine, Braun *et al.*, 2003; IKSr, 2009). These diffuse sources remain high for Cu and Zn, while they have greatly decreased for Pb since atmospheric fallout from leaded gasoline ceased.

## 5. Conclusion

The variations in major and trace elements in the Rhinau sedimentary archive contribute to increase knowledge of the historical human pressures exerted on the Upper Rhine during the 20<sup>th</sup> century.

The combined analysis of chemical, mineralogical and grain-size characteristics of the sedimentary archive of Rhinau has shown that the sedimentary deposit of the 20<sup>th</sup> century is relatively homogeneous. The slight variations of the chemical composition partly reflect the proportions of the mineral phases composing the sediment and human activities. For the period 1995-2018, the consistency of the signal for some trace elements in the suspended load and in water (from international monitoring) with dated sediments from the Rhinau deposit confirms the value of this sedimentary archive for characterising the temporal trajectory of human pressures in the fluvial hydrosystem.

Most of the studied trace elements ( $\Sigma$ REE, Cr, Ni, Co, Rb, Nd, Mo, Zr, V, Ta, U, Sr, Ba) did not show any significant impact of human activities on the bulk chemical signal of the sediments. Some other metallic elements – Cu, Pb, Zn and Sn – showed an enrichment, interpreted as resulting from human releases into the fluvial hydrosystem. The sedimentary archive showed tin contamination peaking in ~1950 and covering the whole of the 20<sup>th</sup> century, probably linked to a cluster of textile industries located downstream Basel during this period. Later anomalies in Cu, Pb and Zn, which peaked in the 1980s, have also been identified. For these chemical elements, whose enrichment is low to moderate compared to the geochemical background, the last few decades have systematically shown a reduction of this impact, linked to both the control and regulation of their emissions (Pb, Cu and Zn) as part of international environmental policies to protect the river and to the disappearance of contaminant sources (Pb and Sn, whose concentration values have returned to the natural chemical signal).

**Chapitre 5 : Variabilité spatio-temporelle du signal chimique en éléments métalliques induit par des apports anthropiques et enregistrés dans les unités morpho-sédimentaires du Rhin supérieur**



## 1. Introduction

Les pressions humaines s'exercent sur les hydrosystèmes fluviaux depuis des millénaires (Amoros et Petts, 1993) mais se sont fortement intensifiées au cours des 200 dernières années, par l'émission de contaminants dans le milieu naturel depuis la révolution industrielle ainsi que par les aménagements fluviaux. La connaissance des pressions humaines sur les hydrosystèmes fluviaux des deux derniers siècles, laquelle doit être considérée dans une trajectoire plurimillénaire, peut être difficile d'accès et incomplète par manque de données historiques. Nous avons validé sur l'exemple de Rhinau l'intérêt géochronologique des dépôts sédimentaires de zones inondables pour la reconstruction historique biséculaire (1850-2020, **Chapitre 3**). Néanmoins, les pressions humaines exercées sur ces hydrosystèmes fluviaux s'expriment sur l'ensemble du fleuve et peuvent varier spatio-temporellement, notamment en fonction des sources de contamination. La combinaison de différents dépôts sédimentaires doit permettre d'étudier la logique spatiale des pressions humaines historiques le long du Rhin supérieur, avec potentiellement des temporalités différentes. Cette combinaison peut également permettre d'inscrire la trajectoire anthropique des 200 dernières années dans une dynamique plus longue (millénaires). De plus, l'utilisation de plusieurs archives sédimentaires est susceptible de permettre d'étudier l'impact des conditions morpho-sédimentaires locales de dépôt dans le signal chimique enregistré au sein des archives sédimentaires. Les objectifs de ce chapitre sont (1) d'étudier la variabilité spatiale du signal chimique des sédiments du Rhin supérieur en réponse au contexte hydrodynamique local et aux rejets de contaminants par les activités humaines, (2) de reconstruire l'histoire des pressions humaines récentes sur l'hydrosystème fluvial du Rhin supérieur et (3) de déconvoluer les signatures naturelles et anthropiques passées de ces deux derniers siècles au regard de dépôts sédimentaires plus anciens (plusieurs millénaires). Pour ce faire, notre étude repose sur quatre archives sédimentaires ainsi que sur des dépôts de crue collectés entre Bâle et Strasbourg. Ces différents sites d'étude et dépôts de crues sont présentés en détail **Chapitre 2**. L'étude de ces sédiments repose sur un modèle d'âge (radionucléides à courte demi-vie, cartes anciennes et photographies aériennes, datation par luminescence), ainsi que la caractérisation minéralogique (DRX), granulométrique et chimique (ICP-MS/AES) des sédiments.

## 2. Résultats

Cette étude repose sur la comparaison des carottes et fosses sédimentaires de Rhinau, Baltzenheim, Kembs et Marckolsheim, combinées à des dépôts de crue récents collectés en différents sites le long du Rhin entre Bâle et Strasbourg (Figure 11). Les sites de Marckolsheim, de Kembs et de Rhinau ont fait l'objet d'une analyse planimétrique et de  $^{137}\text{Cs}$ . Les données de Rhinau (cartes anciennes,  $^{137}\text{Cs}$ ) ont été présentées et discutées en détail dans les **Chapitre 3**. Pour Baltzenheim, aucune carte ancienne



n'est disponible, le site étant localisé à plus d'un kilomètre du Rhin actuel et de ses zones inondables. Le choix de ce paléochenal échantillonné dans le cadre de la thèse de Abdulkarim (2023) repose sur une étude lidar et des analyses SMIR (Spectroscopie Moyen Infrarouge) qui ont confirmé la provenance exclusivement rhénane de ces sédiments anciens. Le modèle d'âge de cette archive repose sur plusieurs âges IRSL (Abdulkarim, 2023). Cette archive étant beaucoup plus ancienne que les autres dépôts sédimentaires étudiés ici, l'utilisation du  $^{137}\text{Cs}$  n'est pas pertinente pour sa datation. Pour le site de Kembs, plusieurs profils topographiques transversaux du lit mineur du Vieux-Rhin (VR), dits profils en travers diachroniques, réalisés par le Wasserstraßen- und Schifffahrtsamt Oberrhein (WSA, service allemand de la navigation et des voies navigables du Rhin supérieur), puis bancarisés et harmonisés dans le cadre du travail de Johnstone (2010), sont utilisés dans ce travail. Les données granulométriques de l'archive de Baltzenheim, utilisées dans la présente étude, sont issues de Abdulkarim (2023). A ces données sont comparées les granulométries de Rhinau déjà présentées dans les **Chapitres 3 et 4**, ainsi que les granulométries des échantillons de Kembs, Marckolsheim et des dépôts de crues. Enfin, les données chimiques et minéralogiques de l'ensemble des sites de Kembs, Marckolsheim, Baltzenheim et des dépôts de crue sont comparées aux données de Rhinau déjà présentées dans le **Chapitre 4**.

### 2.1. Description stratigraphique

La description stratigraphique de l'archive de Rhinau, présentée en détail **Chapitres 3 et 4** met en avant un dépôt sédimentaire relativement fin (limons sablo-argileux) et homogène sur 105 cm, avec une passée sableuse située entre 90 et 80 cm d'épaisseur.

#### 2.1.1. Marckolsheim

Les sédiments de la fosse de Marckolsheim (Figure 38) sont composés de 145 cm de sédiments fins sablo-limoneux, au-dessus du gravier (SU1). SU2 entre 145 et 135 cm est composé de sables limoneux fins ocres, avec des alternances de passées sableuses de quelques millimètres d'épaisseur et des sables fins cohésifs. Cette unité présente des traces d'oxydation. SU3 entre 135 et 131 cm est composé de sables moyens non cohésifs de couleur ocre. SU4 entre 131 et 100 cm est composé d'alternance de sables limoneux fins, cohésifs et cimentés et de passées de sables grossiers de couleur ocre. Ils contiennent des racines et des traces d'oxydation ocres/brunâtres abondantes. SU5 entre 100 et 15 cm présente des dépôts sableux contenant de la matière organique. Ces sédiments sont ocres/brunâtres et un front d'humectation était visible dans cette unité (entre 35 et 55 cm), ainsi que des lamines obliques, d'orientations variées. Enfin SU6 entre 15 cm et la surface est composé de sables limoneux bruns foncé, avec beaucoup de racines et une importante incorporation de matière organique.

### 2.1.2. Kembs

Les sédiments de la carotte sédimentaire de Kembs (Figure 38) sont composés de 200 cm de dépôts de sédiments fins, sablo-limoneux au-dessus d'un niveau de remblais artificiel. Ces dépôts sont très hétérogènes, composés d'alternance d'épaisseurs variables de passées sableuses et de sables plus ou moins limoneux, de couleurs variables (souvent bruns et ocres, parfois noirâtres à cause de macrorestes) et contenant souvent des racines et des débris organiques associés à des traces d'oxydations ôcres/brunâtres entre 180 cm et le sommet du dépôt sédimentaire. Quelques passées de sédiments plus fins, limono-sableuses riches en matières organiques sont présentes à 178, 123 et 88 cm de profondeur.

### 2.1.3. Baltzenheim

La carotte de Baltzenheim (Figure 38), telle que décrite par Abdulkarim (2023), présente 250 cm de sédiments fins au-dessus du gravier (SU1). SU2, entre 250 et 150 cm présente des sables moyens beiges avec des graviers occasionnels. SU3, entre 150 et 35 cm présente un changement granulométrique progressif vers des sables silteux beiges. Ces dépôts sont recouverts par des limons argileux brun entre 35 à 20 cm (SU4), eux-mêmes recouverts jusqu'à la surface de limons brun-foncés avec un peu de sable (SU5).

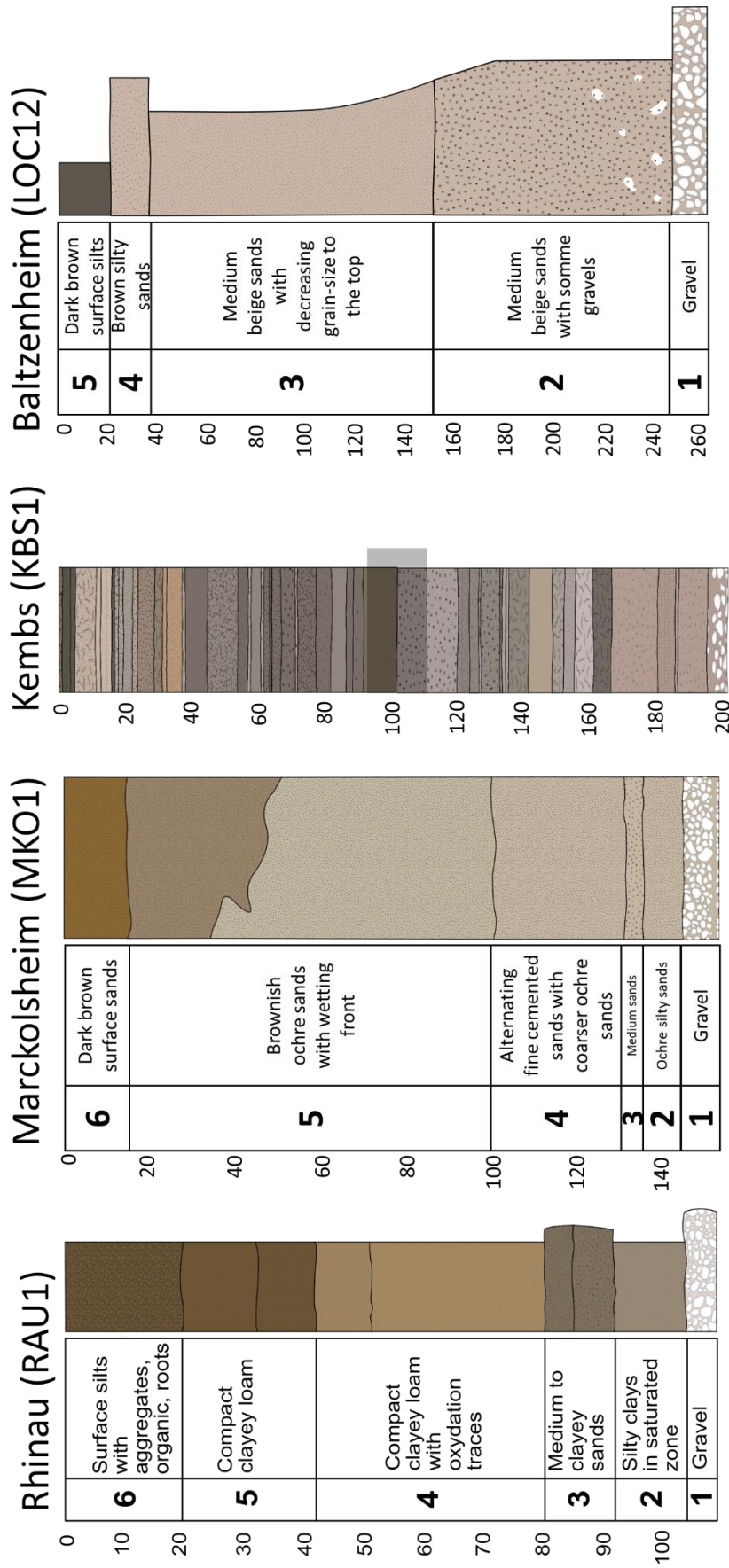


Figure 38 : Logs stratigraphiques et unités stratigraphiques de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et Baltzenheim

## 2.2. Analyse planimétrique, données $^{137}\text{Cs}$ et profils en travers

Les résultats de  $^{137}\text{Cs}$  à Rhinau, présentés en détail dans le **Chapitre 3**, ont mis en évidence les premières retombées atmosphériques de  $\sim 1950/55$  à 46,5 cm et le pic de Tchernobyl de 1986 à 26,5 cm.

### 2.2.1. Marckolsheim

#### *Evolution planimétrique et verticale*

Les cartes anciennes de 1778 et 1838 (Figure 39a) montrent une bande de tressage mobile et large, qui se divise parfois autour d'îles végétalisées à l'est du site de Marckolsheim. Le site de prélèvement se situe dans l'ancien thalweg de la bande de tressage principale de 1838. Une seule tresse peu large concentrait la majorité des écoulements, au niveau d'un point d'inflexion. Le fond du lit était à l'évidence composé de bancs graveleux. Les travaux de correction, partiellement entamés en 1838 se sont intensifiés vers 1850 comme l'atteste la carte de 1852 avec la construction en cours du chenal corrigé. A cette date, le site d'étude est situé à l'aval immédiat d'une berge stabilisée, sur un banc non végétalisé, probablement de graviers. Les travaux de correction sont terminés en 1872 et ont pour conséquence l'incision du fond du lit qui dépasse 2 m entre 1820 et 1950 à Marckolsheim (Figure 3). Il en résulte une rupture de connectivité latérale et une diminution de l'énergie au droit du chenal latéral à proximité duquel se situe le site d'étude. Ce chenal devient progressivement une anastomose en voie d'être déconnectée à l'amont par un barrage en 1925. Les photographies historiques de 1956, 1962, 1966, 1985 et 1997 (Figure 39b) montrent l'impact des travaux de canalisation qui ont lieu entre 1957 et 1961 autour du site d'étude. Ces photographies montrent qu'en 1956, le chenal était toujours large et vraisemblablement en eau, avec des îlots végétalisés. La canalisation, avec la construction locale du GCA et du barrage de dérivation a induit une diminution brutale du débit dans le VR qui n'est plus que de  $15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  pour les débits inférieurs ou égaux à  $1550 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  à Bâle. Tout débit excédentaire à  $1550 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  est rejeté dans le VR. Par ailleurs, les travaux de canalisation sont associés à la modification du tracé du chenal situé à  $\sim 150 \text{ m}$  au sud du site d'étude, stabilisé avec des berges surélevées de  $\sim 1,5 \text{ m}$ . La canalisation a induit une rupture de la connexion en amont (anastomose déconnectée amont) et la contraction de ce chenal qui n'est plus identifié sur les photographies aériennes à compter de 1966. Cet assèchement du chenal a favorisé la croissance de la végétation, notamment entre 1966 et 1997. Le chenal est cartographié sur la carte IGN de 2012 comme un chenal à écoulement intermittent, confirmant l'absence de débordement et donc de dépôts sédimentaires sur l'archive étudiée ici, ce qu'indiquent également les observations de terrain.

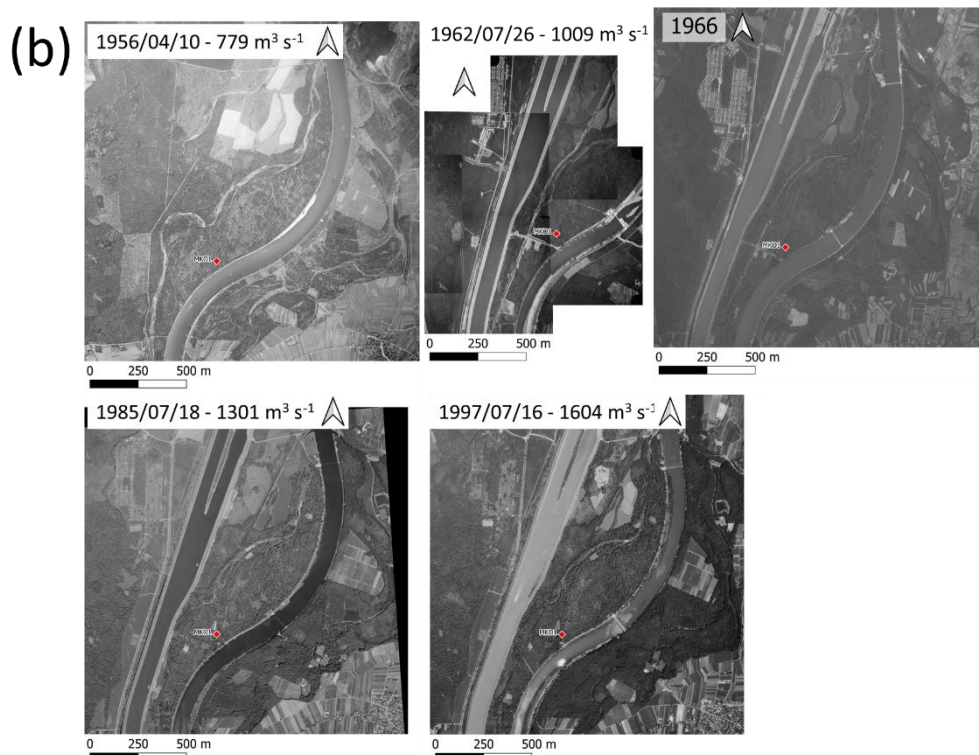
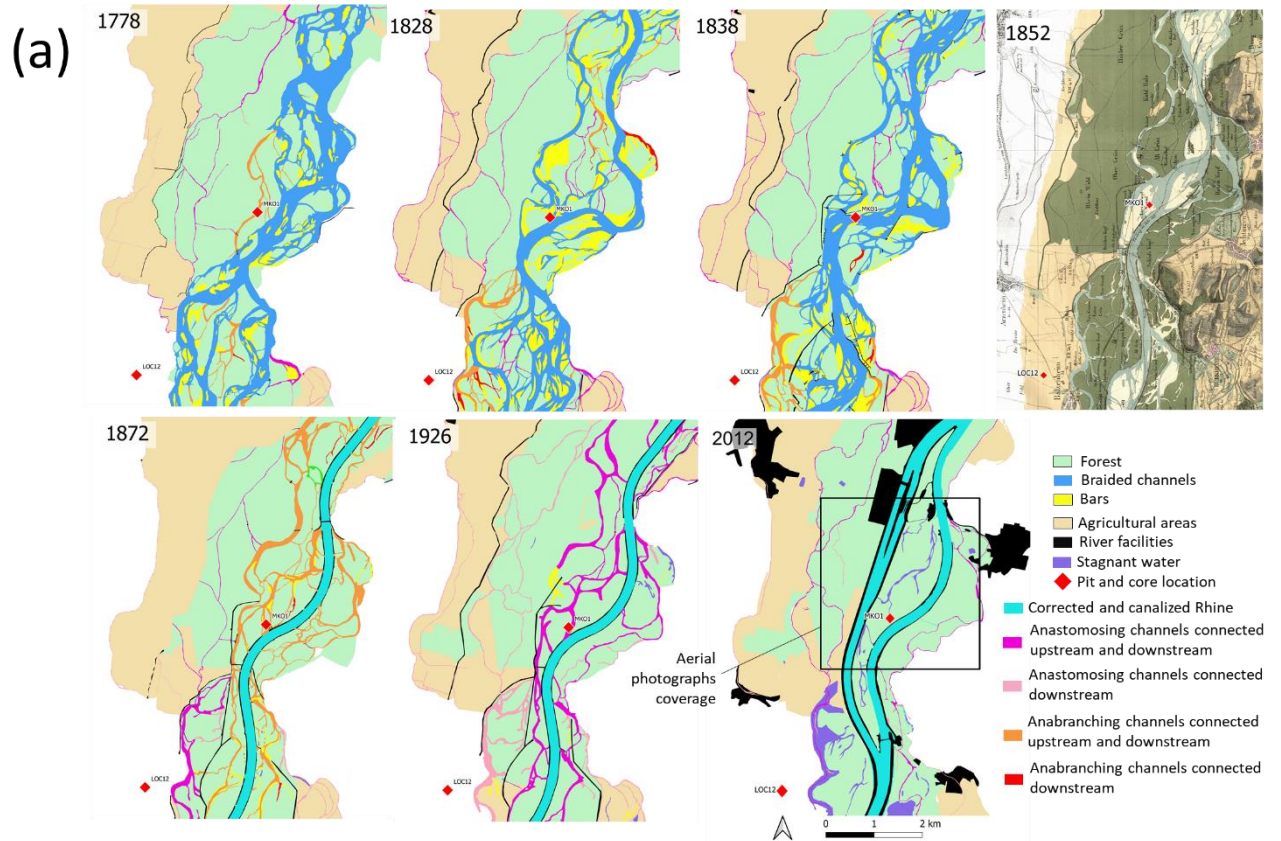


Figure 39: (a) Cartes digitalisées de l'évolution du Rhin autour de Marckolsheim entre 1778 et 2012 ; (b) Photographies aériennes historiques (issues de la base de données IGN <https://remonterletemps.fr>) du feston de Marckolsheim entre 1956 et 1997 associés au débit mesuré à Bâle (issues des données FOEN) le jour de la prise de vue

<sup>137</sup>Cs

Sample id	<sup>137</sup> Cs (Bq kg <sup>-1</sup> )	Incertitude (Bq kg <sup>-1</sup> )
MKO 15-25	4,8	0,33
MKO 25-30	0,48	0,16
MKO 35-40	-	-

Table 7 : Résultats de <sup>137</sup>Cs dans les sédiments de Marckolsheim

Du <sup>137</sup>Cs est mesuré vers la surface (15-25 cm), mais qui devient négligeable vers la profondeur et n'est plus détecté à 35-40 cm (Table 7). Ces résultats valident l'hypothèse selon laquelle la sédimentation au droit du site a cessé à peu près au moment de l'émission massive de <sup>137</sup>Cs dans l'atmosphère, autour des années 1950. La présence de ce <sup>137</sup>Cs à 15-25 cm de profondeur n'est pas liée à priori à de la bioturbation puisqu'aucun indice de bioturbation n'a été observé. Ce <sup>137</sup>Cs détecté pourrait résulter de la poursuite du dépôt sédimentaire à cette époque, avant de décliner au cours des années 1960.

### 2.2.2. Kembs

#### *Evolution planimétrique et verticale*

Les cartes anciennes entre 1778 et 1838 (Figure 40a) montrent un hydrosystème fluvial dynamique avec des chenaux de tressage mobiles latéralement. Le site d'étude était situé sur la rive ouest de la bande de tressage principale en 1828 et 1838. La correction visant à concentrer la majorité des écoulements dans un lit rectifié figé d'environ 200 m de largeur a lieu entre 1838 et 1872. Cet aménagement a induit l'assèchement de nombreux chenaux secondaires du Rhin comme en attestent les nombreux bras morts ainsi que la conversion vers des terres agricoles (carte de 1925). Cet assèchement se poursuit et a été accentué par la construction du GCA entre 1929 et 1932 qui a été reconstruit entre 1945 et 1950 suite à la destruction durant la seconde guerre mondiale du barrage de dérivation situé moins d'un kilomètre à l'amont du site d'étude (Arnaud, 2012). Le barrage de dérivation altère le fonctionnement hydro-géomorphologique du Vieux-Rhin. Dans ce secteur, des zones agricoles et artificialisées ont été étendues, par exemple sur la commune de Rosenau (Figure 40). Localement, au droit du site de carottage, la photographie aérienne historique de 1949 illustre le remaniement du secteur d'étude avec un chemin d'accès longeant le Rhin. En 1956 le site commence à se végétaliser dans certains secteurs, vraisemblablement avec une végétation herbacée. Entre 1956 et 1969, une végétation se développe sur le site d'étude, avec l'apparition de buissons, avant de forestière avec, en 1976, des arbres abondants. Ces conditions semblent être ensuite restées stables jusqu'à aujourd'hui.

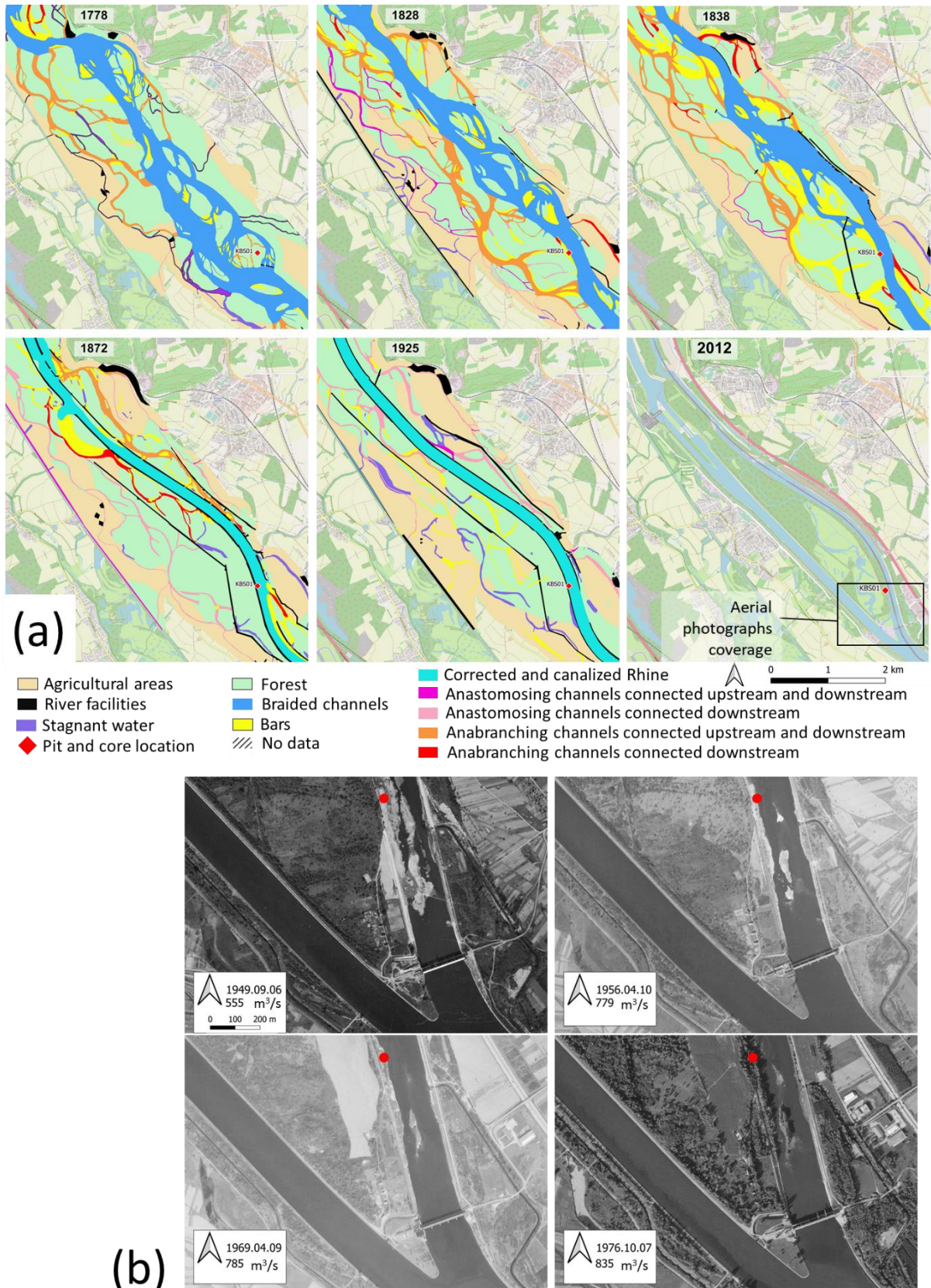


Figure 40 : (a) Cartes digitalisées montrant l'évolution du Rhin autour de Kembs entre 1778 et 1925, open street map montrant le Rhin actuel ; (b) Photographies aériennes historiques (issues de la base de données IGN <https://remonterletemps.fr>) du Rhin à l'aval du barrage de dérivation de Kembs entre 1949 et 1976 associés au débit mesuré à Bâle (issues des données FOEN) le jour de la prise de vue

$^{137}\text{Cs}$ 

Les résultats de  $^{137}\text{Cs}$  sont représentés avec la profondeur sur la Figure 41. Ces résultats montrent des concentrations en dents de scie - comprises entre 15,2 et 5,9 Bq kg<sup>-1</sup> - entre 200 et 140 cm de profondeur, avec une tendance à la diminution. Dans le détail, jusqu'à 194 cm les concentrations sont inférieures à 7,7 Bq kg<sup>-1</sup>, puis elles augmentent jusqu'à 15,2 Bq kg<sup>-1</sup> à 182 cm, avant de diminuer pour atteindre 5 Bq kg<sup>-1</sup> à 168 cm. A 162 cm, la concentration double pour atteindre 10,3 Bq kg<sup>-1</sup>, avant de diminuer pour retourner à des valeurs inférieures à 6 Bq kg<sup>-1</sup> entre 156,2 et 149,5 cm. Cette concentration augmente ensuite à 8,1 Bq kg<sup>-1</sup> à 141 cm. Ensuite les concentrations en  $^{137}\text{Cs}$  diminuent progressivement dans les sédiments pour atteindre 4,37 Bq kg<sup>-1</sup> à 96,5 cm. Ces concentrations restent stables jusqu'à 79,8 cm, puis augmentent brutalement pour atteindre 21 Bq kg<sup>-1</sup> à 74,7 cm. Entre 74,7 et 49,5 cm le  $^{137}\text{Cs}$  diminue et atteint 1,84 Bq kg<sup>-1</sup>. Vers la surface, les concentrations en  $^{137}\text{Cs}$  oscillent entre 1,37 et 2,57 Bq kg<sup>-1</sup>.

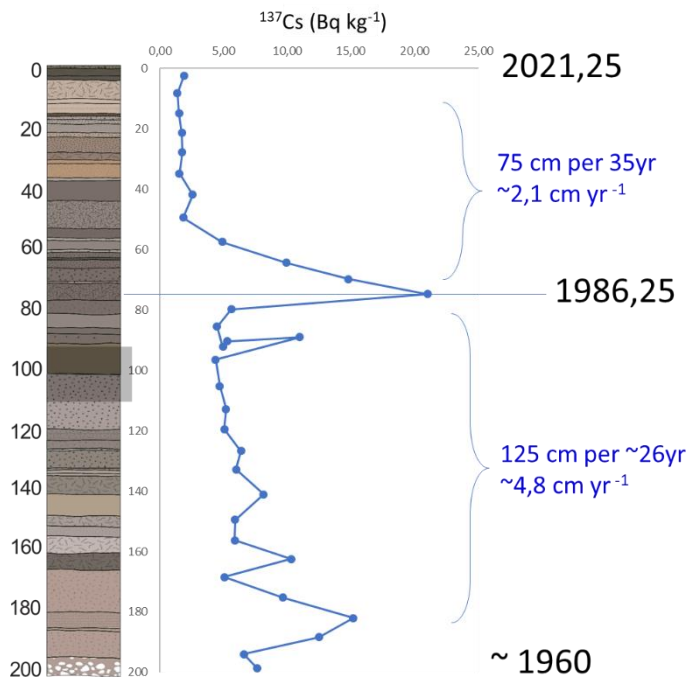


Figure 41 : Profil de  $^{137}\text{Cs}$  sur l'archive sédimentaire de Kembs et interprétation des taux sédimentaires associés aux repères chronologiques

*Profils en travers du Vieux-Rhin*

Les profils en travers du lit mineur du Vieux Rhin à l'amont (PK 174,6) et à l'aval (PK 174,8) de la fosse de Kembs représentés Figure 42b apportent des informations sur l'évolution des dépôts sédimentaires au cours de la période 1950 et 2009 qui est postérieure à la construction du GCA dans le secteur. Ces profils sont asymétriques et présentent une pente de  $\sim 30 \text{ cm m}^{-1}$  en rive est du Vieux Rhin. Bien que le lidar fédéral allemand (réalisé entre 2000 et 2005) utilisé pour le profil en travers passant par le site de carottage ne permette pas d'étudier la morphologie des zones immergées, la morphologie de la berge du site de carottage se rapproche de la morphologie de la berge du profil situé en amont, avec



toutefois une pente plus douce ( $16 \text{ cm m}^{-1}$  de distance pour le profil situé en amont contre  $11 \text{ cm m}^{-1}$  au niveau du site de carottage) contrairement au profil situé en aval qui présente une pente forte de l'ordre de  $28 \text{ cm m}^{-1}$  de distance. Ce n'est pas la seule différence puisque le profil situé en aval (PK 174,8) présente un banc latéral, ce qui n'est pas le cas à hauteur du site de carottage, ni dans le profil en travers amont (PK 174,6). Pour cette raison l'étude des variations d'épaisseur du dépôt de sédiment au droit du site d'étude est ici assimilée aux dépôts du profil en travers amont (PK 174,6). Ce profil en travers met en évidence une aggradation entre 1950 et 2009. Entre 1950 et 1985,  $\sim 70 \text{ cm}$  de sédiments fins ont été déposés, pour un taux de sédimentation d'environ  $2 \text{ cm an}^{-1}$ . La période post-1985 est caractérisée par une diminution des vitesses de sédimentations puisqu'environ  $\sim 30 \text{ cm}$  de sédiments ont été déposés entre 1985 et 2009, ce qui correspond à un taux de  $\sim 1,25 \text{ cm an}^{-1}$ . La diminution des vitesses de sédimentation est également observée sur le profil en travers situé à l'aval (avec un taux sédimentaire de  $3,1 \text{ cm yr}^{-1}$  qui passe à  $1,9 \text{ cm yr}^{-1}$  après 1985).

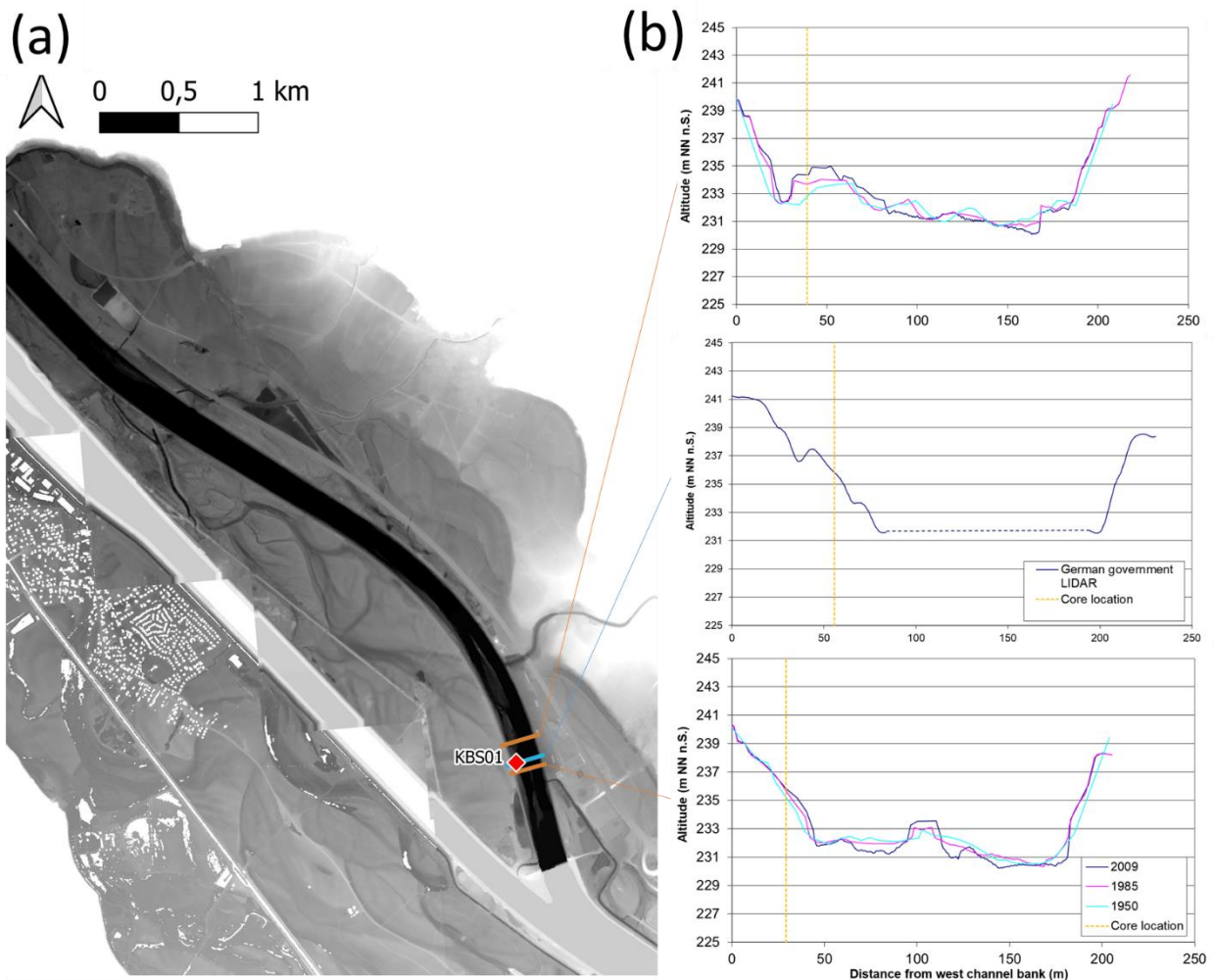


Figure 42: (a) Lidar autour de la zone de carottage de Kembs (Gouvernement allemand, 2000-2005), localisant le site de carottage et les profils en travers du VR réalisés aux PK 174,6 et 174,8, (b) profils en travers du VR diachroniques, réalisés en 1950, 1985 et 2009 à l'amont (PK 174,6) et à l'aval (PK 174,8) du site de carottage et morphologie des berges du VR à hauteur du site de carottage (LIDAR allemand)

### 2.3. Granulométrie

Les résultats granulométriques des sédiments de Rhinau, Marckolsheim, Kembs, Baltzenheim et des dépôts de crue sont représentés Figure 43. Les données font apparaître une variabilité importante entre ces différentes archives. Les sédiments de Marckolsheim et Kembs sont sableux à sablo-limoneux avec environ 64 % de sables unimodaux (vers 150  $\mu\text{m}$ , Figure 43a,d). À l'inverse, les sédiments de Rhinau sont limoneux, à l'exception de la passée entre 80 et 90 cm composée de sables très bien classés (Figure 43a,d). Les dépôts de crue collectés le long du Rhin entre Bâle et Strasbourg (Figure 15) montrent une forte variabilité granulométrique. D'une part, les échantillons GST2, MKO2, FSH2, FSH4, KBS3 sont des sables limoneux unimodaux avec des modes variables entre 75 et 250  $\mu\text{m}$  (Figure 43a) qui se rapprochent plus des dépôts de Kembs et Marckolsheim. D'autre part, les échantillons de FSH3, GST1, RAU2b, RAU3 et KBS4 sont des limons (~70 %) argilo-sableux dont la granulométrie est intermédiaire entre les dépôts limoneux de Rhinau et les dépôts sableux de Marckolsheim et Kembs.

Les dépôts de Baltzenheim sont différents des sédiments de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et les dépôts de crue actuels qui s'alignent sur la Figure 43b. Pour une proportion de sables équivalente, les sédiments de Baltzenheim contiennent moins d'argiles et une fraction limoneuse plus importante. Entre 220 et 140 cm, les sédiments de Baltzenheim sont composés de sables moyens à grossiers unimodaux (autour de 200  $\mu\text{m}$ , Figure 43a) et graveleux entre 220 et 190 cm (Figure 43b). Ces sédiments (200-140 cm) sont proches des dépôts de Marckolsheim et Kembs. Entre 140 cm et la surface, les dépôts sont limoneux, avec une distribution polymodale très contrastée par rapport aux sédiments limoneux de Rhinau (Figure 43a).

Dans le détail, le profil de Marckolsheim Figure 43d montre une variabilité granulométrique avec la profondeur. En effet bien que la proportion d'argile fluctue peu le long du profil (entre 10 et 6 %), les sédiments juste au-dessus du gravier, entre 140 et 120 cm, contiennent davantage de limons (en moyenne 36 % et jusqu'à 45 %) et moins de sables (~ 55 % en moyenne) que les sédiments du sommet de la séquence qui contiennent respectivement ~ 19 % de limons et ~ 70 % de sables (10 à 40 cm).

Ces contrastes granulométriques importants entre les différentes archives sédimentaires et dépôts de crue étudiées apparaissent également sur le diagramme de Passega, Figure 43c. En effet, les sédiments de Rhinau (excepté entre 80-85 cm), les dépôts de crues du Rorschollen (RSH3), de Rhinau (RAU2, RAU3), de Fessenheim (FSH3), de Kembs (KBS2 et KBS4) et les sédiments superficiels de Baltzenheim s'alignent sur le segment SR du diagramme de Passega (Figure 43c), ce qui correspond à une suspension uniforme. À l'inverse, les sédiments de Marckolsheim, Kembs, les dépôts de crues de Kembs (KBS2 et KBS3), Fessenheim (FSH4), Gerstheim (GST2), ainsi que la majorité des dépôts de

Baltzenheim et les dépôts de Rhinau de 80/85 cm, sont situés dans le QR segment du diagramme de Passega (Figure 43c) correspondant à une suspension gradée.

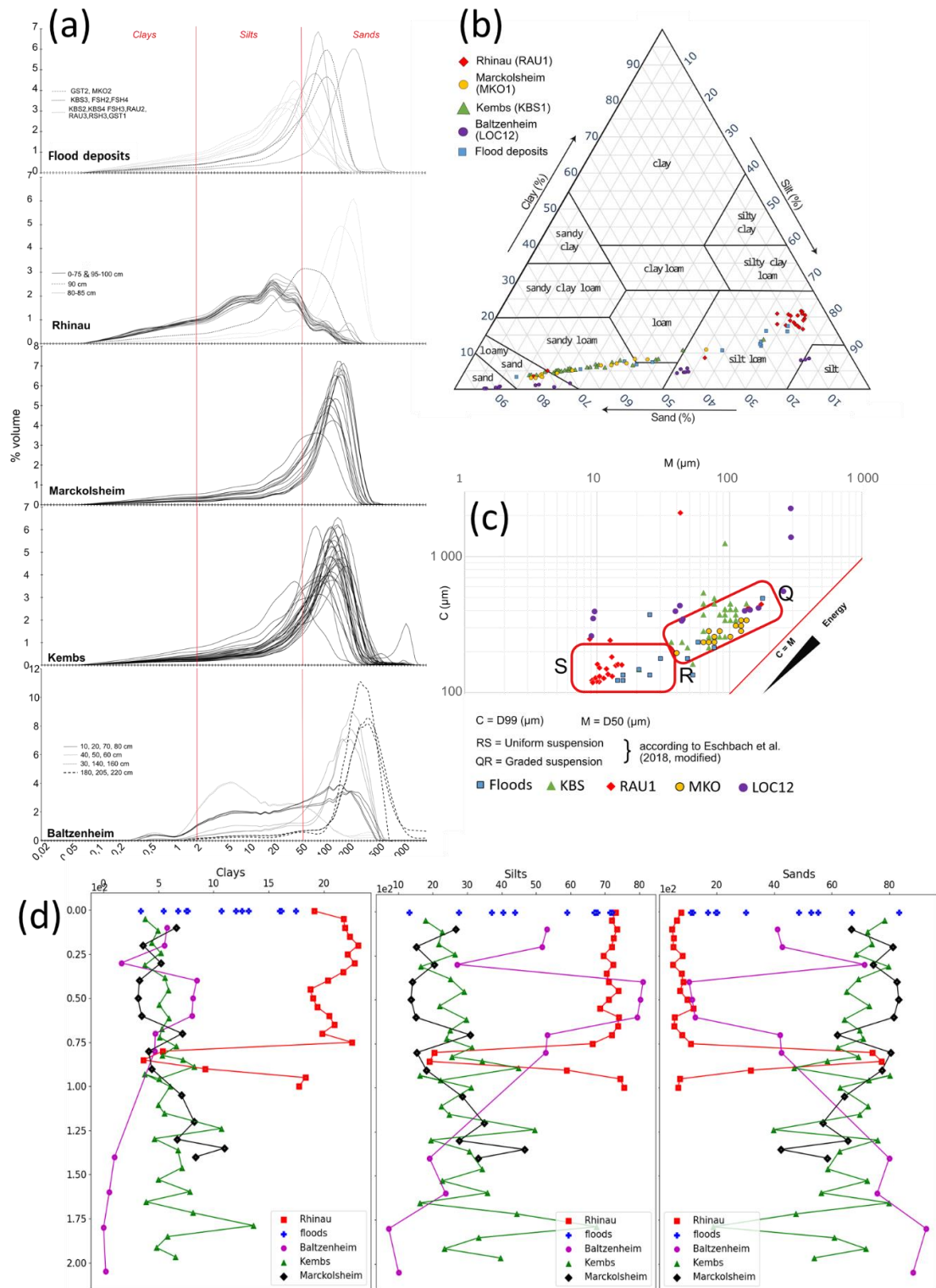


Figure 43: Granulométrie des sédiments avec (a) l'histogramme de Fréquence, de  $0,017\mu\text{m}$  à  $2000$  (b) le diagramme ternaire des textures, (c) le Diagramme de Passega, (d) les profils de concentrations des fractions argileuses ( $< 2 \mu\text{m}$ ), limoneuses ( $2-50 \mu\text{m}$ ) et sableuses ( $50$  à  $2000 \mu\text{m}$ )

## 2.4. Minéralogie

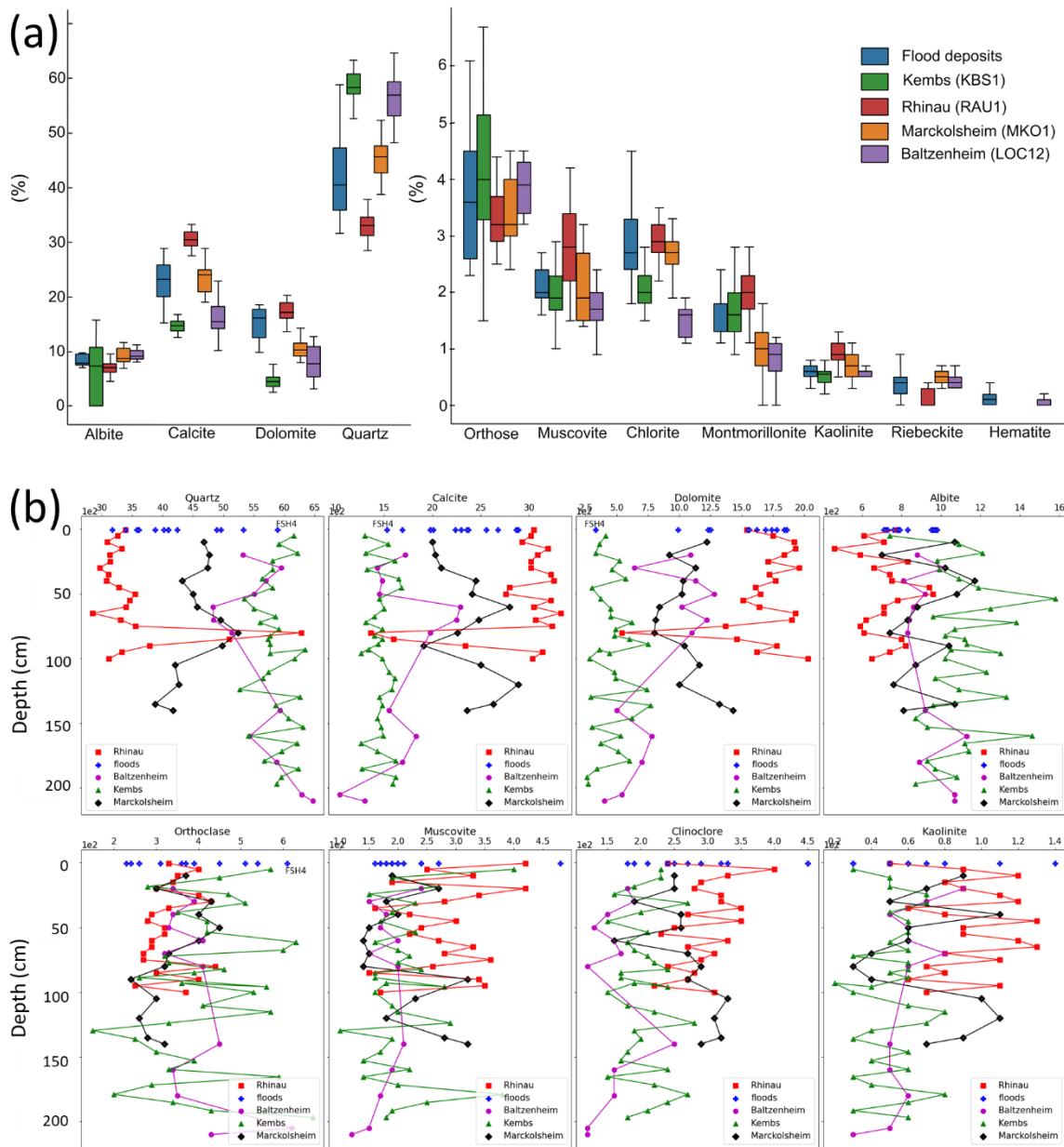


Figure 44: (a) Comparaison de la minéralogie obtenue dans les différentes archives sédimentaires et dépôts de crues et (b) variations avec la profondeur des espèces minérales au sein des différents profils sédimentaires

Les résultats minéralogiques de Rhinau, Marckolsheim, Kembs, Baltzenheim et des dépôts de crues sont représentés Figure 44. La comparaison des données minéralogiques des différentes séries sédimentaires (Figure 44a) fait apparaître que les dépôts sédimentaires du Rhin supérieur sont composés des mêmes espèces minérales, mais dans des proportions variables.

En effet, l'étude du dépôt sédimentaire de Rhinau (détaillée dans le **Chapitre 4**) a mis en évidence une minéralogie distincte entre la passée sableuse de 80-90 cm et le reste du dépôt qui est limoneux et relativement homogène. Au sein de la passée sableuse, le sédiment est composé de 63 % de Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), 14 % de Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), 5 % de Dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) et 6 % d'Albite

$((\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.98}\text{O}_8))$ ). Au-dessus de cette passée sableuse, les sédiments sont minéralogiquement homogènes avec des dépôts essentiellement composés de Quartz (~32 %), de Calcite (~31 %), de Dolomite (~18 %) et d'Albite (~7 %).

La minéralogie des archives de Kembs, Marckolsheim et Baltzenheim se distingue des 70 cm superficiels de Rhinau. Les concentrations en Quartz au sein de ces archives y sont plus élevées (de l'ordre de 59 % à Kembs, de l'ordre de 46 % à Marckolsheim, 57 % à Baltzenheim), alors que les concentrations en Calcite y sont plus faibles, avec 15 % à Kembs, 24 % à Marckolsheim et 16 % à Baltzenheim. De même, avec respectivement 5, 11 et 8 %, les concentrations en Dolomite apparaissent plus faibles à Kembs, Marckolsheim et Baltzenheim que dans les 70 cm superficiels de Rhinau. Ces dépôts sont plutôt comparables avec la passée sableuse de Rhinau.

Les dépôts de crues apparaissent minéralogiquement très variables avec des concentrations en Quartz comprises entre 31 et 53 %, en Calcite comprises entre 15 et 29 %, en Dolomite comprises entre 3,3 et 18 % et en albite comprises entre 7 et 10 %.

Les autres minéraux moins abondants sont composés d'un cortège d'Orthose, de Chlorite (Clinoclore), de Muscovite, de Hornblende, de Montmorillonite, de Kaolinite et de Riebeckite. Ces minéraux représentent entre 9 % (à Baltzenheim) et 12 % (à Rhinau) des espèces minérales composant les sédiments (Figure 44). Les variations observées pour ces minéraux se situent dans les incertitudes analytiques.

## 2.5. Composition chimique

### 2.5.1. Éléments majeurs et perte au feu

Les concentrations des éléments majeurs au sein des sédiments de l'ensemble des archives sédimentaires et des dépôts de crue sont représentés graphiquement Figure 45 et Figure 46, les tableaux de valeurs étant disponibles en **Annexe**. Ces résultats montrent des concentrations en éléments majeurs variables entre les différentes fosses comme en atteste la Figure 45. Pour la majorité des éléments majeurs, l'archive de Rhinau se distingue des autres archives sédimentaires. Les concentrations moyennes sont plus importantes à Rhinau en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8,5 % à Rhinau vs < 7 % dans les autres archives),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (~3 % à Rhinau vs < 2 % dans les autres archives),  $\text{TiO}_2$  (0,4 % à Rhinau vs < 0,3 % dans les autres archives),  $\text{MgO}$  (2,4 % à Rhinau vs < 1,5 % dans les autres archives), en matière organique estimée grâce aux pertes au feu à 375°C (4,5 % à Rhinau vs 1,2 % à Marckolsheim et Baltzenheim et 2,2 % à Kembs). A l'inverse, les concentrations sont plus faibles en  $\text{SiO}_2$  (50 % à Rhinau contre ~57 % à Marckolsheim et Kembs, 64 % à Baltzenheim) et  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.8 % à Rhinau vs > 1 % dans les autres archives). Pour  $\text{K}_2\text{O}$ , les concentrations sont similaires entre les différentes archives (entre 1,4

et 1,7 %), à l'exception de Rhinau où les concentrations sont légèrement supérieures entre 35 et 5 cm (concentration max. à 2 %). De même pour  $P_2O_5$ , les concentrations moyennes sont comprises entre 0,08 et 0,13 % dans les archives sédimentaires. Enfin, les concentrations moyennes en CaO sont très similaires pour Rhinau, Marckolsheim et Kembs puisqu'elles varient entre 14 et 15,6 %, contrairement à l'archive de Baltzenheim pour laquelle les concentrations sont plus faibles (10,7 %). Dans ce contexte de variations chimiques, les dépôts de crue se placent dans les gammes de concentrations décrites ci-dessus (Figure 45).

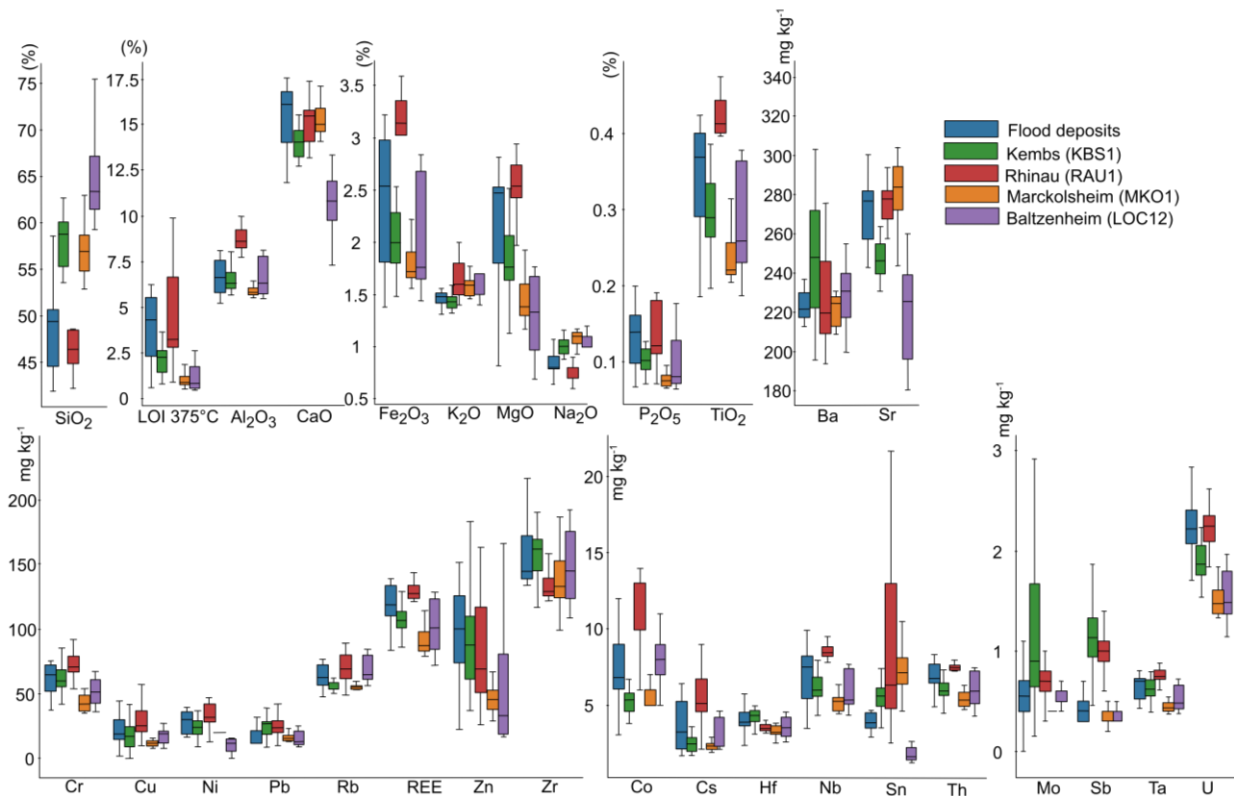


Figure 45: Synthèse des concentrations en éléments majeurs et traces au sein des sédiments rhénans

Dans le détail, des logiques chimiques avec la profondeur apparaissent sur chaque profil sédimentaire (Figure 46). Les profils de Rhinau sont présentés dans le **Chapitre 4**. Seuls ceux de Kembs, Marckolsheim et Baltzenheim sont présentés ci-dessous.

Le profil de Marckolsheim peut être scindé en deux unités : 140-105 et 105-0 cm. Les concentrations en  $TiO_2$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  et  $Al_2O_3$  sont légèrement plus élevées dans les unités profondes que superficielles. Elles passent respectivement de 0,3 à 0,2 % pour  $TiO_2$ , de 2 à 1,7 % pour  $Fe_2O_3$ , de 16 % à 14,7 % pour  $CaO$ , 6,1% à 5,7 % pour  $Al_2O_3$ , et de 1,9 à 1,3 % pour  $MgO$ , sauf entre 30 et 0 cm, où les concentrations tendent à augmenter pour atteindre 1,6 %. A l'inverse, les concentrations en  $SiO_2$  apparaissent plus faibles dans l'unité profonde (~ 54 %) que dans les 100 cm superficiels (~58,5 %). Enfin, la matière organique est stable tout le long du profil avec des concentrations inférieures à 1,5 %,

excepté pour l'échantillon 12,5 cm qui contient 3,9 % de matière organique, attestant d'incorporation de la matière organique par la végétation.

Le profil de Kembs présente des concentrations en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  qui diminuent faiblement de la base vers la surface, avec des variations inter-échantillons plus ou moins marquées. Les concentrations en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  fluctuent le long du profil avec de fortes variations inter-échantillons -  $\text{SiO}_2$  fluctue entre 48 et 63 %,  $\text{CaO}$  entre 12,8 et 15,6 % et  $\text{K}_2\text{O}$  entre 1,3 et 1,60 % - mais ne présentent pas de tendance avec la profondeur. La matière organique diminue vers la surface où les concentrations atteignent  $\sim 1,2$  %.

Le profil de Baltzenheim peut être scindé en 2 unités : 210-80 cm et 80-0 cm.  $\text{SiO}_2$  diminue de la base à 80 cm (de 73,6 à 63,4 %) mais est stable à  $\sim 62$  % entre 80 et 0 cm.  $\text{CaO}$  augmente entre 210 et 80 cm (de 8 à 12 %), puis diminue vers la surface (de 13 à moins de 10 %).  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  sont légèrement plus élevés entre 80 et 0 cm qu'en profondeur ( $\text{TiO}_2$  : 0,2 à 0,32 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 5,7 à 7,36 %,  $\text{MgO}$  : 0,9 à 1,59 %,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 1,6 à 2,4 %,  $\text{K}_2\text{O}$  : 1,4 à 1,6 %).  $\text{Na}_2\text{O}$  est stable autour de 1,2 à 1 % sur l'ensemble du profil. Les concentrations en matière organique (perte au feu à 375°C) sont stables et inférieures 1 % entre 210 et 80 cm, puis augmentent légèrement et dépassent 2 % en surface.

Les dépôts de crues montrent des grandes variabilités de concentrations (Figure 46). Ils peuvent néanmoins être scindés en deux groupes ; un premier avec GST1, RAU2a, RAU2b, RAU3, KBS2, KBS4, FSH3, RSH3 et un second groupe avec MKO2, GST2, FSH2, FSH4, KBS3. Les éléments du premier groupe contiennent moins de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{O}$  que ceux du second groupe ( $\text{SiO}_2$  moyen : 45,6 contre 57,8 %,  $\text{Na}_2\text{O}$  moyen : 0,8 contre 1,08 %), mais le premier groupe contient plus de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7,4 contre 5,73 %),  $\text{MgO}$  (2,6 contre 1,59 %),  $\text{CaO}$  (16,8 contre 13,78 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2,9 contre 1,75 %),  $\text{TiO}_2$  (0,4 contre 0,26 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (1,5 contre 1,45) et perte au feu 375°C (5,3 contre 1,9 %) que le second groupe.

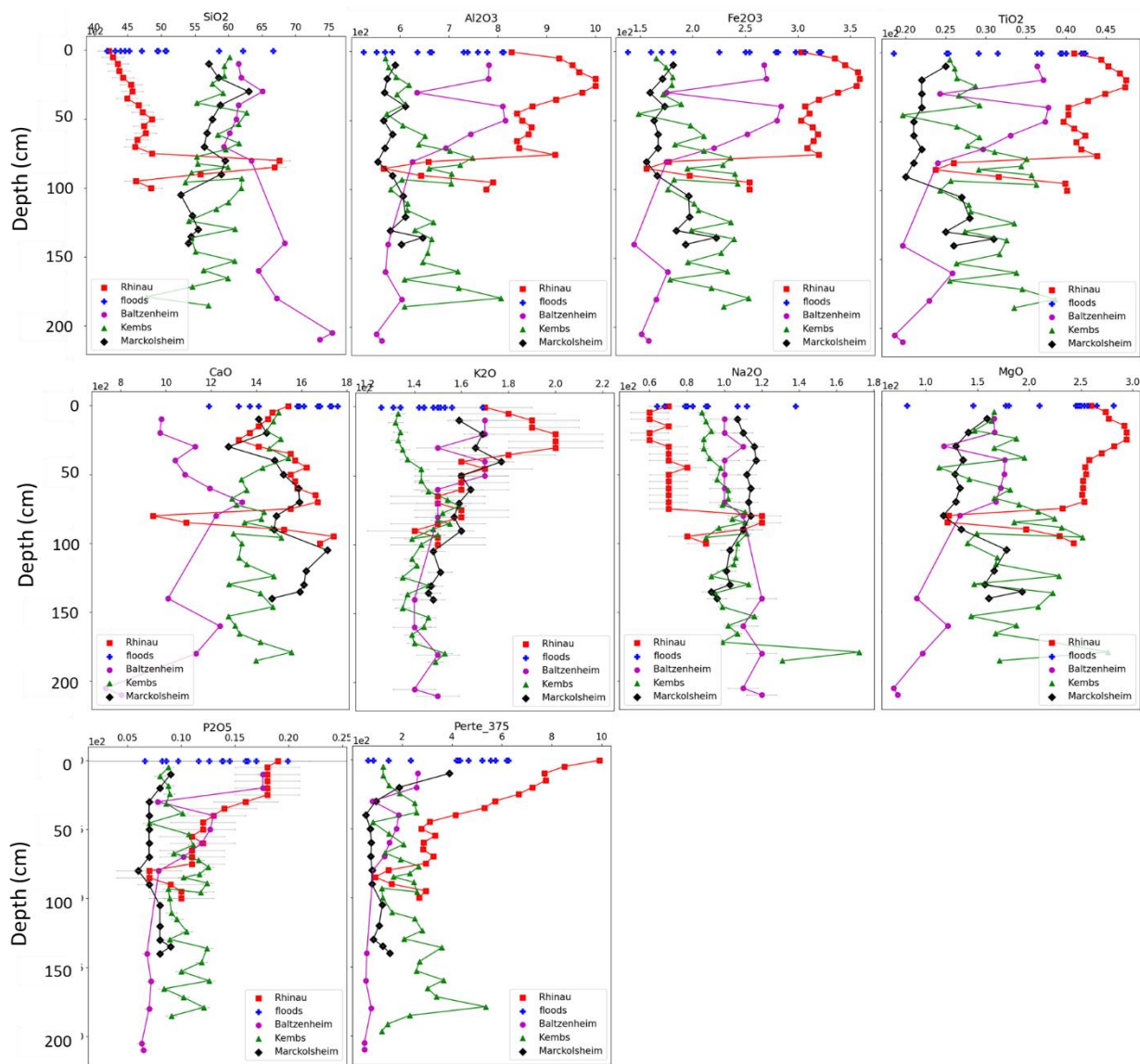


Figure 46 : Profils de concentrations en éléments majeurs avec la profondeur sur les différentes archives sédimentaires

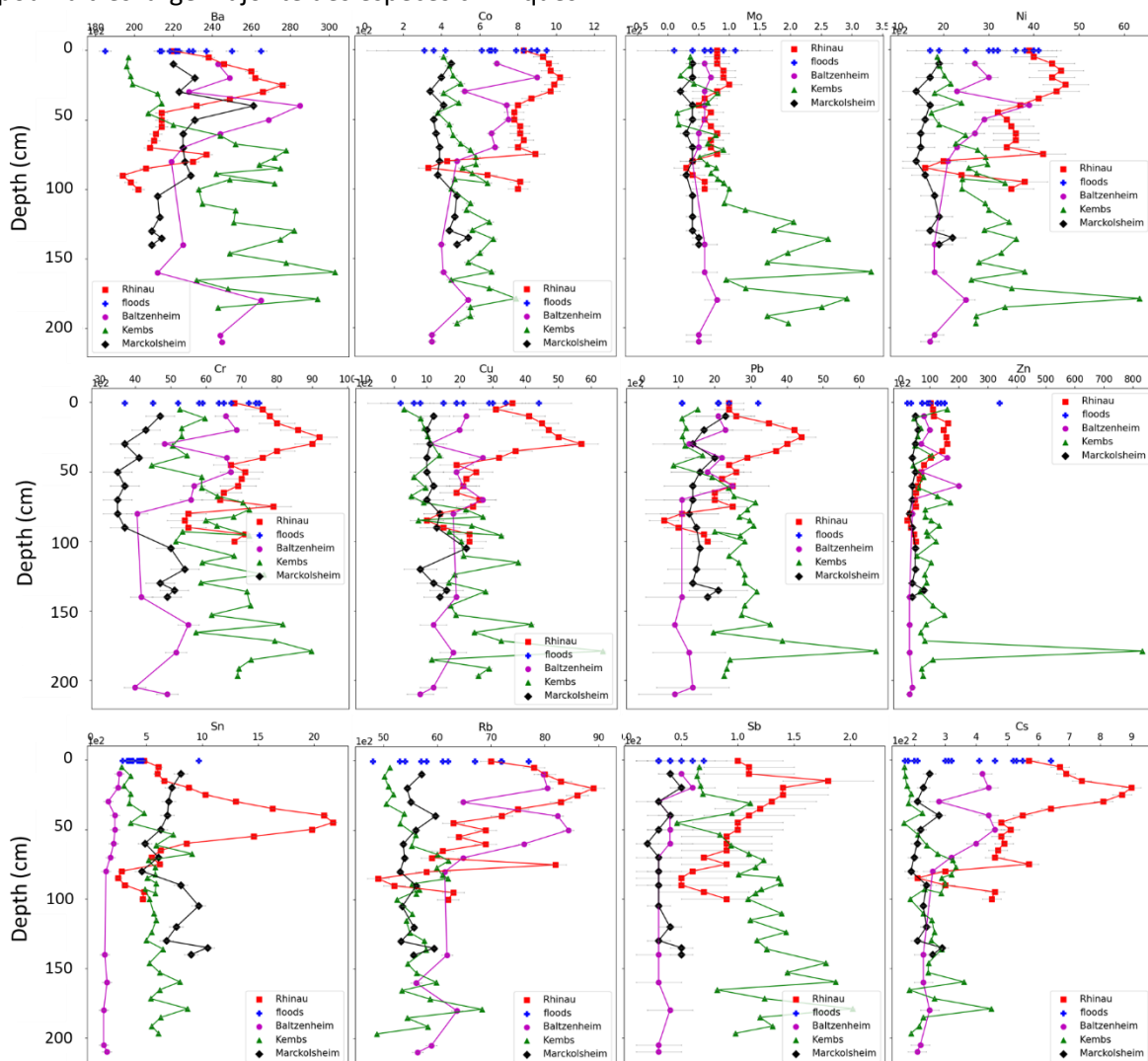
### 2.5.2. Éléments en traces

Les résultats de concentrations en éléments en traces sont représentés graphiquement Figure 45 et Figure 47, et détaillées dans le tableau **Annexe**. Dans les 70 cm superficiels de l'archive de Rhinau, les concentrations en éléments en traces se dissocient souvent de celles des autres archives sédimentaires (Figure 47). En effet, ils contiennent significativement plus de Co, Cs, Cu, Terres rares (REE), Ni, Sn et Nb que les autres dépôts (Figure 45). De même, les concentrations en Pb, Cr, Cu, Sb y sont respectivement plus élevées que les autres archives, excepté à la base de l'archive de Kembs pour laquelle des concentrations sont similaires.

Les sédiments de Baltzenheim montrent une logique en deux niveaux, avec pour les échantillons profonds (220-80 cm) des concentrations proches de celles de Marckolsheim et Kembs pour de nombreux éléments chimiques (par exemple Co, Rb, Cu, Cs). A l'inverse, entre 80 cm et la surface, les



éléments en traces apparaissent souvent plus concentrés qu'en profondeur (par exemple Nb, Cr, Cs, Co, Th), et se rapprochent même pour certains éléments chimiques de la composition des sédiments de Rhinau superficiels inférieurs à 30 cm (par exemple Rb, Cs). Les éléments en traces au sein des sédiments de Marckolsheim sont quant à eux, pour la majorité, assez stables le long du profil. Les concentrations observées à Marckolsheim sont souvent parmi les plus faibles des dépôts sédimentaires du Rhin supérieur (exemple REE, Cr, Sb, Pb). Les sédiments de Kembs montrent une logique en deux niveaux avec des concentrations élevées en profondeur pour de nombreux éléments en traces (par exemple Ni, Mo, Co, Ba, Cr, Cu, Pb, Sb, Nb) qui tendent à diminuer vers la surface. L'échantillon de 182 cm de Kembs apparaît très différent des autres échantillons à Kembs, et très concentré en Zn, Pb et Ni (plus de 2 fois les concentrations maximales en Pb et Ni constatées sur l'archive pour les autres échantillons et même 4 fois pour Zn). En raison de ces différences significatives avec les autres échantillons, cet échantillon ne sera pas pris en compte dans la discussion. Enfin, les dépôts de crue présentent des concentrations en éléments en traces assez variables, qui restent toutefois dans la gamme de concentrations observées dans les dépôts sédimentaires du Rhin supérieur pour la très large majorité des espèces chimiques.



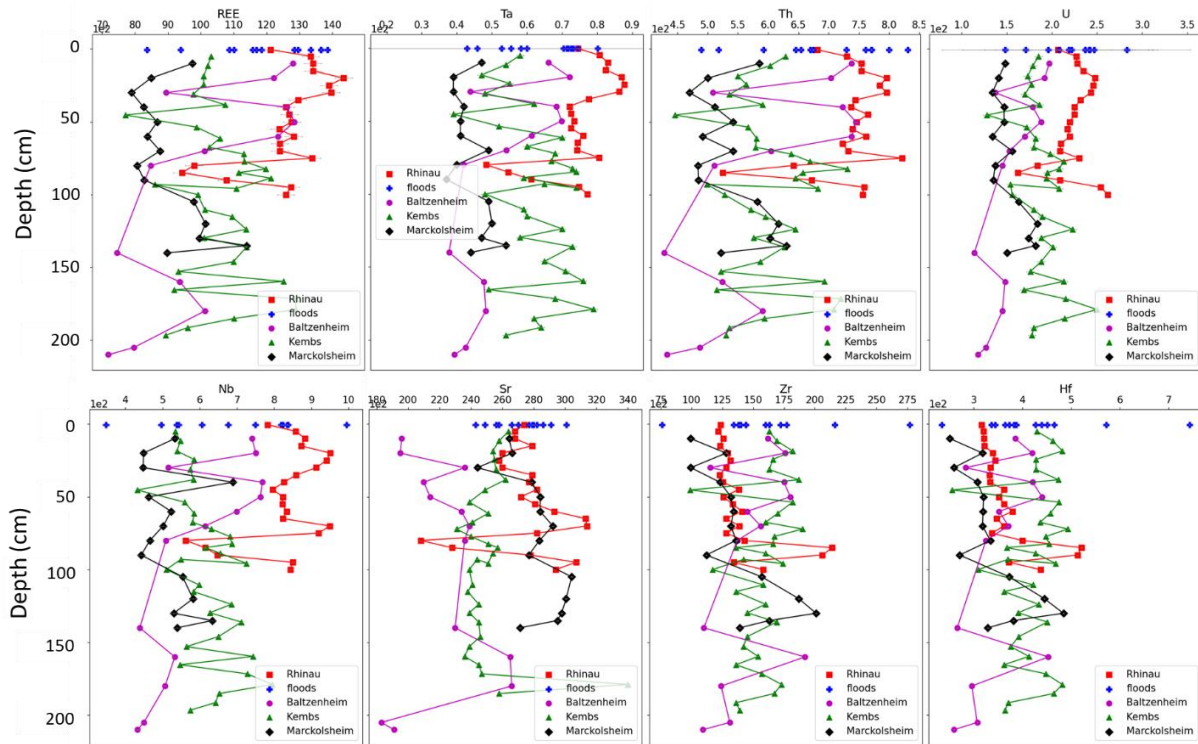


Figure 47: Profils de concentrations en éléments en traces avec la profondeur sur les différentes archives sédimentaires

### 3. Discussion

#### 3.1. Modèle d'âge des différentes archives

A Rhinau, la sédimentation débute dès la correction du Rhin, entre 1855 et 1863, et s'est poursuivie jusqu'à aujourd'hui. La passée sableuse (Figure 43) entre 90 et 80 cm correspond aux crues de 1876/1881-1882. Dans les 40 centimètres superficiels, le taux de sédimentation établi par  $^{137}\text{Cs}$  est de  $\sim 0,6 \text{ cm an}^{-1}$  (détails **Chapitre 3**).

A Marckolsheim, avant 1852, le site était localisé dans une zone à forte énergie sur un banc de gravier de la bande de tressage principale (cartes de 1828 et 1838, Figure 39a), empêchant le dépôt sédimentaire. La correction qui a lieu autour de 1852 a induit peu après cette date une forte diminution de l'énergie attestée par la mise en place de défluent connectés à l'amont et à l'aval du site d'étude, là où se situait la bande de tressage principale. La sédimentation au droit du site d'étude, localisé le long de l'un de ces chenaux débute, à cette période c'est à dire peu après 1852. Les photographies aériennes et cartes anciennes (Figure 39b) indiquent que la sédimentation s'est arrêtée durant le XX<sup>e</sup> siècle au droit du site d'étude. En effet, il est situé en berge d'un ancien chenal du Rhin qui était actif en 1925 et vraisemblablement toujours en 1956. La canalisation du Rhin, achevée localement en 1961 entraîna l'arrêt de la sédimentation, hors crues exceptionnelles. Cette période juste après les premiers essais nucléaires atmosphériques associés aux premières émissions massives de  $^{137}\text{Cs}$  dans

l'environnement (1950-55, Foucher *et al.*, (2021)) explique qu'il n'y ait de  $^{137}\text{Cs}$  que dans les échantillons superficiels et pas en-deçà d'une profondeur de 25 cm (Table 7). Les âges représentés Figure 48 supposent des taux de sédimentation moyens entre le sommet et la base de l'archive (respectivement de 105 cm déposés entre 1852/1872 et jusqu'aux années 1960), c'est-à-dire entre 88 et 108 ans, d'où une vitesse de sédimentation globale moyenne d'environ 0,98 à 1,19 cm an<sup>-1</sup>.

A Kembs, la sédimentation commence non pas à la fin du 19<sup>e</sup> siècle, comme à Rhinau et à Marckolsheim, mais après 1956 (Figure 40), lorsque la végétalisation du site permet, par un effet de peigne, le piégeage sédimentaire au-dessus des remblais (Arnaud, 2012). Ce contraste temporel est lié au contexte de déposition puisqu'à l'inverse de Rhinau et Marckolsheim situés dans les zones inondables et en berge de chenal, la sédimentation à Kembs dans le lit mineur du Rhin est induite par l'abaissement des débits dans le Vieux-Rhin lors de la canalisation. La détection de  $^{137}\text{Cs}$  tout le long du profil sédimentaire confirme que le dépôt sédimentaire est postérieur aux années 1950/1955 associées aux premières retombées atmosphériques de  $^{137}\text{Cs}$  (Figure 41). Le pic maximal de  $^{137}\text{Cs}$  de 21 Bq kg<sup>-1</sup> mesuré à 74,7 cm correspond à l'accident de Tchernobyl. Sur cette base il est possible d'estimer deux taux de sédimentation moyens. Dans la partie basale de la fosse entre 198 et 75 cm, le taux de sédimentation est de 4,8 cm an<sup>-1</sup> (125 cm déposés en 26 ans). La sédimentation se poursuit actuellement comme l'a montré la végétation couchée constatée sur site lors du prélèvement de la carotte sédimentaire (Figure 12), induite par la crue du 29 janvier au 4 février 2021 (avec un débit journalier maximal supérieur à 2300 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>, atteignant un maximum instantané de 2850 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>). Dans la partie sommitale de la fosse, entre 75 et 0 cm, les sédiments sont déposés au cours de la période 1986-2021 avec un taux de sédimentation moyen de 2,1 cm an<sup>-1</sup> (75 cm en 35 ans). Les profils en travers diachroniques réalisés à moins de 100 m à l'amont et à l'aval du site d'étude indiquent quant à eux entre 1950 et 1985 des taux de sédimentation compris entre 2 et 3,1 cm an<sup>-1</sup> puis entre 1985 et 2009 des taux de sédimentation de 1,25 et 1,9 cm an<sup>-1</sup> (calculés sur la base des différences d'altitude de chaque profil, Figure 42). Ces résultats convergent et indiquent une sédimentation rapide au cours de la première phase du dépôt puis plus lent au fur et à mesure de l'aggradation. Cette diminution progressive n'est pas associée à une incision post-corréction du lit du Rhin contrairement aux secteurs situés plus en aval (Figure 3, Barre d'Istein, Marckolsheim, Arnaud, 2012). Elle résulte donc exclusivement de l'exhaussement de la berge, réduisant les fréquences et durées de submersion (Amoros et Petts, 1993).

A Baltzenheim, le modèle d'âge Figure 48 repose sur plusieurs âges IRSL réalisés par Abdulkarim (2023) qui indiquent que ce dépôt sédimentaire a eu lieu entre  $3,7 \pm 0,2$  ka et  $3,5 \pm 0,2$  ka. L'IRSL screening a montré une seule phase d'accumulation sédimentaire au sein du paléochenal rhénan.

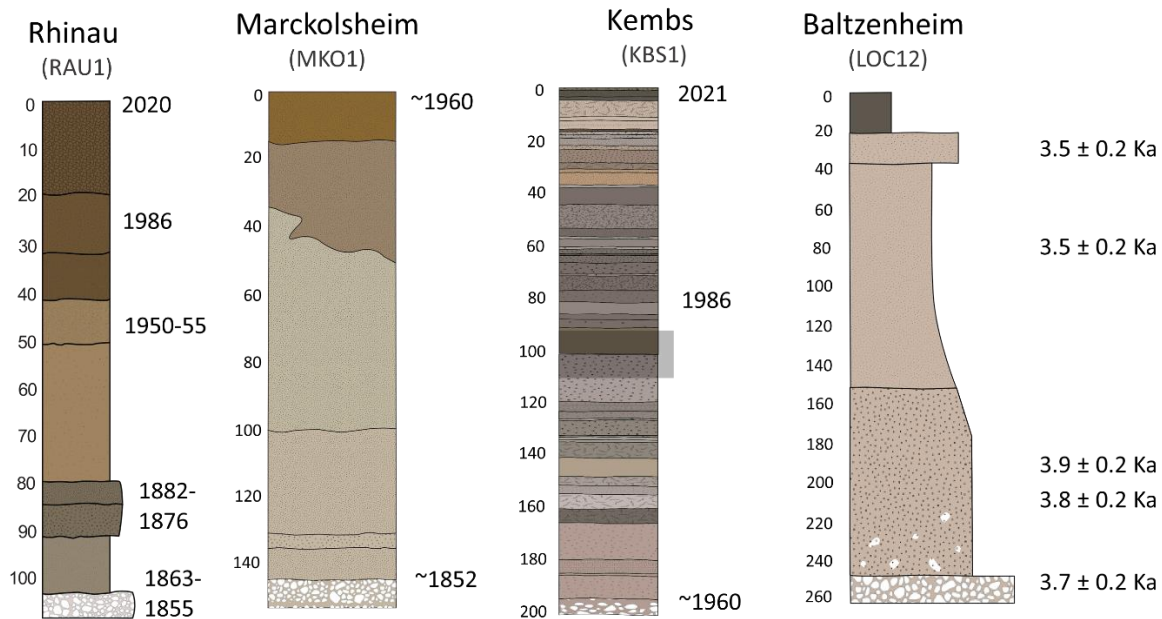


Figure 48: Repères temporels établis sur les archives sédimentaires de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et Baltzenheim

Comme récapitulé Figure 48, les archives sédimentaires de cette étude couvrent donc des périodes temporelles variées. Alors que les archives de Rhinau, Marckolsheim et Kembs, associées aux dépôts de crue, couvrent des périodes subactuelles de 200 ans au maximum, les dépôts de Baltzenheim sont très antérieurs puisqu'ils ont été mis en place il y a plus de 3000 ans. Par ailleurs, les données géochronométriques montrent que les dépôts subactuels de Rhinau, Marckolsheim et Kembs couvrent des périodes différentes, se chevauchant partiellement. L'archive de Rhinau couvre la période ~1850-2020. Celles de Kembs et Marckolsheim sont beaucoup plus restreintes temporellement, avec à Marckolsheim un dépôt entre le milieu du 19<sup>e</sup> et le milieu du 20<sup>e</sup> siècle, et à Kembs un dépôt sédimentaire qui débute dès les années 1960 et se poursuit jusqu'à aujourd'hui.

Ces résultats impliquent donc que les logiques chimiques différentes mises en avant au sein de ces archives (Figure 45, Figure 46, Figure 47) ne sont pas directement comparables avec la profondeur puisque ces dépôts sont mis en place à des périodes différentes (Figure 48).

### 3.2. Variabilités géochimiques et minéralogiques des dépôts sédimentaires rhénans en lien avec les contextes hydrodynamiques

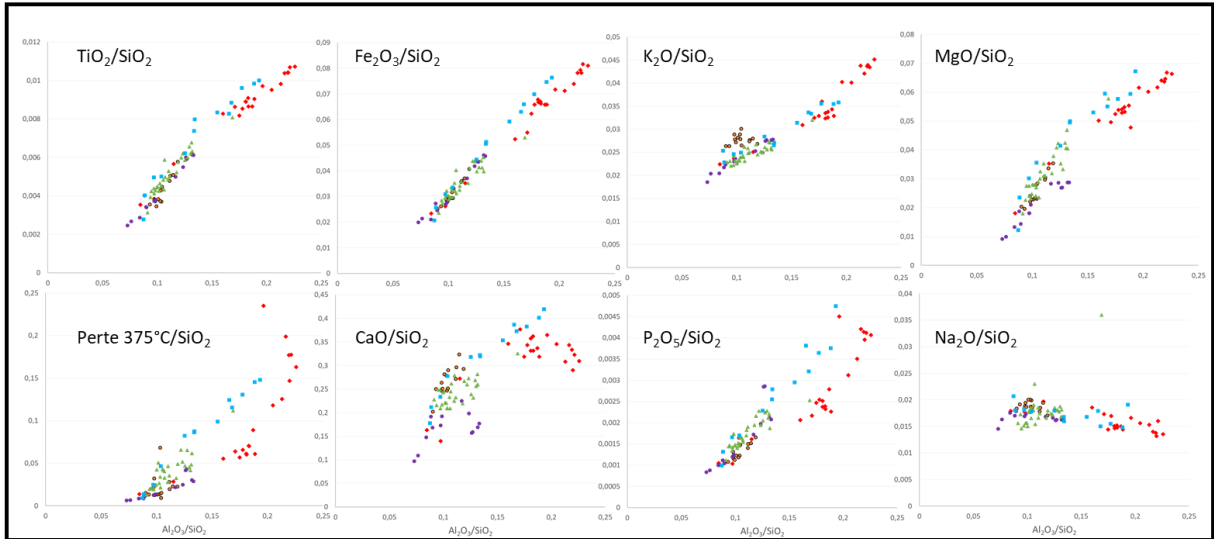
Les résultats des différentes archives ont montré d'importants contrastes granulométriques (Figure 43), minéralogiques (Figure 44) et géochimiques (Figure 45, Figure 46, Figure 47) entre les différents dépôts sédimentaires étudiés. Les principaux processus pouvant affecter la chimie des éléments majeurs dans les sédiments sont liés au contexte hydrodynamique, à des changements de sources sédimentaires ou encore à des évolutions post-dépositionnelles (e.g., altération et/ou développement de sols). Les changements de sources sédimentaires ont été exclus des processus principaux en

l'absence d'affluents majeurs chargés en MES à se jeter dans le Rhin entre Kembs et Strasbourg (Frings et al., 2019). C'est ce que montre la composition minéralogique homogène des matières en suspension en transit dans le Rhin supérieur entre Ottmarsheim et l'aval de Strasbourg (Gölz, 1990).

La granulométrie des sédiments du Rhin supérieur s'aligne sur le diagramme ternaire entre des sédiments sableux et des sédiments limoneux (Figure 43b), suggérant un mélange de fractions grossières (riches en  $\text{SiO}_2$ ) et fines (riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Galy et France-Lanord, 2001; Bouchez et al., 2011; Faměra et al., 2021) est un excellent proxy de ce mélange tel qu'utilisé dans le **Chapitre 4**. La comparaison du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  avec les éléments majeurs normalisés sur  $\text{SiO}_2$ , représentés Figure 49a, montre une relation linéaire pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{MgO}$ , suggérant que la variabilité de ces éléments majeurs, apparaissant sur les profils avec la profondeur (Figure 46), résulte du mélange de fractions grossières riches en quartz et autres minéraux primaires et de fractions fines argileuses riches en minéraux secondaires. Une illustration de ce contrôle granulométrique est l'échantillon de 30 cm du dépôt de Baltzenheim, chimiquement très différent des dépôts environnants limoneux (Figure 46) en raison de sa granulométrie nettement sableuse (Figure 43a).

Ces variations chimiques et granulométriques des éléments majeurs liées au rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  sont cohérentes avec le diagramme de Passega (Figure 43c). Les sédiments de Rhinau, sauf la passée sableuse, certains dépôts de crue et les sédiments superficiels de Baltzenheim, issus d'une suspension uniforme (segment SR, Figure 43c) et déposés préférentiellement dans un environnement de faible énergie, présentent un rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  relativement élevé (ici  $\geq 0,13$ ), attestant de sédiments riches en argiles minéralogiques. A l'inverse, les sédiments de Marckolsheim, de Kembs, de la passée sableuse de Rhinau, de 220-140 cm de Baltzenheim et quelques dépôts de crue, correspondant à une suspension gradée (segment RQ, Figure 43c) et étant déposés dans un environnement de plus forte énergie, présentent des rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  systématiquement plus faibles, ( $\leq 0,13$ , Figure 43c), attestant de leurs caractéristiques sableuses et quartzeuses. Nous proposons ici que les variations chimiques sont en grande majorité liées aux variations minéralogiques et granulométriques des échantillons, elles-mêmes liées aux contextes hydrodynamiques locaux.

(a)



(b)

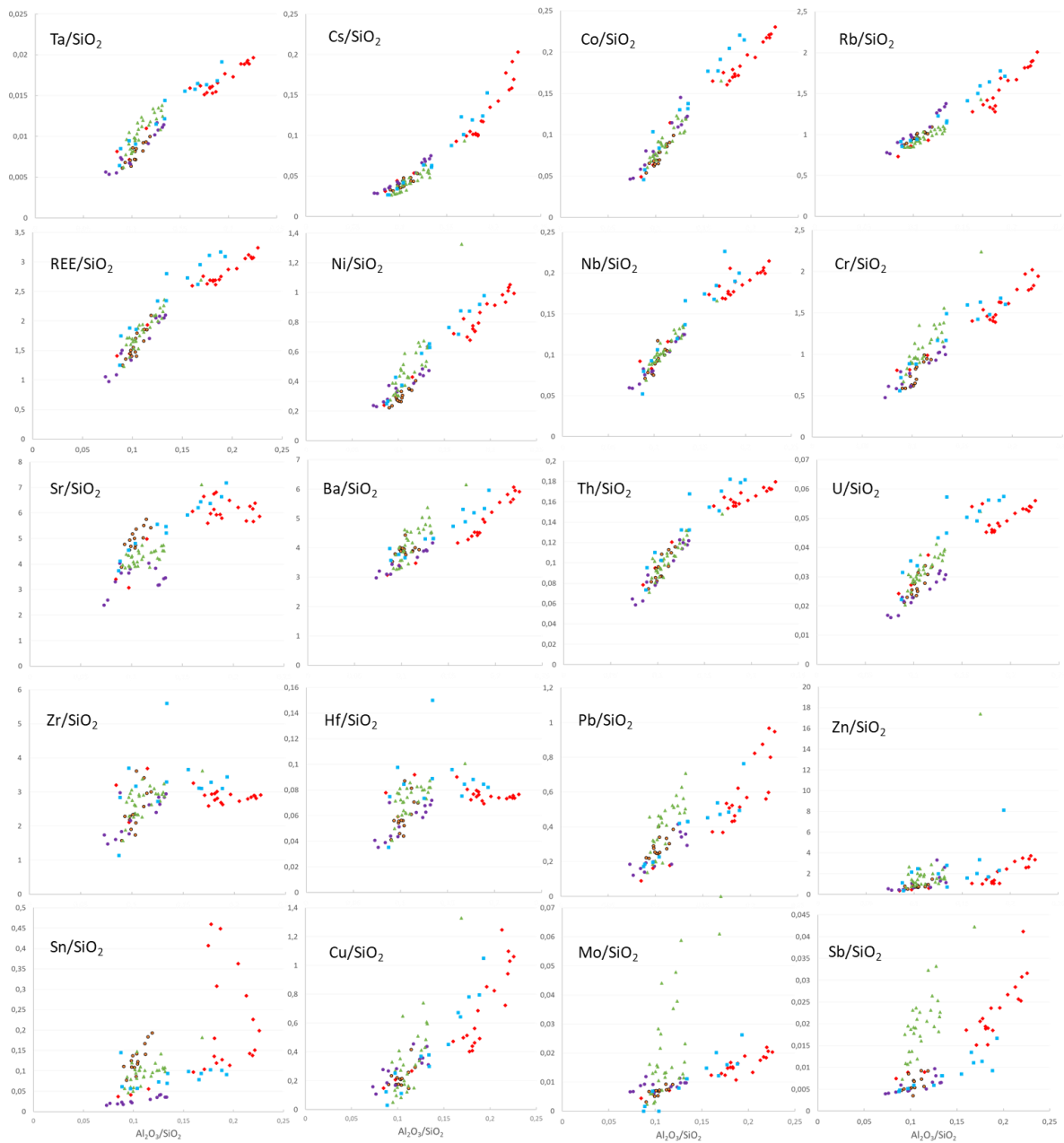


Figure 49 (page précédente) : Eléments chimiques (a) majeurs et (b) en traces sur  $SiO_2$ , comparé au rapport  $Al_2O_3/SiO_2$

Ces contextes hydrodynamiques variables ne sont pas seulement associés aux différents compartiments de la plaine alluviale (plaines inondables, paléochenaux, remous hydrauliques en aval d'ouvrages) mais sont également associés aux conditions locales d'écoulement, comme l'attestent les dépôts de Rhinau et Marckolsheim qui sont tous deux des dépôts de plaines alluviales. La campagne de sondages pénétrométriques réalisée le long du Rhin supérieur entre Bâle et Strasbourg, préalablement à l'échantillonnage sédimentaire (**Chapitre 2**), a mis en évidence des dépôts largement sableux : crissements le long du pénétromètre liés au frottement du sable contre le métal, validé par de nombreux sondages à la tarière manuelle. Ainsi, l'archive de Rhinau, loin de correspondre à la situation générale représentée, d'un point de vue granulométrique, un dépôt sédimentaire atypique le long du Rhin supérieur. Les éléments majeurs des différentes archives du Rhin supérieur montrent une variabilité importante, largement contrôlée par des contrastes granulométriques et minéralogiques, entre l'archive de Rhinau et les autres archives.

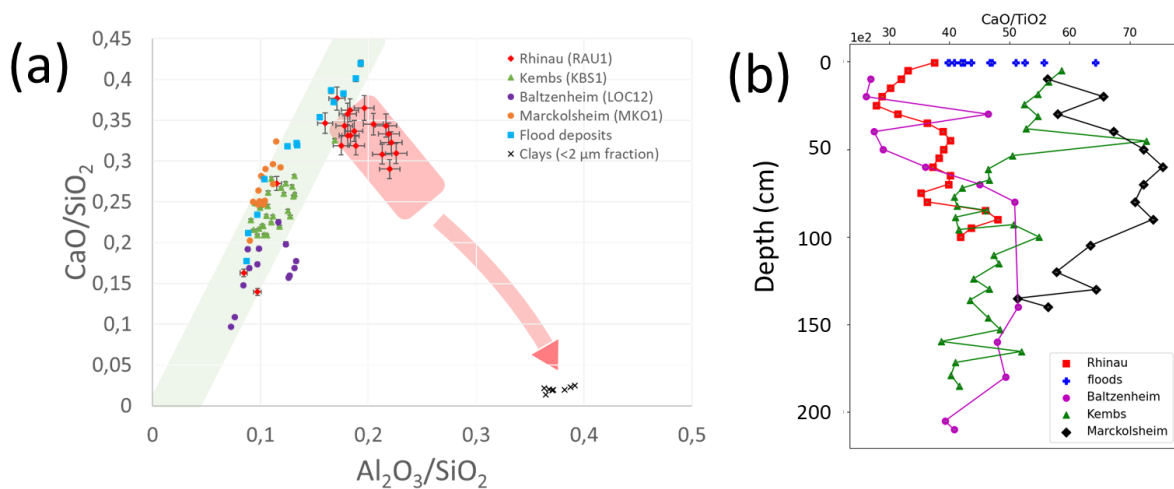


Figure 50: (a)  $CaO/SiO_2$  vs  $Al_2O_3/SiO_2$  non contrôlé par un tri granulométrique mais possiblement par des changements minéraux au sein des fractions fines  $< 2\mu m$ , (b) profil de  $CaO/TiO_2$  avec la profondeur.

Dans ce cadre, CaO ne suit pas que la logique granulométrique et hydrodynamique comme le montrent les décrochements à la tendance linéaire au sein des séries de Rhinau et de Baltzenheim sur le graphe  $CaO/SiO_2$  vs  $Al_2O_3/SiO_2$  (Figure 50a). Ces deux décrochements concernent les sédiments superficiels et pourraient résulter d'une mobilité de CaO au sein du profil (Salminen et al., 2005). A Rhinau, le profil  $CaO/TiO_2$  avec la profondeur (Figure 50b) atteste qu'il pourrait s'agir d'une perte par la végétation qui prélève au maximum dans les zones de prélèvements racinaires, c'est-à-dire à  $\sim 30$  cm. En revanche, à Baltzenheim, en l'absence de perte puis de gain dans les 30 cm superficiels, Figure 50), le rôle de la végétation apparaît modéré. Alternativement, ces pertes relatives de CaO pourraient être associées à la contribution d'une fraction minérale argileuse  $< 2\mu m$  décarbonatée analysée pour les sédiments de

Rhinau et vers laquelle semblent tendre ces décrochements (**Chapitre 4**, Figure 50). L'origine de cette fraction spécifique reste posée et pourrait être différente d'un site à l'autre.

Comparé aux variations en CaO, les variations de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , et  $\text{TiO}_2$  normalisés sur  $\text{SiO}_2$  sont moindres. Dans le détail,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  ne sont néanmoins pas tout à fait identiques puisque pour un même rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , il y a un peu plus de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  dans les dépôts de crues actuels qu'à Rhinau (Figure 49). Cela peut résulter de phases minérales légèrement différentes, par exemple la quantité d'oxy-hydroxydes de fer qui sont les phases porteuses de nombreux éléments métalliques (McKenzie, 1980).  $\text{Na}_2\text{O}$  au sein des sédiments est porté préférentiellement par des minéraux grossiers (albite), comme en atteste sa plus forte abondance pour les rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  faibles (Figure 49). Les séries des dépôts de crues, de Rhinau et de Marckolsheim sont très bien alignées, attestant d'une variabilité contrôlée par le tri minéralogique naturel et de l'absence de mobilité secondaire post-dépositionnelle. En revanche, les sédiments de Kembs entre 55 cm et 5 cm montrent un appauvrissement relatif en  $\text{Na}_2\text{O}$  qui pourrait résulter de la mobilité de  $\text{Na}_2\text{O}$  associée au ralentissement des taux de sédimentation au sein des SU les plus superficiels de Kembs. Toutefois, notons ici que cet élément chimique ne semble pas être affecté par des logiques de mobilités secondaires post-dépositionnelles. Enfin, la présence de matière organique dans les sédiments, sans impacter directement les éléments majeurs, peut jouer un rôle dans le comportement de certains éléments en traces (le cuivre par exemple, Lin et Chen, 1998).

Finalement, nos résultats montrent que les éléments majeurs des archives subactuelles de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et sont peu ou pas affectés par des processus de remobilisations secondaires. Les dépôts de crues quant à eux, collectées directement à la suite d'une crue sont supposés non affectés par de tels processus. Seuls CaO à Rhinau et  $\text{Na}_2\text{O}$  à Kembs pourraient être marqués par de tels processus. Cette faible mobilité est cohérente avec les taux de sédimentation relativement élevés ( $> 1 \text{ cm an}^{-1}$ ) à Marckolsheim et Kembs, favorisant la stabilité chimique du dépôt (Bouchez et al., 2012). Ce n'est en revanche pas le cas de l'archive ancienne de Baltzenheim pour laquelle les sédiments ont été déposés il y a plus de 3000 ans et au droit de laquelle les pratiques agricoles ont pu impacter la signature chimique des sédiments. En effet, la variabilité importante des éléments majeurs normalisés sur  $\text{TiO}_2$  (Figure 51) entre 80 cm et la surface, avec une plus faible abondance en surface qui augmente vers la profondeur, peut résulter de contrôle minéralogique mais également de mobilités secondaires liées à la végétation ou à l'altération. Les graphes  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  versus élément sur  $\text{SiO}_2$  (Figure 49) font apparaître une variabilité chimique liée au mélange granulométrique pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  (exceptés les sédiments de 205 et 210 cm). En revanche, CaO et MgO ne sont pas parfaitement linéaires puisqu'appauvris par rapport à la ligne de base entre 70 cm et la surface. Cet appauvrissement, maximal entre 50 et 10 cm, résulte vraisemblablement d'une mobilité secondaire



post-déposition liée à leur extraction par la végétation (Moulton et al., 2000; Cenki-Tok et al., 2009), ces profondeurs correspondant aux horizons racinaires fréquemment observés (Asbjornsen et al., 2007). Ces pertes sont associées entre 10 et 20 cm à des gains de  $P_2O_5$  probablement lié à des amendements agricoles (Dupouey et al., 2002).

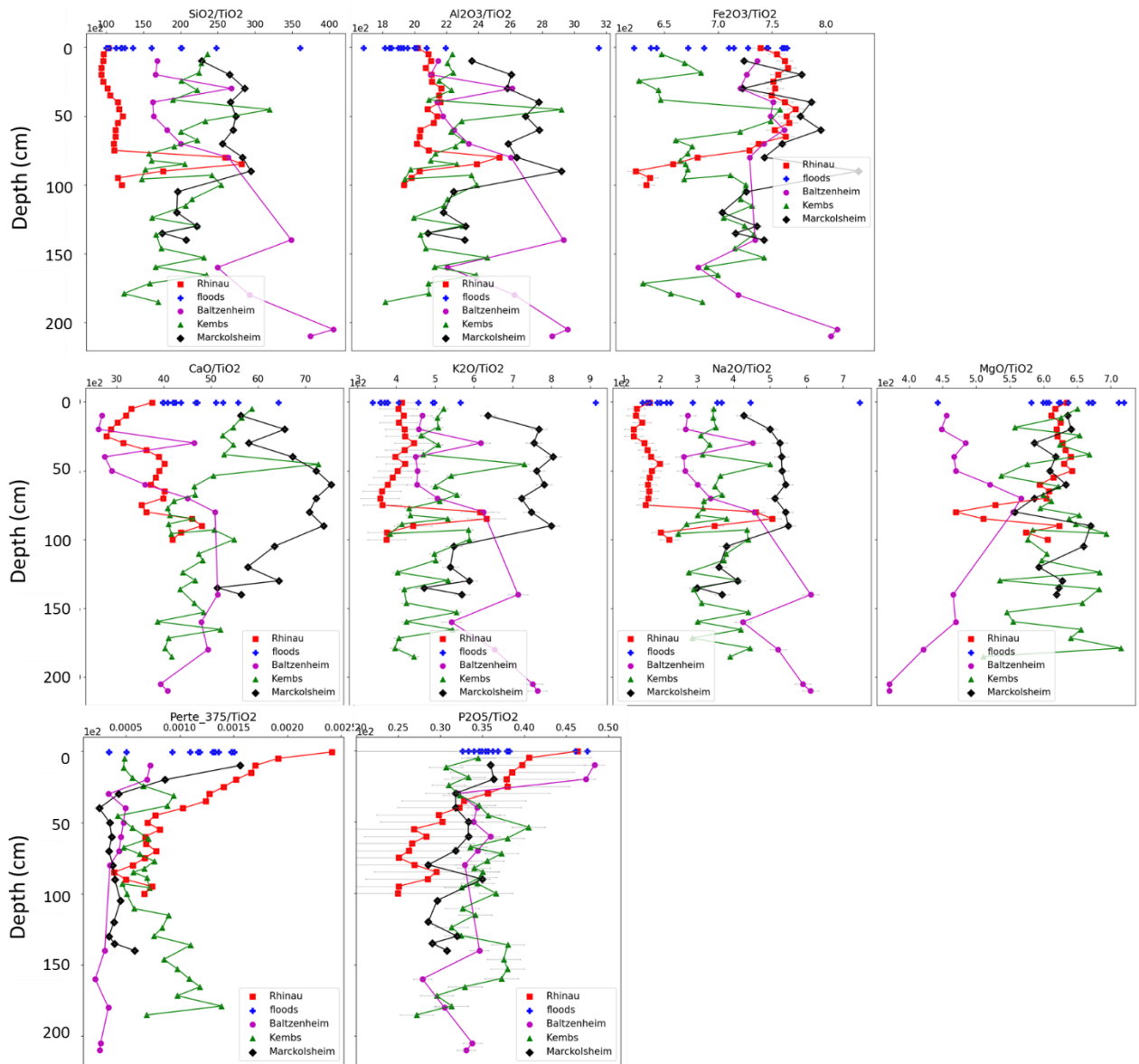


Figure 51 : Profils des éléments majeurs sur  $TiO_2$  avec la profondeur sur les différentes archives sédimentaires

### 3.3. Éléments en traces et signature anthropiques

Les éléments majeurs ont montré, pour les dépôts subactuels de Rhinau, Kembs et Marckolsheim, que la mobilité verticale est négligeable. Les éléments en traces peuvent être affectés par d'autres processus dont les changements, non pas de source sédimentaire, mais de rejets par les activités humaines. Dans le **Chapitre 4**, les sédiments de Rhinau ont montré des signatures anthropiques en Pb, Cu, Zn et Sn, qui évoluent avec une augmentation puis une diminution au cours du temps, corrélée aux pressions humaines exercées dans le bassin versant. Ces résultats valident le potentiel de ces archives sédimentaires du Rhin supérieur pour étudier l'histoire des pressions humaines passées. Il apparaît important d'étudier la variabilité chimique entre les différentes archives et de tester le potentiel de dépôts à dominante sableuse (Marckolsheim et Kembs) dans l'archivage des pressions humaines et rejets anthropiques historiques.

#### 3.3.1. Caractérisation des anomalies et quantification

Les enrichissements anthropiques des éléments en traces peuvent reposer sur le calcul de facteurs d'enrichissement classiquement utilisés (Müller et al., 1977; Rubio et al., 2000; Grosbois et al., 2012; Nováková et al., 2015; Matys Grygar et Popelka, 2016; Álvarez-Vázquez et al., 2020; Dhivert et al., 2022). Ces facteurs ont été appliqués **Chapitre 4** avec une normalisation sur  $\text{TiO}_2$  comme élément insoluble/immobile et sur un échantillon de référence antérieur à la seconde guerre mondiale et aux contaminations humaines récentes juste au-dessus de la passée sableuse (70 cm, ~ 1915). Sur le même principe et en considérant un échantillon de la base de chaque séquence sédimentaire, les facteurs d'enrichissement ont été calculés pour les archives de Kembs, Marckolsheim, Baltzenheim et les dépôts de crues associés sont représentés Figure 53. Contrairement à Rhinau, l'échantillon de référence sélectionné à la base de l'archive de Kembs n'est pas antérieur aux apports anthropiques puisqu'il correspond aux années 1960, période de très forte pollution du Rhin supérieur (Latham, 1991). Dans ce contexte, en fonction de la période de dépôt de l'échantillon de référence, les échantillons qui présentent des facteurs d'enrichissement s'éloignant de 1 (inférieure ou supérieure) témoignent d'apports anthropiques de l'élément considéré. A l'inverse, pour les éléments chimiques non affectés par les activités humaines, les variations verticales des facteurs d'enrichissement sont nulles ou très faibles. Ces facteurs d'enrichissement ne permettent pas la comparaison directe de l'ensemble des archives sédimentaires qui sont granulométriquement et minéralogiquement très hétérogènes et qui ne couvrent pas les mêmes périodes de dépôt. Comme fait pour Rhinau (**Chapitre 4**), nous proposons de comparer les signatures géochimiques avec le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (Figure 49). En effet, si les éléments en traces sont contrôlés par la proportion de fractions fines au sein du sédiment, associée aux oxy-hydroxydes de fer (McKenzie, 1980) et aux argiles (Förstner et al., 1983; Stucki et al., 1987), les concentrations s'alignent sur ces graphes, formant une ligne de référence

comme par exemple Ni, Co et Ta (Figure 49). Tout écart à la cette ligne de référence – enrichissement ou appauvrissement – peut ainsi être quantifié. Ces lignes de référence établies pour chaque élément chimique rendent comparables des variations chimiques au sein de sédiments très hétérogènes tels que les dépôts de Rhinau versus les autres dépôts sédimentaires du Rhin supérieur.

L'établissement des lignes de référence (Figure 54) requiert un certain nombre d'échantillons non contaminés et de couvrir une large gamme de rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Sur l'ensemble des données disponibles dans cette étude, les lignes de base reposent très largement sur les archives de Rhinau et les dépôts de crues (Figure 54) pour leurs larges gammes de rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (respectivement 0,08 et  $> 0,2$ ) et l'absence d'impacts au sein de plusieurs échantillons de ces séries. A l'inverse, les échantillons de Baltzenheim, Marckolsheim et surtout ceux de Kembs ont peu permis de définir les lignes de référence puisque leurs rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  varient peu et ils sont parfois plus riches dans l'élément chimique regardé que la ligne de référence (exemples : molybdène et antimoine à Kembs, étain à Kembs et Marckolsheim). Aucune ligne de base n'a pu être définie par cette approche pour le cuivre contrairement à ce qu'ont montré les sédiments de Rhinau (**Chapitre 4**). La ligne de référence définie sur les seuls échantillons profonds de Rhinau n'est pas adaptée pour tous les sédiments rhénans qui présentent une dispersion importante autour de cette droite Figure 54. Cette dispersion témoigne de plusieurs phases porteuses au sein du sédiment, comme l'a montré l'analyse des fractions inférieures à  $2\ \mu\text{m}$  dans l'archive de Rhinau qui tendrait à indiquer des sources multiples de Cu (**Chapitre 4**). En l'occurrence, si le Cu anthropique est porté par la matière organique (Lin et Chen, 1998) au sein des matières en suspension, alors il serait très mal transféré dans un dépôt sableux tel que les dépôts de Kembs et Marckolsheim.

Ces graphes (Figure 54) et l'EF (Figure 53) font apparaître une faible variabilité en REE, Ta, Cs, Co, Rb, Ni, Nb, Cr, contrôlée par la variabilité granulométrique et minéralogique liée au contexte hydrodynamique local lors du dépôt. Dans le détail, les sédiments ne montrent aucune anomalie en terres rares normalisés au Post Archean Australian Shale (Figure 52, PAAS, Piper et Bau, 2013). Les apports anthropiques en terres rares sur ces matrices sédimentaires restent donc très faibles, contrairement à l'eau pour laquelle des anomalies importantes en Gd ont été mises en évidence dans le Rhin supérieur (Tricca et al., 1999; Reiller, 2018), et contrairement au Rhin aval pour lequel des anomalies en La ont aussi été mises en évidence dans les matières en suspension (Van Der Perk et Vilches, 2020). L'absence d'anomalie au sein des sédiments ne signifie pas nécessairement absence de pollution historique pour ces mêmes éléments puisqu'il est possible que le transfert de ces contaminants dans le milieu se soit opéré via les fractions dissoutes, comme le nickel dans le delta du Rhin (Malle, 1990).

La très forte variabilité chimique mise en évidence pour Cu, Pb, Zn, Sn, Mo et Sb grâce aux facteurs d'enrichissement (Figure 53) correspond à des enrichissements lorsque ces éléments normalisés sur SiO<sub>2</sub> sont représentés par rapport à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> (Figure 54). Ainsi, nos données montrent que les enrichissements en Cu, Pb, Zn et Sn mis en évidence à Rhinau se retrouvent dans l'archive sédimentaire de Kembs et en partie dans celle de Marckolsheim. Par ailleurs, de nouvelles anomalies, en Mo et Sb, non détectées à Rhinau, apparaissent dans l'archive de Kembs (Figure 53 et Figure 54).

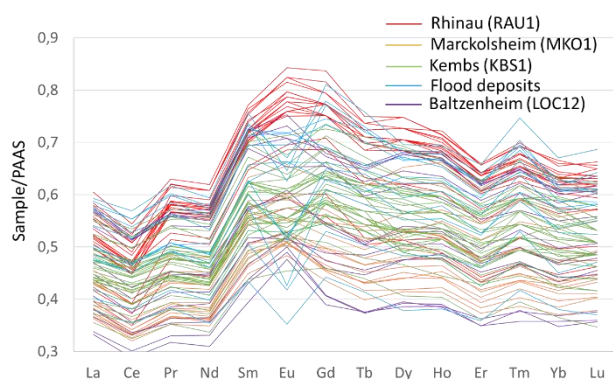


Figure 52: Spectre des terres rares normalisés sur le Post-Archean Australian Shale (PAAS)

### 3.3.2. Variabilité des anomalies de Pb, Sn, Zn, Mo et Sb au sein des archives subactuelles

#### *Cohérence spatio-temporelle du Plomb anthropique*

La signature chimique du Plomb dans les archives subactuelles de Rhinau, Marckolsheim et Kembs montre qu'une part de la variabilité chimique historique est contrôlée par des enrichissements anthropiques (Figure 54). Ces enrichissements n'affectent plus actuellement les sédiments rhénans comme l'indiquent les dépôts de crue et le sommet des archives de Kembs et de Rhinau, qui s'alignent sur le signal naturel (Figure 54). A Marckolsheim, le sommet de l'archive est riche en plomb puisque la sédimentation s'est arrêtée au maximum des émissions dans le milieu naturel. Rapportés à la granulométrie, les enrichissements (Figure 54) montrent la cohérence spatiale et temporelle au sein des différentes archives de Rhinau, Marckolsheim et Kembs, indiquant un impact global le long du Rhin supérieur. Ce plomb anthropique est largement porté par les fractions < 2 μm dans les sédiments de Rhinau (**Chapitre 4**) et pourrait expliquer une grande partie des anomalies observées à Kembs et Marckolsheim, bien que d'autres phases porteuses du plomb puissent intervenir comme l'ont montré Van Der Perk et Vilches, (2020) dans les matières en suspension du Rhin. En effet, les sédiments de Marckolsheim et de Kembs contiennent très peu de fraction < 2 μm (6 et 14 %), contrairement à Rhinau (18 à 24%).

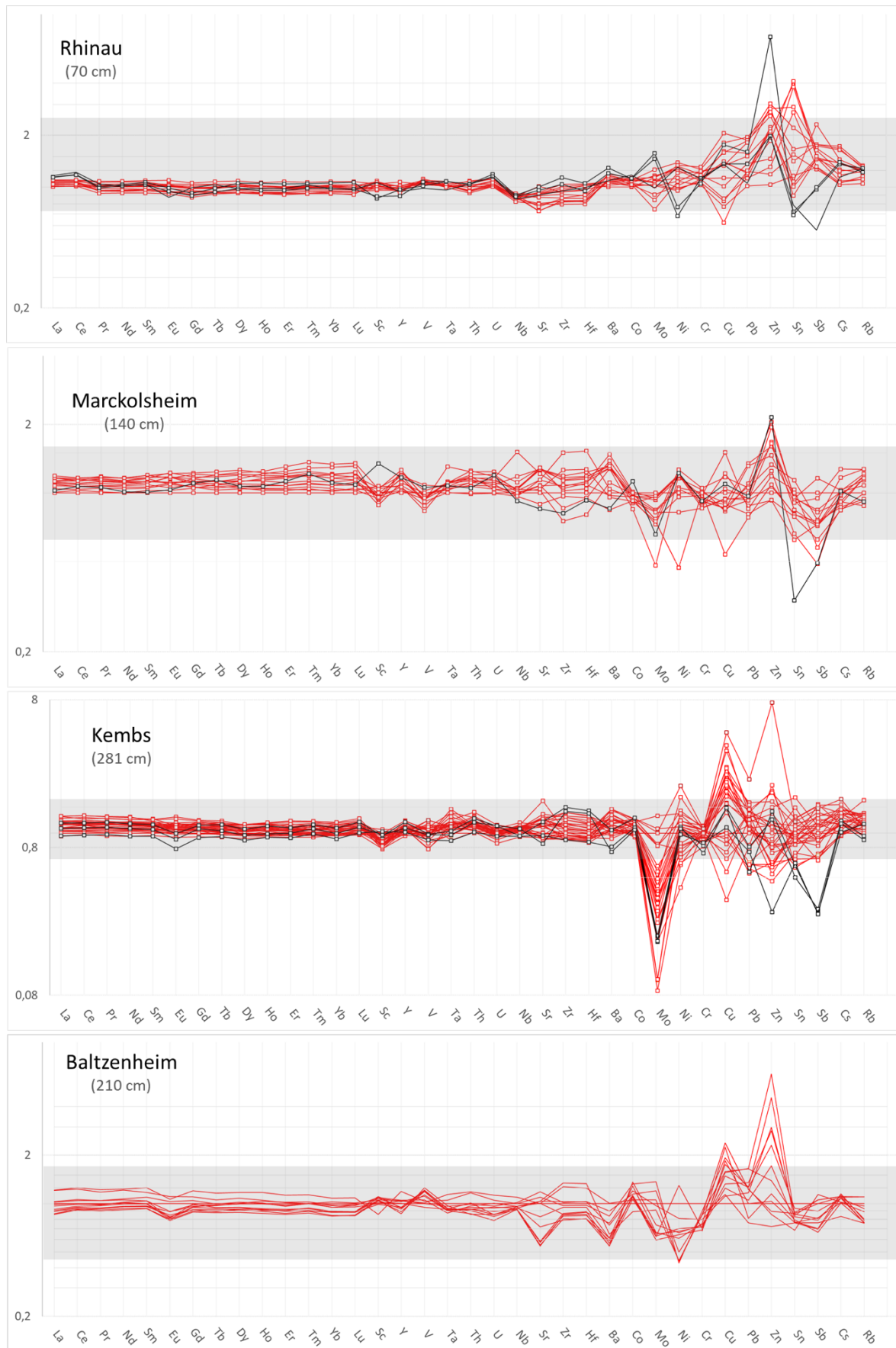
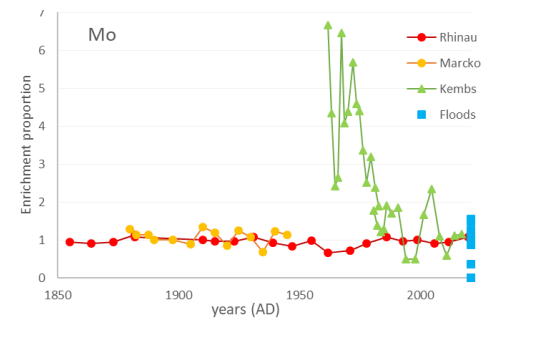
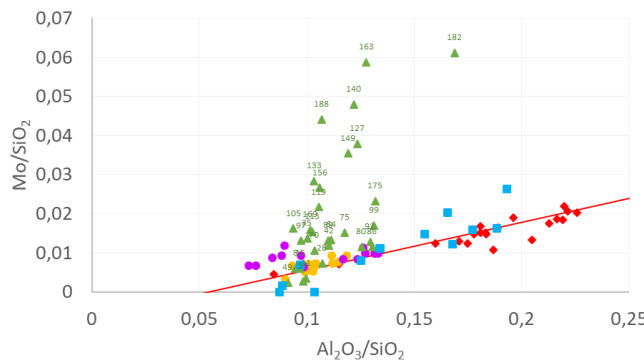
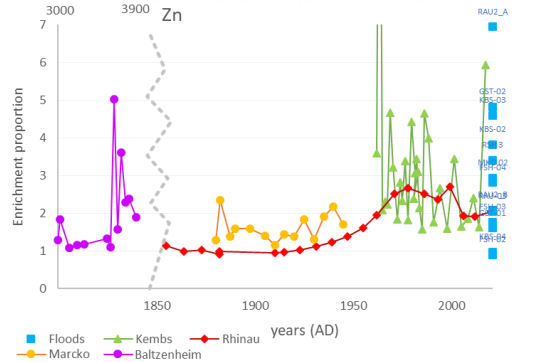
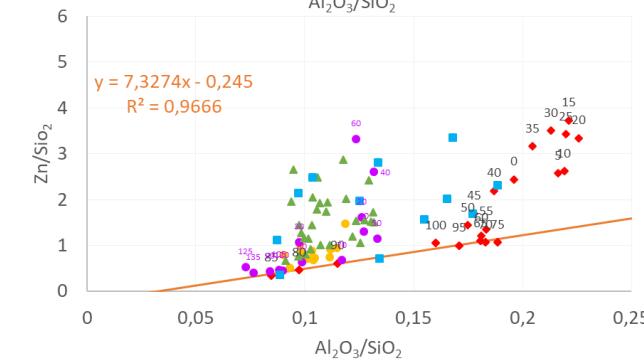
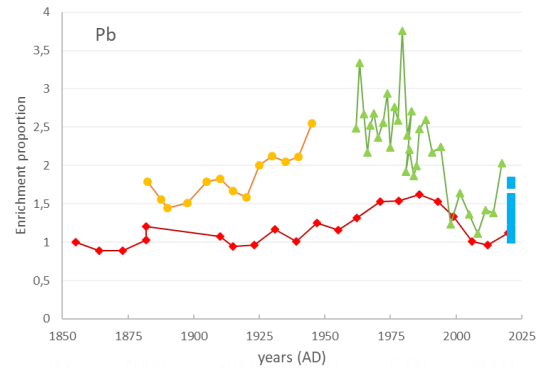
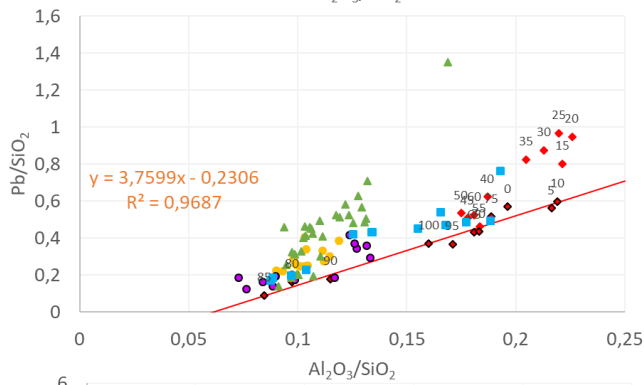
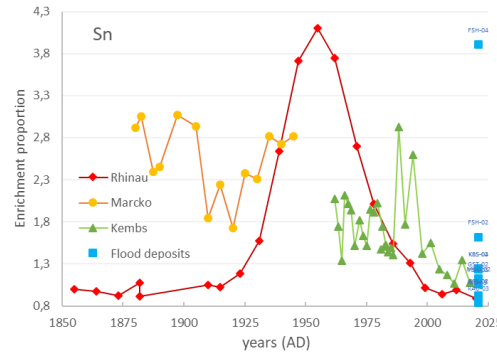
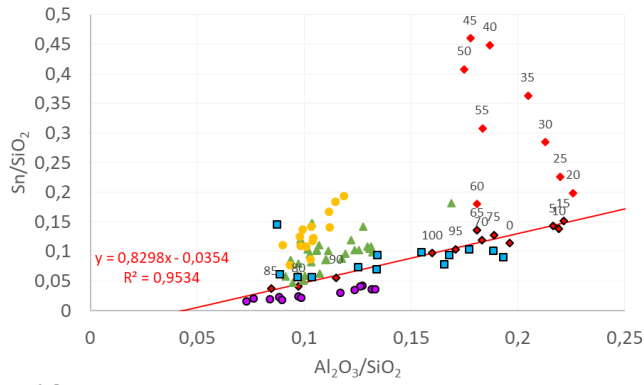


Figure 53 : Facteurs d'enrichissements des éléments en traces des archives sédimentaires de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et Baltzenheim (rouge) et des dépôts de crues récents associés (noir). Les facteurs d'enrichissements calculés reposent sur  $TiO_2$  comme élément insoluble et sur l'échantillon profond de chaque archive sédimentaire (noté en gris) comme échantillon de référence



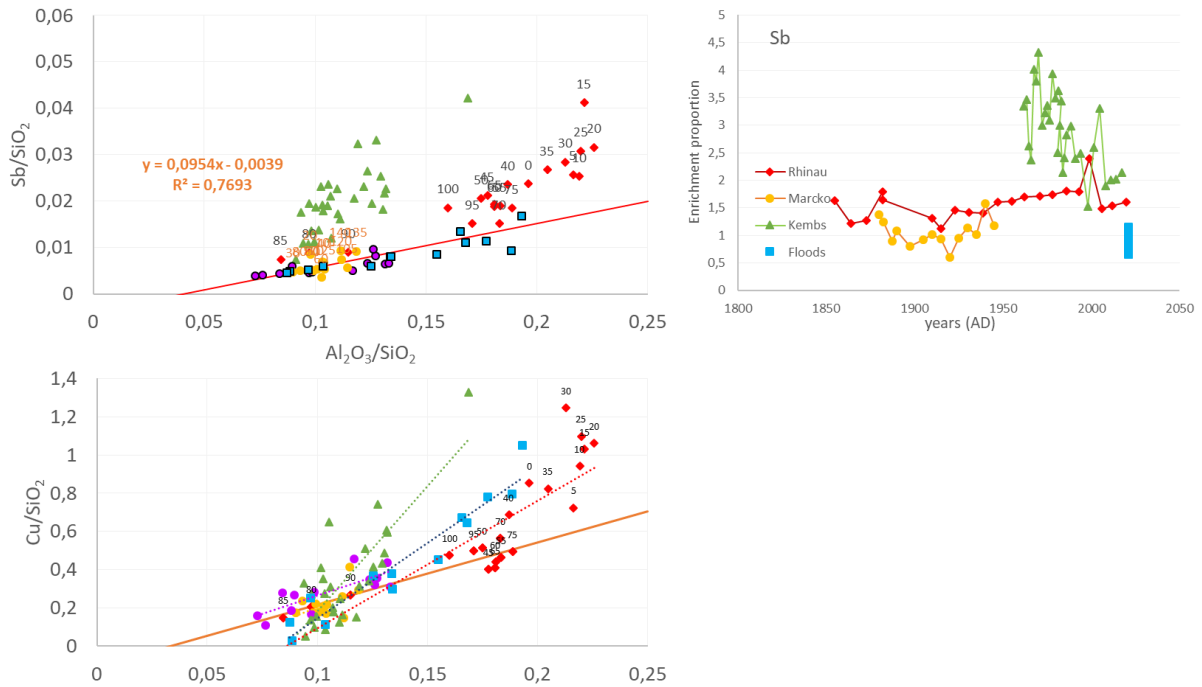


Figure 54 : Définition des lignes de références grâce aux rapports  $Al_2O_3/SiO_2$  qui tiennent compte du tris granulométrique et minéralogique naturel. Calcul des proportions d'enrichissement de Sn, Pb, Zn, Mo et Sb à partir de l'écart à ces lignes de références. Impossibilité de définir une ligne de référence unique pour Cu.

*Causes de la variabilité des enregistrements en Sn, Zn, Mo et Sb*

A l'inverse de l'anomalie en plomb qui présente une chronologie similaire au sein des archives de Rhinau, Marckolsheim et Kembs, les anomalies en Sn, Zn, Mo et Sb mettent en évidence des hétérogénéités importantes qui sont détaillées ci-dessous.

L'étain et le zinc sont tous deux des éléments pour lesquels des anomalies décrites dans les sédiments de Rhinau sont cohérentes avec les sédiments de Kembs (Figure 54). En effet, l'excès de zinc suit la même logique temporelle dans les archives de Rhinau et Kembs avec une diminution, interprétée comme la diminution des impacts humains, au cours de la période 1960-2021, elle-même cohérente avec les matières en suspension du Rhin (Figure 34). De même, l'excès d'étain de Rhinau et de Kembs apparaît contrôlé par les industries textiles et diminue au cours de la période 1960-2021 en réponse à la décroissance de ces activités le long du Rhin (**Chapitre 4**). En revanche, aucune anomalie n'apparaît à Marckolsheim en Sn et Zn, pourtant situé entre les dépôts de Kembs (amont) et de Rhinau (aval). L'absence d'anomalie en zinc à Marckolsheim résulte du fait que le dépôt soit antérieur à cette anomalie qui débute en ~1950 à Rhinau. En revanche, cette explication n'est pas valide pour Sn puisque les sédiments de Marckolsheim sont contemporains à l'anomalie détectée à Rhinau avec l'augmentation de l'étain entre ~1920 et ~1955. Les sédiments de Marckolsheim contiennent plus d'étain que la ligne de base établie Figure 54. Cet étain excédentaire ne montre aucune logique temporelle et ne serait donc pas identique à l'étain anthropique porté par les fractions < 2 µm

**(Chapitre 4).** Des fractions fines peu abondantes à Marckolsheim peuvent induire un faible archivage d'étain anthropique auquel s'ajoute une autre source d'étain, dont l'origine n'est pas expliquée, qui masque probablement l'étain anthropique au sein des sédiments de Marckolsheim.

L'archive de Kembs fait ressortir des anomalies en molybdène et en antimoine qui n'apparaissent pas dans les archives de Rhinau et de Marckolsheim. Ces deux anomalies en molybdène et antimoine montrent une évolution temporelle, avec des anomalies maximales en profondeur (dans les années 1960) qui diminuent progressivement vers la surface pour tendre à rejoindre les concentrations de la ligne de base (Figure 54). Leur absence à Marckolsheim résulte de la chronologie du dépôt (entre le milieu du 19<sup>e</sup> et du 20<sup>e</sup> siècle) qui est antérieure à ces enrichissements observés à Kembs entre 1960 et le début des années 2000. Ce n'est en revanche pas le cas des dépôts sédimentaires de Rhinau qui sont contemporains à l'anomalie détectée à Kembs. Cela suggère un effet local à Kembs probablement lié à la proximité des sources de contamination (agglomération de Bâle, industries et STEPS) ou bien à un meilleur enregistrement des phases porteuses de ces anomalies dans les dépôts de Kembs. Le molybdène pourrait être lié à des activités industrielles (combustion de charbon) mais aussi à des raffineries de pétrole réputées génératrices de molybdène dans l'environnement (Pacyna et Pacyna, 2001; Arienzo et al., 2021). L'antimoine pourrait être lié à des activités industrielles métallurgiques (Nishad et Bhaskarapillai, 2021) mais également au trafic routier (Philippe, 2022). La phase porteuse de ces anomalies n'est pas identifiée mais pourrait être la matière organique (Shakeri et al., 2014) et les argiles (rapport  $Al_2O_3/SiO_2$ ). Les processus de mobilité du molybdène à Kembs, liés aux battements de nappe (Malinovskii *et al.*, 2007) ont un rôle nul ou faible dans l'enrichissement observé puisqu'entre 100 cm et la surface le contenu en molybdène à Kembs est similaire aux dépôts de crues pour lesquels nous considérons qu'aucune mobilité n'a eu lieu (Figure 47 et Figure 49). De même, le profil d'antimoine apparaît contrôlé par des processus autres que la redistribution puisque les dépôts de crue actuels contiennent relativement moins d'antimoine que les dépôts les plus superficiels de l'archive de Kembs.

#### *Cohérence spatiale à plus large échelle*

L'étude chimique des sédiments déposés sur ce tronçon du Rhin, bien que nettement moins contaminés que le Rhin moyen et inférieur (Förstner et Müller, 1973; Beurskens et al., 1993; Heim et al., 2006; Middelkoop, 2000; Middelkoop et al., 2002; Salomons et de Groot, 1978; Van Der Perk et Vilches, 2020; Winkels et al., 1998; Dendievel et al., 2022) a permis de mettre en évidence pour plusieurs éléments inorganiques des impacts humains significatifs, avec toutefois des concentrations observées nettement inférieures aux seuils de toxicité environnementale définis pour Cu, Zn, Pb (MacDonald *et al.*, 2000). D'autres archives collectées à l'amont dans le lac de Constance montrent une cohérence dans les anomalies en plomb et en zinc modulo les incertitudes inhérentes aux



différents modèles d'âge (Müller et al., 1977). Ces archives sont indépendantes puisque le lac de Constance constitue un piège à sédiment à l'aval duquel transitent très peu de matières en suspension (Frings et al., 2019), confirmant l'anthropisation globale dans l'ensemble du bassin versant. Ce sont surtout les matières en suspension apportées par l'Aare qui transitent dans le Rhin supérieur (Gölz, 1990; Frings et al., 2019), comme en atteste la présence dans les sédiments de Clinoclore et de Kaolinites (Gölz, 1990). Ainsi, supposant que les différents lacs Suisses jouent le même rôle de piège à sédiment que le lac de Constance, les sources principales des sédiments et de contaminants sont associées aux bassins versants colorés sur la Figure 26, le long desquels se situent de nombreuses zones fortement peuplées associées à des STEPS qui rejettent des contaminants, ainsi que les principales émissions industrielles qui ont eu lieu depuis la mise en place des registres EPER, Figure 37.

### 3.3.3. Contrastes entre les sédiments subactuels et anciens du Rhin supérieur

Bien que des indices de mobilité aient été mis en évidence par l'étude géochimique des éléments majeurs pour l'archive sédimentaire ancienne de Baltzenheim, il apparaît que la logique de la majorité des éléments en traces suit celle des dépôts sédimentaires subactuels avec une variabilité contrôlée par la granulométrie et la minéralogie (Figure 49). Une différence notable apparaît avec une ligne de base différente pour l'étain, qui apparaît appauvri dans les sédiments anciens par rapport aux dépôts subactuels, vraisemblablement du fait d'un contrôle minéralogique (évolution des sources sédimentaires dans le bassin versant) puisque cet appauvrissement concerne toutes les fractions au sein du sédiment, même les sédiments les plus grossiers et pauvres en  $Al_2O_3/SiO_2$ . Zn est le seul élément en trace affecté par une variabilité importante, avec des enrichissements entre 60 cm et la surface (Figure 53Figure 54), non expliqués par le tri granulométrique et minéralogique (Figure 54). Ces enrichissements peuvent résulter soit d'apports en Zn anthropiques de l'époque du dépôt du sédiment (~3000 BP), soit d'apports plus tardifs, liés au contexte agricole de la parcelle sur laquelle l'archive a été prélevée. Une origine agricole induirait des apports de zinc récents par le sommet de la séquence sédimentaire (McBeath et McLaughlin, 2014; Savic et al., 2015), qui seraient affectés dans un second temps par une migration du Zn en-deçà de la zone racinaire et de labours, avec un enrichissement maximal à 60 cm. Néanmoins, le zinc en surface s'aligne avec la ligne de référence des échantillons subactuels, n'indiquant ni gain ni perte.

Ce résultat exclut a priori un apport récent et répété en surface par des amendements agricoles annuels. De même, aucun indice de perte de Zn n'apparaît sur le profil, contrairement à CaO et MgO pour lesquels des pertes pourraient avoir lieu, excluant l'hypothèse de l'extraction du système de cet élément chimique par la végétation qui utilise ces trois éléments (He et al., 2005b). Nous proposons donc que le zinc excédentaire est lié à des apports anthropiques très anciens. Cette interprétation est en accord avec les conclusions de l'étude des dynamiques sédimentaires (Abdulkarim, 2023) qui

montre que le taux d'aggradation de l'archive a certainement augmenté à partir de la période subboréale en conséquence de l'apport de sédiments lié à l'augmentation des précipitations et à l'occupation humaine. Quelques études mettent en évidence des impacts métalliques anthropiques préhistoriques (Ruiz et al., 1998; Jouffroy-Bapicot et al., 2007; Monge et al., 2015) dans différents types d'archives. Notre étude illustre ici l'intérêt potentiel de ces dépôts sédimentaires fluviaux pour retracer l'occupation humaine très ancienne au sein des hydrosystèmes fluviaux.

## 4. Conclusion

Au sein des archives sédimentaires subactuelles et anciennes du Rhin supérieur, une très large part de la variabilité chimique est conditionnée par une variabilité granulométrique et minéralogique liée aux conditions hydrodynamiques propres aux caractéristiques locales des sites. Pour une étude systématique et comparative de ces dépôts hétérogènes, l'étude des enrichissements reposant sur les rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  a permis de caractériser différents enrichissements, interprétés comme liés aux activités humaines. Alors que les anomalies en plomb apparaissent dans toutes les archives, témoignant d'une origine similaire et globale interprétée comme liée aux retombées atmosphériques issues des essences plombées, des anomalies en zinc, étain, antimoine et molybdène montrent une variabilité spatio-temporelle importantes validant l'intérêt de l'approche spatialisée des dépôts sédimentaires du Rhin supérieur. Ces variations sont en partie liées aux périodes de dépôts hétérogènes entre les différentes archives, à la phase porteuse de ces éléments, mais aussi à la proximité de la source de contaminants. Bien que les sédiments fins soient réputés plus propices à l'étude des contaminations historiques, nous montrons que l'analyse géochimique de l'entièreté des sédiments plus grossiers (*bulk*) peut également permettre de retracer l'histoire des contaminations, notamment pour des sites de prélèvement situés à proximité des sources de contaminations, comme l'archive de Kembs située à quelques kilomètres à l'aval de l'agglomération de Bâle et de ses industries. La présente étude a également montré des contrastes chimiques entre les sédiments sub-actuels et anciens, qui semblent être en grande partie liés à des processus de mobilité post-dépositionnels. Une anomalie en zinc détectée dans l'archive sédimentaire de Baltzenheim pourrait signer un apport anthropiques ancien (~ 3000 ans BP) en zinc dans ce site.



## Conclusion générale



Cette thèse vise à reconstruire la trajectoire chimique élémentaire et comprendre les mécanismes associés - naturels ou liés aux activités humaines – au sein des sédiments du Rhin supérieur, entre Bâle et Strasbourg, à partir d'archives sédimentaires formées au cours des deux cents dernières années et s'inscrivant dans une temporalité de plusieurs millénaires. Dans cet objectif, ces travaux se sont déclinés en trois axes principaux.

Le premier axe (Chapitre 3 du manuscrit) a porté sur la datation des dépôts sédimentaires formés au cours de ces deux cents dernières années dans un environnement fluvial fortement impacté par des aménagements fluviaux durant cette période. En raison de potentielles discontinuités sédimentaires associées aux contextes de dépôts dans les hydrosystèmes fluviaux, la datation de ces dépôts sédimentaires représente un enjeu fort pour toute étude portant sur l'évolution de leur composition au cours du temps. En l'absence d'une méthode unique permettant la datation fine des dépôts sédimentaires couvrant les deux derniers siècles, ce travail a évalué le potentiel de la combinaison de différentes approches de datation d'une archive sédimentaire. Ces différentes approches, indirectes et directes, se composent pour les premières du contexte hydrologique et de l'analyse planimétrique liée à l'histoire des travaux d'ingénierie et de leurs impacts ; et pour les deuxièmes de méthodes analytiques de datations par radionucléides à courte demi-vie ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ ) et d'approches paléodosimétriques (datation par IRSL SG, profilage sédimentaire par luminescence). Les premières méthodes dites indirectes ont permis de définir plusieurs repères temporels sur l'archive sédimentaire : l'analyse planimétrique associée à l'historique des aménagements du fleuve a permis de positionner le début de la sédimentation (1855-1863). Le seul changement sédimentaire avec une granulométrie beaucoup plus grossière est associé aux événements de crue de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle (1876-1881). Cette étude a également montré les avantages et limites inhérentes aux méthodes de datation dites directes pour les sédiments récents dans un environnement fluvial fortement impacté par des travaux d'ingénierie successifs. Les radionucléides  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{210}\text{Pb}$  ont permis d'établir de nouvelles balises temporelles associées à un taux de sédimentation de  $\sim 0,6$  cm par an pour les 40 cm superficiels du dépôt ( $^{137}\text{Cs}$ ). Néanmoins, notre étude a également illustré les limites et difficultés de l'utilisation du  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  et du  $^{137}\text{Cs}$  dans les archives sédimentaires associées à de faibles taux de sédimentation et en contexte de fleuve nucléarisé. La datation par luminescence (IRSL SG), bien qu'associée à des incertitudes importantes liées aux faibles temps d'enfouissement sédimentaire, a confirmé les âges estimés par les anciennes cartes et l'histoire des inondations. Ces datations par luminescence consolident la chronologie sédimentaire de dépôts de moins de deux cents ans. La combinaison de méthodes utilisées a permis de confirmer que la sédimentation s'est maintenue à relativement haute fréquence sur le site d'étude au cours des deux derniers siècles, le rendant propice

à l'étude métallique au cours du temps. C'est clairement la combinaison de ces différentes méthodes qui permet d'établir un modèle d'âge robuste pour l'archive sédimentaire concernée.

Un second axe (Chapitre 4 du manuscrit) s'intéresse à la reconstruction de la trajectoire temporelle de la signature géochimique en éléments métalliques et aux mécanismes contrôlant cette variabilité au sein d'une archive sédimentaire rhénane de plaine inondable datée, formée au cours des deux cents dernières années. Cette étude, basée sur l'analyse combinée des caractéristiques minéralogiques, granulométriques et chimiques des sédiments rhénans, a permis de discuter des rôles respectifs (i) de la variabilité chimique naturelle induite par les contextes hydrodynamiques locaux et associée à des contrastes granulométriques et minéralogiques ; (ii) de la variabilité chimique induite par des changements de l'évolution historique des pressions/activités humaines exercées le long du Rhin et dans son bassin versant ; ainsi que des (iii) mobilités secondaires post-dépositionnelles. L'étude des éléments majeurs a montré l'absence de processus de mobilité marquée au sein du profil sédimentaire, excepté éventuellement pour CaO. Selon les diagrammes de mélange, la variabilité chimique observée pour la quasi-totalité des éléments majeurs et en traces dans la partie profonde du dépôt apparaît contrôlée par d'importantes variations granulométriques (dépôt sédimentaire plus grossier de type sableux) et minéralogiques. Dans la partie supérieure du profil, et en dépit de caractéristiques minéralogiques et granulométriques globalement homogènes, des variations faibles (en comparaison avec les variations induites par la passée sableuse) des concentrations en éléments majeurs ont été mises en évidence. Elles sont associées à de faibles variations de la composition minéralogique du sédiment. La plupart des éléments en trace étudiés ( $\Sigma$ REE, Cr, Ni, Co, Rb, Nd, Mo, Zr, V, Ta, U, Sr, Ba) montrent également de légères variations de leur concentration dans les dépôts sédimentaires qui reflètent une légère variabilité minéralogique. Quelques éléments en trace métalliques – Cu, Pb, Zn et Sn – montrent par contre des variations de leurs concentrations qui ne peuvent pas être expliquées simplement par du mélange minéral. Elles impliquent des enrichissements de ces sédiments en ces métaux, interprétés comme résultant d'apports liés aux activités humaines le long du fleuve et dans le bassin. La confrontation de ces données chimiques avec le modèle d'âge défini dans le chapitre 3 montre que les apports anthropiques d'étain ont été maximaux en ~1950 et couvrent l'ensemble du XX<sup>e</sup> siècle, probablement liés à un groupement d'industries textiles en aval de Bâle durant cette période. Les enrichissements métalliques en Cu, Pb et Zn apparaissent quant à eux plus tardivement puisqu'ils débutent au milieu du XX<sup>e</sup> siècle et atteignent leur maximum dans les années 1980. Les données montrent que les dernières décennies sont caractérisées par une réduction des enrichissements en ces différents éléments et que les tendances observées à partir des données sédimentaires pour les métaux Cu, Pb, Zn reflètent les tendances enregistrées par le suivi de la qualité de l'eau et des matières en suspension en ces éléments du Rhin (période 1995-2018, Bâle, CIPR). Ces

résultats similaires entre l'archive sédimentaire et le monitoring du Rhin confortent le caractère global et la représentativité des tendances observées sur l'archive sédimentaire de Rhinau. La réduction significative des apports anthropiques en ces métaux (Pb, Cu et Zn) depuis les années 1980 dans l'hydrosystème rhéan est liée à la fois (i) à la régulation et diminution de leurs émissions, notamment grâce à des politiques environnementales internationales de protection du fleuve, et (ii) à la disparition des sources historiques. Par exemple, le plomb et l'étain anthropiques, interprétés comme émis historiquement par les essences plombées et les industries textiles, ont cessé, expliquant le retour à des signatures naturelles pour ces éléments. Cet exemple rhéan illustre tout l'intérêt de l'étude interdisciplinaire des archives sédimentaires fluviales pour l'évaluation des impacts des activités humaines sur les grands fleuves au cours du temps, en particulier en ce qui concerne les apports anthropiques métalliques (en Sn, Pb, Zn, Cu) au cours du XX<sup>e</sup> siècle.

Le troisième axe (Chapitre 5 du manuscrit) propose d'évaluer la variabilité spatiale de l'enregistrement sédimentaire de différents éléments métalliques le long du Rhin supérieur, notamment en fonction des aménagements du fleuve et de leurs impacts, à partir de l'analyse de plusieurs dépôts sédimentaires historiques des deux derniers siècles et plurimillénaires. Le jeu de données a été complété par des dépôts de crues prélevés le long du linéaire fluvial étudié. Au sein des dépôts sédimentaires subactuels et millénaires, une très large part de la variabilité chimique est conditionnée par la variabilité granulométrique et minéralogique liée aux conditions hydrodynamiques locales propres à chaque site, elle-même conditionnée par les aménagements et leurs impacts hydrogéomorphologiques. Bien que les sédiments fins soient réputés plus propices à l'étude des contaminations historiques, les sondages pénétrométriques réalisés dans le cadre de cette étude ont montré que les dépôts sédimentaires du Rhin supérieur sont souvent franchement sableux. Nos résultats ont montré que l'analyse géochimique de l'entièreté des sédiments, même lorsque les dépôts sont plutôt sableux, peut également permettre de retracer l'histoire des contaminations. L'étude systématique et comparative de ces dépôts sédimentaires hétérogènes déposés au cours de ces deux cents dernières années *via* des diagrammes de mélanges a, par ailleurs, permis de caractériser différents enrichissements (Cu, Pb, Zn, Sn, Mo, Sb), variables spatio-temporellement et interprétés comme liés aux activités humaines. Ces variations entre les différentes archives sédimentaires sont contrôlées par (i) des périodes de dépôt hétérogènes entre les différentes archives par rapport aux variations temporelles des apports anthropiques de ces éléments, du fait d'ajustements hydrogéomorphologiques consécutifs aux aménagements contrastés ; (ii) la phase porteuse plus ou moins bien enregistrée en fonction de la granulométrie du dépôt ; (iii) la proximité de la source rejetant ces métaux dans le Rhin. Pour certains éléments chimiques tels que Pb, Zn ou Cu, des enrichissements apparaissent régionaux et diffus. D'autres anomalies tels que l'étain, l'antimoine ou le molybdène,



témoignent d'une variabilité spatio-temporelle importante qui renseigne notamment sur la proximité de sources locales/ponctuelles, illustrant l'intérêt de l'approche spatialisée des dépôts sédimentaires du Rhin supérieur. La présente étude a également montré des contrastes chimiques entre les sédiments subactuels (de ces deux derniers siècles) et anciens (millénaires), qui semblent être en grande partie liés à des processus de mobilité post-dépositionnelle. Une anomalie en zinc détectée dans l'archive sédimentaire de Baltzenheim pourrait signer un apport anthropique préhistorique (~ 3000 ans BP) en zinc dans ce site.

Ces différents chapitres ont montré l'intérêt de l'étude de l'impact humain sur l'hydrosystème fluvial rhénan par l'utilisation combinée des outils géochronologiques et géochimiques avec l'hydrogéomorphologie du Rhin. Cette étude illustre l'importance des ajustements hydrogéomorphologiques induits par les aménagements fluviaux sur l'enregistrement des émissions métalliques passées au sein des sédiments déposées dans les différents compartiments inondables de l'hydrosystème fluvial. D'autre part, les émissions métalliques par les activités humaines se sont elles-mêmes développées le long du Rhin à la faveur de l'aménagement de celui-ci.

Plusieurs perspectives dans la continuité de ce travail peuvent être évoquées. La poursuite de l'étude chimique des sédiments déposés le long du Rhin supérieur permettra d'étudier les éventuels impacts environnementaux induits sur le Rhin par la fermeture du CNPE de Fessenheim, et des effets des changements territoriaux liés à cette fermeture. Les résultats de cette étude témoignent, au sein des sédiments et pour certaines espèces chimiques étudiées ici, d'un impact sur la signature chimique des sédiments lié à des émissions anthropiques le long de l'hydrosystème du Rhin supérieur et dans son bassin versant. Cette étude pourrait être poursuivie par l'étude des trajectoires temporelles d'autres contaminants le long du Rhin supérieur tels que le mercure et l'Hexachlorobenzène suivis par la Commission Internationale de Protection du Rhin (Braun et al., 2003), ainsi que d'autres contaminants tels que les contaminants organiques. Dans le contexte de gestion actuel des fleuves et avec les multiples projets de restauration fluviale, se pose la question de la toxicité et de la biodisponibilité de ces composés lors d'éventuelles remises en suspension des sédiments fins historiques contaminés. L'intégration d'autres contaminants historiquement et/ou actuellement émis dans les environnements naturels permettrait aussi l'étude de potentiels effets cocktails associés à la remobilisation de ces sédiments historiques. Par ailleurs, cette étude pourrait être complétée par des analyses isotopiques pour identifier plus finement les sources des variations chimiques observées au sein des sédiments du Rhin supérieur. Les résultats de la présente étude pourraient également être combinés aux (i) bases de données des cartes anciennes géoréférencées et digitalisées le long du Rhin Supérieur Français (i.e., post-doctorat de Valentin Chardon) et (ii) à la base de donnée pénétrométrique (acquise dans cette thèse et complétée durant le post-doctorat de Valentin Chardon et Céline Bégorre), pour effectuer des

## Conclusion générale

analyses géospatiales afin d'estimer le stock de sédiments fins déposés au-dessus du gravier le long du Rhin supérieur, ainsi que le stock de contaminants contenu dans ces sédiments fins.



# Références

- Abdulkarim, M. (2023). *Late Quaternary Fluvial Dynamics in the Central Part of the Upper Rhine Graben*.
- Allen, R. C. (2001). The Great Divergence in European Wages and Prices from the Middle Ages to the First World War. *Explorations in Economic History*, 38(4), 411-447. <https://doi.org/10.1006/exeh.2001.0775>
- Álvarez-Vázquez, M. Á., Hošek, M., Elznicová, J., Pacina, J., Hron, K., Fačevicová, K., Talská, R., Bábek, O., et Grygar, T. M. (2020). Separation of geochemical signals in fluvial sediments : New approaches to grain-size control and anthropogenic contamination. *Applied Geochemistry*, 123, 104791. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104791>
- Amoros, C., et Petts, G. E. (1993). *Hydrosystèmes fluviaux*. Milan : Masson.
- Andrič, M., Sabatier, P., Rapuc, W., Ogrinc, N., Dolenc, M., Arnaud, F., von Grafenstein, U., et Šmuc, A. (2020). 6600 years of human and climate impacts on lake-catchment and vegetation in the Julian Alps (Lake Bohinj, Slovenia). *Quaternary Science Reviews*, 227, 106043. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2019.106043>
- Arienzo, M. M., Legrand, M., Preunkert, S., Stohl, A., Chellman, N., Eckhardt, S., Gleason, K. E., et McConnell, J. R. (2021). Alpine Ice-Core Evidence of a Large Increase in Vanadium and Molybdenum Pollution in Western Europe During the 20th Century. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(4), e2020JD033211. <https://doi.org/10.1029/2020JD033211>
- Arnaud, F. (2012). *Approches géomorphologiques historique et expérimentale pour la restauration de la dynamique sédimentaire d'un tronçon fluvial aménagé : Le cas du Vieux Rhin entre Kembs et Breisach (France, Allemagne)*. Lumière Lyon 2.
- Arnaud, F., et Schmitt, L. (2018, mai 25). Reconstituer le Rhin disparu. *Géoconfluences*, <https://geoconfluences.ens-lyon.fr/informations-scientifiques/a-la-une/carte-a-la-une/reconstituer-rhin-disparu>. <https://geoconfluences.ens-lyon.fr/informations-scientifiques/a-la-une/carte-a-la-une/reconstituer-rhin-disparu>
- Asbjornsen, H., Mora, G., et Helmers, M. J. (2007). Variation in water uptake dynamics among contrasting agricultural and native plant communities in the Midwestern U.S. *Agriculture, Ecosystems et Environment*, 121(4), 343-356. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2006.11.009>
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., et Lavaux, G. (2004). Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Applied Geochemistry*, 19(5), 769-786. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.002>
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., et 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(3), 413-426. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.025>
- Ayrault, S., Meybeck, M., Mouchel, J.-M., Gaspéri, J., Lestel, L., Lorgeoux, C., et Boust, D. (2019). *Sedimentary Archives Reveal the Concealed History of Micropollutant Contamination in the Seine River Basin*. Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-662-60336-2\\_386](https://doi.org/10.1007/978-3-662-60336-2_386)
- Ayrault, S., Roy-Barman, M., Le Cloarec, M.-F., Priadi, C. R., Bonté, P., et Göpel, C. (2012). Lead contamination of the Seine River, France : Geochemical implications of a historical perspective. *Chemosphere*, 87(8), 902-910. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.043>
- Bábek, O., Grygar, T. M., Faměra, M., Hron, K., Nováková, T., et Sedláček, J. (2015). Geochemical background in polluted river sediments : How to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? *CATENA*, 135, 240-253. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2015.07.003>

- Ball, D. F. (1964). LOSS-ON-IGNITION AS AN ESTIMATE OF ORGANIC MATTER AND ORGANIC CARBON IN NON-CALCAREOUS SOILS. *Journal of Soil Science*, 15(1), 84-92. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1964.tb00247.x>
- Bateman, M. D., Stein, S., Ashurst, R. A., et Selby, K. (2015). Instant luminescence chronologies? High resolution luminescence profiles using a portable luminescence reader. *Quaternary Geochronology*, 30, 141-146. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2014.12.007>
- Beauclair, S. (1990). L'évolution du textile alsacien au XXe siècle. *L'industrie textile en Alsace*, 816, 17-24.
- Becker-van Slooten, K., et Tarradellas, J. (1995). Organotins in Swiss lakes after their ban : Assessment of water, sediment, and Dreissena polymorpha contamination over a four-year period. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 29(3), 384-392. <https://doi.org/10.1007/BF00212505>
- Bensing, W. (1966). Gewässerkundliche Problem beim Ausbau des Oberrheins (Problèmes hydrologiques liés à l'aménagement du cours supérieur du Rhin). *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen*, 85-102.
- Berner, Z. A., Bleeck-Schmidt, S., Stüben, D., Neumann, T., Fuchs, M., et Lehmann, M. (2010). *Reconstructing the history of paleo-floods : A geochemical approach*. 4.
- Berner, Z. A., Bleeck-Schmidt, S., Stüben, D., Neumann, T., Fuchs, M., et Lehmann, M. (2012). Floodplain deposits : A geochemical archive of flood history – A case study on the River Rhine, Germany. *Applied Geochemistry*, 27(3), 543-561. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.007>
- Bernhardt, C. (2000). *Die rheinkorrektion. Der Bürger im Staat*. 50, 76-81.
- Best, J. (2019). Anthropogenic stresses on the world's big rivers. *Nature Geoscience*, 12(1), 7-21. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0262-x>
- Bethemont, J. (2000). *Les grands fleuves : Entre nature et société*. Armand Colin.
- Beurskens, J. E. M., Mol, G. A. J., Barreveld, H. L., van Munster, B., et Winkels, H. J. (1993). Geochronology of priority pollutants in a sedimentation area of the rhine river. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(9), 1549-1566. <https://doi.org/10.1002/etc.5620120905>
- Beurskens, J. E. M., Winkels, H. J., de Wolf, J., et Dekker, C. G. C. (1994). Trends of Priority Pollutants in the Rhine during the Last Fifty Years. *Water Science and Technology*, 29(3), 77-85. <https://doi.org/10.2166/wst.1994.0068>
- Boisson, S. (2019). *Reconstitution de la trajectoire temporelle (XVIIIe—XXIe s.) du Rhin Supérieur entre Marckolsheim (67) et Rhinau (67) par étude planimétrique*.
- Bosia, C., Chabaux, F., Pelt, E., Cogez, A., Stille, P., Deloule, E., et France-Lanord, C. (2018). U-series disequilibria in minerals from Gandak River sediments (Himalaya). *Chemical Geology*, 477, 22-34. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.11.026>
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., et Dutra-Maia, P. (2011). Grain size control of river suspended sediment geochemistry : Clues from Amazon River depth profiles: RIVER SEDIMENTS GRAIN SIZE AND CHEMISTRY. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GC003380>
- Bouchez, J., Gaillardet, J., Lupker, M., Louvat, P., France-Lanord, C., Maurice, L., Armijos, E., et Moquet, J.-S. (2012). Floodplains of large rivers : Weathering reactors or simple silos? *Chemical Geology*, 19.
- Boutron, C. F., Candelone, J.-P., et Hong, S. (1995). Greenland snow and ice cores : Unique archives of large-scale pollution of the troposphere of the Northern Hemisphere by lead and other heavy

- metals. *Science of The Total Environment*, 160-161, 233-241. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(95\)04359-9](https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04359-9)
- Brady, J. P., Ayoko, G. A., Martens, W. N., et Goonetilleke, A. (2014). Temporal trends and bioavailability assessment of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, 89(1-2), 464-472. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.09.030>
- Braun, M., Besozzi, D., Herata, H., Falcke, H., van Dokkum, R., Langenfeld, F., Mohaupt, V., van den Roovaart, J., Sieber, U., et Sollberger, B. (2003). Rhin, Inventaire 2000 des émissions de substances prioritaires. *IKSR*, 134, 79.
- Brill, D., Jankaew, K., et Brückner, H. (2016). Towards increasing the spatial resolution of luminescence chronologies – Portable luminescence reader measurements and standardized growth curves applied to a beach-ridge plain (Phra Thong, Thailand). *Quaternary Geochronology*, 36, 134-147. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2016.09.003>
- Buchty-Lemke, M., Hagemann, L., Maaß, A.-L., Schüttrumpf, H., Schwarzbauer, J., et Lehmkuhl, F. (2019). Floodplain chronology and sedimentation rates for the past 200 years derived from trace element gradients, organic compounds, and numerical modeling. *Environmental Earth Sciences*, 78(15), 445. <https://doi.org/10.1007/s12665-019-8428-4>
- Buck, W., Felkel, K., Gerhard, H., Kalweit, H., van Malde, J., Nippes, K.-R., Ploeger, B., et Schmitz, W. (1993). *Der Rhein unter der Einwirkung des Menschen—Ausbau, Schifffahrt, Wasserwirtschaft / The Rhine under the influence of man—Development, navigation, water management* (p. 80/261).
- Burbidge, C. I., Sanderson, D. C. W., Housley, R. A., et Allsworth Jones, P. (2007). Survey of Palaeolithic sites by luminescence profiling, a case study from Eastern Europe. *Quaternary Geochronology*, 2(1), 296-302. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2006.05.024>
- Callender, E. (2000). *Geochemical effects of rapid sedimentation in aquatic systems : Minimal diagenesis and the preservation of historical metal signatures*. *J. Paleolimnol*(23), 243-260. <https://doi.org/10.1023/A:1008114630756>
- Calvert, S. E., Bustin, R. M., et Ingall, E. D. (1996). Influence of water column anoxia and sediment supply on the burial and preservation of organic carbon in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(9), 1577-1593. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00041-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00041-5)
- Carbiener, R., et Dillmann, E. (1992). Cas Type de Rhinau-Daubensand : L'évolution du paysage rhénan dans la région de Rhinau, au cœur du secteur des Giessen, des Muhlbach et Brunnenwasser. In W. A. Gallusser et A. Schenker (Éds.), *Die Auen am Oberrhein / Les zones alluviales du Rhin supérieur : Ausmaß und Perspektiven des Landschaftswandels am südlichen und mittleren Oberrhein seit 1800 / Etendue et perspectives de l'évolution des paysages dans le secteur méridional et moyen du Rhin supérieur depuis 1800* (p. 113-136). Birkhäuser. [https://doi.org/10.1007/978-3-0348-6237-0\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-0348-6237-0_13)
- Celis-Hernandez, O., Cundy, A. B., Croudace, I. W., et Ward, R. D. (2022). Environmental risk of trace metals and metalloids in estuarine sediments : An example from Southampton Water, U.K. *Marine Pollution Bulletin*, 178, 113580. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.113580>
- Cenki-Tok, B., Chabaux, F., Lemarchand, D., Schmitt, A.-D., Pierret, M.-C., Viville, D., Bagard, M.-L., et Stille, P. (2009). The impact of water–rock interaction and vegetation on calcium isotope fractionation in soil- and stream waters of a small, forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(8), 2215-2228. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.01.023>
- Chabaux, F., Blaes, E., Stille, P., di Chiara Roupert, R., Pelt, E., Dosseto, A., Ma, L., Buss, H. L., et Brantley, S. L. (2013). Regolith formation rate from U-series nuclides : Implications from the study of a

- spheroidal weathering profile in the Rio Icacos watershed (Puerto Rico). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 100, 73-95. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.037>
- Chardon, V. (2019). *Effets géomorphologiques des actions expérimentales de redynamisation du Rhin à l'aval de Kembs* [These, Strasbourg]. <https://www.theses.fr/s146957>
- Chardon, V., Herrault, P., Staentzel, C., Skupinski, G., Finance, O., Wantzen, K., et Schmitt, L. (2022). Using transition matrices to assess the spatio-temporal land cover and ecotone changes in fluvial landscapes from historical planimetric data. *Earth Surface Processes and Landforms*, esp.5437. <https://doi.org/10.1002/esp.5437>
- Cheng, Z., Wang, X. H., Jalón-Rojas, I., et Liu, Y. (2019). Reconstruction of sedimentation changes under anthropogenic influence in a medium-scale estuary based on a decadal chronological framework. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 227, 106295. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2019.106295>
- CHR. (1977). *Le bassin du Rhin. Monographie hydrologique. Tome A : textes, tome B : tableaux, tome C : cartes et graphiques.*
- CIPR. (2003). *Le Rhin remonte la pente. Bilan du Programme d'Action Rhin.* Internationale Kommission zum Schutze des Rheins.
- CIPR. (2012). *Rapport de synthèse Antifouling et circuits d'eaux de refroidissement (132).* CIPR. [https://www.iksr.org/fileadmin/user\\_upload/DKDM/Dokumente/Fachberichte/FR/rp\\_Fr\\_0132.pdf](https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/DKDM/Dokumente/Fachberichte/FR/rp_Fr_0132.pdf)
- CIPR. (2016). *Le Rhin -30 ans après Sandoz.* [https://www.iksr.org/fileadmin/user\\_upload/Dokumente\\_fr/Communiqu\\_s\\_de\\_presse/30\\_Jahre\\_nach\\_SANDOZ\\_Hintergrund\\_fdoc.pdf](https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_fr/Communiqu_s_de_presse/30_Jahre_nach_SANDOZ_Hintergrund_fdoc.pdf)
- CIPR. (2020). *Bilan Rhin 2020.*
- Ciszewski, D., et Malik, I. (2004). The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mała Panew River Valley, southern Poland. *Geomorphology*, 58(1), 161-174. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(03\)00230-7](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(03)00230-7)
- Collins, A. L., Walling, D. E., et Leeks, G. J. L. (1997a). Sediment sources in the Upper Severn catchment : A fingerprinting approach. *Hydrology and Earth System Sciences*, 1(3), 509-521. <https://doi.org/10.5194/hess-1-509-1997>
- Collins, A. L., Walling, D. E., et Leeks, G. J. L. (1997b). Use of the geochemical record preserved in floodplain deposits to reconstruct recent changes in river basin sediment sources. *Geomorphology*, 19(1), 151-167. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(96\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(96)00044-X)
- Comité de Coordination Rhin. (2005). *Atteignons-nous dans le bassin du Rhin les objectifs de la directive cadre européenne sur la politique de l'eau ?* Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR). [https://www.iksr.org/fileadmin/user\\_upload/Dokumente\\_fr/Communiqu\\_s\\_de\\_presse/comunique\\_de\\_presse\\_22.03.05.pdf](https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_fr/Communiqu_s_de_presse/comunique_de_presse_22.03.05.pdf)
- Commission d'Etude des Crues du Rhin (CECR). (1978). *Rapport final. Première partie : Texte, deuxième partie : Annexes au rapport final ; troisième partie : Rapport des délégations, quatrième partie : Liste des documents relatifs à des échelles et à d'autres données.*
- Corella, J. P., Saiz-Lopez, A., Sierra, M. J., Mata, M. P., Millán, R., Morellón, M., Cuevas, C. A., Moreno, A., et Valero-Garcés, B. L. (2018). Trace metal enrichment during the Industrial Period recorded across an altitudinal transect in the Southern Central Pyrenees. *Science of The Total Environment*, 645, 761-772. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.160>
- Corella, J. P., Sierra, M. J., Garralón, A., Millán, R., Rodríguez-Alonso, J., Mata, M. P., de Vera, A. V., Moreno, A., González-Sampériz, P., Duval, B., Amouroux, D., Vivez, P., Cuevas, C. A., Adame, J.

- A., Wilhelm, B., Saiz-Lopez, A., et Valero-Garcés, B. L. (2020). Recent and historical pollution legacy in high altitude Lake Marboré (Central Pyrenees) : A record of mining and smelting since pre-Roman times in the Iberian Peninsula. *Science of The Total Environment*, 141557. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141557>
- Dalton, M., Spencer, N., Macklin, M. G., Woodward, J. C., et Ryan, P. (2023). Three thousand years of river channel engineering in the Nile Valley. *GEOARCHAEOLOGY-AN INTERNATIONAL JOURNAL*, 38(5), 565-587. <https://doi.org/10.1002/gea.21965>
- Dang, T. H., Coynel, A., Orange, D., Blanc, G., Etcheber, H., et Le, L. A. (2010). Long-term monitoring (1960–2008) of the river-sediment transport in the Red River Watershed (Vietnam) : Temporal variability and dam-reservoir impact. *Science of The Total Environment*, 408(20), 4654-4664. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.007>
- Daniels, J. M. (2003). Floodplain aggradation and pedogenesis in a semiarid environment. *Geomorphology*, 56(3-4), 225-242. [https://doi.org/10.1016/S0169-555X\(03\)00153-3](https://doi.org/10.1016/S0169-555X(03)00153-3)
- De Gallardo, K., Kaller, M. D., Rutherford, D. A., et Kelso, W. E. (2023). Influence of River Disconnection on Floodplain Periphyton Assemblages. *WETLANDS*, 43(3), 23. <https://doi.org/10.1007/s13157-023-01668-5>
- de Mora, S. J., et Phillips, D. R. (1997). Tributyltin (TBT) Pollution in Riverine Sediments Following a Spill from a Timber Treatment Facility in Henderson, New Zealand. *Environmental Technology*, 18(12), 1187-1193. <https://doi.org/10.1080/09593331808616639>
- Defontaine, A.-J.-C. (1833). *Des Travaux du fleuve du Rhin. 2e édition—Antoine-Joseph-Chrétien Defontaine—Hachette Livre BNF* (Hachette Livre BNF). <https://www.leslibraires.fr/livre/5377123-des-travaux-du-fleuve-du-rhin-2e-edition-antoine-joseph-chretien-defontaine-hachette-livre-bnf>
- Delile, H. (2014). *Signatures des paléo-pollutions et des paléo- environnements dans les archives sédimentaires des ports antiques de Rome et d'Éphèse*. Lumière Lyon 2.
- Dendievel, A.-M., Grosbois, C., Ayrault, S., Evrard, O., Coynel, A., Debret, M., Gardes, T., Euzen, C., Schmitt, L., Chabaux, F., Winiarski, T., Van Der Perk, M., et Mourier, B. (2022). Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers : A long-term monitoring study (1945–2020). *Science of The Total Environment*, 805, 149778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149778>
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Barra, A., Bégorre, C., Delile, H., Hammada, M., Lardaux, G., et Berger, J.-F. (2020). Dataset of natural metal background levels inferred from pre-industrial palaeochannel sediment cores along the Rhône River (France). *Data in Brief*, 32, 106256. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106256>
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.-F., et Bedell, J.-P. (2020). Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France). *Environment International*, 144, 106032. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106032>
- Descombes, R. (1981). L'aménagement du cours du Rhin. In *Une histoire du Rhin* (Ramsay, p. 351-374).
- Descombes, R. (2012). Les villages d'Alsace détruits par les inondations du Rhin. *de la « Sté des Amis du Musée Régional du Rhin et de la Navigation »*, 24, 86-91.
- Descombes, R., et Robineau, G. (1996). *L'aménagement du Rhin franco-allemand / The engineering works of the Franco-German Rhine*. Société des amis du musée régional du Rhin et de la navigation.
- Dhivert, E. (2014). *Mécanismes et modalités de la distribution spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments du bassin versant de la Loire*. François – Rabelais de Tours.



- Dhivert, E., Dendievel, A.-M., Desmet, M., Devillers, B., et Grosbois, C. (2022). Hydro-sedimentary dysfunctions as a key factor for the storage of contaminants in mountain rivers (Bienne River, Jura Mountains, France). *CATENA*, 213, 106122. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2022.106122>
- Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., et Desmet, M. (2015). Influences of major flood sediment inputs on sedimentary and geochemical signals archived in a reservoir core (Upper Loire Basin, France). *CATENA*, 126, 75-85. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.10.030>
- Dhivert, E., Grosbois, C., Rodrigues, S., et Desmet, M. (2015). Influence of fluvial environments on sediment archiving processes and temporal pollutant dynamics (Upper Loire River, France). *Science of The Total Environment*, 505, 121-136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.082>
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., et Tack, F. M. G. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments : A review. *Science of The Total Environment*, 407(13), 3972-3985. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>
- Dubois, V. (2006). *Etude du comportement physico-mécanique et caractérisation environnementale des sédiments marins : Valorisation en technique routière* [These de doctorat, Artois]. <https://www.theses.fr/2006ARTO0201>
- Dung, T. T. T., Cappuyens, V., Swennen, R., et Phung, N. K. (2013). From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12(4), 335-353. <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1>
- Dupouey, J. L., Dambrine, E., Laffite, J. D., et Moares, C. (2002). Irreversible impact of past land use on forest soils and biodiversity. *Ecology*, 83(11), 2978-2984. [https://doi.org/10.1890/0012-9658\(2002\)083\[2978:IIOPLU\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1890/0012-9658(2002)083[2978:IIOPLU]2.0.CO;2)
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., et Allègre, C. J. (1996). Major and trace elements of river-borne material : The Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), 1301-1321. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00043-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00043-9)
- EDF. (1982). *Kembs : 1932-1982*. (Groupe Régional de Production Hydraulique « RHIN », p. 35).
- EDF. (2010, avril 22). *Nouvelles concenssions Hydroelectriques de Kembs*. CIPR Atelier plan Directeur poissons migrateurs Rhin. [https://www.iksr.org/fileadmin/user\\_upload/Dokumente\\_de/Symposien\\_u.\\_Workshops/MPW2010-Letzelter\\_Garnier.pdf](https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_de/Symposien_u._Workshops/MPW2010-Letzelter_Garnier.pdf)
- Ergin, M., Saydam, C., Baştürk, Ö., Erdem, E., et Yörük, R. (1991). Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and İzmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara. *Chemical Geology*, 91(3), 269-285. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(91\)90004-B](https://doi.org/10.1016/0009-2541(91)90004-B)
- Eschbach, D. (2017). *Trajectoire temporelle et monitoring hydro-morphologique d'une anastomose rhénane restaurée : Le Bauerngrundwasser dans l'île du Rohrschollen (Strasbourg, France)* [Thesis, Strasbourg]. <http://www.theses.fr/2017STRAH009>
- Eschbach, D., Schmitt, L., Imfeld, G., May, J.-H., Payraudeau, S., Preusser, F., Trauerstein, M., et Skupinski, G. (2018). Long-term temporal trajectories to enhance restoration efficiency and sustainability on large rivers : An interdisciplinary study. *Hydrology and Earth System Sciences*, 22(5), 2717-2737. <https://doi.org/10.5194/hess-22-2717-2018>
- Euzen, C., Chabaux, F., Rixhon, G., Preusser, F., Eyrolle, F., Badariotti, D., et Schmitt, L. (Submitted). *Innovative multi-method geochronological approach to decipher (sub-)modern floodplain sedimentation (Upper Rhine, France)*.

- Faměra, M., Matys Grygar, T., Ciszewski, D., Czajka, A., Álvarez-Vázquez, M. Á., Hron, K., Fačevicová, K., Hýlová, V., Tůmová, Š., Světlík, I., Zimová, K., Dvořáková, K., Szypuła, B., Hošek, M., et Henych, J. (2021). Anthropogenic records in a fluvial depositional system : The Odra River along the Czech-Polish border. *Anthropocene*, 100286. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2021.100286>
- Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Raccasi, G., et 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023>
- Förstner, U., et Müller, G. (1973). Heavy metal accumulation in river sediments : A response to environmental pollution. *Geoforum*, 14(C), 53-61. Scopus. [https://doi.org/10.1016/0016-7185\(73\)90006-7](https://doi.org/10.1016/0016-7185(73)90006-7)
- Förstner, U., et Müller, G. (1974). Schwermetallanreicherungen in datierten Sedimentkernen aus dem Bodensee und aus dem Tegernsee. *Mineralogy and Petrology*, 21. <https://doi.org/10.1007/BF01081028>
- Förstner, U., et Müller, G. (1981). Concentrations of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in river sediments: Geochemical background, man's influence and environmental impact. *GeoJournal*, 5(5), 417-432. <https://doi.org/10.1007/BF02484715>
- Förstner, U., Wittmann, G. T. W., Prosi, F., et Lierde, J. H. van. (1983). *Metal pollution in the aquatic environment : U. Förstner, G[ottfried] T[heodor] W[ilhelm] Wittmann ; With contrib. by F. Prosi and J. H. van Lierde* (2., rev. ed., 2. print). Springer.
- Foucher, A., Chaboche, P.-A., Sabatier, P., et Evrard, O. (2021). A worldwide meta-analysis (1977-2020) of sediment core dating using fallout radionuclides including  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ . *Earth System Science Data Discussions*, 1-61. <https://doi.org/10.5194/essd-2021-168>
- Franců, E., Schwarzbauer, J., Lána, R., Nývlt, D., et Nehyba, S. (2010). Historical Changes in Levels of Organic Pollutants in Sediment Cores from Brno Reservoir, Czech Republic. *Water, Air, et Soil Pollution*, 209(1-4), 81-91. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0182-x>
- Friedmann, A. (2000). Die spät- und postglaziale Landschafts- und Vegetationsgeschichte des südlichen Oberrheintieflands und Schwarzwalds. *Freiburger Geographische Hefte*, 62, 1-222.
- Friedrich, G., et Pohlmann, M. (2009). Long-term plankton studies at the lower Rhine/Germany. *Limnologica*, 39(1), 14-39. <https://doi.org/10.1016/j.limno.2008.03.006>
- Frings, R. M., Hillebrand, G., Gehres, N., Banhold, K., Schriever, S., et Hoffmann, T. (2019). From source to mouth : Basin-scale morphodynamics of the Rhine River. *Earth-Science Reviews*, 196, 102830. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.04.002>
- Froehlich, W., et Walling, D. E. (2006). *The use of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  to investigate sediment sources and overbank sedimentation rates in the Teesta River basin, Sikkim Himalaya, India*. 9.
- Gaillardet, J., Viers, J., et Dupré, B. (2003). 5.09—Trace Elements in River Waters. In H. D. Holland et K. K. Turekian (Éds.), *Treatise on Geochemistry* (p. 225-272). Pergamon. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05165-3>
- Gallusser, W. A., et Schenker, A. (1992). *Die Auen am Oberrhein / Ausmaß und Perspektiven des Landschaftswandels am südlichen und mittleren Oberrhein seit 1800 / Etendue et perspectives de l'évolution des paysages dans le secteur méridional et moyen du Rhin supérieur depuis 1800 / herausgegeben von Werner A. Gallusser, André Schenker*. Birkhäuser Basel.
- Galy, A., et France-Lanord, C. (2001). Higher erosion rates in the Himalaya : Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology*, 29(1), 23. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0023:HERITH>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0023:HERITH>2.0.CO;2)

- Gardes, T. (2020). *Reconstruction temporelle des contaminations métalliques et organiques particulaires dans le bassin versant de l'Eure et devenir des sédiments suite à l'arasement d'un barrage*. [These de doctorat, Normandie]. <https://www.theses.fr/2020NORMR038>
- Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Coynel, A., Deloffre, J., Fournier, M., Revillon, S., Nizou, J., Develle, A.-L., Sabatier, P., Marcotte, S., Patault, E., Faivre, Q., et Portet-Koltalo, F. (2020). Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France. *Science of The Total Environment*, 724, 138249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249>
- Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Patault, E., Winiarski, T., Develle, A.-L., Sabatier, P., Dendievel, A.-M., Mourier, B., Marcotte, S., Leroy, B., et Portet-Koltalo, F. (2020). Reconstruction of anthropogenic activities in legacy sediments from the Eure River, a major tributary of the Seine Estuary (France). *CATENA*, 190, 104513. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104513>
- Garmendia, M., Fdez-Ortiz de Vallejuelo, S., Liñero, O., Gredilla, A., Arana, G., Soto, M., et de Diego, A. (2019). Long term monitoring of metal pollution in sediments as a tool to investigate the effects of engineering works in estuaries. A case study, the Nerbioi-Ibaizabal estuary (Bilbao, Basque Country). *Marine Pollution Bulletin*, 145, 555-563. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.06.051>
- Gascón Díez, E., Corella, J. P., Adatte, T., Thevenon, F., et Loizeau, J.-L. (2017). High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland. *Applied Geochemistry*, 78, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.007>
- Gell, P., Fluin, J., Tibby, J., Hancock, G., Harrison, J., Zawadzki, A., Haynes, D., Khanum, S., Little, F., et Walsh, B. (2009). Anthropogenic acceleration of sediment accretion in lowland floodplain wetlands, Murray–Darling Basin, Australia. *Geomorphology*, 108(1-2), 122-126. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2007.12.020>
- Ghaheh, F. S., Nateri, A. S., Mortazavi, S. M., Abedi, D., et Mokhtari, J. (2012). The effect of mordant salts on antibacterial activity of wool fabric dyed with pomegranate and walnut shell extracts. *Coloration Technology*, 128(6), 473-478. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2012.00402.x>
- Ghilardi, M., Sanderson, D., Kinnaird, T., Bicket, A., Balossino, S., Parisot, J.-C., Hermitte, D., Guibal, F., et Fleury, J. T. (2015). Dating the bridge at Avignon (south France) and reconstructing the Rhone River fluvial palaeo-landscape in Provence from medieval to modern times. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 4, 336-354. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2015.10.002>
- Gloaguen, T. V., Motta, P. N. S. D., et Couto, C. F. (2021). A grain-size correction for metal pollution indexes in river sediments. *International Journal of Sediment Research*, 36(3), 362-372. <https://doi.org/10.1016/j.ijsrc.2020.10.005>
- Gocht, T., Moldenhauer, K.-M., et Püttmann, W. (2001). Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Applied Geochemistry*, 16(15), 1707-1721. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00063-4)
- Goldich, S. S. (1938). A Study in Rock-Weathering. *The Journal of Geology*, 46(1), 17-58. <https://doi.org/10.1086/624619>
- Gölz, E. (1990). Suspended sediment and bed load problems of the Upper Rhine. *CATENA*, 17(2), 127-140. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(90\)90003-V](https://doi.org/10.1016/0341-8162(90)90003-V)
- Govindaraju, K. (1994). 1994 COMPILATION OF WORKING VALUES AND SAMPLE DESCRIPTION FOR 383 GEOSTANDARDS. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 18(1), 1-158. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1994.tb00502.x>

- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., et Moatar, F. (2012). Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Science of The Total Environment*, 435-436, 290-305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.056>
- Grousset, F. E., Jouanneau, J. M., Castaing, P., Lavaux, G., et Latouche, C. (1999). A 70 year Record of Contamination from Industrial Activity Along the Garonne River and its Tributaries (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48(3), 401-414. <https://doi.org/10.1006/ecss.1998.0435>
- Haas, M., Baumann, F., Castella, D., Haghypour, N., Reusch, A., Strasser, M., Eglinton, T. I., et Dubois, N. (2019). Roman-driven cultural eutrophication of Lake Murten, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, 505, 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.10.027>
- Hacke, M. (2009). Weighted silk : History, analysis and conservation. *Studies in Conservation*, 54, 3-15. <https://doi.org/10.1179/sic.2009.54.Supplement-1.3>
- Hakstege, A. L., Kroonenberg, S. B., et Van Wijck, H. (1992). Geochemistry of Holocene clays of the Rhine and Meuse rivers in the central-eastern Netherlands. *Geologie en Mijnbouw*, 71(4), 301-315. Scopus.
- Harnischmacher, S. (2007). Anthropogenic impacts in the Ruhr District (Germany) : A contribution to anthropogeomorphology in a former mining region. *GEOGRAFIA FISICA E DINAMICA QUATERNARIA*, 30(2), 185-192.
- Hau, M. (1995). Le Rhin et l'industrialisation des pays riverains aux XIXe et XXe siècles. In *Fleuves, rivières et canaux dans l'Europe occidentale et médiane : Actes du Colloque de Strasbourg (1er et 2 décembre 1995)*. Association interuniversitaire de l'Est.
- He, Z. L., Yang, X. E., et Stoffella, P. J. (2005a). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2), 125-140. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>
- He, Z. L., Yang, X. E., et Stoffella, P. J. (2005b). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 19(2-3), 125-140. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>
- Heim, S., Hucke, A., Schwarzbauer, J., Littke, R., et Mangini, A. (2006). Geochronology of anthropogenic contaminants in a dated sediment core of the Rhine River (Germany) : Emission sources and risk assessment. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 34(1-2), 34-52. <https://doi.org/10.1002/aheh.200500609>
- Heiri, O., Lotter, A. F., et Lemcke, G. (2001). Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments : Reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, 25(1), 101-110. Scopus. <https://doi.org/10.1023/A:1008119611481>
- Heise, S., et Förstner, U. (2006). Risks from Historical Contaminated Sediments in the Rhine Basin. *Water, Air, et Soil Pollution: Focus*, 6(5-6), 625-636. <https://doi.org/10.1007/s11267-006-9047-0>
- Heitz, N. (2019). *Reconstitution de la trajectoire temporelle (XVIIIe—XXIe s.) du Rhin Supérieur entre Neuf-Brisach (68) et Marckolsheim (67)* (p. 85).
- Henning Illies, J., et Greiner, G. (1979). Holocene movements and state of stress in the rhinegraben rift system. *Tectonophysics*, 52(1), 349-359. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(79\)90245-2](https://doi.org/10.1016/0040-1951(79)90245-2)
- Herget, J., Dikau, R., Gregory, K. J., et Vandenberghe, J. (2007). The fluvial system—Research perspectives of its past and present dynamics and controls. *Geomorphology*, 92(3-4), 101-105. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.07.034>

- Hirth. (1971). Eléments d'explication à la formation des rieds ello-rhénans au nord de Colmar. *Elemnts de la société d'histoire naturelle de Colmar*, 54.
- Hobo, N., Makaske, B., Middelkoop, H., et Wallinga, J. (2010). Reconstruction of floodplain sedimentation rates : A combination of methods to optimize estimates. *Earth Surface Processes and Landforms*, 35(13), 1499-1515. <https://doi.org/10.1002/esp.1986>
- Hofmanová, Z., Kreutzer, S., Hellenthal, G., Sell, C., Diekmann, Y., Díez-del-Molino, D., van Dorp, L., López, S., Kousathanas, A., Link, V., Kirsanow, K., Cassidy, L. M., Martiniano, R., Strobel, M., Scheu, A., Kotsakis, K., Halstead, P., Triantaphyllou, S., Kyparissi-Apostolika, N., ... Burger, J. (2016). Early farmers from across Europe directly descended from Neolithic Aegeans. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(25), 6886-6891. <https://doi.org/10.1073/pnas.1523951113>
- Hohensinner, S., Grupe, S., Klasz, G., et Payer, T. (2021). Long-term deposition of fine sediments in Vienna's Danube floodplain before and after channelization. *Geomorphology*, 108038. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2021.108038>
- Honsell, M. (1885). *Die Korrektion des Oberrheines : Von der Schweizer Grenze unterhalb Basel bis zur Grossh. Hessischen Grenze unterhalb Mannheim : insbes. der Badische Antheil an dem Unternehmen.*
- Horowitz, A. J. (2008). Determining annual suspended sediment and sediment-associated trace element and nutrient fluxes. *Science of The Total Environment*, 400(1), 315-343. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.022>
- Horowitz, A. J., et Elrick, K. A. (1987). The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, 2(4), 437-451. [https://doi.org/10.1016/0883-2927\(87\)90027-8](https://doi.org/10.1016/0883-2927(87)90027-8)
- Horowitz, A. J., Meybeck, M., Idlafkih, Z., et Biger, E. (1999). Variations in trace element geochemistry in the Seine River Basin based on floodplain deposits and bed sediments. *HYDROLOGICAL PROCESSES*, 13, 12.
- Hosono, T., Su, C.-C., Delinon, R., Umezawa, Y., Toyota, T., Kaneko, S., et Taniguchi, M. (2011). Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 92(2), 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.01.010>
- Houben, P., Hoffmann, T., Zimmermann, A., et Dikau, R. (2006). Land use and climatic impacts on the Rhine system (RheinLUCIFS) : Quantifying sediment fluxes and human impact with available data. *CATENA*, 66(1-2), 42-52. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2005.07.009>
- Houssier, J. (2014). *Etude hydromorphologique holocène du compartiment médian de la plaine ello-rhénane.* 105.
- Huisman, H., Kort, J., Ketterer, M. E., Reimann, T., Schoorl, J. M., Heiden, M., Soest, M., et Egmond, F. (2019). Erosion of archaeological sites : Quantifying the threat using optically stimulated luminescence and fallout isotopes. *Geoarchaeology*, 34(4), 478-494. <https://doi.org/10.1002/gea.21716>
- Humphries, M. S., Kindness, A., Ellery, W. N., Hughes, J. C., et Benitez-Nelson, C. R. (2010). <sup>137</sup>Cs and <sup>210</sup>Pb derived sediment accumulation rates and their role in the long-term development of the Mkuze River floodplain, South Africa. *Geomorphology*, 119(1-2), 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2010.03.003>
- IKSR. (2005). *Un Rhin sans frontières Etat des lieux du bassin du Rhin en 2004.* [https://www.iksr.org/fileadmin/user\\_upload/DKDM/Dokumente/Broschueren/FR/bro\\_Fr\\_2005\\_Un\\_Rhin\\_sans\\_fronti%C3%A8res.pdf](https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/DKDM/Dokumente/Broschueren/FR/bro_Fr_2005_Un_Rhin_sans_fronti%C3%A8res.pdf)

- IKSR. (2009). *Réactions de la CIPR / du Comité de coordination Rhin aux avis des ONG sur le Plan de gestion du district hydrographique international (DHI) Rhin*. [https://www.iksr.org/fileadmin/user\\_upload/Dokumente\\_fr/Rapport/IKSR-Reaktion\\_bzgl.\\_NGO\\_f.pdf](https://www.iksr.org/fileadmin/user_upload/Dokumente_fr/Rapport/IKSR-Reaktion_bzgl._NGO_f.pdf)
- IKSR. (2016). *Rapport sur l'évaluation et l'évolution de la qualité de l'eau du Rhin 2013-2014*.
- International Maritime Organisation. (1999). *Harmful Effects of the Use of Antifouling Paints for Ships, Comparative assessment of TBT-free antifouling paints based on copper-acrylate systems and ion-exchange copolymer systems versus antifouling paints containing TBT, submitted by Germany*,. <https://www.crs.hr/LinkClick.aspx?fileticket=XlaLY6NaWOU%3Detportalid=0etlanguage=en-US>
- Internationale Kommission für die Hydrologie des Rheingebietes (Éd.). (1977). *Le Bassin du Rhin : Monographie hydrologique - Das Rheingebiet*.
- Jackson, M. (1956). Instruments in Soils and Waters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 4(7), 602-605. <https://doi.org/10.1021/jf60065a607>
- Jambon, A. (1950-). (2000). *Géochimie - Géodynamique et cycles : Cours et exercices corrigés*.
- James, L. A. (2019). Impacts of pre- vs. Postcolonial land use on floodplain sedimentation in temperate North America. *Geomorphology*, 331, 59-77. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2018.09.025>
- Janetos, A. C., Watson, R. T., Zinyowera, M. C., et Moss, R. H. (1997). Climate Change 1995 : Impacts, Adaptations and Mitigation of Climate Change: Scientific-Technical Analyses. *Ecology*, 78(8), 2644. <https://doi.org/10.2307/2265930>
- Jiang, J. (2013). Background, baseline, normalization, and contamination of heavy metals in the Liao River Watershed sediments of China. *Journal of Asian Earth Sciences*, 8.
- Johnstone, K. (2010). *Impacts hydro-géomorphologiques des aménagements humains. Etude historique du Rhin supérieur entre Bâle et Breisach, 1800-2009*. (p. 154).
- Jones, A. F., Macklin, M. G., et Brewer, P. A. (2012). A geochemical record of flooding on the upper River Severn, UK, during the last 3750years. *Geomorphology*, 179, 89-105. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2012.08.003>
- Jouffroy-Bapicot, I., Pulido, M., Baron, S., Galop, D., Monna, F., Lavoie, M., Ploquin, A., Petit, C., de Beaulieu, J.-L., et Richard, H. (2007). Environmental impact of early palaeometallurgy : Pollen and geochemical analysis. *Vegetation History and Archaeobotany*, 16(4), 251-258. <https://doi.org/10.1007/s00334-006-0039-9>
- Jung, J., Schlumberger, C., et Schlumberger, M. (1936). Soulèvement des alluvions du Rhin par les intrusions salines diapires de la Haute Alsace (Planche IV et IV bis). *Bulletin du Service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine*, 3(1), 77-86. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1936.1120>
- Kadlec, J., Světlík, I., Rybníček, M., Kolář, T., Stehlík, F., Petrovský, E., et Grison, H. (2022). Palaeoenvironmental changes and anthropogenic impact recorded in floodplain sediments : A case study from the lower Morava River Basin (Czech Republic). *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 597, 111000. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2022.111000>
- Kaemmerlen, A., et Kaemmerlen, I. (1990). Evolution de la localisation et de la production textile en Alsace de 1900 à nos jours. *L'industrie textile en Alsace*, 816, 27-58.

- Karageorgis, A. P., Sioulas, A. I., et Anagnostou, C. L. (2001). Use of surface sediments in Pagassitikos Gulf, Greece, to detect anthropogenic influence. *Geo-Marine Letters*, 21(4), 200-211. <https://doi.org/10.1007/s00367-001-0086-2>
- Kinnaird, T., Bolòs, J., Turner, A., et Turner, S. (2017). Optically-stimulated luminescence profiling and dating of historic agricultural terraces in Catalonia (Spain). *Journal of Archaeological Science*, 78, 66-77. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2016.11.003>
- Kleinas, C. (2005). *L'évolution du style fluvial du Rhin supérieur de Bale à Lauterbourg* (p. 54) [Mémoire de Maîtrise de Géographie Physique, Université Louis Pasteur de Strasbourg]. Université Louis Pasteur I.
- Klemt, E., Putyrskaya, V., Röllin, S., Corcho-Alvarado, J. A., et Sahli, H. (2021). Radionuclides in sediments of the Aare and Rhine river system : Fallouts, discharges, depth-age relations, mass accumulation rates and transport along the river. *Journal of Environmental Radioactivity*, 232, 106584. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106584>
- Kloppmann, K. (2010). *Synthèse des travaux scientifiques portant sur la salure de l'aquifère rhénan (méthodes géochimiques et isotopiques). Rapport final BRGM/RP-59171-FR*. BRGM. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-59171-FR.pdf>
- Knox, J. C. (2006). *Floodplain sedimentation in the Upper Mississippi Valley : Natural versus human accelerated*. 25.
- Koehler, H., Wegmüller, F., Detrey, J., Diemer, S., Hauck, T., Pümpin, C., Rentzel, P., Seveque, N., Stoetzel, E., Wuscher, P., Auguste, P., Bocherens, H., Lutz, M., et Preusser, F. (2016). Fouilles de plusieurs occupations du Paléolithique moyen à Mutzig-Rain (Alsace) : Premiers résultats. *Bulletin de la Société préhistorique française*, 113(3), 429-474. <https://doi.org/10.3406/bspf.2016.14649>
- Kossoff, D., Hudson-Edwards, K. A., Howard, A. J., et Knight, D. (2016). Industrial mining heritage and the legacy of environmental pollution in the Derbyshire Derwent catchment : Quantifying contamination at a regional scale and developing integrated strategies for management of the wider historic environment. *Journal of Archaeological Science: Reports*, 6, 190-199. <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.02.007>
- Krodziewska, M., Spyra, A., et Cieplak, A. (2022). Assessment of pollution, and ecological status in rivers located in the Vistula and Oder river basins impacted by the mining industry in Central Europe (Poland). *Ecological Indicators*, 144, 109505. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.109505>
- Lair, G. J., Zehetner, F., Khan, Z. H., et Gerzabek, M. H. (2009). Phosphorus sorption–desorption in alluvial soils of a young weathering sequence at the Danube River. *Geoderma*, 149(1-2), 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.011>
- Lambert, C., Penaud, A., Vidal, M., Klouch, K., Gregoire, G., Ehrhold, A., Eynaud, F., Schmidt, S., Ragueneau, O., et Siano, R. (2018). Human-induced river runoff overlapping natural climate variability over the last 150 years : Palynological evidence (Bay of Brest, NW France). *GLOBAL AND PLANETARY CHANGE*, 160, 109-122. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2017.11.004>
- Larrose, A., Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Massé, L., et Maneux, E. (2010). Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contaminant distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry*, 25(12), 1912-1923. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.10.007>
- Latham, A. (1991, novembre 8). L'aménagement du territoire trébuque sur le Rhin. *Les Echos*. <https://www.lesechos.fr/1991/11/lamenagement-du-territoire-trebuque-sur-le-rhin-956376>

- Le Cloarec, M.-F., Bonte, P. H., Lestel, L., Lefèvre, I., et Ayrault, S. (2011). Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 36(12), 515-529. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003>
- Le Pape, P., Ayrault, S., et Quantin, C. (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). *Journal of Hydrology*, 472-473, 99-110. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.09.042>
- Leclerc, A., Sala, S., Secchi, M., et Laurent, A. (2019). Building national emission inventories of toxic pollutants in Europe. *Environment International*, 130, 104785. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.03.077>
- Leenaers, H. (1991). Deposition and storage of solid-bound heavy metals in the floodplains of the River Geul (the Netherlands). *Environmental Monitoring and Assessment*, 18(2), 79-103. <https://doi.org/10.1007/BF00394972>
- Lévy, M. (1982). *Les aménagements du cours du Rhin au fil des siècles dans la plaine Alsace-Bade et en particulier dans la région Benfeld-Rhinou / The engineering works of the Rhine over the centuries in the Alsace-Baden plain and in particular in the Benfeld-Rhinou region* (Photos bouquins).
- Lin, J. G., et Chen, S. Y. (1998). The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environment International*, 24(3), 345-352. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00012-9)
- Łokas, E., Wachniew, P., Ciszewski, D., Owczarek, P., et Chau, N. D. (2010). Simultaneous Use of Trace Metals, <sup>210</sup>Pb and <sup>137</sup>Cs in Floodplain Sediments of a Lowland River as Indicators of Anthropogenic Impacts. *Water, Air, and Soil Pollution*, 207(1-4), 57-71. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0119-4>
- Longman, J., Veres, D., Finsinger, W., et Ersek, V. (2018). Exceptionally high levels of lead pollution in the Balkans from the Early Bronze Age to the Industrial Revolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(25), E5661-E5668. <https://doi.org/10.1073/pnas.1721546115>
- Lu, X., Wang, L., Lei, K., Huang, J., et Zhai, Y. (2009). Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1058-1062. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.052>
- Ly Keng, C. (2021). *Régulation des rejets industriels et encadrement de la qualité des eaux du Rhin, dans un contexte réglementaire multi-échelles*.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., et Berger, T. A. (2000). Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20-31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- Mäckel, R., Friedmann, A., et Sudhaus, D. (2009). Environmental changes and human impact on landscape development in the Upper Rhine region. *ERDKUNDE*, 63(1), 35-49. <https://doi.org/10.3112/erdkunde.2009.01.03>
- Maire, G. (1997). Evolution des objectifs d'aménagement du Rhin et de ses espaces riverains aux XIX<sup>e</sup> et XX<sup>e</sup> siècles. *Actes du Colloque des 1-2 décembre 1995, Association Interuniversitaire de l'Est et C.R.D.P. de Nancy*, 445-454.
- Maire, G., et Sanchez-Perez, J. M. (1992). Influence des aménagements hydrauliques du Rhin sur le fonctionnement hydrologique des forêts riveraines d'Alsace : L'exemple du secteur de Rhinau. *Espaces naturels rhénans - Bulletin de la société Industrielle de Mulhouse*, 824.
- Malavoi, J.-R., et Bravard, J.-P. (2011). *Éléments d'hydromorphologie fluviale. Édité par l'Onema (Office national de l'eau et des milieux aquatiques), 2010, 224 p. En ligne sur : Http://www.onema.fr/hydromorphologie-fluviale. http://journals.openedition.org/physio-geo/1532*



- Malinovskii, D. N., Rodyushkin, I. V., et Ohlander, V. (2007). Determination of the isotopic composition of molybdenum in the bottom sediments of freshwater basins. *Geochemistry International*, 45(4), 381-389. <https://doi.org/10.1134/S0016702907040052>
- Malle, K.-G. (1990). The Pollution of the River Rhine with Heavy Metals. In D. Heling, P. Rothe, U. Förstner, et P. Stoffers (Éds.), *Sediments and Environmental Geochemistry* (p. 279-290). Springer Berlin Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-75097-7\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-642-75097-7_16)
- Marchal, M., et Delmas, G. (1959). L'aménagement du Rhin à courant libre de Bâle à Lauterbourg. *La Houille Blanche*, 2, 177-202. <https://doi.org/10.1051/lhb/1959032>
- Martin, C. W. (2004). Heavy metal storage in near channel sediments of the Lahn River, Germany. *Geomorphology*, 61(3-4), 275-285. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2004.01.003>
- Matschullat, J., Ottenstein, R., et Reimann, C. (2000). Geochemical background—Can we calculate it? *Environmental Geology*, 39(9), 990-1000. <https://doi.org/10.1007/s002549900084>
- Matys Grygar, T., Elznicová, J., Kiss, T., et Smith, H. G. (2016). Using sedimentary archives to reconstruct pollution history and sediment provenance : The Ohře River, Czech Republic. *CATENA*, 144, 109-129. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.05.004>
- Matys Grygar, T., Nováková, T., Bábek, O., Elznicová, J., et Vadinová, N. (2013). Robust assessment of moderate heavy metal contamination levels in floodplain sediments : A case study on the Jizera River, Czech Republic. *Science of The Total Environment*, 452-453, 233-245. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.085>
- Matys Grygar, T., et Popelka, J. (2016). Revisiting geochemical methods of distinguishing natural concentrations and pollution by risk elements in fluvial sediments. *Journal of Geochemical Exploration*, 170, 39-57. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.003>
- Matys Grygar, T., Sedláček, J., Bábek, O., Nováková, T., Strnad, L., et Mihaljevič, M. (2012). Regional Contamination of Moravia (South-Eastern Czech Republic) : Temporal Shift of Pb and Zn Loading in Fluvial Sediments. *Water, Air, et Soil Pollution*, 223(2), 739-753. <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0898-2>
- McBeath, T. M., et McLaughlin, M. J. (2014). Efficacy of zinc oxides as fertilisers. *Plant and Soil*, 374(1-2), 843-855. <https://doi.org/10.1007/s11104-013-1919-2>
- McCloskey, G. L., Wasson, R. J., Boggs, G. S., et Douglas, M. (2016). Timing and causes of gully erosion in the riparian zone of the semi-arid tropical Victoria River, Australia : Management implications. *Geomorphology*, 266, 96-104. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.05.009>
- McKenzie, R. M. (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Soil Research*, 18(1), 61-73. <https://doi.org/10.1071/sr9800061>
- Meybeck, M. (2013). *Heavy metal contamination in rivers across the globe : An indicator of complex interactions between societies and catchments*. 14.
- Meybeck, M., et Helmer, R. (1989). The quality of rivers : From pristine stage to global pollution. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (Global and Planetary Change Section)*, 75, 283-309.
- Meybeck, M., Idlafkih, Z., Fauchon, N., et Andréassian, V. (1999). *Spatial and temporal variability of total suspended solids in the Seine basin*. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-2163-9\\_31](https://doi.org/10.1007/978-94-017-2163-9_31)
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J. L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., et Thévenot, D. R. (2007). Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of The Total Environment*, 375(1-3), 204-231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017>

- Meyer, A., Grac, C., Combroux, I., Schmitt, L., et Trémolières, M. (2021). Biological feedback of unprecedented hydromorphological side channel restoration along the Upper Rhine (France). *Hydrobiologia*, 848(7), 1593-1609. <https://doi.org/10.1007/s10750-021-04549-2>
- Middelkoop, H. (2000). Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands. *Netherlands Journal of Geosciences - Geologie En Mijnbouw*, 79(4), 411-427. <https://doi.org/10.1017/S0016774600021910>
- Middelkoop, H. (2002). Reconstructing floodplain sedimentation rates from heavy metal profiles by inverse modelling. *Hydrological Processes*, 16(1), 47-64. <https://doi.org/10.1002/hyp.283>
- Middelkoop, H., Thonon, I., et Van Der Perk, M. (2002). *Effective discharge for heavy metal deposition on the lower River Rhine flood plains*. 151-159.
- Mokarram, M., Saber, A., et Sheykhi, V. (2020). Effects of heavy metal contamination on river water quality due to release of industrial effluents. *Journal of Cleaner Production*, 277, 123380. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123380>
- Monbet, P. (2004). Dissolved and particulate fluxes of copper through the Morlaix river estuary (Brittany, France) : Mass balance in a small estuary with strong agricultural catchment. *Marine Pollution Bulletin*, 48(1), 78-86. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00327-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00327-8)
- Monge, G., Jimenez-Espejo, F. J., García-Alix, A., Martínez-Ruiz, F., Mattielli, N., Finlayson, C., Ohkouchi, N., Sánchez, M. C., de Castro, J. M. B., Blasco, R., Rosell, J., Carrión, J., Rodríguez-Vidal, J., et Finlayson, G. (2015). Earliest evidence of pollution by heavy metals in archaeological sites. *Scientific Reports*, 5(1), 14252. <https://doi.org/10.1038/srep14252>
- Morereau, A. (2017). *Reconstitution à partir d'archives sédimentaires des concentrations et des sources des radionucléides ayant transité dans le Rhône et la Loire au cours de l'ère nucléaire*. [These en préparation, Aix-Marseille]. <https://www.theses.fr/s191333>
- Moulton, K. L., West, J., et Berner, R. A. (2000). Solute flux and mineral mass balance approaches to the quantification of plant effects on silicate weathering. *American Journal of Science*, 300(7), 539-570. <https://doi.org/10.2475/ajs.300.7.539>
- Müller, G. (1997). Nur noch geringer Eintrag anthropogener Schwermetalle in den Bodensee – neue Daten zur Entwicklung der Belastung der Sedimente. *Naturwissenschaften*, 84(1), 37-38. <https://doi.org/10.1007/s001140050347>
- Müller, G., Grimmer, G., et Böhnke, H. (1977). Sedimentary record of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in lake Constance. *Naturwissenschaften*, 64(8), 427-431. <https://doi.org/10.1007/BF00508694>
- Muñoz-Salinas, E., Bishop, P., Sanderson, D., et Kinnaird, T. (2014). Using OSL to assess hypotheses related to the impacts of land use change with the early nineteenth century arrival of Europeans in south-eastern Australia : An exploratory case study from Grabben Gullen Creek, New South Wales. *Earth Surface Processes and Landforms*, 39(12), 1576-1586. <https://doi.org/10.1002/esp.3542>
- Muñoz-Salinas, E., Castillo, M., Romero, F., et Correa-Metrio, A. (2021). Understanding sedimentation at the El Molinito reservoir (NW Mexico) before and after dam construction using physical sediment analyses. *Journal of South American Earth Sciences*, 111, 103401. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2021.103401>
- Négre, P., et Grosbois, C. (1999). Changes in chemical and <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology*, 156(1), 231-249. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00182-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00182-X)
- Nesbitt, H. W., Markovics, G., et Price, R. C. (1980). Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1659-1666. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90218-5)

- Nesbitt, H. W., et Young, G. M. (1982). Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299(5885), 715-717. <https://doi.org/10.1038/299715a0>
- Nishad, P. A., et Bhaskarapillai, A. (2021). Antimony, a pollutant of emerging concern : A review on industrial sources and remediation technologies. *Chemosphere*, 277, 130252. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130252>
- Nivière, B., Giamboni, M., Innocent, C., et Winter, T. (2006). Kinematic evolution of a tectonic wedge above a flat-lying décollement : The Alpine foreland at the interface between the Jura Mountains (Northern Alps) and the Upper Rhine graben. *Geology*, 34(6), 469-472. <https://doi.org/10.1130/G22334.1>
- Notebaert, B., Broothaerts, N., et Verstraeten, G. (2018). Evidence of anthropogenic tipping points in fluvial dynamics in Europe. *Global and Planetary Change*, 164, 27-38. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.02.008>
- Nováková, T., Kotková, K., Elznicová, J., Strnad, L., Engel, Z., et Matys Grygar, T. (2015). Pollutant dispersal and stability in a severely polluted floodplain : A case study in the Litavka River, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 156, 131-144. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.05.006>
- Nriagu, J. O. (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47-49. <https://doi.org/10.1038/338047a0>
- Oestreicher, J. S., Lucotte, M., Moingt, M., Bélanger, É., Rozon, C., Davidson, R., Mertens, F., et Romaña, C. A. (2017). Environmental and Anthropogenic Factors Influencing Mercury Dynamics During the Past Century in Floodplain Lakes of the Tapajós River, Brazilian Amazon. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 72(1), 11-30. <https://doi.org/10.1007/s00244-016-0325-1>
- Owens, P. N., Batalla, R. J., Collins, A. J., Gomez, B., Hicks, D. M., Horowitz, A. J., Kondolf, G. M., Marden, M., Page, M. J., Peacock, D. H., Petticrew, E. L., Salomons, W., et Trustrum, N. A. (2005). Fine-grained sediment in river systems : Environmental significance and management issues. *River Research and Applications*, 21(7), 693-717. <https://doi.org/10.1002/rra.878>
- Owens, P. N., et Walling, D. E. (2003). Temporal changes in the metal and phosphorus content of suspended sediment transported by Yorkshire rivers, U.K. over the last 100 years, as recorded by overbank floodplain deposits. *Hydrobiologia*, 494(1-3), 185-191. <https://doi.org/10.1023/A:1025414331815>
- Pacyna, J. M., et Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4), 269-298. <https://doi.org/10.1139/a01-012>
- Paine, J. L., Rowan, J. S., et Werritty, A. (2002). *Reconstructing historic floods using sediments from embanked flood plains : A case study of the River Tay in Scotland*. 8.
- Passega, R. (1972). Sediment Sorting Related to Basin Mobility and Environment. *AAPG Bulletin*, 56. <https://doi.org/10.1306/819A422C-16C5-11D7-8645000102C1865D>
- Passega, R. (1977). Significance of CM diagrams of sediments deposited by suspensions. *Sedimentology*, 24(5), 723-733. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1977.tb00267.x>
- Pérez-Ruzafa, A., Dezileau, L., Martínez-Sánchez, M. J., Pérez-Sirvent, C., Pérez-Marcos, M., von Grafenstein, U., et Marcos, C. (2023). Long-term sediment records reveal over three thousand years of heavy metal inputs in the Mar Menor coastal lagoon (SE Spain). *Science of The Total Environment*, 902, 166417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166417>

- Philippe, M. (2022). *Sources et processus de transfert de la contamination à l'antimoine issue du trafic routier : Étude du continuum route-bassin de rétention* [These de doctorat, université Paris-Saclay]. <https://www.theses.fr/fr/2022UPASJ023>
- Pickering, W. F. (1986). Metal ion speciation—Soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews*, 1(1), 83-146. [https://doi.org/10.1016/0169-1368\(86\)90006-5](https://doi.org/10.1016/0169-1368(86)90006-5)
- Pinter, N., van der Ploeg, R. R., Schweigert, P., et Hoefler, G. (2006). Flood magnification on the River Rhine. *Hydrological Processes*, 20(1), 147-164. <https://doi.org/10.1002/hyp.5908>
- Piper, D. Z., et Bau, M. (2013). Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine : Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, 04(10), 69-83. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.410A1009>
- Plum, N., et Schulte-Wülwer-Leidig, A. (2014). From a sewer into a living river : The Rhine between Sandoz and Salmon. *Hydrobiologia*, 729(1), 95-106. <https://doi.org/10.1007/s10750-012-1433-1>
- Porat, N., López, G. I., Lensky, N., Elinson, R., Avni, Y., Elgart-Sharon, Y., Faershtein, G., et Gadot, Y. (2019). Using portable OSL reader to obtain a time scale for soil accumulation and erosion in archaeological terraces, the Judean Highlands, Israel. *Quaternary Geochronology*, 49, 65-70. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2018.04.001>
- Poręba, G. J., Śnieszko, Z., et Moska, P. (2015). Application of OSL dating and <sup>137</sup>Cs measurements to reconstruct the history of water erosion : A case study of a Holocene colluvium in Świerklany, south Poland. *Quaternary International*, 374, 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2015.04.004>
- Poręba, G., Śnieszko, Z., et Moska, P. (2011). Some aspects of age assessment of Holocene loess colluvium : OSL and <sup>137</sup>Cs dating of sediment from Biała agricultural area, South Poland. *Quaternary International*, 240(1-2), 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2011.02.005>
- Poręba, G., Śnieszko, Z., Moska, P., Mroczek, P., et Malik, I. (2019). Interpretation of soil erosion in a Polish loess area using OSL, <sup>137</sup>Cs, <sup>210</sup>Pb<sub>ex</sub>, dendrochronology and micromorphology – case study : Biedrzykowice site (s Poland). *Geochronometria*, 46(1), 57-78. <https://doi.org/10.1515/geochr-2015-0109>
- Preusser, F. (2008). Characterisation and evolution of the River Rhine system. *Netherlands Journal of Geosciences - Geologie En Mijnbouw*, 87(1), 7-19. <https://doi.org/10.1017/S0016774600024008>
- Proshad, R., Dey, H. C., Khan, M. S. U., Baroi, A., Kumar, S., et Idris, A. M. (2023). Source-oriented risks apportionment of toxic metals in river sediments of Bangladesh : A national wide application of PMF model and pollution indices. *Environmental Geochemistry and Health*, 45(9), 6769-6792. <https://doi.org/10.1007/s10653-022-01455-x>
- Qu, W., et Kelderman, P. (2001). Heavy metal contents in the Delft canal sediments and suspended solids of the River Rhine : Multivariate analysis for source tracing. *Chemosphere*, 45(6-7), 919-925. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00101-1)
- Reiller, H. (2018). *Evaluation de l'incidence des implantations anthropiques sur la nature des écoulements et la composition des eaux de surface du Rhin entre St Louis et Neuf-Brisach : Apport d'une étude géochimique et de tomographie de résistivité électrique.*
- Reimann, C., et de Caritat, P. (2017). Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Science of The Total Environment*, 578, 633-648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>
- Rubio, B., Nombela, M. A., et Vilas, F. (2000). Geochemistry of Major and Trace Elements in Sediments of the Ria de Vigo (NW Spain) : An Assessment of Metal Pollutionq. *Marine Pollution Bulletin*, 40(11), 13.

- Ruiz, F., González-Regalado, M. L., Borrego, J., Morales, J. A., Pendón, J. G., et Muñoz, J. M. (1998). Stratigraphic sequence, elemental concentrations and heavy metal pollution in Holocene sediments from the Tinto-Odiel Estuary, southwestern Spain. *Environmental Geology*, 34(4), 270-278. <https://doi.org/10.1007/s002540050278>
- Saint-Laurent, D., Lavoie, L., Drouin, A., St-Laurent, J., et Ghaleb, B. (2010). Floodplain sedimentation rates, soil properties and recent flood history in southern Québec. *Global and Planetary Change*, 70(1-4), 76-91. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2009.11.009>
- Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., ... Tarvainen, T. (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1—Background Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Espoo, 526 p.* <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>.
- Salomons, W., et de Groot, A. J. (1978). *Pollution history of trace metals in sediments, as affected by the Rhine river.* 15.
- Savic, R., Ondrasek, G., et Josimov-Dundjerski, J. (2015). Heavy metals in agricultural landscapes as hazards to human and ecosystem health : A case study on zinc and cadmium in drainage channel sediments. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(3), 466-470. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6515>
- Schmitt, L. (2001). *Typologie hydro-morphologique fonctionnelle de cours d'eau. Recherche méthodologique appliquée aux systèmes fluviaux d'Alsace.* Louis Paster (Strasbourg I).
- Schmitt, L., Beisel, J.-N., Preusser, F., de Jong, C., Wantzen, K. M., Chardon, V., Cybill, S., Eschbach, D., Damm, C., Rixhon, G., Salomon, F., Glaser, R., Himmelsbach, I., Meinard, Y., Dumont, S., Hardion, L., Houssier, J., Rambeau, C., Chapkanski, S., et Brackhane, S. (2019). Sustainable Management of the Upper Rhine River and Its Alluvial Plain : Lessons from Interdisciplinary Research in France and Germany. In *Hamman Ph., Vuilleumier S., Sustainability Research in the Upper Rhine Region : Concepts and case studies, Etudes Alsaciennes et Rhénanes, Presses Universitaires de Strasbourg, p. 201-226.* <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02428921>
- Schmitt, L., Houssier, J., Martin, B., Beiner, M., Skupinski, G., Boès, E., Schwartz, D., Ertlen, D., Argant, J., Gebhardt, A., Schneider, N., Lasserre, M., Trintafillidis, G., et Ollive, V. (2016). *Paléodynamique fluviale holocène dans le compartiment sud-occidental du fossé rhénan (France).: Vol. Mémoires de l'Association française d'Archéologie mérovingienne (É. Peytremann, Éd.).* Revue Archéologique de l'Est.
- Schmitt, L., Trémolières, M., Blum, C., Dister, E., Pfarr, U., et SPÄTH, V. (2012). *30 years of restoration works on the two sides of the Upper Rhine River : Feedback and future challenges.* 101–103.
- Schneider, G. (1966). *Zusammenfassende darstellung der Rheinregulierung Strassburg/Kehl-Istein. / Summary of the Rhine regulation Strasbourg/Kehl-Istein (« Regulierung des Rheinszwischen Strassburg/Kehl und Istein », p. 477).*
- Schulz-Zunkel, C., Krueger, F., Rupp, H., Meissner, R., Gruber, B., Gerisch, M., et Bork, H.-R. (2013). Spatial and seasonal distribution of trace metals in floodplain soils. A case study with the Middle Elbe River, Germany. *Geoderma*, 211-212, 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.07.010>
- Seidel, J., et Mäckel, R. (2007). Holocene sediment budgets in two river catchments in the Southern Upper Rhine Valley, Germany. *Geomorphology*, 92(3-4), 198-207. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.07.041>
- Shakeri, A., Afrasiabian, A., Rezaei, M., et Karimi, M. (2014). Assessment of trace elements contamination in surface sediments of the Bakhtegan lake, Iran. *IRANIAN JOURNAL OF SCIENCE AND TECHNOLOGY TRANSACTION A-SCIENCE*, 38(A1), 75-85.

- Sheail, J. (1988). River regulation in the United Kingdom : An historical perspective. *Regulated Rivers: Research and Management*, 2(3), 221-232. <https://doi.org/10.1002/rrr.3450020304>
- Simler, L. (1979). *La nappe phréatique de la plaine du Rhin en Alsace*.
- Simonneau, A. (2012). *Empreintes climatiques et anthropiques sur le détritisme holocène : Étude multiparamètres et intégrée de systèmes lacustres d'Europe Occidentale* [Thesis, Orléans]. <http://www.theses.fr/2012ORLE2046>
- Spadoni, M. (2006). Geochemical mapping using a geomorphologic approach based on catchments. *Journal of Geochemical Exploration*, 90(3), 183-196. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.12.001>
- Stern, D. I. (2004). The Rise and Fall of the Environmental Kuznets Curve. *World Development*, 32(8), 1419-1439. <https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2004.03.004>
- Stone, A. E. C., Bateman, M. D., et Thomas, D. S. G. (2015). Rapid age assessment in the Namib Sand Sea using a portable luminescence reader. *Quaternary Geochronology*, 30, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2015.02.002>
- Stoskopf, N., et Vonau, P. (2004). L'Alsace du second XXe siècle : La grande mutation industrielle. In *Fédération des sociétés d'histoire et d'archéologie d'Alsace* (p. 159-192).
- Strathmann, M., Horstkott, M., Koch, C., Gayer, U., et Wingender, J. (2016). The River Ruhr – an urban river under particular interest for recreational use and as a raw water source for drinking water : The collaborative research project “Safe Ruhr” – microbiological aspects. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 219(7, Part B), 643-661. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2016.07.005>
- Stucki, J. W., Goodman, B. A., et Schwertmann, U. (Éds.). (1987). *Iron in Soils and Clay Minerals*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-4007-9>
- Taghipour, M., et Jalali, M. (2018). Heavy Metal Release from Some Industrial Wastes : Influence of Organic and Inorganic Acids, Clay Minerals, and Nanoparticles. *Pedosphere*, 28(1), 70-83. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(18\)60005-0](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(18)60005-0)
- Thevenon, F., Alencastro, L. F. de, Loizeau, J.-L., Adatte, T., Grandjean, D., Wildi, W., et Poté, J. (2013). A high-resolution historical sediment record of nutrients, trace elements and organochlorines (DDT and PCB) deposition in a drinking water reservoir (Lake Brêt, Switzerland) points at local and regional pollutant sources. *Chemosphere*, 90(9), 2444-2452. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.002>
- Thevenon, F., Guédron, S., Chiaradia, M., Loizeau, J.-L., et Poté, J. (2011). (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes. *Quaternary Science Reviews*, 30(1), 224-233. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2010.10.013>
- Thonon, I. (2006). *Deposition of sediment and associated heavy metals on floodplains*. Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap, Faculteit Geowetenschappen Universiteit Utrecht.
- Toonen, W. H. J., Winkels, T. G., Cohen, K. M., Prins, M. A., et Middelkoop, H. (2015). Lower Rhine historical flood magnitudes of the last 450 years reproduced from grain-size measurements of flood deposits using End Member Modelling. *CATENA*, 130, 69-81. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.12.004>
- Tricart, J., et Bravard, J.-P. (1991). L'aménagement des trois plus grands fleuves européens : Rhin, Rhône et Danube. Problèmes et méfaits / The engineering works of the three largest European rivers: Rhine, Rhone and Danube. Problems and misdeeds. *Annales de Géographie*, 100(561), 668-713. <https://doi.org/10.3406/geo.1991.21654>

- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., et Eikenberg, J. (1999). *Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater*. 20.
- Tulla. (1827). *Mémoire sur la rectification du cours du Rhin depuis son débouché de la Suisse jusqu'à son entrée dans le grand duché de hesse darmstadt.pdf*.
- Tyła, M. (2019). Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland—Case Study. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 16(13), 2430. <https://doi.org/10.3390/ijerph16132430>
- Uehlinger, U., Arndt, H., Wantzen, K. M., et Leuven, R. S. E. W. (2009). The Rhine River Basin. In *Rivers of Europe* (p. 199-245). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-369449-2.00006-0>
- Uglietti, C., Gabrielli, P., Cooke, C. A., Vallenga, P., et Thompson, L. G. (2015). Widespread pollution of the South American atmosphere predates the industrial revolution by 240 y. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(8), 2349-2354. <https://doi.org/10.1073/pnas.1421119112>
- Van Der Perk, M., et Vilches, A. E. (2020). Compositional dynamics of suspended sediment in the Rhine River: Sources and controls. *Journal of Soils and Sediments*, 20(3), 1754-1770. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02490-5>
- Vauclin, S., Mourier, B., Dendievel, A.-M., Noclin, N., Piégay, H., Marchand, P., Vénisseau, A., de Vismes, A., Lefèvre, I., et Winiarski, T. (2020). Depositional environments and historical contamination as a framework to reconstruct fluvial sedimentary evolution. *Science of The Total Environment*, 142900. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142900>
- Vauclin, S., Mourier, B., Piégay, H., et Winiarski, T. (2020). Legacy sediments in a European context : The example of infrastructure-induced sediments on the Rhône River. *Anthropocene*, 31, 100248. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2020.100248>
- Verweij, M. (1999). *A watershed on the Rhine : Changing approaches to international environmental cooperation*. 9.
- Viers, J., Dupré, B., et Gaillardet, J. (2009). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers : New insights from a new database. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*, 16.
- Vink, R., et Behrendt, H. (2002). Heavy metal transport in large river systems : Heavy metal emissions and loads in the Rhine and Elbe river basins. *Hydrological Processes*, 16(16), 3227-3244. <https://doi.org/10.1002/hyp.1099>
- VNF. (2018). *Les chiffres clés du transport fluvial—Strasbourg*. VNF. <https://www.vnf.fr/vnf/chiffres-cles-fret-strasbourg/>
- Vogt. (1984). *Toute l'Alsace. [5], La Terre et les hommes*.
- Vogt, H. (1930-2012). (1980). *Etude géomorphologique du rebord sud-occidental du fossé rhénan*.
- von Gunten, H. R., Sturm, M., et Moser, R. N. (1997). 200-Year Record of Metals in Lake Sediments and Natural Background Concentrations. *Environmental Science et Technology*, 31(8), 2193-2197. <https://doi.org/10.1021/es960616h>
- Walser, E. (1959). Le bassin du Rhin à l'amont de Bâle et l'influence des lacs sur le régime du fleuve. *La Houille Blanche*, 2, 115-124. <https://doi.org/10.1051/lhb/1959028>
- Wang, S., Wang, Y., Zhang, R., Wang, W., Xu, D., Guo, J., Li, P., et Yu, K. (2015). Historical levels of heavy metals reconstructed from sedimentary record in the Hejiang River, located in a typical mining region of Southern China. *Science of The Total Environment*, 532, 645-654. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.035>

- Wantzen, K. M., Uehlinger, U., Van der Velde, G., Leuven, R. S. E. W., Schmitt, L., et Beisel, J.-N. (2022). Chapter 6—The Rhine River basin. In K. Tockner, C. Zarfl, et C. T. Robinson (Éds.), *Rivers of Europe (Second Edition)* (p. 331-389). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102612-0.00006-7>
- Wedepohl, H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Werner, L. G. (1934). Les Divagations du Rhin dans le Haut-Rhin. *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse (1828)*, 184-193.
- Wijnhoven, S., Thonon, I., Velde, G. V. D., Leuven, R., Zorn, M., Eijsackers, H., et Smits, T. (2006). The Impact of Bioturbation by Small Mammals on Heavy Metal Redistribution in an Embanked Floodplain of the River Rhine. *Water, Air, and Soil Pollution*, 177(1-4), 183-210. <https://doi.org/10.1007/s11270-006-9148-4>
- Winkels, H. J., Kroonenberg, S. B., Lychagin, M. Y., Marin, G., Rusakov, G. V., et Kasimov, N. S. (1998). Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. *Applied Geochemistry*, 13(5), 581-591. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00002-X)
- Woehrling, J.-M., et Zentralkommission für die Rheinschiffahrt (Éds.). (2015). *CCNR, Commission centrale pour la navigation du Rhin : [1815 - 2015], 200 ans d'histoire*. CCNR.
- Woodhead, A. L., Cosgrove, B., et Church, J. S. (2016). The purple coloration of four late 19th century silk dresses : A spectroscopic investigation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 154, 185-192. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.10.024>
- Wuscher, P. (2021). *Loess, alluvions et dépôts de pente du Fossé rhénan en Alsace de l'Eemien à l'Anthropocène : Approche pédosédimentaire, géomorphologie et chronostratigraphie* [These de doctorat, Strasbourg]. <https://www.theses.fr/2021STRAH009>
- Zahra, A., Hashmi, M. Z., Malik, R. N., et Ahmed, Z. (2014). Enrichment and geo-accumulation of heavy metals and risk assessment of sediments of the Kurang Nallah—Feeding tributary of the Rawal Lake Reservoir, Pakistan. *Science of The Total Environment*, 470-471, 925-933. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.017>
- Zalasiewicz, J., Waters, C. N., Williams, M., Barnosky, A. D., Cearreta, A., Crutzen, P., Ellis, E., Ellis, M. A., Fairchild, I. J., Grinevald, J., Haff, P. K., Hajdas, I., Leinfelder, R., McNeill, J., Odada, E. O., Poirier, C., Richter, D., Steffen, W., Summerhayes, C., ... Oreskes, N. (2015). When did the Anthropocene begin? A mid-twentieth century boundary level is stratigraphically optimal. *Quaternary International*, 383, 196-203. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2014.11.045>
- Zhang, H. (2007). The orientation of water quality variation from the metropolis river—Huangpu River, Shanghai. *Environmental Monitoring and Assessment*, 127(1), 429-434. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9292-8>
- Zhang, Y., Long, Y., Zhang, X., Pei, Z., Lu, X., Wu, Z., Xu, M., Yang, H., et Cheng, P. (2020). Using depression deposits to reconstruct human impact on sediment yields from a small karst catchment over the past 600 years. *Geoderma*, 363, 114168. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114168>



## Références

Directive, Euro n° 1 91/542/ EEC (A), 1 October 1991, amending Directive 88/77/EEC on the approximation of the laws of the Member States relating to measures against the emission of gaseous pollutants from diesel engines for use in vehicles, European Parliament

Directive, Euro n° 98/70/EC, 13 October 1998, relating to the quality of petrol and diesel fuels and amending Council Directive 93/12/EEC, European Parliament

Directive, Euro n°2000/60/EC, 23 October 2000, establishing a framework for Community action in the field of water policy, called « Directive Cadre sur l'Eau », European Parliament

Directive, Euro n°2008/105/EC, 16 December 2008, on environmental quality standards in the field of water policy, amending and repealing Council amending and repealing Council Directives 2/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC

# Acronymes

BP : Before Present

CAM : Central Age Model

CFCS : Constant Flux, Constant Sedimentation model

DEM : Digital Elevation Map

DRX : Diffraction des Rayons X / XRD

EDF : Electricité de France

EF : Enrichment Factor

EOST : Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre

EPSG : European Petroleum Survey Group (code de coordonnées GPS)

EPER : European Pollutant Emission Register

ETM : Elements-traces Métalliques

FOEN : Federal Office for the Environment /OFEV

GCA : Grand Canal d'Alsace

ICP AES : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

ICP MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy

IGN : Institut national de l'information géographique et forestière (France) / National Institute of Geographic and Forestry Information (France)

IRSL : Infra-Red Stimulated Luminescence

IRSL SG : IRSL Single Grain

IRSN : Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire (France)

ITES : Institut de la Terre et de l'Environnement de Strasbourg (France)

KP : Kilometric Point (PK)

LAS : Laboratoire d'Analyses des Sols et des Formations Superficielles

LIDAR : Light Detection and Ranging

LOI : Loss on Ignition

MAM : Minimum Age Model

MDPA : Mines Domaniales de Potasse d'Alsace

NPP : Nuclear Power Plant

OFEV : Office Fédéral de l'Environnement (Switzerland) / Federal Office for the Environment (Switzerland)

OHM : Observatoire Homme Milieu

OSL : Optically Stimulated Luminescence

PAAS : Post Archean Australian Shale

PK : Point Kilométrique / KP

P-OSL : Portable OSL

REE : Rare Earth Elements

RMSE : Mean Square Error

SD : Standard Deviation

SMIR : Spectroscopie Moyen Infrarouge

STEP : STation d'EPuration des eaux usées (WWTP)

SU : Stratigraphic Unit

VR : Vieux Rhin

WWII : Word War II, seconde guerre mondiale

XRD : X Ray Diffraction / DRX



# Table des illustrations et tableaux

## Liste des Figures

### Chapitre 2 – Cadre spatial

<b>Figure 1</b> : Sectorisation longitudinale du Rhin avec leurs sous-bassins et localisation du secteur étudié le long du Rhin supérieur entre Bâle et Strasbourg.....	15
<b>Figure 2</b> : Débits moyens mensuels interannuels et module du Rhin à Bâle sur la période 1891-2008 et débits moyens mensuels des principaux affluents du Rhin (Aare, Moselle, Main et Neckar ; 1931-2003). Données issues de la Commission internationale pour la protection du Rhin (Coblence, Allemagne) et de l'Office fédéral suisse de l'environnement (adapté de Arnaud, 2012 et Wantzen et al., 2022). .....	18
<b>Figure 3</b> : (a) Profil en long du Rhin actuel sur tout son cours depuis l'amont du lac de Constance (Bodensee) (adapté d'après Frings et al., 2019), (b) Localisation des sites de prélèvements et évolution diachronique du profil en long du Rhin entre Bâle et Maxau en réponse à la déglaciation post-würmienne et à la correction du Rhin, par secteurs. Adapté d'après CHR (1977), Carbiener et Dillmann (1992), Schmitt (2001), (c) Variations altimétriques post-correction du niveau d'eau, pour un débit de $540 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ à Bâle, au droit des échelles limnimétriques de Bâle, Rheinweiller, Sasbach et Rhinau, situées à proximité des sites sur lesquels des fosses et carottes ont été réalisés (adapté de Bensing, 1966). .....	19
<b>Figure 4</b> : Statistiques de crues sur la période 1891-2019 calculés par FOEN (a) par un ajustement de Pearson III graphique. La courbe rouge est la meilleure estimation. Les courbes bleues montrent l'intervalle de confiance à 95%. (b) avec les durées de retour des crues calculées représentés dans la table.....	20
<b>Figure 5</b> : Flux sédimentaires annuels moyens le long du Rhin, par classes granulométriques, entre 1991 et 2010 (adapté de Frings et al., 2019) .....	21
<b>Figure 6</b> : Impact paysager des aménagements : (a) Vue sur le Rhin depuis le rocher d'Istein vers 1820 peinte par P. Birmann (1758-1844) et (b) en 2010 (cliché F. Arnaud, 2010), (Arnaud et Schmitt, 2018). .....	21
<b>Figure 7</b> : Localisation des centrales nucléaires situées dans le bassin du Rhin et périodes d'exploitation. .....	25

<b>Figure 8</b> : Occupation du sol du bassin versant du Rhin supérieur (Corine Land Cover, 2018) .....	26
<b>Figure 9</b> : (a) Schéma conceptuel de la tendance évolutive des apports métalliques anthropiques dans les hydrosystèmes fluviaux européens depuis le milieu du XIXe siècle, (b) frise chronologique de faits historiques marquants liés aux aménagements du Rhin, aux activités anthropiques et à réglementation et mesures de protection environnementales européennes, françaises et rhénanes.....	27
<b>Figure 10</b> : Carte des sondages pénétrométriques réalisés dans la présente étude et épaisseurs sédimentaires associées.....	28
<b>Figure 11</b> : Localisation des sites d'échantillonnage le long du Rhin supérieur entre Bâle et Strasbourg .....	29
<b>Figure 12</b> : (a) Localisation du site de Kembs, à l'aval du barrage de dérivation de Kembs, avec le fond topographique basé sur le modèle numérique de terrain à 1m (RGE ALTI, IGN, 2009) et le LIDAR (Land Baden-Württemberg, 2000-2005) révélant les anciennes formes fluviales, (b) photographie de la zone de prélèvement de la carotte sédimentaire, (c) visualisation du profil en travers .....	30
<b>Figure 13</b> : (a) Localisation des zones de carottage de Marckolsheim et Baltzenheim, avec le fond topographique basé sur le modèle numérique de terrain à 1m (RGE ALTI, IGN, 2009) et le LIDAR (Land Baden-Württemberg, 2000-2005), révélant les anciennes formes fluviales, (b) profil en travers de Marckolsheim et photographie du site de prélèvement, (c) profil en travers de Baltzenheim prélevé sur une parcelle agricole et figure de la nature du comblement du paléo-chenal (modifié après Abdulkarim, 2023) .....	31
<b>Figure 14</b> : (a) Localisation du site de Rhinau à proximité du bras latéral du Schaftheu avec le fond LIDAR révélant les anciennes formes fluviales, (b) visualisation topographique basée sur le modèle numérique de terrain à 1m (RGE ALTI, IGN, 2009) et le LIDAR (Land Baden-Württemberg, 2000-2005) et un profil en travers à deux échelles, (c) photos du site lors de l'échantillonnage et submergé (cru du 01.2021).....	33
<b>Figure 15</b> : Contexte de prélèvement des dépôts de crue collectés le long du Rhin à la suite de la crue de janvier 2021 pour les échantillons RAU2a et RAU2b prélevés à Rhinau (débit maximal journalier à Bâle de $2,856 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , soit environ la $Q_2$ ) et à la crue de fin juillet 2021 pour les autres dépôts de crue (avec un débit maximal journalier à Bâle de $3,450 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , soit environ la $Q_6$ ) .....	34

### Chapitre 3 – Approche géochronologique multi-méthodes pour déchiffrer la sédimentation des plaines inondables (sub-) modernes (Rhin supérieur, France)

**Figure 16:** (a) Rhine catchment and topography, and location of the Upper Rhine valley (IKRS, 1977), (b) Schematic longitudinal sectorization of the Upper Rhine before the engineering works (from Carbiener, 1983, modified from Schmitt et al., 2009) and schematic current water pattern (reaches of Rhine canal and Old Rhine)..... 42

**Figure 17:** (a) Localization of the studied area on the Rhinau Island close to the Schaftheu, (b) Topographic visualization based on 1 m-Digital elevation model (RGE ALTI, IGN, 2009) and LIDAR (German Government, 2000-2005) and cross-sectional profiles, (c) Pictures of the studied site during sampling and submerged during the 01.2021 flood, (maximum mean daily discharge  $Q_{md}$  2,856 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>,  $\sim Q_2$ , Basel), sampling strategy on the pit ..... 43

**Figure 18:** Co-registreted scanned and – for some dates - digitized former maps and photographs, showing the Rhine evolution around the study site from 1778 to 2012 CE..... 51

**Figure 19:** (a) Mean yearly water level at the Rhinau gauging station (Maire and Sanchez-Perez, 1992); (b) Mean daily discharge of the Rhine at Basel for the period 1870-2021 and maximum instantaneous peaks for 1830-1870 (data FOEN). The 2 years, 10 years and 100 years maximum mean daily floods were calculated by an adjustment of Pearson III by the FOEN over the period 1891-2019 (data FOEN). For the period 1964-2020, the orange line corresponds to the flow diverted towards the GCA (1,550 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), when the black line corresponds to the flow transiting into the OR; (c) Maximum annual daily discharge and number of days of discharge > 2,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and 2,650 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Red years highlight intense floods (b) and/or long flooding periods (c)..... 52

**Figure 20:** (a) Grain-size frequency histogram for some samples. Samples from 7 and 37 cm are representative of the samples from 50 cm to the top. (b) Passega Diagram..... 54

**Figure 21:** (a) Stratigraphic log, (b) grain-size vertical evolution (% of different grain size fractions, profiles of  $D_{50}$  and  $D_{99}$ ; - in  $\mu\text{m}$ ), (c) mineralogical species (%) and (d) major geochemical composition and organic matter content (LOI) of the investigated pit..... 55

**Figure 22:** (a) MAM IRSL SG ages from corrected for fading, (b) curve of <sup>137</sup>Cs values for the pit and the core, (c) curve of <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub> values for the pit and the core, (d) IRSL screening values, (e) portable luminescence reader mean profiles with error bars from the standard deviation (measured twice) and (f) <sup>210</sup>Pb<sub>xs</sub> values according to the depth for the core (orange) and the pit (grey). The black dotted line represents the modelized global trend based on the <sup>137</sup>Cs ages for a constant deposition rate and a

constant source of  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ , with the top value of  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$  for the core as a reference. The shaded orange and grey areas represent minimum and maximum linear regressions obtained after 1,000,000 iterations randomly assigned within  $2\sigma$  (95 %) according to a normal distribution ( $N(\mu, 2\sigma)$ )..... 56

**Figure 23:**  $^{137}\text{Cs}$  decay-corrected values measured by the IRSN in sediments of the Upper Rhine close to Fessenheim ..... 57

**Figure 24:** (a) Abanico plots (Dietze et al., 2016) of single grain feldspar individual equivalent doses for the pit at 78 cm, 90 cm and 103 cm showing the  $De$  distribution of the data set. The mean value is indicated by the thin dotted line, the data dispersion is indicated by the light grey area and the  $2\sigma$  is indicated by the dark grey area. (b) Kernel density estimate plot of the same data set showing the  $De$  values in ascending order. CAM and MAM results are repositioned with the bold blue and red line respectively. .... 58

**Figure 25:** (a) Chronological tag synthesis on the pit; (b) mean sedimentation rates calculated for the pit (grey) and for the core (black) from (1)  $^{137}\text{Cs}$ , (2)  $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ , (3) pit sampling and former maps, (4)  $^{137}\text{Cs}$  and flood history/grain-size, (5) flood history/grain-size and former maps; (c) retained Age-depth model for the pit (black dotted line) based on the  $^{137}\text{Cs}$  results on the pit for the upper part and chronological tags i.e., historical maps, flood record, versus IRSL SG dating..... 64

#### Chapitre 4 – Trajectoire temporelle métallique de l'hydrosystème fluvial du Rhin supérieur par l'étude d'une archive sédimentaire de plaine inondable

**Figure 26:** (a) Catchment of the Rhine upstream the study area of Rhinau with a mapping of human activities generating pollution of the Rhine and/or its catchment from the EPER register, and the WWTP, (b) localisation of the sampling site on the Rhinau island with photographs of the local context during sampling and submerged during the 01.2021 flood (maximum mean daily discharge  $Q_{\text{md}}$  2,856  $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ,  $\sim Q_2$ , Basel), (c) broad and zoomed topographical cross section of the study area ..... 83

**Figure 27:** (a) Stratigraphical log with short description of the stratigraphic units, (b) grain-size content (% of clay, silt and sand),  $D_{50}$  and  $D_{99}$  ( $\mu\text{m}$ ) and (c) mineralogy (species %) ..... 86

**Figure 28:** Major element profiles (%) of the sedimentary archive based on bulk sediment samples and on samples of the decarbonated  $<2 \mu\text{m}$  fraction split in three groups (grey areas)..... 88

**Figure 29:** Stratigraphical logs and standardized profiles of all trace elements (Co, Rb, Nb, Mo, Sb, Cs, Pb, Th, Ta, U, Ba, Cr, Cu, Ni, V, Zn, Sr, Zr, Hf and Rare Earth elements) and major elements ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,

MgO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, LOI375, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, <2µm fractions (%), Sn/SiO<sub>2</sub>, Zn/SiO<sub>2</sub>, Pb/SiO<sub>2</sub> and Cu/SiO<sub>2</sub> profile. .... 90

**Figure 30:** Enrichment factor calculated for trace elements on samples between 70 and 0 cm depth, with TiO<sub>2</sub> as insoluble and conservative element and with the 70cm sample as the background sample. The shaded areas correspond to the intervals of 30 % and 40 % variation, below which variations remain low..... 90

**Figure 31:** Major element normalized under SiO<sub>2</sub> profiles (%) of the sedimentary archive ..... 92

**Figure 32:** Ratios of the major elements/SiO<sub>2</sub> versus the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> ratio, proxy of the natural grain-size and mineralogical sorting ..... 93

**Figure 33:** K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> versus CaO/SiO<sub>2</sub> of the bulk and the < 2 µm decarbonated fractions revealing several control factors. The blue arrow (1) highlights the mineralogical and grainsize change related to hydro-geomorphological changes. The green arrow (2) reveals other processes affecting the 35-5 cm layer of the pit, related to the decarbonated <2 µm fractions and to the K<sub>2</sub>O enrichment ..... 94

**Figure 34:** (a) Relation between discharge frequencies (Basel, source FOEN) and the suspended load concentrations (Weil am Rhein, source IKSR <https://iksr.bafg.de/iksr/>), Nov. 1995-Nov. 2018 which confirms that the ETM concentration database represents well the variability of the Rhine discharge and can therefore be considered as representative of Rhine suspended load chemical composition (b) mean Cu, Pb, Zn annual concentration measured in the water, 1994-2019, (c) Average annual Cu, Pb, Zn concentration in the suspended load measured at Weill-am-Rhein (IKSR monitoring – 1995-2018) and at Rhinau (2007-2014, source; <http://www.naiades.eaufrance.fr/>), compared to the bulk and <2µm concentrations measured on the Rhinau pit with its Log and age model..... 95

**Figure 35:** Cu, Pb, Zn, Sn sur SiO<sub>2</sub> versus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, reference lines (orange) considering natural grainsize and mineralogical sorting, based on samples >70cm and the most recent sedimentary deposits ..... 97

**Figure 36:** Comparison of the human metallic releases of Cu, Zn, Pb, Sn in the Upper Rhine catchment with the obtained concentrations in the sediment archive and in the suspended load monitoring at Basel (IKSR) ..... 99

**Figure 37:** (a) Declared releases of suspended load from the Alsatian potassium mining and other Alsatian industries from 1991 to 2002 (source: Direction régionale de l’Industrie, de la Recherche,



2002), (b) Declared releases of Pb, Cu and Zn by industries, WWTP (sources: EPER database and Direction régionale de l'Industrie, de la Recherche, 2002) ..... 101

## **Chapitre 5 - Variabilité spatio-temporelle du signal chimique en éléments métalliques induit par des apports anthropiques et enregistrés dans les unités morpho-sédimentaires du Rhin supérieur**

**Figure 38** : Logs stratigraphiques et unités stratigraphiques de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et Baltzenheim ..... 108

**Figure 39** : (a) Cartes digitalisées de l'évolution du Rhin autour de Marckolsheim entre 1778 et 2012 ; (b) Photographies aériennes historiques (issues de la base de données IGN remonterletemps) du feston de Marckolsheim entre 1956 et 1997 associés au débit mesuré à Bâle (issues des données FOEN) le jour de la prise de vue ..... 110

**Figure 40** : (a) Cartes digitalisées montrant l'évolution du Rhin autour de Kembs entre 1778 et 1925, open street map montrant le Rhin actuel ; (b) Photographies aériennes historiques (issues de la base de données IGN remonterletemps) du Rhin à l'aval du barrage de dérivation de Kembs entre 1949 et 1976 associés au débit mesuré à Bâle (issues des données FOEN) le jour de la prise de vue ..... 112

**Figure 41** : Profil de <sup>137</sup>Cs sur l'archive sédimentaire de Kembs et interprétation des taux sédimentaires associés aux repères chronologiques ..... 113

**Figure 42** : (a) Lidar autour de la zone de carottage de Kembs (Gouvernement allemand, 2000-2005), localisant le site de carottage et les profils en travers du VR réalisés aux PK 174.6 et 174.8, (b) profils en travers du VR diachroniques, réalisés en 1950, 1985 et 2009 à l'amont (PK 174,6) et à l'aval (PK 174,8) du site de carottage et morphologie des berges du VR à hauteur du site de carottage (LIDAR allemand) ..... 114

**Figure 43** : Granulométrie des sédiments avec (a) l'histogramme de Fréquence, de 0,017µm à 2000 (b) le diagramme ternaire des textures, (c) le Diagramme de Passega, (d) les profils de concentrations des fractions argileuses (< 2 µm), limoneuses (2-50 µm) et sableuses (50 à 2000 µm) ..... 116

**Figure 44** : (a) Comparaison de la minéralogie obtenue dans les différentes archives sédimentaires et dépôts de crues et (b) variations avec la profondeur des espèces minérales au sein des différents profils sédimentaires ..... 117

**Figure 45** : Synthèse des concentrations en éléments majeurs et traces au sein des sédiments rhénans ..... 119

<b>Figure 46</b> : Profils de concentrations en éléments majeurs avec la profondeur sur les différentes archives sédimentaires .....	121
<b>Figure 47</b> : Profils de concentrations en éléments en traces avec la profondeur sur les différentes archives sédimentaires .....	123
<b>Figure 48</b> : Repères temporels établis sur les archives sédimentaires de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et Baltzenheim .....	125
<b>Figure 49</b> : Eléments chimiques (a) majeurs et (b) en traces sur SiO <sub>2</sub> , comparé au rapport Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	127
<b>Figure 50</b> : (a) CaO/SiO <sub>2</sub> vs Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> non contrôlé par un tri granulométrique mais possiblement par des changements minéraux au sein des fractions fines < 2µm, (b) profile de CaO/TiO <sub>2</sub> avec la profondeur.....	128
<b>Figure 51</b> : Profils des éléments majeurs sur TiO <sub>2</sub> avec la profondeur sur les différentes archives sédimentaires .....	130
<b>Figure 52</b> : Spectre des terres rares normalisés sur le Post-Archean Australian Shale (PAAS) .....	133
<b>Figure 53</b> : Facteurs d'enrichissements des éléments en traces des archives sédimentaires de Rhinau, Marckolsheim, Kembs et Baltzenheim (rouge) et des dépôts de crues récents associés (noir). Les facteurs d'enrichissements calculés reposent sur TiO <sub>2</sub> comme élément insoluble et sur l'échantillon profond de chaque archive sédimentaire (noté en gris) comme échantillon de référence .....	134
<b>Figure 54</b> : Définition des lignes de références grâce aux rapports Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> qui tiennent compte du tris granulométrique et minéralogique naturel. Calcul des proportions d'enrichissement de Sn, Pb, Zn, Mo et Sb à partir de l'écart à ces lignes de références. Impossibilité de définir une ligne de référence unique pour Cu .....	136
<b>Annexes</b>	
<b>Figure 55</b> : (a) Suivi des ions chlorures dans le Rhin à l'amont et à l'aval des rejets des MDPAs dans le Rhin et (b) carte localisant les stations de mesures chimiques de l'eau du Rhin (données issues du suivi de la CIPR) .....	
<b>Figure 56</b> : (a) Localisation des échantillons MDPA1 et MDPA3 par rapport aux autres échantillons collectés le long du Rhin supérieur .....	
<b>Figure 57</b> : (a) Profile de concentrations en K <sub>2</sub> O et en CaO et profils de <sup>86</sup> Sr/ <sup>87</sup> Sr sur les 75 cm du sommet de l'archive de Rhinau .....	

**Figure 58** : Profils de concentration en  $K_2O$  (%) dans les différentes archives sédimentaires rhénanes, dans les dépôts de crue actuels et dans les échantillons des MDPAs, versus la profondeur (m) .....

**Figure 59** :  $K_2O/SiO_2$  versus  $Al_2O_3/SiO_2$  dans les dépôts sédimentaires rhénans .....

**Figure 60** : Relation entre le potassium, le calcium et le strontium avec les variations de  $CaO/Sr$  et  $K_2O/Sr$  avec la profondeur,  $CaO/Sr$  versus  $K_2O/Sr$  et  $^{87}Sr/^{86}Sr$  versus  $CaO/Sr$  .....

# Liste des Tableaux

## Chapitre 1 – Introduction et positionnement de la thèse

**Table 1 :** Identification des méthodes de datation et des combinaisons méthodologiques utilisées pour dater des sédiments fins de zones inondables disponibles dans la littérature scientifique..... 10

## Chapitre 2 – Cadre spatial

**Table 2 :** Codes d'identification et coordonnées GPS associées aux échantillons prélevés..... 29

## Chapitre 3 – Approche géochronologique multi-méthodes pour déchiffrer la sédimentation des plaines inondables (sub-) modernes (Rhin supérieur, France)

**Table 3:** Total number of floods, and corresponding yearly mean durations of flooding, before and after the canalization (AD 1963) and for different discharge thresholds (2,000 and 2,650 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>; Basel). 2,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> corresponds to the bankfull discharge before canalization. Since the canalization and the construction of the agricultural weirs, 2,000 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> corresponds to local floods in the island (including the study site). 2,650 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> corresponds to a widespread flooding of the island after canalization..... 53

**Table 4:** Sediment rate calculated from the <sup>137</sup>Cs for the pit and the core, if the pic corresponds to CE 1986.25 and that the beginning of the <sup>137</sup>Cs corresponds to the massive nuclear tests with uncertainties about the year CE (1950-1955) and the depth of this event..... 57

**Table 5:** Summary data of luminescence dating for single grain IRSL with the concentration of dose rate relevant elements (K, Th, U), assumed water average content (W) during burial, the dose rate (D), the mean equivalent dose (De) value for the Minimum Age Model (MAM) and for the Central Age Model (CAM) IRSL Single grain dating ..... 59

## Chapitre 4 – Trajectoire temporelle métallique de l'hydrosystème fluvial du Rhin supérieur par l'étude d'une archive sédimentaire de plaine inondable

**Table 6:** Enrichment factor and proportion of enrichment obtained from the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> variability for Cu, Zn, Sn, Pb and for each studied depth (cm) ..... 98

## Chapitre 5 – Variabilité spatio-temporelle du signal chimique en éléments métalliques induit par des apports anthropiques et enregistrés dans les unités morpho-sédimentaires du Rhin supérieur

**Table 7** : Résultats de  $^{137}\text{Cs}$  dans les sédiments de Marckolsheim ..... 111

### Annexes

**Table 8** : Composition minéralogique des échantillons du terril Alex des MDPAs (%) .....

**Table 9** : Composition chimique en éléments majeurs (%) et du strontium ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) au sein des échantillons des MDPAs .....

**Table 10** : Données isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans des dépôts sédimentaires de Rhinau, des dépôts de crue et des échantillons issus des terrils des MDPAs .....

## **Annexes**



Annexe 1 : Effet des Mines de potasse sur les enrichissements en  $K_2O$   
des archives sédimentaires du Rhin supérieur





# Effet des Mines de potasse sur les enrichissements en $K_2O$ des archives sédimentaires du Rhin supérieur

## Introduction

Les pressions historiques passées exercées sur le Rhin supérieur par les activités humaines et enregistrées au sein des archives sédimentaires sont multiples comme l'a montré l'étude des éléments métalliques dans les **Chapitres 4 et 5**. L'analyse des éléments majeurs effectuée dans ce cadre a notamment révélé une anomalie en potassium. Ce chapitre s'intéresse plus précisément à l'origine de ces variations en potassium. Le potassium est souvent utilisé comme fertilisant pour les terres agricoles (Wang et al., 2013). Néanmoins, comme pour les éléments majeurs en général, le potassium anthropique d'origine agricole apporté au sein des dépôts sédimentaires alluviaux est souvent négligeable au regard des variations naturelles en ce même élément (Salminen et al., 2005). Le contexte alsacien est par contre marqué par une activité anthropique spécifique : l'extraction de sylvinite (KCl ; Dieperink, 2011) tout au long du XX<sup>e</sup> siècle par les Mines Domaniales de Potasse d'Alsace (MDPA) à proximité de Mulhouse pour la production d'engrais potassiques. Outre les terrils salés qui ont induit une salinisation de la nappe phréatique rhénane (Tricca et al., 1999; Durand et al., 2005; Lucas et al., 2010), des rejets de saumures issues des MDPA dans le Rhin ont également induit une salinisation de l'eau du Rhin comme l'illustre le suivi international sur le long terme des chlorures, à l'amont et à l'aval du rejet des MDPA (Figure 55).

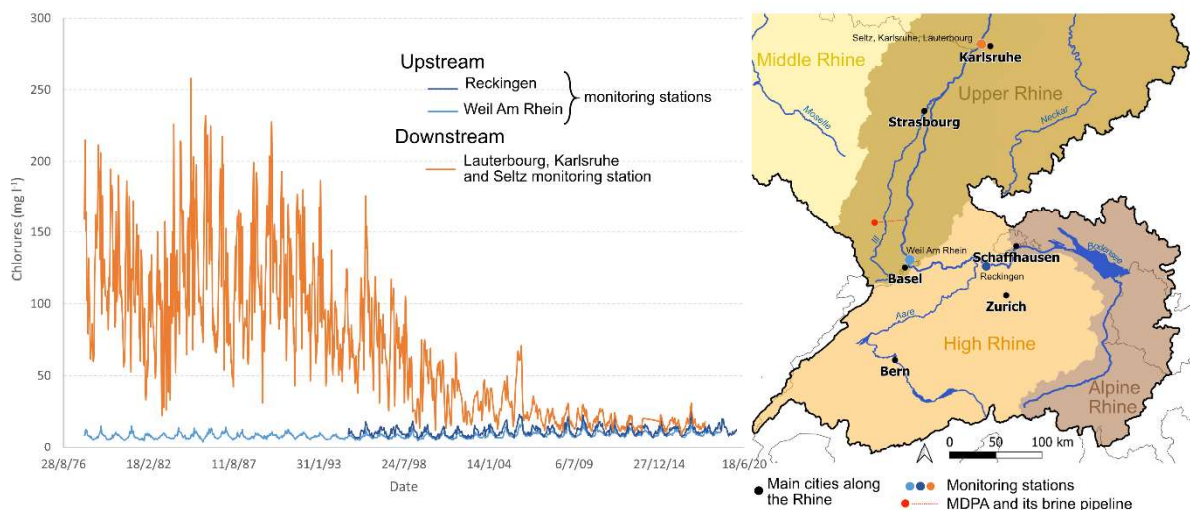


Figure 55 : (a) Suivi des ions chlorures dans le Rhin à l'amont et à l'aval des rejets des MDPA dans le Rhin et (b) carte localisant les stations de mesures chimiques de l'eau du Rhin (données issues du suivi de la CIPR)

A ces apports liquides au Rhin s'ajoutait un rejet très important de matières en suspension (Gözl, 1990; DREAL, 2014; Frings et al., 2019). Nous proposons d'évaluer dans ce chapitre si les MDPA, par l'émission de très larges volumes de matières en suspension dans le Rhin liées au rejet de saumures, pourraient être à l'origine des enrichissements de  $K_2O$  observés dans certaines archives sédimentaires rhénanes.

Cette étude est basée sur la combinaison (i) de l'analyse chimique spatialisée et temporelle des anomalies en  $K_2O$  dans les archives sédimentaires, (ii) de la connaissance historique des pressions exercées par les rejets des MDPA au sein de l'hydrosystème rhénan et (iii) de l'analyse du rapport isotopique  $^{87}Sr/^{86}Sr$  des sédiments rhénans.

## Matériel et méthodes

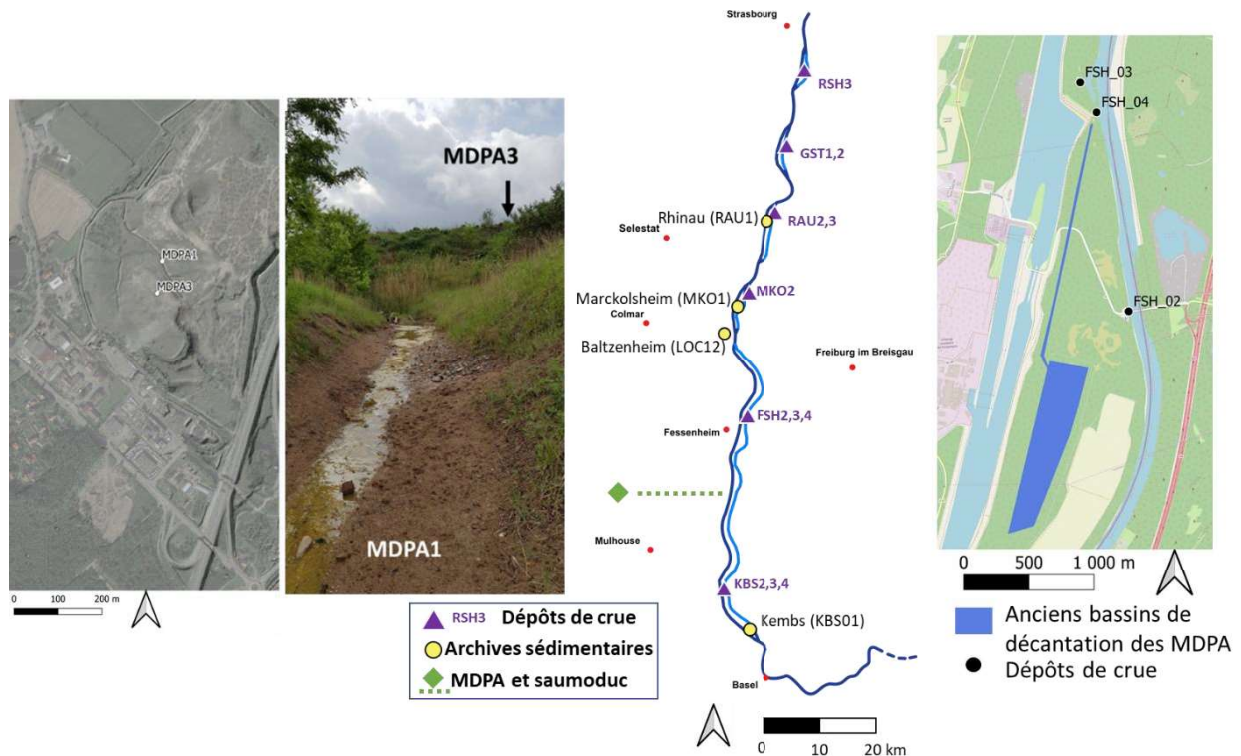


Figure 56 : Localisation des échantillons MDPA1 et MDPA3 par rapport aux autres échantillons collectés le long du Rhin supérieur

Cette étude repose sur les résultats chimiques des échantillons des archives sédimentaires de Rhinau (RAU1), Marckolsheim (MKO1), Kembs (KBS1) et des dépôts de crues (KBS2, KBS3, KBS4, FSH2, FSH3, FSH4, MKO2, RAU2a, RAU2b, RAU3, GST1, GST2, RSH3) présentés dans le **Chapitre 2**. Les modèles d'âges utilisés pour les dépôts sédimentaires historiques de Rhinau, Marckolsheim et Kembs sont présentés dans les **Chapitres 3 et 5**.

Il est aujourd'hui impossible d'échantillonner et d'analyser la composition des matières en suspension historiquement émises dans le Rhin par les MDPA puisque ces rejets ont cessé depuis l'arrêt de l'exploitation (2002) et de la dissolution accélérée (2011). Nous avons supposé que les terrils des MDPA, qui stockent les fractions insolubles d'exploitation, pouvaient refléter ces matières en suspension historiques. Deux échantillons (MDPA1 et MDPA3, Figure 56) ont été collectés en mai 2022 sur le terril Alex qui se compose des résidus miniers de la première période de l'exploitation des MDPA. Ces échantillons ont été caractérisés chimiquement (ICP-MS/AES) et minéralogiquement (DRX) suivant le même protocole analytique que les sédiments rhénans (**Chapitres 4 et 5**).

Pour cette étude, nous avons analysé le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  d'échantillons de la fosse de Rhinau, des dépôts de crue et des échantillons prélevés sur le terril des MDPA. L'objectif est d'évaluer l'apport potentiel de sédiments spécifiques liés à l'activité des MDPA au sein des dépôts sédimentaires rhénans historiques. L'isotope  $^{87}\text{Sr}$  est un isotope radiogénique du strontium dont l'abondance est impactée par la décroissance du  $^{87}\text{Rb}$  (dont la demi-vie est de  $48,8 \cdot 10^9$  années) alors que le  $^{86}\text{Sr}$  est un isotope stable non radiogénique. De ce fait, le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  varie dans les matériaux naturels. Ces variations sont classiquement utilisées comme traceurs de l'origine des matériaux. Le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  est ainsi utilisé pour l'étude des sources des magmas et roches (Hajj et al., 2017), la caractérisation des flux superficiels d'eau et de matières (Schmidt et al., 2017; Deng et al., 2021) ou pour l'étude des interactions entre les sols et les végétaux (Schmitt et al., 2017). Différentes études ont caractérisé dans le passé l'impact des MDPA grâce au rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans les eaux souterraines (Durand et al., 2005; Lucas et al., 2010) et superficielles (Buhl et al., 1991; Tricca et al., 1999; Durand et al., 2005; Reiller, 2018). Ces études, dont les résultats sont résumés Figure 57, ont montré que les saumures induites par les activités minières, rejetées dans le Rhin ou s'infiltrant dans la nappe phréatique, ont un rapport isotopique compris entre 0,70909 et 0,70954 (Tricca et al., 1999; Durand et al., 2005; Lucas et al., 2010). Ces eaux sont plus radiogéniques que ne le sont les eaux naturelles qui sont comprises entre 0,7084 et 0,7086 (Tricca et al., 1999; Durand et al., 2005; Lucas et al., 2010; Reiller, 2018). Dans ce contexte, nous avons supposé que le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  pourrait être pertinent pour évaluer l'impact des mines de potasses sur les dépôts sédimentaires déposés le long du Rhin supérieur.

Le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a été mesuré sur deux échantillons des mines de potasse (MDPA1 et MDPA3) en raison de leurs différences minéralogiques importantes (proportion entre minéraux silicatés et minéraux carbonatés notamment), ainsi que sur certains échantillons de l'archive de Rhinau (entre 5 et 75 cm de profondeur, **Chapitre 4**) et sur plusieurs dépôts de crues échantillonnés le long du Rhin (KBS4, FSH3, FSH4, MKO2, RAU3, Figure 56). Le strontium a été extrait des échantillons par chromatographie avec la résine sélective Sr-Spec, après attaque acide des échantillons selon la technique classiquement utilisée au laboratoire ITES (e.g., Chabaux *et al.*, 2019; Ranchoux *et al.*, 2021). Le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  a été déterminé par spectrométrie de masse à source plasma et multi collection (MC – ICPMS Neptune). L'erreur analytique pour le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  était inférieure ou égale à 0,00001 ( $2\sigma$ ). Des dupliquas identiques ont également validé la reproductibilité des mesures (Table 10).

## Résultats

### Minéralogie et Chimie des échantillons du terril des MDP A

Les deux échantillons prélevés sur le terril des MDP A ont des caractéristiques minéralogiques assez contrastées (Table 8). MDP A1 est riche en minéraux carbonatés (Calcite, Dolomite représentent plus de 25 %) et Gypse, mais contient très peu de quartz (seulement 2,5 %) et relativement peu de minéraux porteurs de potassium (<29%) : Sanidine, Muscovite, Orthose et Microcline. MDP A1 contient également de l'anhydrite (10 %) et des traces de Celestine, Halite et Barite détectées uniquement dans cet échantillon, en plus de la Kaolinite et de la Riebeckite. MDP A3 est à l'inverse un échantillon riche en Quartz (36 %) ainsi qu'en minéraux potassiques (~40 %) mais contient très peu de minéraux carbonatés et de Gypse (moins de 10 %), aucuns minéraux évaporitiques et environ 2 % de minéraux argileux (Kaolinite, Riebeckite).

Composition minéralogique des sédiments tamisés à 2 mm (%)

id	Quartz	Gypse	Calcite	Dolomite	Sanidine	Muscovite	Orthose / Microcline	Clinocllore	Al-bite	Anhydrite	Kaolinite	Riebeckite	Autres
Formule chimique	SiO <sub>2</sub>	Ca (SO <sub>4</sub> ) (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	K(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	(Mg,Fe) <sub>x</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>x</sub>	Na(AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	CaSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> (OH)(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )	(Na,Ca) <sub>2</sub> (Fe,Mn) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH,F) <sub>2</sub>	
MDPA1	2,5	27,9	13,6	11,7	10,4	7,1	11,6	0,5	-	10,6	0,7	0,6	Selestine (SrSO <sub>4</sub> , 1,3), Halite (NaCl, 0,9), Barite (Ba(SO <sub>4</sub> ), 0,6)
MDPA3	36,5	1,3	5,9	-	9,1	10,9	19,2	2,2	13,1	-	1,4	0,4	-

Table 8 : Composition minéralogique des échantillons du terril Alex des MDP A (%)

Ces contrastes minéralogiques entre les deux échantillons expliquent leurs contrastes chimiques très marqués pour SiO<sub>2</sub> et pour CaO (Table 9). MDP A1 contient beaucoup de CaO (27 %) contrairement à MDP A3 (< 5 %) et aux dépôts sédimentaires rhénans (environ 10 et 17 %). A l'inverse, MDP A3 est riche en SiO<sub>2</sub> (> 65 %) comme le sont les dépôts sédimentaires rhénans en général (**Chapitre 5**), alors que MDP A1 n'en contient que très peu (~16 %).

Composition chimique en éléments majeurs, Sr et Rb des sédiments tamisés à 2 mm (% et mg kg<sup>-1</sup> pour Sr et Rb)

Depth	Perte 110	Perte 375	Perte 1000	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sr	Rb
LD				0,3	0,04	0,01	0,02	0,01	0,0001	0,0008	0,02	0,008	0,005	1,33	2
MDPA1	10,9	3,3	12,8	16,1	6,11	3,93	27,25	2,66	0,045	0,26	0,48	2,80	0,076	5691	62
MDPA3	2,7	3,3	4,8	65,7	10,03	1,15	4,38	3,25	0,084	0,53	0,47	2,37	0,183	190	120

Table 9 : Composition chimique en éléments majeurs (%) et du strontium (mg kg<sup>-1</sup>) au sein des échantillons des MDP A.

### Enrichissement en K<sub>2</sub>O au sein des archives sédimentaires

A Rhinau, la concentration en potassium dans le sédiment total augmente légèrement entre 40 et 30 cm, passant de 1,6 à 2 %, avant de diminuer légèrement vers la surface pour atteindre 1,7 %

(Figure 57). Ces variations en potassium au sein du sédiment total sont faibles au regard des incertitudes analytiques et suivent la tendance générale des éléments insolubles au-dessus de la passée sableuse ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Figure 31). Aux mêmes profondeurs que les variations en potassium, la concentration en calcium montre un comportement inverse avec une diminution entre 45 et 30 cm (de 16,2 à 13,2 %) suivi d'une augmentation vers la surface où la concentration atteint environ 15,4 %. Néanmoins, le rapport  $\text{K}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  représenté en fonction du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  fait apparaître un léger enrichissement en potassium des échantillons entre 30 cm et la surface (Figure 59).  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pouvant être considéré comme un index d'enrichissement du sédiment en phases argileuses (Galy & France-Lanord, 2001; Bouchez et al., 2011; Faměra et al., 2021), un processus autre que le tri granulométrique doit intervenir dans cet enrichissement. Cet enrichissement se retrouve également dans les fractions  $< 2 \mu\text{m}$  avec les trois échantillons superficiels (de 6 à 26 cm) légèrement enrichis contrairement aux échantillons profonds (76 et 36 cm) qui s'alignent sur la ligne de référence – assimilée au fond géochimique variant en fonction de la composition granulométrique et minéralogiques du sédiment (Figure 59). Dans le cadre de cette interprétation et selon le modèle d'âge établi au **Chapitre 3**, l'enrichissement en potassium constaté dans la composition totale des sédiments ainsi que dans les fractions  $< 2\mu\text{m}$  débute dans la première moitié du 20<sup>e</sup> siècle, pour atteindre un maximum dans les années 1980 et reste élevé jusqu'à aujourd'hui avec cependant une légère diminution.

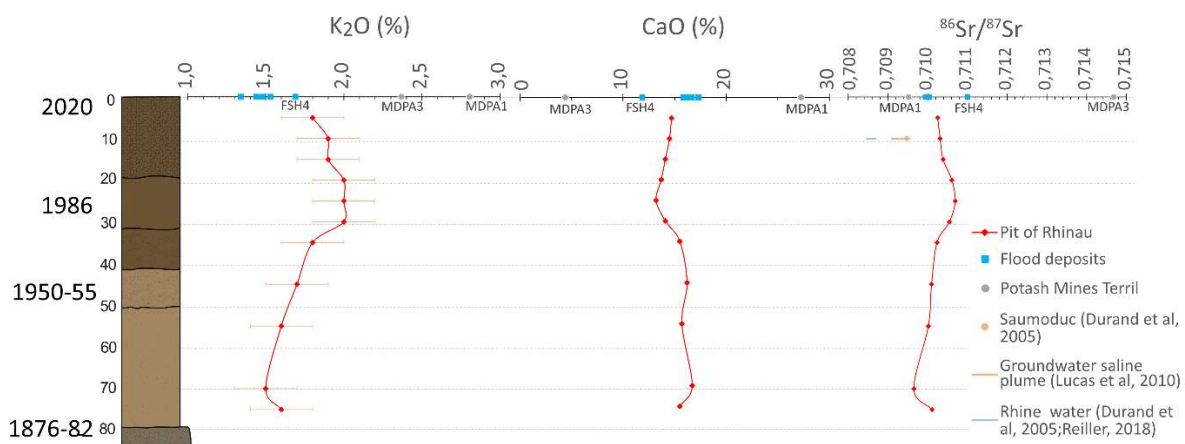


Figure 57 : Profil de concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$  et en  $\text{CaO}$  et profils de  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  sur les 75 cm supérieurs de l'archive de Rhinau

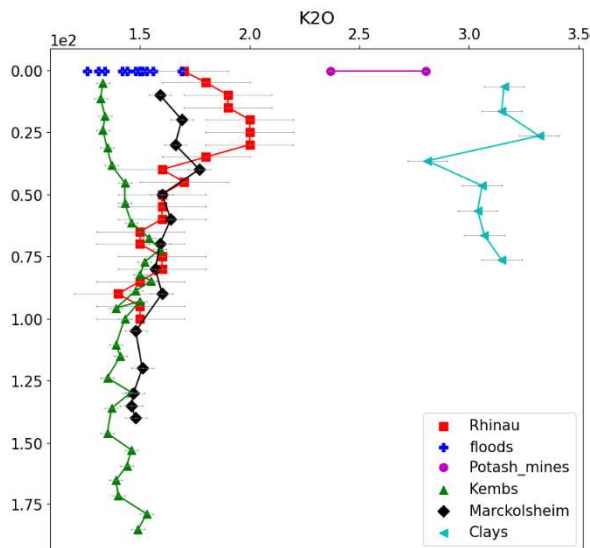


Figure 58 : Profils de concentration en  $K_2O$  (%) dans les différentes archives sédimentaires rhénanes, dans les dépôts de crue actuels et dans les échantillons des MDP, versus la profondeur (m)

A Marckolsheim les concentrations en  $K_2O$  varient faiblement mais augmentent vers le sommet de l'archive passant de  $\sim 1,48$  % en moyenne pour les profondeurs supérieures à 90 cm, à 1,63 % entre 90 cm et la surface (Figure 58). Ces tendances apparaissent liées à l'augmentation de la proportion d'orthose entre 90 cm et la surface (Figure 44). Dans le diagramme  $K_2O/SiO_2$  vs  $Al_2O_3/SiO_2$ , les échantillons de Marckolsheim peuvent être scindés en deux sous-groupes (Figure 59). Le premier regroupe les sédiments profonds (entre 145 et 90 cm) pour lesquels les rapports  $K_2O/SiO_2$  varient peu et s'alignent sur la ligne de référence représentant le bruit de fond géochimique (ligne orange, Figure 59). Les variations observées dans ces échantillons sont donc au premier ordre à relier aux variations minéralogiques / granulométriques de ces sédiments. A l'inverse, le second groupe qui se compose des sédiments superficiels (< 90 cm) se place au-dessus du bruit de fond géochimique. Une telle position indique un enrichissement de ces échantillons en  $K_2O$ . Le modèle d'âge obtenu pour la carotte de Marckolsheim indique que les enrichissements en potassium constatés à Marckolsheim débutent dans la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle et sont maximaux au sommet de l'archive, c'est-à-dire dans les années 1960 (arrêt de la sédimentation).

A Kembs, les concentrations en  $K_2O$  diminuent entre 198 et 127 cm de 1.5 à 1.35 %, avant d'augmenter pour atteindre 1.60 % à 74 cm, puis finalement diminuent jusqu'à 1.3 % en surface. A l'inverse des sédiments de Marckolsheim et Rhinaiu, le rapport  $K_2O/SiO_2$  dans l'archive de Kembs varie avec le rapport  $Al_2O_3/SiO_2$  le long de la ligne représentative du bruit de fond géochimique (Figure 59), attestant pour ces échantillons d'une variabilité avec la profondeur largement contrôlée par les variations minéralogiques. Aucun enrichissement significatif en  $K_2O$  n'apparaît donc pour cette carotte.

Les différents dépôts de crues collectés en 2021 le long du Rhin entre Bâle et Strasbourg montrent des concentrations en potassium comprises entre 1,3 et 1,7  $mg\ kg^{-1}$ . La représentation du rapport  $K_2O/SiO_2$  avec le rapport  $Al_2O_3/SiO_2$  (Figure 59) montre que pour ces échantillons la variabilité en  $K_2O$  résulte

des variations liées aux différences granulométrique et minéralogique entre échantillons. Le dépôt FSH4 est le seul à être enrichi en  $K_2O$  (Figure 59). FSH4 est différent des autres dépôts de crues rhénans récents d'un point de vue minéralogique avec une proportion de quartz, de muscovite, d'orthose et d'albite plus importante et des concentrations en calcite et en dolomite moindres (Figure 44). A cette exception près, les sédiments déposés actuellement le long du Rhin supérieur attestent l'absence d'enrichissement important en  $K_2O$ .

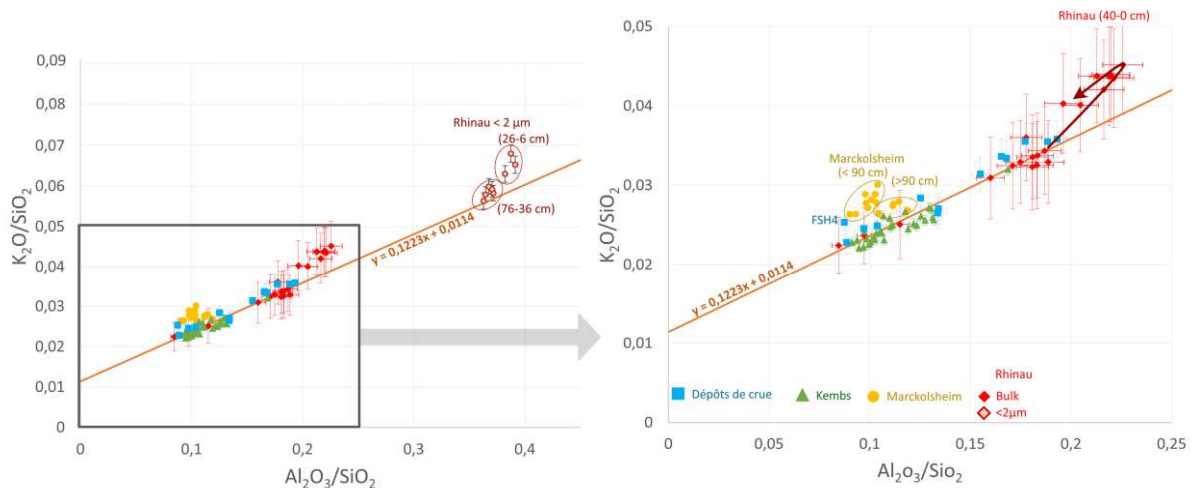


Figure 59 :  $K_2O/SiO_2$  versus  $Al_2O_3/SiO_2$  dans les dépôts sédimentaires rhénans

### Concentration en Sr et rapport isotopique $^{87}Sr/^{86}Sr$

Bien que Sr soit largement contrôlé par le comportement de CaO au sein des dépôts sédimentaires rhénans (coefficient de corrélation de Pearson  $> 0,95$  au sein des archives sédimentaires de Rhinau et Marckolsheim), le rapport CaO/Sr montre des variations significatives avec en particulier une nette distinction entre les sédiments rhénans subactuels et les échantillons prélevés sur les terrils des MDPA (Figure 60). Cela se retrouve aussi pour le rapport  $K_2O/Sr$ . Les deux rapports  $K_2O/Sr$  et CaO/Sr varient avec la profondeur en sens opposé dans la partie supérieure de la carotte de Rhinau (40-0 cm) et pour la passée sableuse (90-80 cm). Cela explique les anti-corrélations observées par les points représentatifs de ces échantillons dans le diagramme  $K_2O/Sr$  vs CaO/Sr (Figure 60).

Concernant le rapport isotopique  $^{87}Sr/^{86}Sr$ , les sédiments rhénans actuels (dépôts de crues) et anciens (archive de Rhinau) sont plus radiogéniques que les eaux du Rhin (Figure 57). Au sein de l'archive de Rhinau, le rapport isotopique du Sr est stable (à  $\sim 0,71001$ ) entre 70 et 36 cm, hormis à 70 cm avec un rapport isotopique légèrement plus faible ( $0,709652 \pm 0,000006$ ). Il augmente entre 36 et 26 cm, avant de diminuer vers la surface pour retourner vers des valeurs similaires à celles mesurées au-delà de 36 cm, atteignant  $0,710251 \pm 0,000005$  au sommet de la séquence sédimentaire. Les dépôts sédimentaires de Rhinau les plus radiogéniques en  $^{87}Sr/^{86}Sr$  (entre 30 et 20 cm) sont ceux marqués par des concentrations en potassium les plus élevés et en calcium les plus faibles (Figure 57). Ce sont



également ces échantillons très radiogéniques qui contiennent les fractions < 2µm enrichies en potassium (Figures 58 et 59). Les rapports isotopiques des dépôts de crue actuels sont peu variables (entre 0,70994 et 0,71005) et se rapprochent des rapports isotopiques mesurés au sommet et à la base de l'archive de Rhinau. Seul un dépôt sédimentaire, prélevé à Fessenheim (FSH4), montre un rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  plus élevé (de  $0,711005 \pm 0,000007$ , Figure 57). Enfin, les rapports isotopiques pour les deux échantillons prélevés sur le terriil Alex ont des valeurs très différentes : 0,70952 pour l'échantillon MDPA1 et 0,71438 pour MDPA3 (Table 10).

Zone de prélèvement	Sample id	Depth (cm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Fosse de Rhinau (RAU1)	RAU1_5	5	78	268	$0,710251 \pm 0,000005$
	RAU1_10	10	80	268	$0,710311 \pm 0,000006$
	RAU1_15	15	83	279	$0,710386 \pm 0,000009$
	RAU1_20	20	89	260	$0,710607 \pm 0,000008$
	RAU1_25	25	86	258	$0,710691 \pm 0,000009$
	RAU1_30	30	83	260	$0,710547 \pm 0,000010$
	RAU1_35	35	75	279	$0,710233 \pm 0,000011$
	RAU1_45	45	63	282	$0,710096 \pm 0,000008$
	RAU1_55	55	64	281	$0,710016 \pm 0,000010$
	RAU1_70	70	59	314	$0,709652 \pm 0,000006$
RAU1_75	75	82	282	$0,710107 \pm 0,000006$	
Terriil Alex (MDPA)	MDPA1	0	62	5691	$0,709518 \pm 0,000006$
	MDPA3	0	157	2570	$0,714684 \pm 0,000009$
Dépôts de crue	KBS4	0	58	258	$0,710037 \pm 0,000006$
	FSH3	0	67	279	$0,709949 \pm 0,000006$
	FSH4	0	61	249	$0,711005 \pm 0,000007$
	RAU3	0	77	286	$0,709941 \pm 0,000006$
	MKO2	0	62	282	$0,710047 \pm 0,000004$
Duplicats	RAU1_30	30	83	260	$0,710547 \pm 0,000006$
	RAU1_30	30	83	260	$0,710549 \pm 0,000006$

Table 10 : Données isotopiques  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans des dépôts sédimentaires de Rhinau, des dépôts de crue et des échantillons issus des terrils des MDPA

## Discussion

Bien que considéré comme étant un élément mobile (Nesbitt et al., 1980) et affecté par la végétation (Boyle & Voigt, 1973), le potassium dans les échantillons de Rhinau suit davantage le comportement des éléments réputés immobiles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Figures 31 et 49). Des enrichissements en potassium apparaissent pour les archives de Marckolsheim et Rhinau. De plus, aucun échantillon n'apparaît appauvri en  $\text{K}_2\text{O}$  par rapport à la ligne de référence de la Figure 59. Cela serait attendu si le processus d'enrichissement en  $\text{K}_2\text{O}$  observé dans certains niveaux de ces archives sédimentaires était lié à une mobilité post-dépositionnelle du  $\text{K}_2\text{O}$  au sein des sédiments rhénans. Nous proposons donc que les

enrichissements observés en  $K_2O$  dans les dépôts sédimentaires de Marckolsheim et Rhinau témoignent de périodes au cours desquelles les sédiments déposés étaient enrichis en  $K_2O$  par les rejets des MDPA dans le Rhin. Nos données montrent que ces enrichissements dans l'archive de Rhinau touchent également les fractions fines ( $< 2 \mu m$ ) des sédiments. Cela suggère qu'une partie au moins des phases porteuses de cet enrichissement se trouve dans ces fractions fines (phases argileuses et/ou minéraux silicatés plus riches en  $K_2O$  ; notamment une forte adsorption de  $K_2O$  sur certaines phases de ces fractions fines (Salminen et al., 2005)).

Nos données montrent par ailleurs que les anomalies en potassium ne sont détectées qu'à l'aval du saumoduc, dans les dépôts sédimentaires historiques de Rhinau et Marckolsheim. Les dépôts sédimentaires historiques de Kembs situés à l'amont du saumoduc ne montrent aucune anomalie. Sur le tronçon entre Kembs et Rhinau, le Rhin ne collecte aucun affluent majeur. Il est reconnu que l'activité des mines de potasses en plus d'avoir rejeté du  $K_2O$  dissous en forte quantité dans les eaux (Durand et al., 2005) a rejeté dans le Rhin des quantités importantes de matières en suspension (Gözl, 1990; Frings et al., 2019). Selon Tricca *et al.* (1999), la minéralogie des matières en suspension historiquement émises par le saumoduc se compose (1) de minéraux évaporitiques (anhydrites et halite), (2) de calcite et (3) de muscovite. Par ailleurs, selon Gözl (1990), les rejets des MDPA induisent un changement de la minéralogie des argiles le long du Rhin avec une augmentation de la proportion d'Illite.

Nous proposons sur la base de ces différents éléments que les enrichissements en  $K_2O$  dans les dépôts de Marckolsheim et de Rhinau sont liés à l'apport dans le Rhin par les MDPA de sédiments issus de l'exploitations des mines de potasses ou du lessivage des terrils, ces sédiments étant plus riches en potassium que les sédiments rhénans.

Sur la base des chronologies établies pour les archives de Rhinau (**Chapitre 3**) et Marckolsheim (**Chapitre 5**), les enrichissements en potassium remontent à la seconde moitié du XX<sup>e</sup> siècle à Rhinau, possiblement plus tôt à Marckolsheim, dès le début de l'exploitation des MDPA (en gardant à l'esprit que le modèle d'âge est faiblement contraint pour cette seconde archive sédimentaire). La première période d'exploitation des MDPA (1910-1950) n'est pas marquée par des changements en  $K_2O$  au sein des dépôts sédimentaires de Rhinau. Cela est cohérent avec le stockage de l'ensemble des résidus miniers au sein de terrils d'exploitation minières, à  $\sim 30$  km à l'ouest du Rhin, jusqu'à la fin des années 1930 (BRGM, 1997; Kloppmann, 2010). A partir des années 1930, pour réduire le volume de ces résidus miniers dans les terrils, les sels sont dissous et acheminés au Rhin à hauteur de Fessenheim *via* un saumoduc et des rejets dans l'Ill et la Thur, respectivement un affluent et un sous-affluent du Rhin (Elsass & Wirsing, 2006). Le début de l'enrichissement en potassium apparaît autour de 45 cm à

Rhinau, c'est-à-dire après la Seconde Guerre mondiale. Cette augmentation peut s'expliquer par l'intensification de l'extraction minière après la Seconde Guerre mondiale (Wolfram, 1964; Besancenot & Arnould, 2006). En effet, la production annuelle de potasse passe de ~3 à 4 millions de t an<sup>-1</sup> en 1940 à 6 millions t an<sup>-1</sup> en 1950, pour atteindre plus de 12 millions t an<sup>-1</sup> dans les années 1970 (Rietsch, 2002). Alors que l'enrichissement est maximal, c'est au cours de cette période que la sédimentation s'arrête à Marckolsheim en lien avec l'incision importante (2 m) du Rhin dans le secteur (Figure 3) et la canalisation. La diminution de l'enrichissement en K<sub>2</sub>O observée à Rhinau entre 30 cm et la surface peut être reliée à la décroissance de l'exploitation des MDPA au cours des années 1980, ou à la décroissance du rejet des chlorures dans l'eau du Rhin (Figure 55). Les MDPA ferment définitivement en 2002 mais le rapport K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> du dépôt sédimentaire de Rhinau témoigne d'un impact résiduel, vraisemblablement associé au rejet de saumures issues de la dépollution des premiers terrils d'exploitation entre 1987 et 2011 (BRGM, 1997, 2016). Cet impact résiduel peut également être en partie lié à la remobilisation lors des crues de sédiments anciens dont la signature est liée aux émissions passées des MDPA dans le milieu naturel. Actuellement, les compositions chimiques des dépôts de crue indiquent un retour vers un signal naturel peu ou non impacté par les MDPA pour K<sub>2</sub>O. La période maximale d'activité des MDPA, au cours de la seconde moitié du 20<sup>e</sup> siècle, coïncide avec une augmentation des fractions argileuses au sein du dépôt de Rhinau passant de 19 % à 23 % entre 45 et 30 cm, avant de diminuer vers le sommet de l'archive (19 %). Les dépôts de crue actuels prélevés à proximité immédiate montrent également de faibles abondances de fractions <2 μm (RAU3 : 17.4 %, RAU2b : 12.6 %). Ces observations confirment donc qu'une part de l'enrichissement en K<sub>2</sub>O dans ces sédiments est portée par les phases <2 μm.

En résumé, nous proposons que les variations en K<sub>2</sub>O, et en phases fines < 2 μm au sein de l'archive de Rhinau, sont liées aux rejets des MDPA dans le Rhin à l'aval de Fessenheim et du saumoduc à partir du milieu du XX<sup>e</sup> siècle.

Nos données montrent que les niveaux enrichis en K<sub>2</sub>O et en fraction <2 μm sont des niveaux marqués par des rapports isotopiques <sup>87</sup>Sr/<sup>86</sup>Sr plus radiogéniques. Cela pourrait s'expliquer par un enrichissement de ces niveaux en des minéraux radiogéniques spécifiques apportés par les rejets des MDPA. Tricca (1997) montre que les rejets solides des mines de potasse contiennent, en plus de minéraux silicatés, des minéraux carbonatés et des sulfates, alors que nos données ne montrent aucun enrichissement spécifique en carbonates ou en sulfates dans les niveaux de sédiments enrichis en K<sub>2</sub>O. Une interprétation simple serait que ces minéraux plus facilement solubles que les minéraux silicatés soient facilement dissous lors de leur transfert dans les eaux et ne seraient donc plus présents dans les dépôts sédimentaires. Seules les phases silicatées résiduelles (minéraux argileux – silicates primaires) issues des rejets des mines de potasse ou de l'érosion des terrils seraient donc à considérer pour

expliquer le caractère plus radiogénique des sédiments enrichis en  $K_2O$ . Cette interprétation est cohérente avec Gözl (1990) qui montre une évolution de la composition des minéraux argileux à l'aval du saumoduc en lien avec les apports par le saumoduc.

Pour tester une telle hypothèse, il conviendrait séparer et analyser la composition chimique et isotopique ( $^{87}Sr/^{86}Sr$ ) des phases argileuses et silicatées des échantillons des terrils des MDPA. Cela n'a pas pu être fait dans le cadre de cette étude. Par contre, les 2 échantillons collectés sur les terrils des MDPA et analysés en  $^{87}Sr/^{86}Sr$  ont des compositions (roche totale) minéralogiques et chimiques très différentes. L'échantillon MDPA1 est très enrichi en carbonate alors que l'échantillon MDPA3 présente des teneurs élevées en argiles et minéraux silicatés (Table 8). Les sédiments de Rhinau supposés affectés par les MDPA (entre 45 cm et la surface) définissent un alignement vers l'échantillon MDPA3 sur les figures 60b et 60c. Cette tendance est cohérente avec l'hypothèse que les enrichissements en  $K_2O$  et les augmentations du  $^{87}Sr/^{86}Sr$  dans l'archive de Rhinau sont contrôlés par l'accumulation dans ces archives des minéraux silicatés (e.g., argiles-feldspaths) issus des MDPA. L'analyse des compositions chimiques et isotopiques de ces minéraux permettra donc de confirmer (ou non) cette hypothèse.

De tous les dépôts de crues, seul FSH4 témoigne d'un enrichissement en potassium (et d'un rapport isotopique  $^{87}Sr/^{86}Sr$  radiogénique). Cette particularité de l'échantillon FSH4 peut s'expliquer par le fait que ces dépôts sédimentaires aient été prélevés à l'embouchure du canal drainant d'anciens bassins de stockages des MDPA (Figure 56). Cet échantillon représenterait donc un mélange sédimentaire de particules apportées depuis l'amont et de particules historiquement rejetées par les MDPA dans le Rhin.

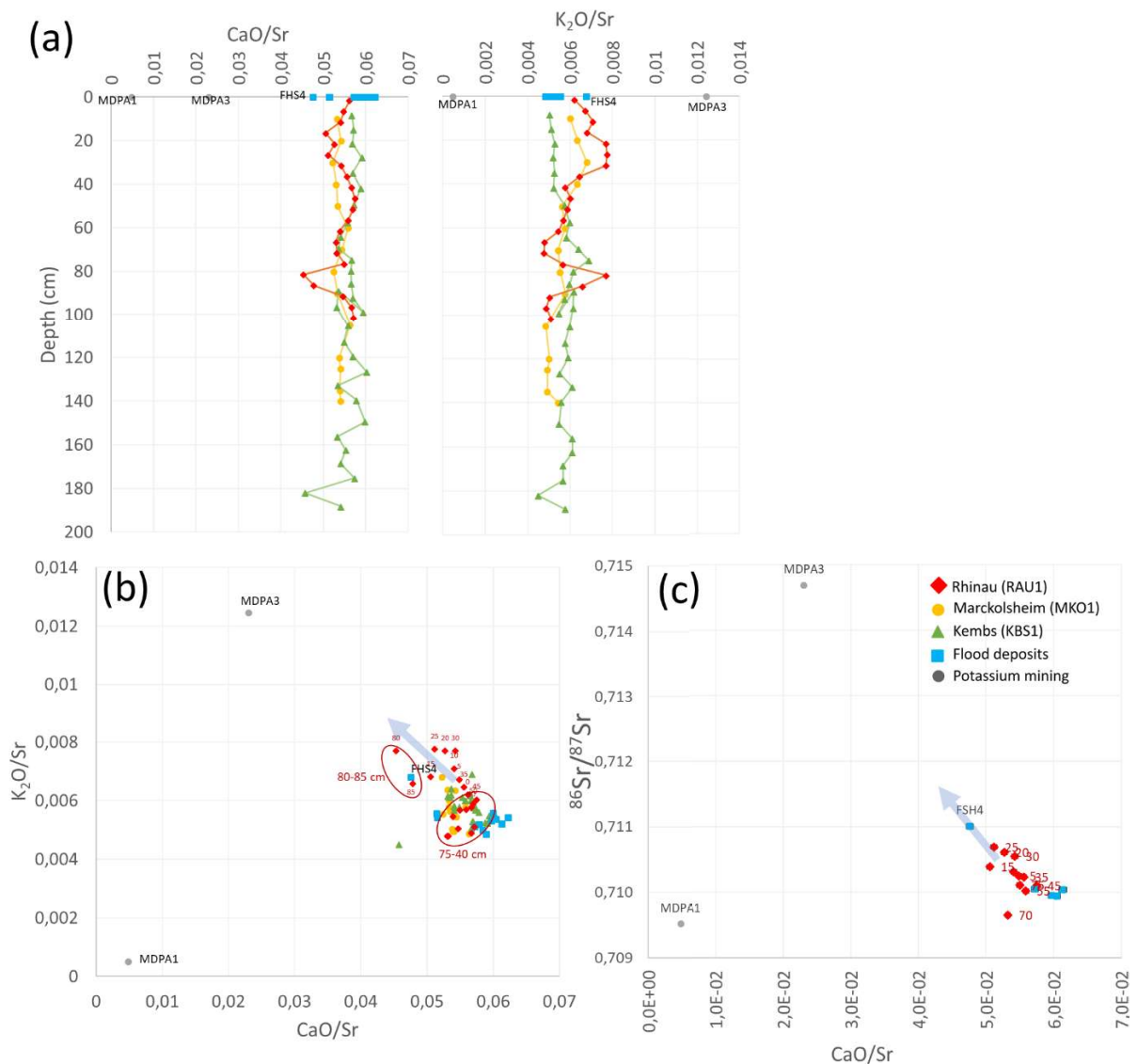


Figure 60 : Relation entre le potassium, le calcium et le strontium avec les variations de  $\text{CaO/Sr}$  et  $\text{K}_2\text{O/Sr}$  avec la profondeur,  $\text{CaO/Sr}$  versus  $\text{K}_2\text{O/Sr}$  et  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$  versus  $\text{CaO/Sr}$

## Conclusion

Nous avons montré que des enrichissements en  $\text{K}_2\text{O}$  au sein de certaines archives sédimentaires rhénanes sont liés à des apports historiques de sédiments enrichis en  $\text{K}_2\text{O}$ . Cet enrichissement apparaît contrôlé par des fractions fines ( $< 2 \mu\text{m}$ ) enrichies en  $\text{K}_2\text{O}$ . Spatialement, ces enrichissements semblent avoir pour origine les rejets des MDPa dans le Rhin. En effet, ils ne sont observés que dans les archives sédimentaires à l'aval du saumoduc (Rhinau et Marckolsheim), l'archive sédimentaire à l'amont (Kembs) ne montrant aucun enrichissement en  $\text{K}_2\text{O}$ . La temporalité de ces enrichissements apparaît cohérente avec les activités des MDPa : les enrichissements en potassium constatés au sein des archives sédimentaires de Rhinau et Marckolsheim débutent dans la première moitié du XX<sup>e</sup> siècle. Ils sont maximaux dans les années 1960 à Marckolsheim (fin de la séquence sédimentaire) mais se

poursuivent en réalité jusqu'au milieu des années 1980 comme l'attestent les dépôts de Rhinau, avant de diminuer dans les périodes plus récentes. Ces tendances en surface sont en accord avec les dépôts de crue actuels qui n'indiquent aucun enrichissement. Ces enrichissements apparaissent associés à des dépôts sédimentaires avec un rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  plus radiogénique au sein de l'archive sédimentaire de Rhinau. Nous proposons que ces contrastes isotopiques puissent être associés à des changements minéralogiques liés aux minéraux silicatés et argileux émis par les MDPA dans le Rhin. Une part importante des émissions par les MDPA dans le Rhin, constituée de minéraux carbonatés et évaporitiques, n'a pas été enregistrée au sein des archives sédimentaires, certainement en raison de la forte solubilité de ces minéraux. Seuls les minéraux silicatés résiduels, fortement radiogéniques, et enrichis en potassium, auraient été transférés dans les dépôts sédimentaires rhénans. Cette hypothèse concorde avec la signature de l'échantillon prélevé sur les terrils des MDPA qui est riche en minéraux silicatés, et qui semble former un pôle vers lequel tendent les sédiments de Rhinau et Marckolsheim sur les diagrammes de mélange. Cette hypothèse peut être testée par l'analyse chimique et minéralogique des fractions silicatées et/ou fines des échantillons prélevés sur les terrils des MDPA.

## Bibliographie

- Besancenot, F., & Arnould, P. (2006). Le Bassin potassique alsacien, un territoire entre passé et projet. *Géoconfluences*.
- Bouchez, J., Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., & Dutra-Maia, P. (2011). Grain size control of river suspended sediment geochemistry : Clues from Amazon River depth profiles: RIVER SEDIMENTS GRAIN SIZE AND CHEMISTRY. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GC003380>.
- Boyle, J. R., & Voigt, G. K. (1973). Biological weathering of silicate minerals : Implications for tree nutrition and soil genesis. *Plant and Soil*, 38(1), 191-201. <https://doi.org/10.1007/BF00011226>.
- BRGM. (1997). *La salure de la nappe phréatique d'Alsace, Bilan 1996 et perspectives* (R 39746; p. 33). Ministère de l'Industrie, de la Poste et des Télécommunications.
- BRGM. (2016). *Compte-rendu d'activités DPSM Année 2015 / Alsace* (BRGM/RP-65704-FR; p. 59). BRGM. <https://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-65704-FR.pdf>.
- Buhl, D., Neuser, R. D., Richter, D. K., Riedel, D., Roberts, B., Strauss, H., & Veizer, J. (1991). Nature and nurture : Environmental isotope story of the River Rhine. *Naturwissenschaften*, 78(8), 337-346. <https://doi.org/10.1007/BF01131605>.
- Chabaux, F., Stille, P., Prunier, J., Gangloff, S., Lemarchand, D., Morvan, G., Négrel, J., Pelt, E., Pierret, M.-C., Rihs, S., Schmitt, A.-D., Trémolières, M., & Viville, D. (2019). Plant-soil-water interactions : Implications from U-Th-Ra isotope analysis in soils, soil solutions and vegetation (Strengbach CZO, France). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 259, 188-210. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.05.045>.
- Deng, F., Hellmann, S., Zimmermann, T., & Pröfrock, D. (2021). Using Sr-Nd-Pb isotope systems to trace sources of sediment and trace metals to the Weser River system (Germany) and assessment of input to the North Sea. *Science of The Total Environment*, 791, 148127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148127>.

Dieperink, C. (2011). International water negotiations under asymmetry, Lessons from the Rhine chlorides dispute settlement (1931–2004). *International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics*, 11(2), 139-157. <https://doi.org/10.1007/s10784-010-9129-3>.

DREAL. (2014). *Bilan Industrie/Environnement*.

Durand, S., Chabaux, F., Rihs, S., Düringer, P., & Elsass, P. (2005). U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters : Example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chemical Geology*, 220(1-2), 1-19. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.02.016>.

Elsass, P., & Wirsing, G. (2006). *Indicateurs de suivi des actions de protection de la nappe rhénane ; Mise au point des indicateurs pour les chlorures* (BRGM/ALSNT06N15; BRGM). INTERREG III.

Faměra, M., Matys Grygar, T., Ciszewski, D., Czajka, A., Álvarez-Vázquez, M. Á., Hron, K., Fačevicová, K., Hýlová, V., Tůmová, Š., Světlík, I., Zimová, K., Dvořáková, K., Szypuła, B., Hošek, M., & Henych, J. (2021). Anthropogenic records in a fluvial depositional system : The Odra River along the Czech-Polish border. *Anthropocene*, 100286. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2021.100286>.

Frings, R. M., Hillebrand, G., Gehres, N., Banhold, K., Schriever, S., & Hoffmann, T. (2019). From source to mouth : Basin-scale morphodynamics of the Rhine River. *Earth-Science Reviews*, 196, 102830. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.04.002>.

Galy, A., & France-Lanord, C. (2001). Higher erosion rates in the Himalaya : Geochemical constraints on riverine fluxes. *Geology*, 29(1), 23. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(2001\)029<0023:HERITH>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(2001)029<0023:HERITH>2.0.CO;2).

Gölz, E. (1990). Suspended sediment and bed load problems of the Upper Rhine. *CATENA*, 17(2), 127-140. [https://doi.org/10.1016/0341-8162\(90\)90003-V](https://doi.org/10.1016/0341-8162(90)90003-V).

Hajj, F., Poszwa, A., Bouchez, J., & Guérold, F. (2017). Radiogenic and “stable” strontium isotopes in provenance studies : A review and first results on archaeological wood from shipwrecks. *Journal of Archaeological Science*, 86, 24-49. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2017.09.005>.

Kloppmann, K. (2010). *Synthèse des travaux scientifiques portant sur la salure de l'aquifère rhénan (méthodes géochimiques et isotopiques)*. Rapport final BRGM/RP-59171-FR. BRGM. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-59171-FR.pdf>.

Lucas, Y., Schmitt, A. D., Chabaux, F., Clément, A., Fritz, B., Elsass, Ph., & Durand, S. (2010). Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water–rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Applied Geochemistry*, 25(11), 1644-1663. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.08.013>.

Nesbitt, H. W., Markovics, G., & Price, R. C. (1980). Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1659-1666. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90218-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90218-5).

Ranchoux, C., Chabaux, F., Viville, D., Labasque, T., Lucas, Y., Van der Woerd, J., Ackerer, J., & Aquilina, L. (2021). Characterization of groundwater circulations in a headwater catchment from an analysis of chemical concentrations, Sr-Nd-U isotope ratios, and CFC, SF6 gas tracers (Strengbach CZO, France). *Applied Geochemistry*, 131, 105030. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.105030>.

Reiller, H. (2018). *Evaluation de l'incidence des implantations anthropiques sur la nature des écoulements et la composition des eaux de surface du Rhin entre St Louis et Neuf-Brisach : Apport d'une étude géochimique et de tomographie de résistivité électrique*.

Rietsch, M. (2002). *Du sel et des hommes : Un siècle de mines de potasse d'Alsace*.

Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., De Vivo, B., De Vos, W., Duris, M., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Halamic, J., Heitzmann, P., Lima, A., Jordan, G., Klaver, G., Klein, P., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mazreku, A., ... Tarvainen, T. (2005). *Geochemical Atlas of Europe. Part 1—Background*

*Information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Espoo, 526 p.*  
<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>.

Schmidt, G., Najem, S. A., Isenbeck-Schröter, M., Freundt, F., Kraml, M., & Aeschbach, W. (2017).  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  Ratios in Thermal Water from the Southern Upper Rhine Graben, Germany. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17, 364-367. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.092>.

Schmitt, A.-D., Gangloff, S., Labolle, F., Chabaux, F., & Stille, P. (2017). Calcium biogeochemical cycle at the beech tree-soil solution interface from the Strengbach CZO (NE France) : Insights from stable Ca and radiogenic Sr isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 213, 91-109. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.06.039>.

Tricca, A. (1997). *Mécanismes de transport des métaux lourds dans les eaux de surface et souterraines aspects géochimiques et isotopiques* [These de doctorat, Université Louis Pasteur (Strasbourg) (1971-2008)]. <https://www.theses.fr/1997STR13043>.

Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J., & Eikenberg, J. (1999). *Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater*. 20.

Wang, M., Zheng, Q., Shen, Q., & Guo, S. (2013). The Critical Role of Potassium in Plant Stress Response. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(4), 7370-7390. <https://doi.org/10.3390/ijms14047370>.

Wolfrom, M. (1964). La pollution des eaux du Rhin. *Annuaire français de droit international*, 10(1), 737-763. <https://doi.org/10.3406/afdi.1964.1791>.





Annexe 2 : Facteurs clés contrôlant les concentrations métalliques  
dans les sédiments des fleuves ouest européens





## Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers: A long-term monitoring study (1945–2020)



André-Marie Dendievel<sup>a,\*</sup>, Cécile Grosbois<sup>b</sup>, Sophie Ayrault<sup>c</sup>, Olivier Evrard<sup>c</sup>, Alexandra Coynel<sup>d</sup>, Maxime Debret<sup>e</sup>, Thomas Gardes<sup>e</sup>, Cassandra Euzen<sup>f</sup>, Laurent Schmitt<sup>f</sup>, François Chabaux<sup>g</sup>, Thierry Winiarski<sup>a</sup>, Marcel Van Der Perk<sup>h</sup>, Brice Mourier<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR5023 LEHNA, F-69518 Vaulx-en-Velin, France

<sup>b</sup> Université de Tours, EA 6293 GéoHydrosystèmes Continentaux, F-37200 Tours, France

<sup>c</sup> Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE-IPSL), UMR 8212 (CEA/CNRS/UVSQ), Université Paris-Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette, France

<sup>d</sup> Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, F-33615 Bordeaux, France

<sup>e</sup> Normandie Univ., UNIROUEN, UNICAEN, CNRS, UMR 6143 M2C, F-76000 Rouen, France

<sup>f</sup> Université de Strasbourg, UMR CNRS 7362 LIVE, F-67000 Strasbourg, France

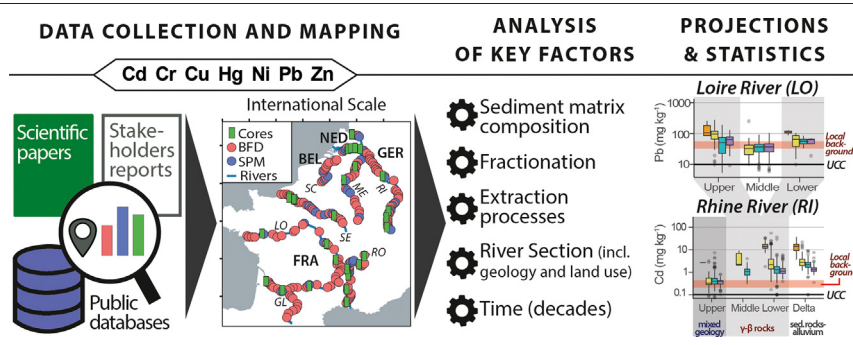
<sup>g</sup> Université de Strasbourg, CNRS, ENGEES, UMR 7063 ITE, F-67000 Strasbourg, France

<sup>h</sup> Utrecht University, Department of Physical Geography, P.O. Box 80115, 3508 TC Utrecht, the Netherlands

### HIGHLIGHTS

- Assessment of metal contaminations in sediments along Western European Rivers
- Sediment monitoring and cores covering the period from the 1960s to the 2010s.
- Deciphering of spatial and temporal factors over contamination trends
- Secondary influence of the matrix-types and extraction process on metal levels

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 May 2021

Received in revised form 27 July 2021

Accepted 16 August 2021

Available online 7 September 2021

Editor: Filip M.G. Tack

#### Keywords:

Trace metals  
River sediment  
Suspended particulate matter  
Sediment core  
Analytical procedures  
Spatio-temporal trends

### ABSTRACT

Since 1945, a large amount of heterogeneous data has been acquired to survey river sediment quality, especially concerning regulatory metals such as Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn. Large-scale syntheses are critical to assess the effectiveness of public regulations and the resiliency of the river systems. Accordingly, this data synthesis proposes a first attempt to decipher spatio-temporal trends of metal contamination along seven major continental rivers in Western Europe (France, Belgium, Germany, and the Netherlands). A large dataset (>12,000 samples) from various sediment matrices (bed and flood deposits – BFD, suspended particulate matter – SPM, dated sediment cores – DSC) was set up based on monitoring and scientific research from the 1950s to the 2010s. This work investigates the impact of analytical protocols (matrix sampling, fractionation, extraction), location and time factors (related to geology and anthropogenic activities) on metal concentration trends. Statistical analyses highlight crossed-interactions in space and time, as well as between sediment matrices (metal concentrations in SPM = DSC > BFD) and extraction procedures (also related to river lithology). Major spatio-temporal trends are found along several rivers such as (i) an increase of metal concentrations downstream of the main urban industrial areas (e.g. Paris-Rouen corridor on the Seine River, Bonn-Duisburg corridor on the Rhine River), (ii) a long-term influence of former mining areas located in crystalline zones, releasing heavily contaminated sediments for decades (Upper Loire River, Middle Meuse section), (iii) a decrease of metal concentrations since the

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: [andre-marie.dendievel@entpe.fr](mailto:andre-marie.dendievel@entpe.fr) (A.-M. Dendievel), [brice.mourier@entpe.fr](mailto:brice.mourier@entpe.fr) (B. Mourier).

1970s (except for Cr and Ni, rather low and stable over time). The improvement of sediment quality in the most recent years in Europe reflects a decisive role of environment policies, such as more efficient wastewater treatments, local applications of the Water Framework Directive and urban industrial changes in the river valleys.

© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. Introduction

The industrial and urban development along European Rivers after 1945 led to major impacts and deteriorations of water and sediment quality. Metallic elements (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) have been largely released into rivers by human activities such as agricultural soil erosion, mining and industrial releases, waste waters, road and urban runoff (e.g. Callender, 2003). Due to their high particulate affinity, metal measurements focused on bed and flood deposits (BFD), suspended particulate matter (SPM) and dated sediment cores (DSC). Metal pollution surveys have been set up heterogeneously in space and time (variability of sampling stations and frequencies), on these matrices and in various environments such as in the main stream, secondary channels, backwater areas, dam reservoirs and lateral infrastructures (e.g. Vauclin et al., 2020). Metal-rich sediments may be stored for long periods in such environments, but they may also be remobilised during floods, flushing, dredging or restoration works, and transported further downstream as suspended particles (Qu and Kelderman, 2001; Audry et al., 2004a; Ollivier et al., 2006; Coynel et al., 2007; Taylor and Owens, 2009; Dhivert et al., 2015a; Le Gall et al., 2018). River sections, especially those located downstream of major and urban industrial centres in Europe, are still affected by highly polluted sediments, mainly inherited from the past as a legacy (e.g. Belgian rivers: Gao et al., 2013; Rhine-Volga-Danube Rivers: Winkels et al., 1998; Seine River, France: Le Cloarec et al., 2011; Le Gall et al., 2018; Moselle River, France: Le Meur et al., 2016; Tagus River, Portugal: Mil-Homens et al., 2009; UK Rivers: Walling et al., 2003). This long-term pollution is one of the largest issue complicating river management and restoration, especially to evaluate the improvement of the quality of water, sediment, aquatic and riverine habitats.

To assess metal pollution in river sediment, monitoring programs have been implemented since the late 1960s on watercourses with variable frequencies. The monitoring of sediment quality with respect to metal concentrations became more widespread and regular in the 1980s, under the supervision of Water Basin Agencies in several countries of Western Europe (e.g. after the Law on Water in 1964 in France). After 2000, increasing monitoring efforts were driven by the European Union regulation under the Water Framework Directive (WFD, 2000/60/CE). Accordingly, a large amount of data was produced on liquid and solid matrices along the rivers from local to national scale, or even at international scales on some transboundary rivers under the supervision of International Commissions (Rhine, Meuse and Scheldt Rivers). Previous syntheses emphasised the importance of an overview (Viers et al., 2009; Meybeck, 2013; Bravard, 2018; Damania et al., 2019): large spatio-temporal approaches of metal pollution in sediments along river networks are needed. Besides the issues due to the handling of international datasets, the diversity of methods used to produce the data generally limited large-scale studies. Indeed, for the last 60 years, a great variability of sampling and analytical protocols was used across countries and even in various watersheds within a country. For instance, sediments were sieved with variable meshes (2 mm, 63 or 20  $\mu\text{m}$ ), or even not sieved, and digested by various acids (hydrochloric (HCl), nitric ( $\text{HNO}_3$ ) or hydrofluoric (HF) acids), or a mixture of substances such as *Aqua Regia* ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) (Förstner and Salomons, 1980; Ackermann et al., 1983; Meybeck et al., 2018). Unfortunately, correction methods cannot be routinely used because of the irregular measurement of necessary ancillary data such as particle-size distribution and organic matter content, only available for recent surveys in general. Retrospectively, to produce a

synthesis, questions may be raised regarding the influence of the heterogeneity of matrix parameters, sampling and analytical methods, which challenge the intercomparison of metal concentrations trends at a large spatial and temporal scale.

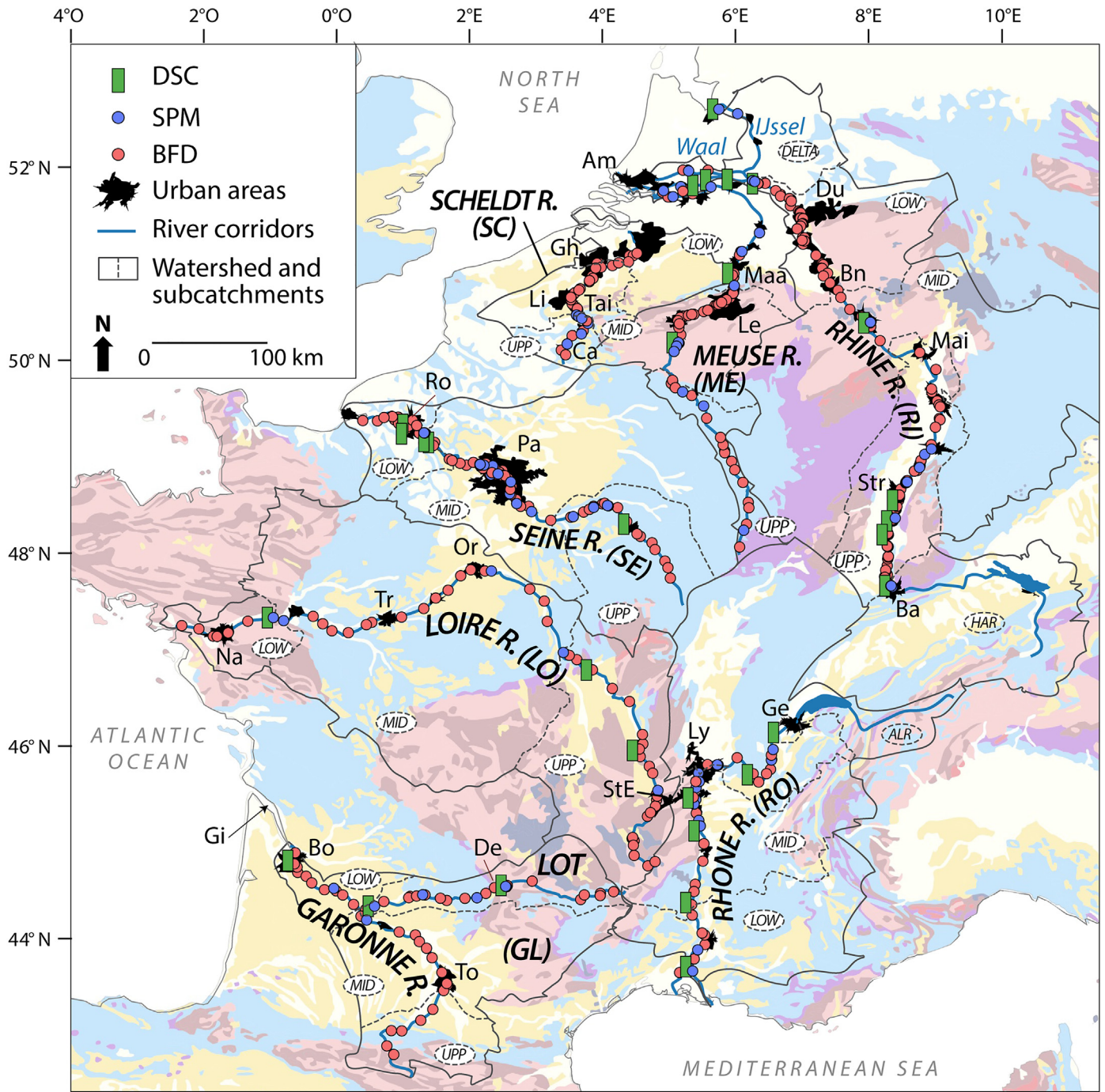
To address this issue, a large amount of data (including metal concentrations, grain-size, Total Organic Carbon – TOC content, location, sampling date and analytical protocol information when available) was collected based on past monitoring and research actions (1950s–2010s) along seven major rivers in Western Europe. By analysing this dataset (Table A.1, see also <https://doi.pangaea.de/10.1594/PANGAEA.935416>), the objectives of this research are (1) to decipher the variability of metallic pollution in sediments along the rivers, and (2) to reconstruct and intercompare the long-term evolution of sediment quality between rivers at an international scale. This work especially aims to assess the effects of the main factors influencing the variability of metal concentrations in river sediments (matrix, sampling and analytical effects, anthropogenic and geological influence). It also experiences the difficulty of interconnecting heterogeneous data at a large scale for identifying and quantifying spatio-temporal pollution patterns along European Rivers.

## 2. Materials and methods

Seven continental rivers of Western Europe were selected based on the data availability at national and international scales (Fig. 1): it includes four French rivers (Loire, French Rhône, Seine, Garonne-Lot River systems) and three transboundary rivers flowing from France to Belgium, Germany and the Netherlands (Rhine, Meuse and Scheldt Rivers). Only the freshwater sections of these rivers were considered; the estuaries were excluded due to the influence of tidal processes and salinity on sedimentation and on liquid/solid exchanges. In the following overview, the studied rivers were described from their upper to their lowest sections, according to two groups based on (i) hydrological (flow regimes and discharge), (ii) geological, (iii) river infrastructures and land-use in their drainage areas.

### 2.1. Flow regime and discharge of the studied rivers

The first group is composed by continental Atlantic rivers, draining the western Front of Europe (Fig. 1). It includes the Loire (LO hereafter, 1006 km), the Seine (SE, 775 km), the Garonne-Lot system (GL, cumulated length = 1132 km), the Meuse (ME, 950 km), and the Scheldt (SC, 350 km) Rivers. These river systems are mainly influenced by oceanic climate and characterised by high discharges in winter, with the occurrence of flash floods, and low discharges in the late summer (Descy, 2009). The interannual discharge ranges from 3  $\text{km}^3 \text{y}^{-1}$  for SC to 27  $\text{km}^3 \text{y}^{-1}$  for LO, and the sediment flux is comprised between 0.5 Mt.  $\text{yr}^{-1}$  for SC and 2.2 Mt.  $\text{yr}^{-1}$  for GL (FAO, 2016). ME, SC, and SE are typical lowland rivers, heavily equipped for navigation and flood control in the last 240 km for SC and the last 390 km for ME (Belgian and Dutch parts), while SE was rectified and/or bypassed upstream and downstream of Paris, along 600 km through dams and diversion canals (Foussard et al., 2010; Lestel et al., 2019). The LO and GL present higher elevation gradients as they start in the Massif Central and in the Pyrenees Mountains respectively. These two fluvial systems are less artificialised than the others, even if they also contain several major-to-small dams and hydro-electric power plants in their most upstream part; while embankments for flood protection, nuclear plant



**Geological background**

- Pz metamorphic and sedimentary rocks
- Pz volcanic rocks
- Cz sedimentary rocks
- Mz carbonate rocks
- Cz volcanic rocks
- Mz sandstone rocks
- Pz intrusive rocks
- Quaternary deposits (mainly alluvium)

**Fig. 1.** Location of the studied rivers and sites. BFD = bed and flood deposits, DSC = dated sediment cores, SPM = suspended particulate matter. Main locations: Am = Amsterdam, Ba = Basel, Bo = Bordeaux, Bn = Bonn, Ca = Cambrai, De = Decazeville; Du = Duisburg, Gh = Ghent, Gi = Gironde estuary, Ge = Geneva, Le = Liège, Li = Lille, Ly = Lyon, Maa = Maastricht, Mai = Mainz, Na = Nantes, Or = Orléans, Pa = Paris, Ro = Rouen, StE = St-Etienne, Str = Strasbourg, Tai = Tournai, To = Toulouse, Tr = Tours. Geological background (Pawlewicz et al., 2002): Pz = Palaeozoic, Mz = Mesozoic, Cz = Cenozoic. Subcatchments: LOW = lower section, MID = middle section, UPP = upper section, ALR = Alpine Rhone (not treated), HAR = High and Alpine Rhine (not treated).

derivations, navigation and harbour facilities are mainly found in the middle and lower sections of these rivers (Dendievel et al., 2020a).

The second group includes the Rhône (RO) and Rhine (RI) Rivers, flowing from the Alps to the Mediterranean Sea and to the North Sea,

respectively (Fig. 1). This study focuses on the sections located downstream of the Geneva Lake (considered as a natural decanter) for the French RO (545 km), and downstream of Basel and Constance Lake for RI (i.e. the last 816 km). The two rivers present a distinct

hydrological regime from upstream (snowmelt-fed regime with high summer flows) to downstream (rainfed regime supplied by winter-to-spring precipitations) (Sauquet et al., 2008; Uehlinger et al., 2009). They show a high discharge (RI at Lobith  $\sim 72 \text{ km}^3 \text{ y}^{-1}$ ; RO at Arles  $\sim 50 \text{ km}^3 \text{ y}^{-1}$ ) and suspended sediment load (up to  $3.8 \text{ Mt. yr}^{-1}$  for RI and  $6.6 \text{ Mt. yr}^{-1}$  for RO) (Middelkoop et al., 2010; Frings et al., 2019; Poulrier et al., 2019; Delile et al., 2020). They were historically regulated and channelled (lateral/perpendicular dikes and by-passed sections) for flood and navigation control, to settle and resolve international water use conflicts, but also for electricity production (Tricart and Bravard, 1991; Eschbach et al., 2018; Arnaud et al., 2019; Vauclin et al., 2020).

## 2.2. Lithology and urban industrial land use

The two fluvial groups can also be differentiated based on geology and urban industrial zones (Fig. 1).

In group 1, SE and SC are alkaline rivers mainly draining sedimentary calcareous and chalk formations of Mesozoic and Cenozoic age (Fig. 1; Table A.2). On the SE, the Paris-Rouen corridor is densely populated (up to  $4200 \text{ inhabitants km}^{-2}$  on average; Table A.2) and well-known for hosting foundries and metal manufactories that released major pollution during the 19th and 20th centuries (GIP Seine Aval, 2010; Lestel, 2012). The SC system also drains major urban and industrial basins (Lille, Ghent) characterised by highly contaminated sediments (Charriau et al., 2011). Polluted sediments stored in the French-Belgian canals represent a major concern in case of floods and dredging remobilisation (Vandecasteele et al., 2003). The other rivers of group 1 are more contrasted from upstream to downstream. The LO and GL flow from crystalline and volcanic mountain ranges (Massif Central and Pyrenees), to middle and lower sections mostly constituted of sedimentary rocks and alluvial deposits (Fig. 1; Table A.2). Conversely, the ME rises in the eastern part of the Paris Basin in Mesozoic calcareous formations, before flowing across the Ardennes, which consist of metamorphic Palaeozoic rocks (slates, shales, quartzites). Downstream of Liège, the ME successively reaches Quaternary loamy plateaus, Miocene sand formations, peaty-clayey lowlands and moorlands in the lower section (Descy, 2009). All these rivers receive major tributaries characterised by typical metal contents such as the Lot River for GL (Audry et al., 2004a), the Geul River in the Middle ME (Rang et al., 1986), and the Allier, Vienne, Indre and Cher Rivers for LO (Dhivert et al., 2016). These rivers are also impacted by multiple historical urban industrial centres such as the Decazeville district on the Lot River, major mining sites of Wallonia (Southern Belgium) on the ME and the Saint-Etienne coal basin on the LO (see Fig. 1; Audry et al., 2004b; ICOMOS, 2012; Moatar and Dupont, 2016).

The lithology of group 2 is more complex because RI and RO originate from the Alps and flow across glacial formations as well as sedimentary basins with local felsic and mafic rocky outcrops (Fig. 1; Table A.2). The Upper RO is mainly supplied by fine sediments from the Arve River (Alpine rock flour), and then by the Ain and Saône Rivers draining molasse, moraines and limestones (Salvador et al., 2005; Dendievel et al., 2020b). Downstream, the RO receives metal inputs from (1) the Massif Central (granitic, metamorphic, and basaltic rocks: right bank tributaries), (2) calcareous subalpine zones (left bank tributaries), and (3) from the urban industrial zones of Lyon and the Gier Valley. (4) Small urban and industrial areas also coexist with farmlands along the RO Valley, while the connected hillslopes are covered with vineyards. The Upper RI, from Basel to Bingen am Rhein (near Mainz), flows into a 30-to-50-km-wide rift valley filled by Oligo-Miocene to Quaternary deposits. It receives tributaries from the Hercynian massifs (Vosges, Palatinate Plateau, Black Forest and Odenwald). The Middle RI begins after the confluence with the Main River, downstream of the Mainz-Frankfurt conurbation. The Middle RI valley is narrow (1 km wide) and incised the Rhenish Uplands composed by Late Palaeozoic slates, shales, greywackes, and volcanic

rocks (Koster, 2005). The RI corridor is densely populated from Bonn to Duisburg in the Lower RI ( $415 \text{ to } 528 \text{ inhab. km}^{-2}$  on average), where it receives the Ruhr Valley inputs (coal industrial basin). Finally, in the delta area, the RI separates into several branches flowing to the west (Waal and Nederrijn/Lek) and to the north (IJssel).

## 2.3. Compilation of a large-scale dataset

Major and trace metal concentrations (Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), as well as ancillary data (TOC, grain-size) from bed and flood deposits (BFD), suspended particulate matter (SPM), dated sediment cores (DSC) were assessed by compiling a large dataset ( $>12,000$  samples; Table A.1; see also <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.935416>). A critical effort was made to assemble and treat information from academic publications and regulatory monitoring provided by governmental agencies or stakeholders at an international scale (France, Belgium, Germany, the Netherlands) (Table 1; see also acknowledgements). Based on the datasets validated by the producers, sampling locations, analytical protocols and units were checked, and data were selected based on a reliable sampling date or an age (derived from depth-age models for DSC) comprised between 1945 and 2020 (Fig. 2). Then, they were categorised according to the river section, decades, extraction protocols and sediment matrix.

Overall, 1.5% of the metal information refers the period before the 1970s ( $n = 184$ ), 14.6% to that comprised between the 1970s and 1980s ( $n = 1760$ ), and 83.8% from 1990 onwards ( $n = 10,079$ ). Auxiliary data are available as follows: TOC content is available for 65.1% of the data ( $n = 7823$ ), while grain-size data is available for only 12.8% of the data ( $n = 15,035$ ).

When looking at the matrix level, 3156 samples collected at 515 BFD stations are considered along the rivers, but sampling frequencies and locations as well as the number of measured parameters followed diverse monitoring strategies. BFD data mainly come from regional Water Agencies and navigation authorities, and secondarily from sampling campaigns of research labs (e.g. Grosbois et al., 2006; Le Gall et al., 2018). Along RO and SE, the monitoring began in the 1980s and presented, since today, a greater focus downstream of Paris and Lyon conurbations than along the other sections (Fig. 1). Along LO and GL, a thorough monitoring of historically heavily polluted sections was achieved on the Saint-Etienne basin (Upper LO) since 1980, and along the GL continuum since 1990 (Lanceleur et al., 2011; Dhivert et al., 2015a; Gil-Díaz et al., 2019; Pougnet et al., 2019). In contrast, their middle sections were documented at a low sampling frequency (1 to 3 times in 30 years). The situation is more complex for Transboundary Rivers (ME, RI, SC), for which a limited set of parameters was monitored since the early 1950s at some locations. As an example, along the RI, the systematic control of water and sediment quality really took off after the Bonn commission in 1976, and intensified after the Sandoz chemical spill in 1986 (Giger, 2009). For the SC, the monitoring was – at first – implemented on the French stretch, and then, it was generalised to Belgium following the Helsinki convention in 1992, in order to manage water issues in Europe.

Metal concentrations in SPM were generally acquired at key stations (76 sites), i.e. before and after major confluences and conurbations (Fig. 1). The large number of samples ( $n = 8117$ ) is due to high sampling frequencies (daily to quarterly in general). In France, SPM monitoring by using sediment traps spread in the 1990s. Other countries/organisations historically gave more priority to such mobile sediments. Indeed, along ME and RI, regular SPM measurements from unfiltered water began as soon as the late 1960s–early 1970s (Fig. 2), by relying on long-term monitoring stations such as Eijsden (Lower ME) and Lobith (beginning of the RI Delta). However, such protocol needs an adjustment of the data to be compared to sediment chronicles (see Sect. 2.5).

**Table 1**

Data sources along each studied river. AE = French Water Agencies (“Agences de l’Eau”): AG = Adour-Garonne; AP = Artois-Picardie; LB = Loire-Bretagne; RM = Rhin-Meuse; RMC = Rhône-Méditerranée-Corse; SN = Seine-Normandie. DREAL RA = Direction Régionale de l’Environnement, de l’Aménagement et du Logement, Rhône-Alpes (France). EDF = Electricité de France. FEA = Flanders Environment Agency (VMM, Belgium). IFREMER = National Institute for Ocean Science (France). ICPR = International Commission for the Protection of the Rhine. ONEMA = former Agency of Water and Aquatic Environment (OFB, France). OSR = Rhône Sediment Observatory (France). RWS = Rijkswaterstaat (The Netherlands). SPW = Service Public de Wallonie (Belgium). VNF = Voies Navigables de France. WSA = Wasserstrassen- und Schifffahrtsamt (Freiburg, Germany).

River	Deposited sediments		Mobile sediments
	Dated sediment cores (DSC)	Bed and flood deposits (BFD)	Suspended Particulate Matter (SPM)
GL: Garonne-Lot System	Grousset et al., 1999; Audry et al., 2004b; Castelle et al., 2007	AE_AG <sup>1</sup> ; ONEMA <sup>2</sup> ; Blanc et al., 1999; Barjhoux, 2011	AE_AG <sup>1</sup> ; Audry et al., 2004a
LO: Loire	Grosbois et al., 2012; Dhivert et al., 2015a, 2015b	AE_LB <sup>1</sup> ; DREAL RA; IFREMER <sup>3</sup> ; ONEMA <sup>2</sup>	AE_LB <sup>1</sup>
ME: Meuse	Rang et al., 1986; Petit et al., 1987	AE_RM <sup>1</sup> ; RWS <sup>4</sup> ; SPW; FEA; Salomons and Eysink, 1981; Rang et al., 1986; Leenaers et al., 1988; Henry et al., 1990; Middelkoop, 2000	AE_RM <sup>1</sup> ; RWS <sup>4</sup> ; Salomons and Eysink, 1981; Petit et al., 1987;
RI: Rhine	Beursken et al., 1993; Middelkoop, 2000; Schulze et al., 2007	AE_RM <sup>1</sup> ; RWS <sup>4</sup> ; ICPR <sup>3</sup> ; VNF/EDF/Strasbourg Port/WSA Freiburg; Salomons and Eysink, 1981; Middelkoop, 2000; Gocht et al., 2001; Heise et al., 2004	AE_RM <sup>1</sup> ; RWS <sup>4</sup> ; ICPR <sup>3</sup>
RO: Rhône	Dendievel et al., 2020b	AE_RMC <sup>1</sup>	AE_RMC <sup>1</sup> ; OSR <sup>6</sup>
SC: Scheldt	-	AE_AP <sup>1</sup> ; SPW; FEA	AE_AP <sup>1</sup>
SE: Seine	Van Metre et al., 2008; Le Cloarec et al., 2011; Vrel, 2012; Gardes et al., 2020	AE_SN <sup>1</sup> ; IFREMER <sup>3</sup> ; Meybeck et al., 2000; Grosbois et al., 2006; Barjhoux et al., 2018; Le Gall et al., 2018	AE_SN <sup>1</sup> ; Tessier, 2003; Priadi et al., 2011

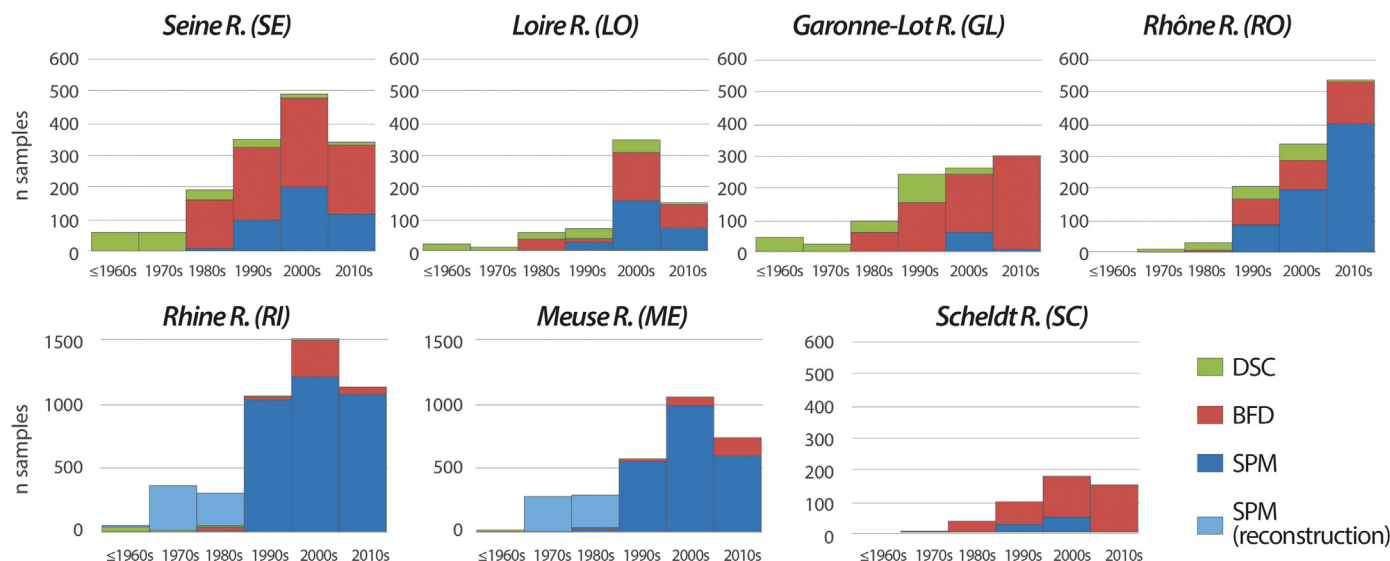
<sup>1</sup> French Water Agencies data portal: <http://www.naiades.eaufrance.fr/>.  
<sup>2</sup> <http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/>.  
<sup>3</sup> ROCCHSED Programme. Data portal: <https://www.ifremer.fr/surval/>.  
<sup>4</sup> <https://waterinfo.rws.nl>.  
<sup>5</sup> <http://iksr.bafg.de/iksr/>.  
<sup>6</sup> <https://bdoh.irstea.fr/OBSERVATOIRE-DES-SEDIMENTS-DU-RHONE> (Thollet et al., 2018).

The use of dated sediment cores (DSC) was also challenging because the sedimentation sites need to be well-characterised and dated (depth-age models based on known time makers are required). They were mainly performed by research labs (749 samples at 32 sites). The continuous or episodic nature of the sediment deposition relied on the geomorphic context and on the frequency of the stream connection. DSC provided powerful data for reconstructing pollution trends since 1945 (Fig. 2). A significant number of cores was available along GL, RI and SE Rivers (Grousset et al., 1999; Gocht et al., 2001; Audry et al., 2004b; Castelle et al., 2007; Schulze et al., 2007; Le Cloarec et al., 2011), although the RO was the most densely documented river thanks to six cores located at key points along the river (Dendievel et al., 2020b). Along the other rivers, DSC were mainly located in one or two key sections, such as the Upper and Lower LO (Grosbois et al., 2012; Dhivert et al., 2016), the Lower SE (Van Metre et al., 2008; Vrel, 2012; Gardes et al., 2020) and the RI Delta (Beursken et al., 1993; Middelkoop, 2000). For more information on sediment profiles, dating,

grain-size, organic matter and metal concentrations of the cores, the reader is invited to refer to the publications listed in this paragraph (see also Table 1).

2.4. Analytical protocols

Heterogeneous sampling, treatments and analytical protocols were used over time, depending on technical developments and on national/international policies (Meybeck, 2013). Despite the systematic consultation of the laboratories involved in the metal analysis, some technical information was difficult to obtain or even lacking (mentioned as “undet.” in Table A.1). After sampling, three types of sieving were generally used directly in the field or at the laboratory: (i) bulk fraction or <2 mm especially for BFD and some DSC (e.g. on GL and RO), (ii) <63 µm for other cores (e.g. on LO) and recent BFD (since 2000), (iii) <20 µm, a fraction especially studied on RI (Ackermann et al., 1983; Schulze et al., 2007). Two main types of extraction protocols were



**Fig. 2.** Distribution of the number of samples with metallic element data according to matrice types, rivers and time. BFD = bed and flood deposits, DSC = dated sediment cores, SPM = suspended particulate matter.



used: (i) partial / pseudo-total procedure (PP hereafter) which includes *Aqua Regia* ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ), mainly used for SPM and BFD, (ii) total extractions (TE hereafter) using a multi-acid treatment ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ , and  $\text{HF}$ ), or fluoroboric acid ( $\text{HBF}_4$ ) and borate fusion ( $\text{LiBO}_2\text{-Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). PP and TE procedures correspond to 22% and 52% of the data, respectively, while 26% of chemical attack method remain undetermined (undet.). There was also a high variability of analytical equipment used for measuring metal concentrations such as atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma techniques associated with optical (especially for major elements such as Al and Fe) and mass spectrometry (ICP-OES and ICP-MS, respectively) or neutron activation analysis (NAA) for trace elements. Cold vapour fluorescence spectrometry or direct mercury analyser was used for Hg. The detection limits were irregularly mentioned (10% to 60% according to the river) and varied from 0.1 to 10  $\text{mg kg}^{-1}$  for Al and Fe, 0.02 to 0.1  $\text{mg kg}^{-1}$  for Cd, 0.001 to 10  $\text{mg kg}^{-1}$  for Cr and Ni, 0.05 to 10  $\text{mg kg}^{-1}$  for Cu, 0.01 to 0.2  $\text{mg kg}^{-1}$  for Hg, 0.1 to 5  $\text{mg kg}^{-1}$  for Pb and Zn.

Ancillary data such as grain-size was mainly measured by using laser diffraction granulometry (>70%). The Robinson pipette method was rarely used (<5%), while the method used remains unknown for ca. 25% of the data. The TOC was most often determined by sulfochromic oxidation, dry burning, pyrolysis RockEval or other guidelines (e.g. ISO 8245 1999 COT, NF EN 13137). These heterogeneous protocols lead to major limitations regarding the contribution of organic matter to the metal variability in sediments. For more information about the protocols, the reader is invited to refer to the original publications (see Table 1).

## 2.5. Data treatments

Descriptive and multivariate statistics were performed in R (R Core Team, 2018) to compare the data distribution between sediment matrices, fractions and extraction procedures on each river. Wilcoxon ranked tests and the Bonferroni post-hoc method were used to determine pairwise differences between samples (Hollander et al., 2014). The results were represented by boxplots. Given the large number of data, Pearson's coefficients ( $r$ ) were calculated to test the relationship between metal concentrations, fine fraction (< 63  $\mu\text{m}$ ) and TOC contents. Finally, the dataset was transformed using a centred log-ratio (clr: Garrett, 2018). Then, the effects of sediment matrix, extraction procedure, spatial position (river section) and temporality (decades) on metal concentrations were tested with a four-ways ANOVA for dependant variables followed by a Tukey HSD post-hoc method, after a

check of residuals' normality, the non-correlation of residuals with the studied factors, and the variance homogeneity (Yandell, 1997).

For the Lower ME and the RI Delta, metal concentrations in SPM prior to 1988 were reconstructed from unfiltered (dissolved and particulate phases) water measurements (expressed as  $\text{mg L}^{-1}$ ). First, the Metal Mass Concentration (MMC) in SPM was estimated based on the difference between Total and Dissolved Phases (TP and DP), divided by Suspended Particulate Matter Concentrations (SPMC), as follows (1):

$$\text{MMC} = (\text{TP} - \text{DP}) / \text{SPMC} \quad (1)$$

Then, the relationship between MMC and metallic element concentrations measured in trapped SPM (MTrap) during a known period (between 1998 and 2018) was tested. Hence, when the correlation was statistically significant, linear regression models were used to correct metals in the RI and ME SPM before 1988 (see correlation tables and equations in Table A.3). Finally, in order to provide a rough estimation of the seasonal average, the data was smoothed by using a four-point running average. Thanks to this reconstruction, 358 and 153 samples were respectively added at Eijsden and Keizerveer from 1972 to 1988 (Lower ME), and 600 samples at Lobith from 1968 to 1988 (RI Delta). These reconstructed values represent ca. 8% of the whole dataset.

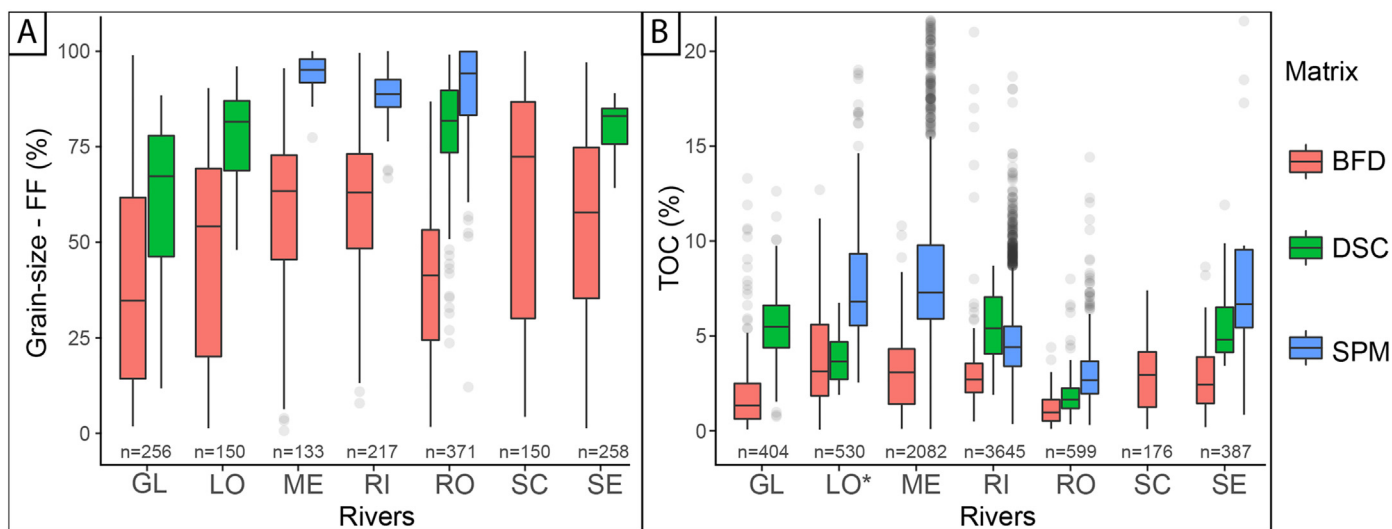
## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterisation of the sediment matrix

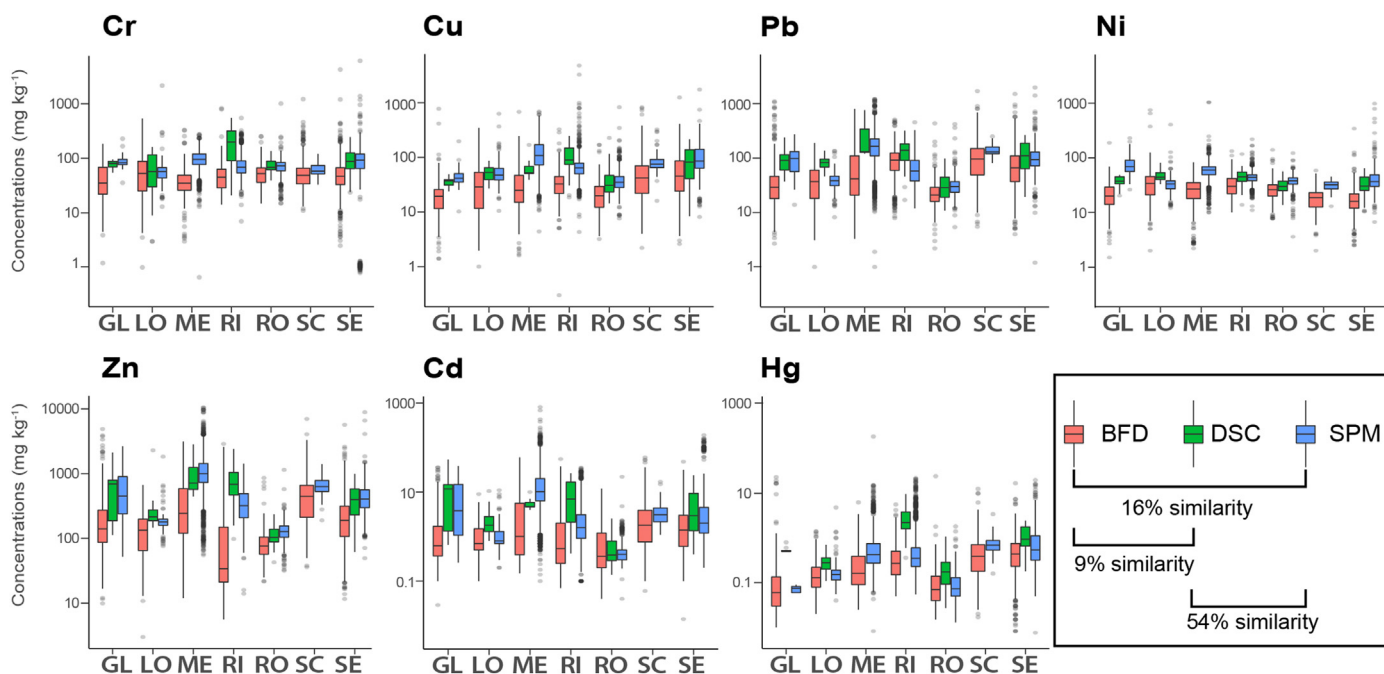
The characterisation of the sediment matrix relies on the sample number and on the distribution of grain-size and TOC for each river (Fig. 3). Actually, grain-size and TOC from monitoring programs were acquired more systematically since 1996 and 2005, respectively.

The proportion of fine fraction (FF) – i.e. the percentage of sediment with a grain-size <63  $\mu\text{m}$  – was analysed based on at least 133 samples by river (Fig. 3-A). The median FF reaches 90% in SPM, 78% in DSC, and 72% in BFD. Therefore, the FF in the different matrices was in general:  $\text{SPM} > \text{DSC} > \text{BFD}$ , with BFD containing the coarsest sediments. The RO, RI, ME and LO are the rivers where the finest sediment fractions were the most abundant in the samples (median > 70%), while sediments of the GL, SE and SC were coarser (56% < median FF < 69%).

The TOC data (expressed as % of sediment or SPM) is of particular interest, especially on ME and RI where the Rijkswaterstaat (the Netherlands) achieved long-term TOC monitoring (Fig. 3-B). All TOC



**Fig. 3.** A) Grain-size range (% of the fine fraction < 63  $\mu\text{m}$  - FF) and B) Total Organic Carbon (TOC) percentage in the studied matrices and rivers. All distributions are statistically different, except for the TOC of the Loire River (LO) that is similar for BFD and DSC (asterisk mark). For river abbreviations, please refer to Figs. 1 and 2. Horizontal lines = medians, boxes = 25–75%.



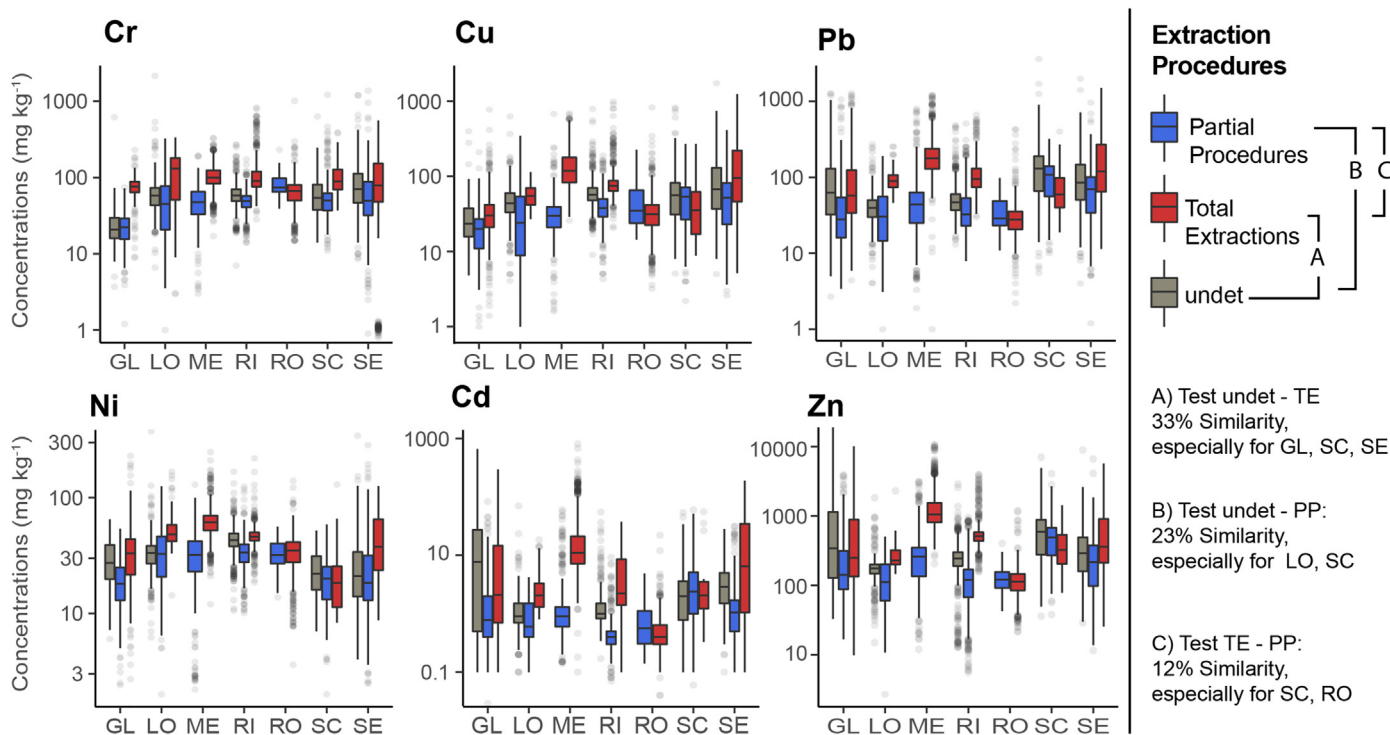
**Fig. 4.** Distribution of metal concentrations in sediments (all stations and time-periods) and statistical summary of the similarity between the different matrices, the whole dataset considered. Values are expressed in  $\text{mg kg}^{-1}$ . For river abbreviations, please refer to Figs. 1 and 2. Horizontal lines = medians, boxes = 25–75%.

levels are statistically different according to the sampled matrices within the rivers with, again, SPM being more concentrated than Cores and BFD. Only the LO presents BFD as rich in organic carbon as DSC according to the available data, probably because the cored sites shared similar characteristics to BFD on this river. The analysed sediments of the RO present the lowest organic content (2%; low eutrophication), while the LO, RI and ME offer organic-rich sediments (median of 4.4%, 4.8% and 6.9%, respectively). Such elevated TOC levels are in agreement with those previously found on these rivers characterised by a high organic supply from the watershed (Coynel et al., 2016; Grosbois et al., 2012; Middelkoop, 2000; Moatar and Dupont, 2016) and/or a high primary production (e.g. Etcheber et al., 2007; Minaudo et al., 2015).

Metal concentrations highly depend on the matrix characteristics such as grain-size, TOC and the date of sampling/deposit. For all metals, the concentrations are generally greater in SPM and DSC than in the BFD samples, especially for RI and SC (Fig. 4). For the other rivers, on average, about 25% of metal concentrations were similar within the three matrix types. Based on Kruskal-Wallis and Bonferroni tests, we highlighted that the distribution of metal concentrations between DSC and SPM was especially similar in 54% of the cases. This similarity relies on the high proportion of fine sediments in these two matrices (see above). This result can also be partly induced by the long-term coverage of DSC which can contain high metallic element concentrations inherited from past mining and industrial activities (Middelkoop, 2000; Grosbois et al.,

**Table 2**  
Correlations (Pearson's  $r$ ) between FF – the fine fraction ( $<63 \mu\text{m}$  fraction representing the grain-size distribution), Total Organic Carbon contents (TOC) and metallic element concentrations in all matrices. For FF,  $n = 1594$  and for TOC,  $n = 7040$ . Colour code: light blue = poor negative correlation, white = no correlation, light red = poor positive correlation, pure red = clearly positive correlation ( $r \geq 0.5$ ).

River	Parameter	Al	Fe	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Loire (LO)	FF	0.76	0.56	0.26	0.13	0.46	0.29	0.3	0.43	0.27
Garonne-Lot (GL)	FF	0.43	0.69	0.41	0.18	0.33	0.18	0.64	0.34	0.39
Meuse (ME)	FF	0.41	0.15	-0.06	0.52	0.14	-0.04	0.33	-0.05	-0.06
Rhine (RI)	FF	0.42	0.3	0.13	0.38	0.17	-0.02	0.34	-0.24	0.66
Rhone (RO)	FF	0.28	0.6	0.25	0.36	0.39	0.22	0.75	0.46	0.6
Scheldt (SC)	FF	0.72	0.54	0.45	0	0.73	0.37	0.71	0.62	0.5
Seine (SE)	FF	0.67	0.64	0.28	0.35	0.16	0.25	0.36	0.07	0.2
Loire (LO)	TOC	-0.12	0.1	-0.06	0.3	0.22	-0.14	-0.12	-0.21	0.05
Garonne-Lot (GL)	TOC	-0.01	0.57	0.53	0.23	0.58	0.48	0.43	0.5	0.52
Meuse (ME)	TOC	-0.31	-0.09	0.12	-0.04	0.25	-0.01	0.03	0.22	0.01
Rhine (RI)	TOC	-0.04	0.1	-0.19	-0.07	0.05	-0.09	-0.02	-0.05	0.05
Rhone (RO)	TOC	0.17	0.36	0.37	0.14	0.58	-0.11	0.33	0.23	0.3
Scheldt (SC)	TOC	0.58	0.66	0.43	0.18	0.83	0.45	0.73	0.63	0.6
Seine (SE)	TOC	0.36	0.57	0.28	0.39	0.39	0.36	0.41	0.17	0.3



**Fig. 5.** Comparison of metal concentrations according to extraction procedures and summary of similarity tests. PP = partial procedures (*Aqua Regia*, acid nitric), TE = total extractions (multi-acid treatment or neutron activation analysis). The rate at the right of this figure (33% for A, 23% for B, 12% for C) indicates the degree of similarity between undet. Procedures and samples extracted with PP or TE. The mention “especially” indicates that the test results are mainly driven by samples from some specific rivers. For river abbreviations, please refer to Figs. 1 and 2. Hg was not considered due to specific analytical procedures for this element.

2012; Delile et al., 2020; Dendievel et al., 2020b). A lower level of similarity is observed between the metal levels in BFD and DSC (9%), and in BFD and SPM (16%), due to large differences of grain-size and organic matter between these matrices, as previously observed (Fig. 4).

### 3.2. Influence of the grain-size fractions and TOC contents

Relationships of metal concentrations with the grain-size fraction on one hand, and with TOC contents in the other hand, are summarised in Table 2. A highly significant and positive correlation is found between the fine fraction (FF) and Al or Fe (except for the ME) as clay minerals and iron oxyhydroxydes present small particle sizes and a high specific surface favouring metal sorption. In the absence of other geogenic elements monitored over the long-term (such as Sc, Th), Al and Fe could act as grain-size proxies in order to standardise metal concentrations (Schiff and Weisberg, 1999; Grosbois et al., 2006). However, the lack of data for these 2 elements during the early periods of monitoring greatly limited their use to build geochemical indexes based on lithogenic elements (such as Enrichment Factors or Geo-Accumulation Index). Indeed, Fe is available for 44% of the data, while Al is available for only 37% of the whole dataset and mostly during the most recent period (since the 2010s on the RO for instance). The other studied metals are also positively correlated with FF in general (Table 2), suggesting that they are mainly associated with the finest sediment particles (Ackermann et al., 1983; Buffle and van Leeuwen, 1992). The major exceptions are Cd, Hg, and Pb for RI, and all metals for ME which are not significantly correlated with the fine fraction. In these cases, the metal-bearing phases may be linked to coarser sediment fractions in these two rivers, and related to the presence of macroscopic slags coming from former mining zones in the Ardennes, Vosges or Black Forest massifs (Houbrechts et al., 2011).

Highly significant correlations are also found between metals and TOC for SE, RO, and especially for GL and SC river systems. The highest

positive correlations with TOC are observed for Cu, which is widely known to being carried out by the organic matter (Buffle, 1988; Masson et al., 2011; Coynel et al., 2016). For SC, Pb, Zn and Cd have also been recognised as strongly linked to humic substances, playing a transfer vector role in this river (Charriau et al., 2011). The presence of negative correlations, or even the lack of correlation between metals and TOC on RI, LO and ME raises the question of the main bearing phases and the seasonal dynamics of organic matter production on these rivers. It is an additional argument to assume the presence of slags or ore particles, not linked to the organic matter, and inherited from past mining and industrial activities along these rivers, as evidenced on LO by Gautier et al. (2009).

Hence, RI and LO provided a subset of detailed data to analyse the fractionation effect on the BFD matrix (see Figs. A.1 and A.2 in the supplementary information online). On the RI, three fractions were analysed from 1999 to 2010 by stakeholders in charge of river monitoring (EDF, VNF, WSA): (i) total or <2 mm, (ii) <63  $\mu\text{m}$ , (iii) <20  $\mu\text{m}$ . A high resemblance in metal distributions was found in the Upper Rhine (Fig. A.1): apparently, the fractionation was not significant for Cd, Cu and Pb ( $p > 0.1$ ). For the other metallic elements, a frequent homogeneity of distribution is also highlighted between the <2 mm fraction and the other fractions (71% of the cases), in particular with the fraction <20  $\mu\text{m}$ . These similarities could be explained by relatively low amount of the coarse fraction in the analysed samples, the <20  $\mu\text{m}$  fraction representing more than 60% of the bulk fraction (see Figs. A.3 and A.4 in the supplementary information online). On the LO, the Loire-Bretagne Water Agency (AE\_LB) selected successively <2 mm (2000–2009) and <63  $\mu\text{m}$  (2015–2018) sieved sediments to perform metal analyses. The tests presented a homogeneity of variances with similar distributions of metal concentrations between these 2 fractions ( $p > 0.05$ ; Fig. A.2) even if the fine fraction is less abundant (see Fig. A.5 in the supplementary information online) than for the RI. Thus, the generally expected correlation between fine fractions and metal concentration is not obvious here. Although, the metal

concentrations measured in  $<63 \mu\text{m}$  could be lower than in the 2 mm fractions. However, these similarities are not very reliable as the particle-size distribution of bulk sediment was not available for all fractions and time periods. According to this exploratory approach based on these two river examples ( $n = 318$ ), the sample fractionation displays a limited influence on metal concentrations when samples are mostly fine. It depends on the proportion of fine and coarse fractions of the bulk sample and more variability can be expected on the range of metal concentrations after the fractionation of coarse sediments (Faire and Grosbois, pers. com.).

### 3.3. Influence of extraction procedures

According to Fig. 5, the samples digested by Total Extraction (TE) are generally more concentrated than the samples extracted with Partial Procedures (PP). This difference was already noticed by numerous works especially in case of lithogenic influence, such as sulphides for example (Cook et al., 1997; Sastre et al., 2002; Santoro et al., 2017). It also depends on the nature of the main metal-bearing phases, that is why it is generally important to consider separately the effects of the extraction procedures (e.g. Dendievel et al., 2020b). Along mining river sections (Lot, middle ME) where ore particles are present in river sediments (Sect. 3.2), the metals bounded to sulphide minerals are not usually dissolved/extracted in PP. Very significant differences are especially observed for Cr but also for Cd, Cu, Pb, or Zn to a lesser extent. It is in agreement with studies highlighting similar differences due to a significant part of residual metals contained in silicate minerals, such as nesosilicates (olivine, garnets, zircons) or tectosilicates (incl. quartz or feldspars; Cook et al., 1997; Sastre et al., 2002; Santoro et al., 2017). Noticeable exceptions are found for SC and RO, where the differences between TE and PP are not significant (Fig. 5). It could be explained by the lithology. In sedimentary rocks (chalk, limestone, and loam), the main metal-bearing phases (carbonates, oxides, and organic matter) can be efficiently extracted even by HCl-based methods (PP) such as *Aqua Regia* ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ), leaving few solid residuals. On the contrary, the metals linked to refractory minerals (e.g. Cr in chromite) are poorly recovered with PP extractions.

The statistical approach is also critical to interpret the samples for which the analytical procedure is not known (mentioned as “undet”), which represents 26% of the data. Based on Fig. 5, those “undet” samples present similar distribution of metal concentrations as TE procedures in 33% of the cases, especially for the samples coming from the GL and SE Rivers. Thus, on these rivers, a high proportion of “undet” was probably treated by using TE procedures. Similarly, 23% of the “undet” data presented a distribution compatible with PP, especially for the LO. These results suggest that “undet” data could be interpreted according to either TE or PP procedure, and should be considered separately.

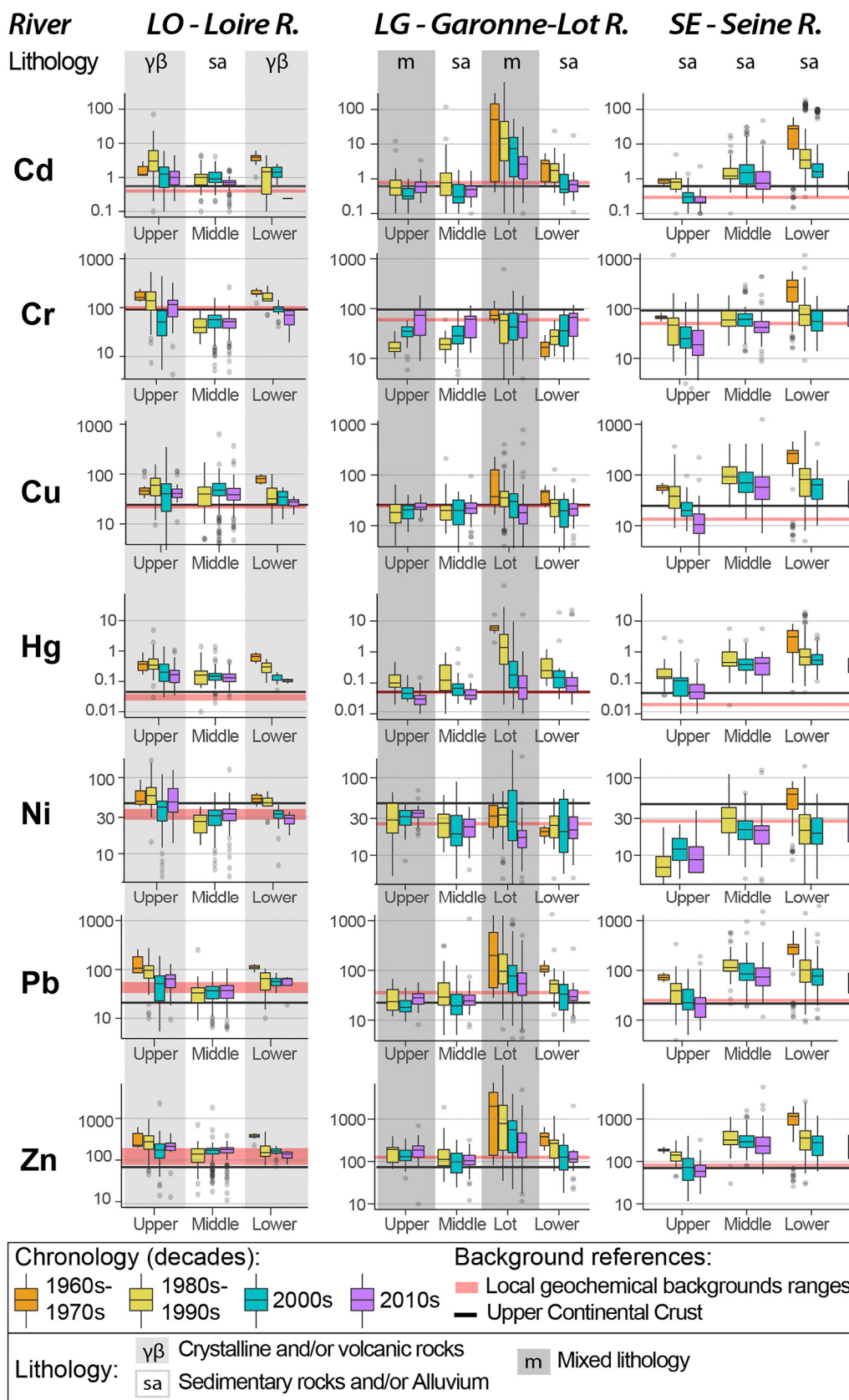
### 3.4. Spatial and temporal variation of metal concentrations in rivers

Once the influence of grain-size, TOC and extraction procedure mentioned above are considered, this large-scale analysis also reveals very interesting spatial and temporal patterns of metal concentrations (Fig. 6):

- (i) An increasing trend in metal concentrations occurred down the SE, RO, ME, RI Rivers. As an example, for Cd on the SE, the median concentrations in all the fractions considered increased from  $0.8 \pm 0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  in the Upper SE to ca.  $4.2 \pm 4.6 \text{ mg kg}^{-1}$  in the Lower SE during the 1960s–1990s. Both values are significantly higher than the local geochemical background (Thévenot et al., 2007; Table A.4) and largely exceed the Upper Continental Crust (UCC) values for Cd (Rudnick and Gao, 2014). They also reached the Probable Effect Concentration for which a severe toxicity is likely to affect sediment dwelling species ( $\text{PEC}_{\text{Cd}} = 4.98 \text{ mg kg}^{-1}$ , sediment quality guideline) defined by MacDonald

et al. (2000), causing major concerns from the Lower Seine to the Channel (Meybeck et al., 2018). A slighter increase in metals is observed along the RO, Pb contents increased from  $23 \pm 6 \text{ mg kg}^{-1}$  in the Upper RO to  $30 \pm 7 \text{ mg kg}^{-1}$  in the Lower RO for instance, which slightly exceeds local geochemical background levels (Dendievel et al., 2020b). Similar trends are observed for Cu, Hg, Pb, and Zn (Fig. 6). It is certainly linked to emissions and releases of urban industrial zones located in the middle and lower sections of the studied rivers, such as along the Paris-Rouen corridor (Lower SE, France), downstream of Lyon and the Chemical Valley (Middle to Lower RO, France), from Bonn to the Ruhr Valley confluence (Lower RI, Germany) and from the Liège-Maastricht corridor to the RI-ME Delta (Belgium and the Netherlands).

- (ii) Marked increases in metal concentrations are found along GL, LO, ME, SC and RI Rivers, downstream of local to regional pollution (mining and industrial zones) hotspots. For instance, substantial enrichments in Cd, Cu, Hg, Pb and Zn are found along the GL River system, especially downstream of the Lot confluence (Fig. 6). Indeed, a major pollution originates 350 km upstream (Lot River) from past mining and Zn-ore treatment (1847–1987) that impacted the river quality for decades with numerous environmental implications (sediment, water, freshwater and estuarine biota) (Audry et al., 2004b; Castelle et al., 2007; Lancelleur et al., 2011; Pougnet et al., 2019; Sivry et al., 2008). The Upper LO also presents enriched Cd, Cr, Hg, Ni, Pb and Zn contents, exceeding the local geochemical background levels (Table A.4), linked to the history of the coal mining district of Saint-Etienne (Dhivert et al., 2016). The long-term and long-distance influence of these coal mining-related activities is also known for persistent organic pollutant issues (PAH: Bertrand et al., 2015; PCBs: Dendievel et al., 2020a). In the Middle and Lower ME, two steps of major increases in Cd, Cu, Pb, and Zn concentrations are successively highlighted (Fig. 6). These sections receive contaminated sediments from the Geul River (draining the Ardennes mining basin) and wastewaters from Liège to Maastricht (Nienhuis, 2008; Rang et al., 1986). In the SC, a major increase of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn (ca. 10 times the local background; and frequently  $>$  PEC threshold for Hg, Pb, and Zn) occurred from the Upper to the Middle SC, between Cambrai in France and Tournai in Belgium (Figs. 1 and 6; Table A.4), a zone mainly dedicated to textile and steel metallurgy (Cavallo, 1968). Finally, a well-marked rise of Cd, Cr, Hg, Pb and Zn occurred in the Lower RI and its delta, clearly exceeding the local geological background as well as the UCC (Eschbach et al., 2018; Vijver et al., 2008). These river sections are characterised by large population and historical industrial areas delivered metals through riverine releases and the specific supply from some tributaries like the Ruhr River (Bruggemeier, 1994; Middelkoop, 2000).
- (iii) A significant temporal decrease of metal concentrations occurred from the 1960s to the 2010s for most river sections. For instance, Cd declined in all ME and RI sections until today: the median of all the samples on the RI decreased from  $14 \pm 2.8 \text{ mg kg}^{-1}$  in the 1960s–1970s to  $1.2 \pm 0.3 \text{ mg kg}^{-1}$  in the 2010s along the Lower RI and Delta. Even if it remains approximately two-fold higher than the local geological background, it also reveals a clear improvement of the river quality (Fig. 6). Decreasing temporal trends are also well noticeable for Cu, Hg, Pb and Zn on GL, RO, LO and SE. This sediment quality improvement can be related to several factors over time: the influence of regulation on releases and potential source reduction, the increased efficiency of waste water treatments as well as industrial changes characterised by an employment decline in the metallurgical sector of ca.  $-30\%$  in France during the period 1990–2010 (Sedeno and Dupré, 2012), and  $-20\%$  in 2000–2014 in the North Rhine-Westphalia Land for RI (Deshaies, 2017). In opposite to this general decline of metal concentrations in sediments over time, an increase of Cr is observed since the 1960s along the Garonne River itself (except for the Lot



**Fig. 6.** Metal concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) in different types of sediments along the studied river according to four time-periods. Horizontal lines represent local geochemical backgrounds in red (see Table A.4) and the Upper Continental Crust values in black (UCC, after Rudnick and Gao, 2014). Vertical bars represent the main lithology of the river sections:  $\gamma\beta$  = crystalline and volcanic rocks, sa = sedimentary rocks or alluvium, m = mix of the previous two.

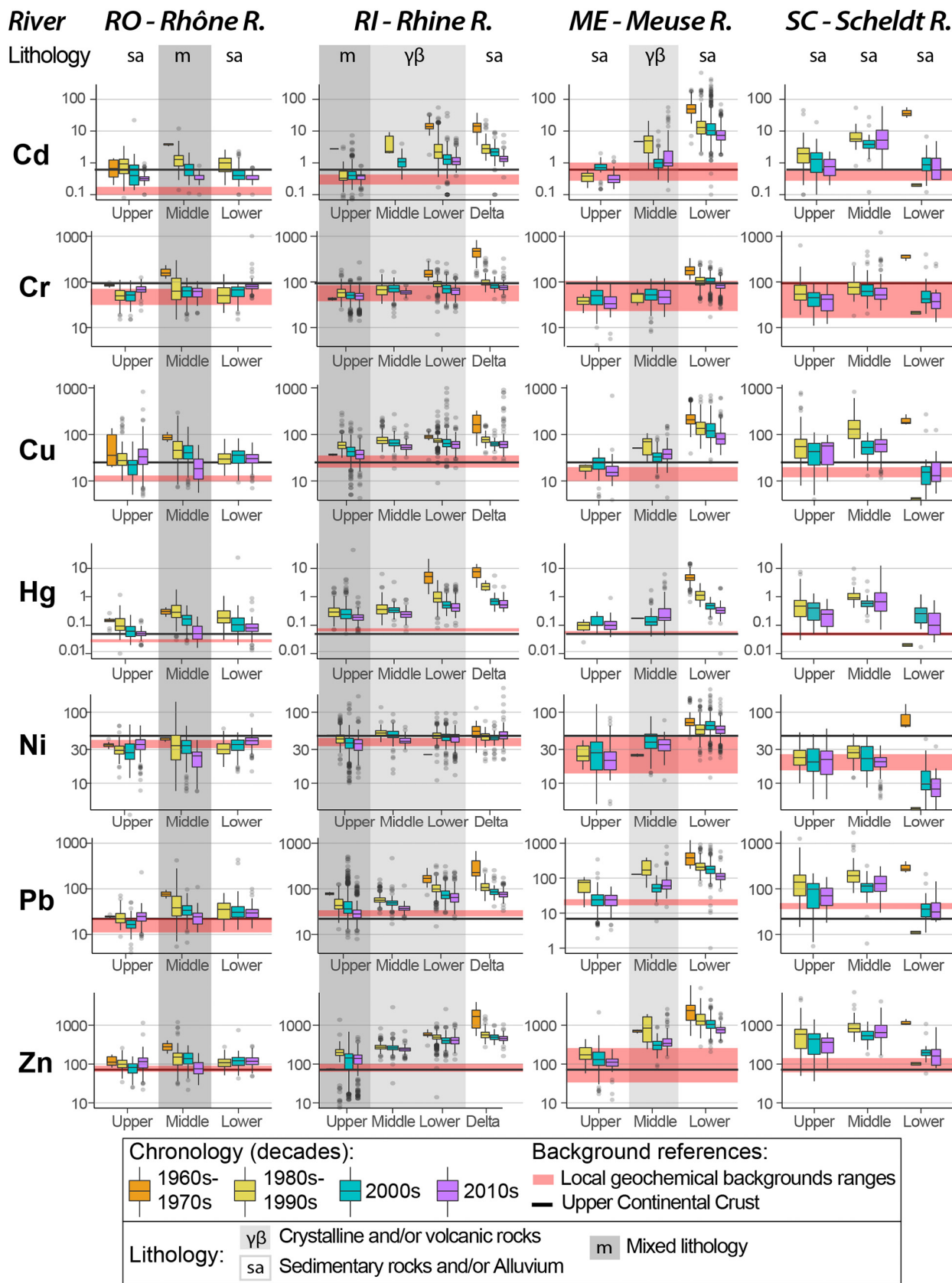


Fig. 6 (continued). For more details, please refer to the first part of Fig. 6.

River). It remains currently lower than the UCC, although it is approaching the critical PEC threshold of 111 mg kg<sup>-1</sup> (Fig. 6; MacDonald et al., 2000). To our knowledge, this concern may be related to the transport of finer particles enriched in Cr, possibly increased by the water discharge decrease facing the Garonne River since 30 years (Etcheber et al., 2013; Habets et al., 2014). A slight increase in Cu, Cr, Ni, Pb and Zn is also observed recently in the Lower RO. In this case, the increase appears not to be related to an increase in metal concentrations. On the contrary, it is more likely driven by metal concentrations in SPM, linked to higher SPM loads during the 2010s (Delile et al., 2020).

- (iv) Little variation was observed in space and time for several rivers (ME, RI, RO, and SC) for geogenic metal contents such as Cr and Ni. These metal concentrations generally remain in the UCC and local geological background ranges (Table A.4). They are also lower than the PEC which is of 111 and 48.7 mg kg<sup>-1</sup> for Cr and Ni, respectively (MacDonald et al., 2000). These

two non-ferrous metallic elements could be brought to the sedimentary load by hillslope erosion and also by regular weathering of Palaeozoic Hercynian rocks supplied to the main stream by mountain tributaries (De Vos et al., 2006). These steady metal concentrations remain in line with the stable surface areas covered with farmland and forests in the drainage areas of these four rivers according to the Corine Land Cover Change survey (<https://land.copernicus.eu/pan-european/corine-land-cover/lcc-1990-2000?tab=mapview>).

### 3.5. Cumulative effects of analytical and environmental factors on metallic elements concentrations in river sediment

The meta-analysis of this large-scale dataset covering seven major Western-Europe basins and >12,000 samples highlights key messages, useful for the interpretation of metal concentration changes in the solid

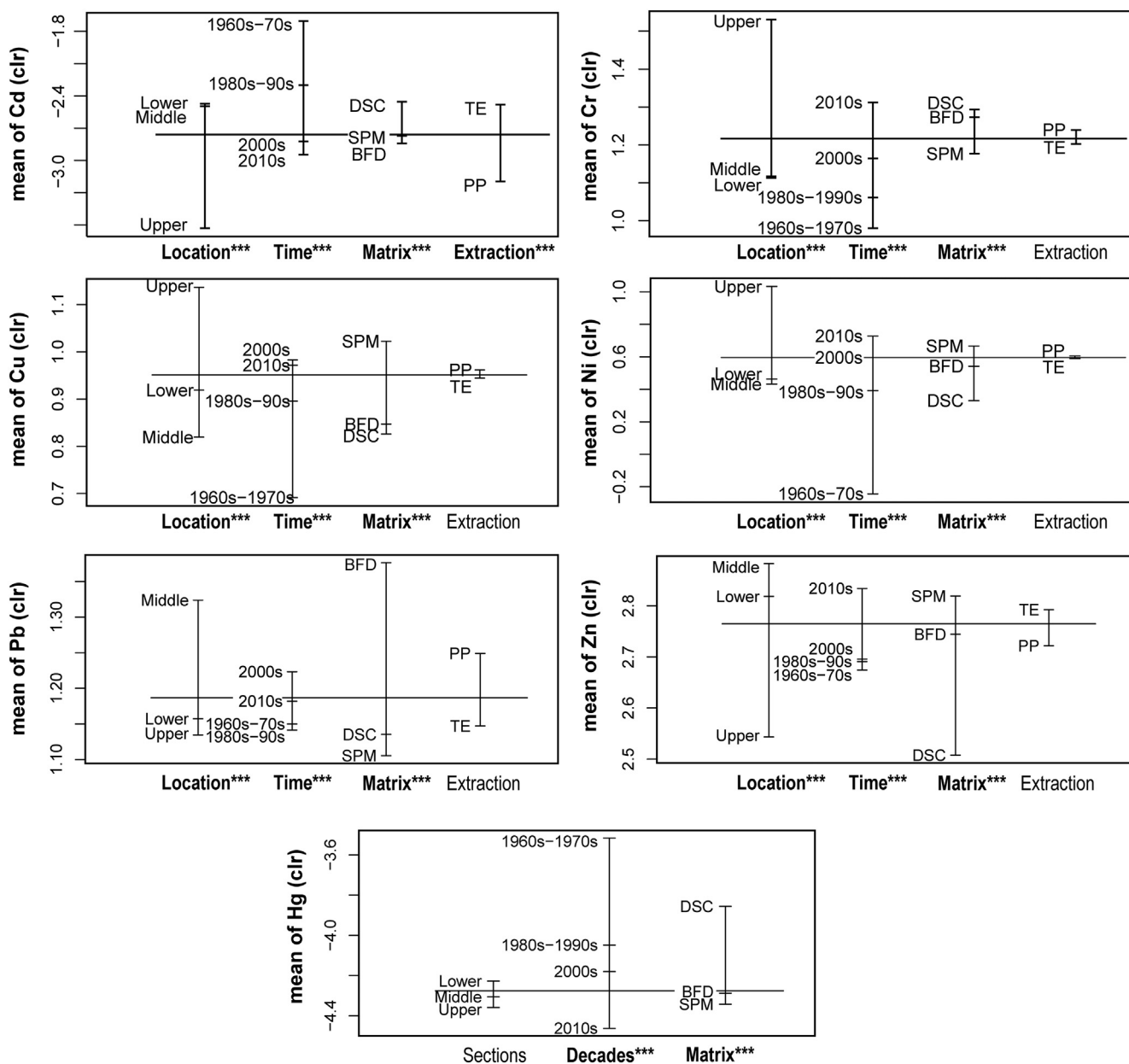


Fig. 7. Plot of univariate effects of the analysed factors on metal concentrations (clr = centred log-ratio) considering seven major Western European basins. A high scattering from the mean horizontal bar indicates very highly significant factor effects (\*\*\*; see Table A.5 for p-values). Location, time and matrix-type are the 3 most significant factors influencing metal concentrations. The extraction protocol has a lesser significant influence on Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn (extraction not tested for Hg).

fraction at a river corridor scale. The concentrations vary significantly depending on four factors: the type of matrix (BFD, DSC, and SPM), the heterogeneity of the extraction protocol (TE or PP), the spatial position along the river section (upper, middle or lower) and the sampling time period (decades). A four-ways ANOVA has been performed to test whether each factor effect and their interactions were statistically significant. A significance level of 5% was adopted. The  $p$ -values were  $<0.05$  for most cases, implying a major influence of the studied factors on the metal concentrations (Table A.5).

At first, a statistically significant four-factor interaction between location, time, matrix-type and extraction is found for Cr and Cu ( $p < 2.5e-3$ ). At a second level, a main effect of the interaction between location, time and, to a lesser degree, the matrix is evidenced for these two metallic elements, while the extraction type has a minor influence as also shown by univariate effect plots (Fig. 7).

For Cd, Ni, Pb and Zn, at least 3 statistically significant three-factor interactions are highlighted (Table A.5). Here again, the extraction method has the lowest influence according to the scores, except for Cd. Indeed, as Cd is generally present in small concentrations, little variations induced by the extraction method can even cause severe changes. At the two-ways ANOVA level, a significant interaction can be observed between paired factors for all metals, except for Cu and Ni which are less sensitive to location-extraction interactions. For Hg, the three-factor interaction between location, time and matrix is slightly significant and appears primarily influenced by (1) time and (2) location, i.e. the river section (Fig. 7; see Table A.5).

This analysis indicates that the largest effects are driven by the location along the rivers and by the sampling period of the sediment deposit. Actually, these two factors are influenced by geology and by the basin history, i.e. temporal variations of anthropogenic releases including urban, industrial and mining emissions. On Figs. 1 and 6, zones under crystalline and volcanic rock influence (felsic and mafic rocks) or presenting a mixed geology (mix of crystalline, volcanic and sedimentary rocks mainly) can be used to discuss the influence of these underlying factors. In some cases (e.g. Upper and Lower LO, Lot River section, and Middle RO), these regions may have a major influence on metal concentrations due to the presence of minerals more resistant to alteration. For instance, Cr and Ni which are mainly of geogenic origin (De Vos et al., 2006), are often much concentrated in these river sections (Fig. 6). This also applies to Cd, Hg, Pb and Zn. However, the increase in metals in crystalline and volcanic bedrock areas is not systematic. Indeed, a massive increase can occur in metal concentrations on the downstream parts of several rivers (Fig. 6). It is especially the case along RI and ME where a strong upward trend in metals occurred due to anthropogenic sources, regardless of the geological influence. It is also the case for SE and SC where no crystalline or volcanic rocks crop out along the main stretch. Thus, the concentrations appear more driven by urban industrial emissions and releases in the downstream part of these rivers than by geology.

To verify this hypothesis, a Factor Analysis of Mixed Data (FAMD) was performed in order to identify correspondences between quantitative data (metal concentrations: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) and qualitative variables (lithology, location, classes of population density; see table A.2 in the supplementary information) by using the PCAmix method in R (Chavent et al., 2017). This treatment corresponds to a mix between a PCA (Principal Component Analysis) for numerical data and a MCA (Multiple Correspondence Analysis) for the above-mentioned qualitative data. It can be used to identify the proportion of the total variation that can be attributed to changes in metal sources (natural versus anthropogenic origin). Due to the heterogeneity of the data, the results (calculated for both TE and PP extraction protocols) only explained 39% and 37.5% of the total variance on the two first axes, respectively (see Figs. B.1 and B.2 in the supplementary information). It can be attributed to major differences between river basins, stations and temporal variations at a

river station. In both TE and PP cases, Cd, Pb and Zn were the best variables explaining the data, probably related to anthropogenic releases. This elemental triad is generally associated to the highest population densities (Q4), and to lower river sections characterised by sedimentary rocks or alluvium. Conversely, the concentrations in the upper and middle sections showed high correspondences with Q1 and Q3 population densities, found in crystalline and volcanic rock areas, and more importantly in mixed lithological sections (Figs. B.1 and B.2). Cu appears to have a less significant influence, while Ni and Cr do not show a close proximity to the location along the river, nor to lithology or population density.

All of these factors (lithology, river location, matrix type, extraction protocols) are critical to address a valid and meaningful comparison of spatial and temporal resiliency of hydrosystems at a large scale. This work underlined the difficulty to take into account seasonal metal variations with a higher resolution of such scale (e.g. Delile et al., 2020; Fan et al., 2021), and emphasises the need to adapt pollution indices (e.g. Geo-accumulation Index [IGeo], Enrichment Factors) to these factors to intercompare metal concentrations variations in river sediments.

#### 4. Conclusions

Based on a dataset combining monitoring and scientific data ( $>12,000$  samples), this work dealt with the variability of metal concentrations in sediments along seven major European fluvial corridors from 1945 to 2020. Facing heterogeneous sampling and analytical methods on the different rivers, this study quantified the influence of key factors influencing metal concentrations: sediment matrix type, TOC content, grain-size distribution and fractionation, extraction protocols, location and time.

The spatial (location) and time (decades) factors were the most significant factors. Indeed, major spatial and temporal patterns showed an increase of metal concentrations, especially Cd, Pb and Zn, along the river sections. It is closely related to population settings and geology in each watershed, both influencing the regional release of metal contaminants. This statement is in agreement with the impact areas of the main urban industrial hotspots, while former mined river sections generally contribute to increase the sediment contamination from the upper sections. A global decrease of metal concentrations in all sections since the 1960s–1970s onwards is related to international regulations and regional urban industrial changes. Secondary interactions such as the influence of the sediment matrix type (metal concentrations in SPM and DSC  $>$  BFD) were also highlighted. A frequent correlation between metal concentrations and FF content was especially observed, while the lack of correlation in some rivers suggests different metal-bearing phases probably due to the presence of macroscopic slags and ore particles. The extraction procedure had also to be considered because it explained significant differences for Cr, Cd, Cu, Pb, or Zn with higher metal concentrations derived from Total Extraction than from Partial Procedures, but it can be locally balanced by the substratum (i.e. for alkaline rivers, such as SC and SE). According to a subset of data on RI and LO Rivers, the particle size fractionation prior to analysis likely had a minor impact, mostly due to the domination of fine particles in the tested sample.

This approach gave critical evidences that improve the diagnosis of metallic pollution in worldwide rivers at large spatial and temporal scales. However, further efforts and works have to be undertaken to address remaining issues such as data corrections based on the influence of the above-listed factors, to find alternatives to the lack of TOC, grain-size or lithogenic elements (not acquired systematically during sediment surveys). In addition, this study underlined the need to adapt pollution indices to extraction modes and to lithological variations along the rivers. Responding these questions at a global scale will improve a consistent intercomparison of spatio-temporal trends and resiliency of river contamination.



## Supplementary Information

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149778>.

## Acknowledgements and funding

The French Office of Biodiversity (OFB) supported the INTERPOL project in charge of INTERcomparison of sediment POLLution on the main French rivers. It involves researchers from five public research laboratories in France: the LEHNA-IAPHY team (UMR CNRS 5023) on the Rhône River, the EPOC lab on the Garonne Basin (UMR CNRS 5805), the GéHCO lab on the Loire Basin (EA 6293), the LSCE team (UMR CEA/CNRS/UVSQ 8212) and the M2C team from Rouen (UMR CNRS 6143) on the Seine River.

The authors are very grateful to Olivier Perceval (OFB), who enhanced the project and facilitated the scientific discussions as well as the data collection. Thanks to Laurent Simon (Univ Lyon 1) which allowed AMD to take time to finalise this work. We also thank the following partners for sharing data and information: Claire Truc (EDF, France), Alexis Voulminot (VNF, France), Maarten De Jonge from the Flanders Environment Agency (VMM, Belgium), Emmanuel Maes and Marie Lahaye of the "Service Public de Wallonie, Mobilité et Infrastructures" (SPW MI, Belgium), and Jean Marie Stam of the Rijkswaterstaat (The Netherlands).

The work is dedicated to the memory of Peter Van Metre (†) who strongly inspired us in our research and approach.

## CRedit authorship contribution statement

**André-Marie Dendievel (AMD):** Conceptualization, Methodology, Validation, Formal analysis, Data curation, Writing – original draft, Visualization. **Cécile Grosbois:** Resources, Methodology, Writing – review & editing. **Sophie Ayrault:** Resources, Methodology, Writing – review & editing. **Olivier Evrard:** Resources, Methodology, Writing – review & editing. **Alexandra Coynel:** Resources, Methodology, Writing – review & editing. **Maxime Debret:** Resources, Methodology, Writing – review & editing. **Thomas Gardes:** Resources, Writing – review & editing. **Cassandra Euzen:** Resources, Writing – review & editing. **Laurent Schmitt:** Writing – review & editing. **François Chabaux:** Writing – review & editing. **Thierry Winiarski:** Methodology, Writing – review & editing. **Marcel Van Der Perk:** Resources, Methodology, Writing – review & editing. **Brice Mourier:** Conceptualization, Methodology, Writing – review & editing, Supervision, Funding acquisition.

## Declaration of competing interest

We, the authors, declare that we have no conflict of interest.

## References

- Ackermann, F., Bergmann, H., Schleichert, U., 1983. Monitoring of heavy metals in coastal and estuarine sediments - a question of grain-size: <20 µm versus <60 µm. *Environ. Technol. Lett.* 4, 317–328. <https://doi.org/10.1080/09593338309384212>.
- Arnaud, F., Schmitt, L., Johnstone, K., Rollet, A.-J., Piégay, H., 2019. Engineering impacts on the Upper Rhine channel and floodplain over two centuries. *Geomorphology* 330, 13–27. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2019.01.004>.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., Lavaux, G., 2004a. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.* 19, 769–786. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2003.10.002>.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.-M., 2004b. Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the lot river reservoirs (France). *Environ. Pollut.* 132, 413–426. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.025>.
- Barjhoux, I., 2011. *Étude de la biodisponibilité et de la toxicité de polluants chimiques à risque dans les sédiments aquatiques vis-à-vis des premiers stades de développement d'un poisson modèle, Oryzias latipes*. Université Bordeaux 1, Bordeaux (France) PhD Thesis.
- Barjhoux, I., Fechner, L.C., Lebrun, J.D., Anzil, A., Ayrault, S., Budzinski, H., Cachot, J., Charron, L., Chaumot, A., Clérandeau, C., Dedouge-Geffard, O., Faburé, J., François, A., Geffard, O., George, I., Labadie, P., Lévi, Y., Munoz, G., Noury, P., Oziol, L., Quéau, H., Servais, P., Uher, E., Urien, N., Geffard, A., 2018. Application of a multidisciplinary

- and integrative weight-of-evidence approach to a 1-year monitoring survey of the Seine River. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23404–23429. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6993-6>.
- Bertrand, O., Mondamer, L., Grosbois, C., Dhivert, E., Bourrain, X., Labanowski, J., Desmet, M., 2015. Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France. *Environ. Pollut.* 207, 329–340. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.028>.
- Beursken, J.E.M., Mol, G.A.J., Barreveld, H.L., van Munster, B., Winkels, H.J., 1993. Geochemistry and priority pollutants in a sedimentation area of the Rhine River. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1549–1566. <https://doi.org/10.1002/etc.5620120905>.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P., 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia* 410, 331–341. <https://doi.org/10.1023/A:1003821729021>.
- Bravard, J.-P., 2018. *Crises sédimentaires du globe. 1. Grands cours d'eau, de l'abondance à la rareté*. ISTE editions, London (UK).
- Bruggemeier, F.-J., 1994. A nature fit for industry: the environmental history of the Ruhr Basin, 1840–1990. *Environ. Hist. Rev.* 18, 35–54. <https://doi.org/10.2307/3984744>.
- Buffle, J., 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems; Analytical Approach*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Buffle, J., van Leeuwen, H.P., 1992. *Environmental Particles. vol. 1*. Lewis Publishers, Boca Raton (Florida, USA).
- Callender, E., 2003. 9.03 - heavy metals in the environment—historical trends. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford (UK), pp. 67–105. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00903-7>.
- Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Audry, S., Etcheber, H., Lissalde, J.-P., 2007. 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *Appl. Geochem.* 22, 1359–1370. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.03.025>.
- Cavallo, M.-C., 1968. La vie industrielle en tournais. *Géocarrefour* 43, 133–178. <https://doi.org/10.3406/geoca.1968.2627>.
- Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: role of organic matter and sulfides. *Appl. Geochem.* 26, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.005>.
- Chavent, M., Kuentz, V., Labenne, A., Liquet, B., Saracco, J., 2017. Package 'PCAmixdata'. *Multivariate Analysis of Mixed Data*, v. 3.1. <https://cran.r-project.org/web/packages/PCAmixdata/PCAmixdata.pdf>.
- Cook, J.M., Gardner, M.J., Griffiths, A.H., Jessep, M.A., Ravenscroft, J.E., Yates, R., 1997. The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 34, 637–644. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(96\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(96)00186-5).
- Coynel, A., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. *Appl. Geochem.* 22, 821–836. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.10.004>.
- Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schäfer, J., Grosbois, C., Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G.M., Mojtahid, M., 2016. Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire Estuary, France): source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *J. Sea Res.* 118, 77–91. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2016.08.005>.
- Damania, R., Desbureaux, S., Rodella, A.-S., Russ, J., Zaveri, E., 2019. *Quality Unknown. The Invisible Water Crisis*. World Bank Group, Washington DC (USA).
- De Vos, W., Demetriades, A., Marsina, K., Ottesen, R.T., Reeder, S., Pirc, S., Salminen, R., Tarvainen, T., 2006. Comparison of elements in all sample media, general comments and conclusions. In: De Vos, W., Tarvainen, T. (Eds.), *Geochemical Atlas of Europe. Part 2 - Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*. Geological Survey of Finland, Otamedia Oy, Espoo (Finland), pp. 45–432.
- 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 particulate micropollutant fluxes: the regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. *Water Res.* 185, 116067. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116067>.
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Coynel, A., Evrard, O., Labadie, P., Ayrault, S., Debret, M., Koltalo, F., Copard, Y., Faivre, Q., Gardes, T., Vaucelin, S., Budzinski, H., Grosbois, C., Winiarski, T., Desmet, M., 2020a. Spatio-temporal assessment of the polychlorinated biphenyl (PCB) sediment contamination in four major French river corridors (1945–2018). *Earth Syst. Sci. Data* 12, 1153–1170. <https://doi.org/10.5194/essd-12-1153-2020>.
- Dendievel, A.-M., Mourier, B., Dabrin, A., Delile, H., Coynel, A., Gosset, A., Liber, Y., Berger, J.-F., Bedell, J.-P., 2020b. Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France). *Environ. Int.* 144, 106032. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106032>.
- Descy, J.-P., 2009. *Continental Atlantic Rivers*. In: Tockner, K., Robinson, C.T., Uehlinger, U. (Eds.), *Rivers of Europe*. Academic Press, London (UK), pp. 151–198.
- Deshaies, M., 2017. La ré-industrialisation d'un territoire désindustrialisé: l'exemple des nouveaux Länder (Allemagne). *Revue Géographique de l'Est* 57, 1–2. <https://doi.org/10.4000/rge.6295>.
- Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., Desmet, M., 2015a. Influences of major flood sediment inputs on sedimentary and geochemical signals archived in a reservoir core (Upper Loire Basin, France). *Catena* 126, 75–85. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2014.10.030>.
- Dhivert, E., Grosbois, C., Rodrigues, S., Desmet, M., 2015b. Influence of fluvial environments on sediment archiving processes and temporal pollutant dynamics (Upper Loire River, France). *Sci. Total Environ.* 505, 121–136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.09.082>.

- 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). *Sci. Total Environ.* 541, 1504–1515. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.146>.
- Eschbach, D., Schmitt, L., Imfeld, G., May, J.-H., Payraudeau, S., Preusser, F., Trauerstein, M., Skupinski, G., 2018. Long-term temporal trajectories to enhance restoration efficiency and sustainability on large rivers: an interdisciplinary study. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 22, 2717–2737. <https://doi.org/10.5194/hess-22-2717-2018>.
- Etcheber, H., Coupry, B., Coynel, A., Sauquet, E., Baron, J., Bernard, C., Cuende, F.-X., Laurent, T., 2013. Chapitre 8.3: disponibilité des eaux de surface. In: Le Treut, H. (Ed.), *Les impacts du changement climatique en Aquitaine*. Presses Universitaires de Bordeaux, Pessac, pp. 107–154. <https://doi.org/10.4000/books.pub.663>.
- Etcheber, H., Tailleux, A., Abril, G., Garnier, J., Servais, P., Moatar, F., Commarieu, M.-V., 2007. Particulate organic carbon in the estuarine turbidity maxima of the Gironde, Loire and Seine estuaries: origin and lability. *Hydrobiologia* 588, 245–259. <https://doi.org/10.1007/s10750-007-0667-9>.
- Fan, J., Jian, X., Shang, F., Zhang, W., Zhang, S., Fu, H., 2021. Underestimated heavy metal pollution of the Minjiang River, SE China: evidence from spatial and seasonal monitoring of suspended-load sediments. *Sci. Total Environ.* 760, 142586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142586>.
- FAO, 2016. *AQUASTAT, FAO's Global Water Information System*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome (Italy).
- Förstner, U., Salomons, W., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. *Environ. Technol. Lett.* 1, 494–505. <https://doi.org/10.1080/09593338009384006>.
- Foussard, V., Cuvilliez, A., Fajon, P., Fisson, C., Lesueur, P., Macur, O., 2010. Evolution morphologique d'un estuaire anthropisé de 1800 à nos jours. GIP Seine-Aval (Fascicule 2.3), Rouen (France). <https://www.seine-aval.fr/publication/fasc-evolution-morphologique/>.
- Frings, R.M., Hillebrand, G., Gehres, N., Banhold, K., Schriever, S., Hoffmann, T., 2019. From source to mouth: basin-scale morphodynamics of the Rhine River. *Earth Sci. Rev.* 196, 102830. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2019.04.002>.
- Gao, Y., de Brauwere, A., Elskens, M., Croes, K., Baeyens, W., Leermakers, M., 2013. Evolution of trace metal and organic pollutant concentrations in the Scheldt River Basin and the Belgian Coastal Zone over the last three decades. *J. Mar. Syst.* 128, 52–61. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2012.04.002>.
- Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Coynel, A., Deloffre, J., Fournier, M., Revillon, S., Nizou, J., Deville, A.-L., Sabatier, P., Marcotte, S., Patault, E., Faivre, Q., Portet-Koltalo, F., 2020. Flux estimation, temporal trends and source determination of trace metal contamination in a major tributary of the Seine estuary, France. *Sci. Total Environ.* 724, 138249. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138249>.
- Garrett, R.G., 2018. Package 'rgr'. *Applied Geochemistry* EDA, v.1.1.15. <https://cran.r-project.org/web/packages/rgr/rgr.pdf>.
- Gautier, E., Corbonnois, J., Petit, F., Arnaud-Fassetta, G., Brunstein, D., Grivel, S., Houbrechts, G., Beck, T., 2009. Multi-disciplinary approach for sediment dynamics study of active floodplains. *Geomorphol. Relief Process. Environ.* 15, 1. <https://doi.org/10.4000/geomorphologie.7506>.
- Giger, W., 2009. The Rhine red, the fish dead—the 1986 Schweizerhalle disaster, a retrospect and long-term impact assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 16, 98–111. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0156-y>.
- Gil-Díaz, T., Schäfer, J., Dutruch, L., Bossy, C., Pougnet, F., Abdou, M., Lerat-Hardy, A., Pereto, C., Derriennic, H., Briant, N., Sireau, T., Knoery, J., Blanc, G., 2019. Tellurium behaviour in a major European fluvial-estuarine system (Gironde, France): fluxes, solid/liquid partitioning and bioaccumulation in wild oysters. *Environ. Chem.* 16, 229–242. <https://doi.org/10.1071/EN18226>.
- GIP Seine Aval, 2010. Usages et aménités: évolution démographique des communes riveraines de l'estuaire de la Seine. GIP Seine Aval, Rouen (France). <http://www.seine-aval.fr/wp-content/uploads/2017/01/D%C3%A9mographie.pdf>.
- Gocht, T., Moldenhauer, K.-M., Pittmann, W., 2001. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Appl. Geochem.* 16, 1707–1721. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00063-4](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00063-4).
- Grosbois, C., Meybeck, M., Horowitz, A., Ficht, A., 2006. The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine River floodplain deposits (1994–2000). *Sci. Total Environ.* 356, 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.049>.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Sci. Total Environ.* 435–436, 290–305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.056>.
- Grousset, F.E., Jouanneau, J.M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 48, 401–414. <https://doi.org/10.1006/ecs.1998.0435>.
- Habets, F., Philippe, E., Martin, E., David, C.H., Leseur, F., 2014. Small farm dams: impact on river flows and sustainability in a context of climate change. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 18, 4207–4222. <https://doi.org/10.5194/hess-18-4207-2014>.
- Heise, S., Förstner, U., Westrich, B., Jancke, T., Karnahl, J., Salomons, W., Schönberger, H., 2004. Inventory of historical contaminated sediment in Rhine Basin and its tributaries. Final Report. Technical University Hamburg Harburg, Hamburg (Germany).
- Henry, V., Bussers, J.C., Bouquegneau, J.M., Thomé, J.P., 1990. Heavy metal and PCB contamination of Bryozoa colonies in the River Meuse (Belgium). *Hydrobiologia* 202, 147–152. <https://doi.org/10.1007/BF00006841>.
- Hollander, M., Wolfe, D.A., Chiken, E., 2014. *Nonparametric Statistical Methods*. John Wiley & Sons, Hoboken (New Jersey, USA).
- Houbrechts, G., Levecq, Y., Vanderheyden, V., Petit, F., 2011. Long-term bedload mobility in gravel-bed rivers using iron slag as a tracer. *Geomorphology* 126, 233–244. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2010.11.006>.
- ICOMOS, 2012. Mining Sites of Wallonia (Belgium). World Heritage List 1344rev. UNESCO. <https://whc.unesco.org/en/list/1344/>.
- Koster, E.A., 2005. German uplands and Alpine forland. In: Koster, E.A. (Ed.), *The Physical Geography of Western Europe*. Oxford University Press, New York, pp. 207–230.
- Lancelaur, L., Schäfer, J., Chiffolleau, J.-F., Blanc, G., Auger, D., Renault, S., Baudrimont, M., Audry, S., 2011. Long-term records of cadmium and silver contamination in sediments and oysters from the Gironde fluvial-estuarine continuum – evidence of changing silver sources. *Chemosphere* 85, 1299–1305. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.036>.
- Le Cloarec, M.-F., Bonte, P.H., Lestel, L., Lefèvre, I., Ayrault, S., 2011. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C* 36, 515–529. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2009.02.003>.
- Le Gall, M., Ayrault, S., Evrard, O., Lacey, J.P., Gateuille, D., Lefèvre, I., Mouchel, J.-M., Meybeck, M., 2018. Investigating the metal contamination of sediment transported by the 2016 Seine River flood (Paris, France). *Environ. Pollut.* 240, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.082>.
- Le Meur, M., Montargès-Pelletier, E., Bauer, A., Gley, R., Migot, S., Barres, O., Delus, C., Villiéras, F., 2016. Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. *J. Soils Sediments* 16, 1625–1642. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1335-8>.
- Leenaers, H., Schouten, C.J., Rang, M.C., 1988. Variability of the metal content of flood deposits. *Environ. Geol. Water Sci.* 11, 95–106. <https://doi.org/10.1007/BF02587768>.
- Lestel, L., 2012. Non-ferrous metals (Pb, Cu, Zn) needs and city development: the Paris example (1815–2009). *Reg. Environ. Chang.* 12, 311–323. <https://doi.org/10.1007/s10113-011-0255-4>.
- Lestel, L., Eschbach, D., Steinmann, R., Gastaldi, N., 2019. ArchiSEINE: une approche géohistorique du bassin de la Seine. Fascicule #18 du PIREN-Seine. PIREN-Seine, Arceau. <https://www.piren-seine.fr/fr/fascicules/archiseine-une-proche-g%C3%A9ohistorique-du-bassin-de-la-seine>.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>.
- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., Parlanti, E., Le Coustumer, P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. *Sci. Total Environ.* 409, 1539–1549. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.022>.
- Meybeck, M., 2013. Heavy metal contamination in rivers across the globe: an indicator of complex interactions between societies and catchments. In: Arheimer, B. (Ed.), *Understanding Freshwater Quality Problems in a Changing World*. IAHS Press, Wallingford, pp. 3–16.
- Meybeck, M., Horowitz, A.J., Grosbois, C., 2000. Description de quelques paramètres explicatifs des variations des teneurs en éléments traces dans les sédiments de crue de la Seine. Sources et Flux de Micropolluants Urbains. Rapport d'activité. PIREN-Seine, Paris, pp. 1–26.
- Meybeck, M., Lestel, L., Carré, C., Bouleau, G., Garnier, J., Mouchel, J.M., 2018. Trajectories of river chemical quality issues over the Longue Durée: the Seine River (1900S–2010). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 23468–23484. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7124-0>.
- Middelkoop, H., 2000. Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands. *Neth. J. Geosci.* 79, 411–427. <https://doi.org/10.1017/S0016774600021910>.
- Middelkoop, H., Erkens, G., van der Perk, M., 2010. The Rhine delta—a record of sediment trapping over time scales from millennia to decades. *J. Soils Sediments* 10, 628–639. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0237-z>.
- Mil-Homens, M., Branco, V., Lopes, C., Vale, C., Abrantes, F., Boer, W., Vicente, M., 2009. Using factor analysis to characterise historical trends of trace metal contamination in a sediment core from the Tagus Prodelta, Portugal. *Water Air Soil Pollut.* 197, 277–287. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9810-0>.
- Minaudo, C., Meybeck, M., Moatar, F., Gassama, N., Curie, F., 2015. Eutrophication mitigation in rivers: 30 years of trends in spatial and seasonal patterns of biogeochemistry of the Loire River (1980–2012). *Biogeochemistry* 12, 2549–2563. <https://doi.org/10.5194/bg-12-2549-2015>.
- Moatar, F., Dupont, N., 2016. *La Loire fluviale et estuarienne. Un milieu en évolution*. Editions Quae, Paris (France).
- Nienhuis, P.H., 2008. Changing meuse ecosystems: pollution and rehabilitation. In: Nienhuis, P.H. (Ed.), *Environmental History of the Rhine–Meuse Delta. An Ecological Story on Evolving Human–Environmental Relations Coping With Climate Change and Sea-level Rise*. Springer Science & Business Media, Dordrecht (NL), pp. 355–378. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8213-9\\_13](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8213-9_13).
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2006. Unusual variations of dissolved As, Sb and Ni in the Rhône River during flood events. *J. Geochem. Explor.* 88 (1–3), 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2005.08.083>.
- Pawlewicz, M.J., Steinhouser, D.W., Gautier, D.L., 2002. Map Showing Geology, Oil and Gas Fields, and Geologic Provinces of Europe Including Turkey. U.S. Geological Survey, Denver (CO, USA) <https://doi.org/10.3133/ofr974701>.
- Petit, D., Thomas, M., Lamberts, L., 1987. Origin of heavy metal fluxes to the Meuse river in southern Belgium using 210Pb-dated water-meadow sediments. *J. Environ. Radioact.* 5, 303–316. [https://doi.org/10.1016/0265-931X\(87\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0265-931X(87)90005-1).
- Pougnet, F., Blanc, G., Mulamba-Guilhemat, E., Coynel, A., Gil-Díaz, T., Bossy, C., Strady, E., Schäfer, J., 2019. Nouveau modèle analytique pour une meilleure estimation des flux nets annuels en métaux dissous. Cas du cadmium dans l'estuaire de la Gironde. *Hydroécol. Appl.* <https://doi.org/10.1051/hydro/2019002>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.075>.
- Priadi, C., Bourgeault, A., Ayrault, S., Gourlay-Francé, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Bonté, P., Mouchel, J.-M., 2011. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *J. Environ. Monit.* 13, 1470–1479. <https://doi.org/10.1039/C0EM00713G>.
- Qu, W., Kelderman, P., 2001. Heavy metal contents in the Delft canal sediments and suspended solids of the River Rhine: multivariate analysis for source tracing. *Chemosphere* 45, 919–925. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00101-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00101-1).
- R Core Team, 2018. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Version 3.5.2 Eggshell Iglloo. R Foundation for Statistical Computing, Vienna (Austria).
- Rang, M.C., Kleijn, C.E., Schouten, C.J., 1986. Historical changes in the enrichment of fluvial deposits with heavy metals. In: Lerner, D. (Ed.), *Monitoring to Detect Changes in Water Quality Series (Proceedings of the Budapest Symposium, July 1986)*. IAHS, Publ. No. 157, Wallington (UK), pp. 47–59.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2014. Composition of the continental crust. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Second edition vol. 4. Elsevier, Amsterdam (NL), pp. 1–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00301-6>.
- Salomons, W., Eysink, W.D., 1981. Pathways of mud and particulate trace metals from rivers to the southern North Sea. *Spec. Pubs Int. Ass. Sediment.* 5, pp. 429–450.
- Salvador, P.-G., Berger, J.-F., Fontugne, M., Gauthier, Emilie, 2005. Sedimentary fillings study of the Holocene Rhône river palaeomeanders on the Basses Terres floodplain (Isère, Ain, France). *Quaternaire* 16, 315–327. <https://doi.org/10.4000/quaternaire.517>.
- Santoro, A., Held, A., Linsinger, T.P.J., Perez, A., Ricci, M., 2017. Comparison of total and aqua regia extractability of heavy metals in sewage sludge: the case study of a certified reference material. *Trends Anal. Chem.* 89, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.01.010>.
- Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G., 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Anal. Chim. Acta* 462, 59–72. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)00307-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)00307-0).
- Sauquet, E., Gottschalk, L., Krasovskaia, I., 2008. Estimating mean monthly runoff at ungauged locations: an application to France. *Hydrol. Res.* 39, 403–423. <https://doi.org/10.2166/nh.2008.331>.
- Schiff, K.C., Weisberg, S.B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48, 161–176. [https://doi.org/10.1016/S0141-1136\(99\)00033-1](https://doi.org/10.1016/S0141-1136(99)00033-1).
- Schulze, T., Ricking, M., Schröter-Kermani, C., Körner, A., Denner, H.-D., Weinfurter, K., Winkler, A., Pekdeger, A., 2007. The German environmental specimen bank. *J. Soils Sediments* 7, 361–367. <https://doi.org/10.1065/jss2007.08.248>.
- Sedeno, A., Dupré, A., 2012. L'industrie rhônalpine, entre désindustrialisation et mutations industrielles. *La Lettre Analyses*. 184. INSEE Rhône-Alpes, pp. 1–6. [https://www.insee.fr/fr/statistiques/fichier/1291038/02184\\_Industrie.pdf](https://www.insee.fr/fr/statistiques/fichier/1291038/02184_Industrie.pdf).
- Sivry, Y., Riotte, J., Sonke, J.E., Audry, S., Schäfer, J., Viers, J., Blanc, G., Freydier, R., Dupré, B., 2008. Zn isotopes as tracers of anthropogenic pollution from Zn-ore smelters the riou mort-lot river system. *Chem. Geol.* 255, 295–304. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.06.038>.
- Taylor, K.G., Owens, P.N., 2009. Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *J. Soils Sediments* 9, 281–303. <https://doi.org/10.1007/s11368-009-0103-z>.
- Tessier, L., 2003. *Transport et caractérisation des matières en suspension dans le bassin versant de la Seine: identification de signatures naturelles et anthropiques*. Ecole des Ponts, ParisTech, Paris PHD thesis.
- Thévenot, D.R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M.-C., Rocher, V., Cambier, P., Bonté, P., Colin, J.-L., de Pontevès, C., Meybeck, M., 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. *Sci. Total Environ.* 375, 180–203. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.008>.
- 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://doi.org/10.17180/OBS.OSR>.
- Tricart, J., Bravard, J.-P., 1991. L'aménagement des trois plus grands fleuves européens: Rhin, Rhône et Danube. Problèmes et méfaits. *Annal. Géogr.* 100, 668–713. <https://doi.org/10.3406/geo.1991.21654>.
- Uehlinger, U., Wantzen, K.M., Leuven, R.S.E.W., Arndt, H., 2009. *The Rhine River Basin*. In: Tockner, K., Robinson, C.T., Uehlinger, U. (Eds.), *Rivers of Europe*. Academic Press, London, pp. 199–245.
- Van Metre, P.C., Mesnage, V., Laignel, B., Motelay, A., Deloffre, J., 2008. Origins of sediment-associated contaminants to the Marais Vernier, the Seine Estuary, France. *Water Air Soil Pollut.* 191, 331–344. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9628-9>.
- Vandecasteele, B., De Vos, B., Tack, F.M.G., 2003. Temporal-spatial trends in heavy metal contents in sediment-derived soils along the Sea Scheldt river (Belgium). *Environ. Pollut.* 122, 7–18. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00282-8](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00282-8).
- Vauclin, S., Mourier, B., Piégay, H., Winiarski, T., 2020. Legacy sediments in a European context: the example of infrastructure-induced sediments on the Rhône River. *Anthropocene* 31, 100248. <https://doi.org/10.1016/j.ancene.2020.100248>.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853–868. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>.
- Vijver, M.G., Spijker, J., Vink, J.P.M., Posthuma, L., 2008. Determining metal origins and availability in fluvial deposits by analysis of geochemical baselines and solid-solution partitioning measurements and modelling. *Environ. Pollut.* 156, 832–839. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.05.028>.
- Vrel, A., 2012. *Reconstitution de l'historique des apports en radionucléides et contaminants métalliques à l'estuaire fluvial de la seine par l'analyse de leur enregistrement sédimentaire*. Université de Caen, Caen.
- Walling, D.E., Owens, P.N., Carter, J., Leeks, G.J.L., Lewis, S., Meharg, A.A., Wright, J., 2003. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. *Appl. Geochem.* 18, 195–220. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00121-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00121-X).
- Winkels, H.J., Kroonenberg, S.B., Lychagin, M.Y., Marin, G., Rusakov, G.V., Kasimov, N.S., 1998. Geochronology of priority pollutants in sedimentation zones of the Volga and Danube delta in comparison with the Rhine delta. *Appl. Geochem.* 13, 581–591. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00002-X](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00002-X).
- Yandell, B.S., 1997. *Practical Data Analysis for Designed Experiments*. Springer Science & Business Media, Dordrecht <https://doi.org/10.1201/9780203742563>.

## Annexe 3 : Tableaux de données chimiques et minéralogiques





Composition chimique éléments majeurs des sédiments tamisés à 2mm (%)

id	Depth	Perte 110	Perte 375	Perte 1000	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
----	-------	-----------	-----------	------------	------------------	--------------------------------	-----	-----	--------------------------------	-----	------------------	-------------------	------------------	-------------------------------

Kemsbs - KBS01	<i>LD</i>				<i>0,2</i>	<i>0,007</i>	<i>0,002</i>	<i>0,03</i>	<i>0,006</i>	<i>0,001</i>	<i>0,001</i>	<i>0,02</i>	<i>0,03</i>	<i>0,005</i>	
	8,30	0,40	1,23	12,65	60,2	5,70	1,66	15,0	1,65	0,053	0,255	0,88	1,33	0,088	
	15,01	0,51	1,25	12,75	59,4	5,76	1,63	14,7	1,75	0,055	0,261	0,90	1,32	0,080	
	21,39	0,54	1,47	12,37	59,4	5,92	1,47	14,4	1,81	0,055	0,264	0,93	1,34	0,088	
	27,78	0,58	1,89	13,14	57,6	6,18	1,88	15,1	1,80	0,052	0,287	0,89	1,33	0,089	
	34,80	0,98	2,51	11,56	59,2	5,93	1,66	14,6	1,71	0,050	0,266	0,89	1,35	0,086	
	41,83	0,75	2,58	13,41	55,3	6,10	1,95	15,4	1,89	0,054	0,292	0,92	1,37	0,101	
	49,49	0,33	0,82	11,43	62,7	5,72	1,13	14,3	1,48	0,044	0,196	0,98	1,43	0,070	
	57,47	0,49	1,47	11,38	61,5	6,06	1,42	13,3	1,98	0,056	0,264	0,96	1,43	0,107	
	<b>64,17</b>	<b>0,79</b>	<b>2,07</b>	<b>11,95</b>	<b>58,4</b>	<b>6,51</b>	<b>1,82</b>	<b>13,6</b>	<b>2,10</b>	<b>0,050</b>	<b>0,292</b>	<b>1,02</b>	<b>1,46</b>	<b>0,111</b>	
	69,60	0,59	1,32	11,44	61,6	6,38	1,66	12,9	1,83	0,044	0,277	1,02	1,54	0,093	
	74,71	0,57	1,94	11,69	59,6	7,01	1,90	13,1	2,10	0,047	0,311	0,99	1,59	0,116	
	<b>79,82</b>	<b>0,82</b>	<b>2,67</b>	<b>12,24</b>	<b>55,3</b>	<b>7,48</b>	<b>2,09</b>	<b>14,3</b>	<b>2,36</b>	<b>0,050</b>	<b>0,351</b>	<b>1,11</b>	<b>1,52</b>	<b>0,125</b>	
	85,57	0,76	2,31	12,96	55,4	7,23	2,25	14,2	2,29	0,050	0,344	1,04	1,50	0,117	
	92,27	0,79	2,47	13,12	54,5	7,05	2,31	14,7	2,40	0,051	0,357	0,97	1,48	0,124	
	98,98	0,84	2,60	13,99	53,6	7,04	2,52	15,1	2,43	0,052	0,363	0,90	1,39	0,118	
	8,30	0,66	1,65	11,74	59,9	6,59	1,86	13,5	1,95	0,044	0,291	1,11	1,55	0,102	
	<b>64,17</b>	<b>0,79</b>	<b>2,07</b>	<b>11,95</b>	<b>59,1</b>	<b>6,20</b>	<b>1,81</b>	<b>13,5</b>	<b>2,09</b>	<b>0,047</b>	<b>0,289</b>	<b>1,06</b>	<b>1,44</b>	<b>0,111</b>	
	<b>79,82</b>	<b>0,82</b>	<b>2,67</b>	<b>12,24</b>	<b>56,7</b>	<b>7,12</b>	<b>2,00</b>	<b>13,6</b>	<b>2,26</b>	<b>0,048</b>	<b>0,332</b>	<b>1,05</b>	<b>1,48</b>	<b>0,116</b>	
	96,51	0,41	1,19	11,31	62,0	6,03	1,49	13,0	1,82	0,041	0,256	1,12	1,50	0,088	
	105,23	0,38	1,23	11,30	61,9	5,80	1,40	13,3	1,76	0,043	0,243	1,07	1,43	0,089	
	112,79	0,51	1,60	11,91	60,0	6,15	1,69	13,2	2,01	0,047	0,279	1,06	1,39	0,091	
	119,48	0,64	2,51	12,09	58,2	6,14	1,68	13,6	2,06	0,047	0,281	1,05	1,41	0,096	
	126,74	0,84	2,81	13,69	54,1	6,68	2,29	14,8	2,36	0,054	0,335	0,93	1,35	0,105	
	132,85	0,54	2,08	11,10	61,0	6,30	1,47	12,8	1,99	0,047	0,274	1,13	1,46	0,089	
	139,53	0,88	3,59	13,23	54,5	6,64	2,23	14,2	2,39	0,069	0,326	0,95	1,37	0,124	
	149,49	0,78	2,70	13,23	55,1	6,56	2,09	14,7	2,27	0,053	0,317	0,99	1,35	0,119	
	156,26	0,58	2,57	11,08	60,9	6,46	1,44	12,8	1,95	0,045	0,263	1,16	1,46	0,100	
	162,51	0,83	3,67	12,07	56,3	7,18	1,88	13,1	2,33	0,051	0,338	1,02	1,44	0,126	
	168,50	0,61	3,03	11,76	59,9	6,08	1,67	13,3	1,78	0,045	0,255	1,07	1,39	0,084	
	175,27	0,71	3,37	12,81	54,6	7,20	2,21	14,2	2,17	0,049	0,345	0,99	1,40	0,102	
	182,04	1,17	5,35	13,53	47,8	8,07	2,76	15,6	2,53	0,046	0,386	1,72	1,53	0,121	
	188,29	0,60	2,32	11,99	57,0	6,09	1,71	14,0	2,30	0,047	0,335	1,31	1,49	0,091	
					<b>Valeurs mesurées</b>	Blanc	0,3	-	-	-	0,003	-	0,09	0,04	-
				<b>Valeurs mesurées</b>	WSE	51,2	14,2	5,75	9,31	13,6	0,177	2,47	2,49	1,04	0,310
				<b>Valeurs mesurées</b>	GA	69,9	15,4	0,901	2,37	2,92	0,087	0,390	3,54	4,07	0,123
				<b>Valeurs mesurées</b>	BR	39,2	10,7	14,0	14,4	13,3	0,207	2,72	3,24	1,39	1,10
				<b>Valeurs mesurées</b>	GSN	66,5	14,8	2,37	2,52	3,88	0,057	0,687	4,04	4,75	0,276
				<b>Valeurs cibles</b>	WSE	51,1	13,9	5,60	9,03	13,3	0,171	2,42	2,5	1,01	0,303
				<b>Valeurs cibles</b>	GA	70,6	14,6	0,960	2,47	2,86	0,091	0,384	3,6	4,07	0,121
				<b>Valeurs cibles</b>	BR	39,4	10,5	13,7	14,2	13,3	0,206	2,68	3,1	1,44	1,07
				<b>Valeurs cibles</b>	GSN	66,7	14,9	2,33	2,53	3,80	0,057	0,689	3,8	4,69	0,284

Baltzenheim - LOC12	<i>LD</i>				<i>0,6</i>	<i>0,03</i>	<i>0,003</i>	<i>0,05</i>	<i>0,010</i>	<i>0,0002</i>	<i>0,0006</i>	<i>0,2</i>	<i>0,1</i>	<i>0,007</i>		
	RAU2_A	1,45	6,20	16,60	41,9	8,09	2,82	17,6	3,20	0,0885	0,419	0,8	1,5	0,199		
	RAU2_B	1,59	5,55	16,54	44,6	7,38	2,65	17,2	2,81	0,0822	0,369	0,8	1,5	0,170		
	10	1,37	2,64	9,73	61,5	7,82	1,66	9,80	2,68	0,0751	0,364	1,0	1,7	0,176		
	20	1,34	2,58	9,89	61,9	7,81	1,67	9,73	2,70	0,0747	0,372	1,0	1,7	0,176		
	30	0,54	0,82	10,36	65,1	6,34	1,18	11,3	1,75	0,0653	0,243	1,1	1,5	0,078		
	40	1,34	1,87	9,99	61,5	8,10	1,77	10,4	2,84	0,0762	0,378	1,0	1,7	0,130		
	50	1,50	1,78	10,58	61,2	8,15	1,76	10,8	2,80	0,0746	0,374	1,0	1,7	0,127		
	60	1,21	1,50	11,59	60,2	7,44	1,72	11,9	2,52	0,0639	0,331	1,0	1,5	0,119		
	70	1,13	1,29	12,40	59,3	6,93	1,68	13,4	2,20	0,0520	0,296	1,0	1,5	0,102		
	80	0,55	0,84	11,14	63,4	6,25	1,33	12,2	1,75	0,0453	0,240	1,1	1,5	0,079		
	140	0,33	0,59	9,24	68,4	5,75	0,913	10,1	1,44	0,0374	0,196	1,2	1,4	0,068		
	<b>160</b>	<b>0,37</b>	<b>0,55</b>	<b>11,13</b>	<b>64,5</b>	<b>5,70</b>	<b>1,21</b>	<b>12,4</b>	<b>1,76</b>	<b>0,0494</b>	<b>0,258</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>0,072</b>		
	180	0,43	0,77	9,57	67,2	6,03	0,967	11,3	1,65	0,0753	0,230	1,2	1,5	0,070		
	205	0,28	0,49	6,40	75,5	5,51	0,690	7,32	1,51	0,0405	0,186	1,1	1,4	0,063		
	210	0,33	0,50	6,90	73,6	5,62	0,728	8,02	1,58	0,0470	0,196	1,2	1,5	0,065		
	<b>160</b>	<b>0,37</b>	<b>0,55</b>	<b>11,13</b>	<b>64,0</b>	<b>5,68</b>	<b>1,21</b>	<b>12,3</b>	<b>1,72</b>	<b>0,0483</b>	<b>0,246</b>	<b>1,1</b>	<b>1,4</b>	<b>0,072</b>		
					<b>Valeurs mesurées</b>	Blanc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
					<b>Valeurs mesurées</b>	BR	40,3	10,4	13,9	14,1	13,5	0,217	2,87	3,2	1,4	1,12
					<b>Valeurs mesurées</b>	GSN	67,5	14,8	2,31	2,55	3,83	0,0571	0,688	3,7	4,5	0,284
					<b>Valeurs cibles</b>	BR	39,4	10,5	13,69	14,23	13,28	0,2062	2,680	3,14	1,44	1,072
				<b>Valeurs cibles</b>	GSN	66,7	14,9	2,33	2,53	3,80	0,0568	0,689	3,82	4,69	0,284	

**Composition chimique éléments majeurs des sédiments tamisés à 2mm (%)**

id	Depth	Perte 110	Perte 375	Perte 1000	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
Dépôts de crue	LD				0,2	0,02	0,002	0,08	0,01	0,00009	0,001	0,08	0,09	0,004	
	GST-01	1,26	5,74	16,65	43,9	7,78	2,53	16,8	3,07	0,0835	0,422	0,68	1,56	0,160	
	GST-02	0,59	2,35	21,26	50,6	5,25	1,80	14,1	1,70	0,0521	0,253	0,90	1,26	0,086	
	KBS-02	1,24	4,26	15,68	49,4	6,61	2,45	15,9	2,50	0,0741	0,364	0,83	1,31	0,126	
	KBS-03	0,34	1,46	13,09	58,6	5,69	1,77	13,7	1,81	0,0558	0,291	1,07	1,44	0,097	
	KBS-04	0,89	4,33	15,76	49,5	6,64	2,47	15,8	2,54	0,0733	0,395	0,79	1,34	0,138	
	FSH-02	0,35	0,85	12,14	62,2	5,51	1,46	13,2	1,60	0,0494	0,251	1,12	1,42	0,082	
	FSH-03	1,64	4,66	16,13	47,1	7,30	2,50	16,7	2,79	0,0821	0,393	0,79	1,48	0,139	
	FSH-04	0,27	0,63	9,68	66,7	5,83	0,818	11,9	1,38	0,0383	0,185	1,38	1,69	0,066	
	RAU-3	0,96	6,27	16,48	43,1	8,12	2,56	17,3	3,22	0,0886	0,424	0,64	1,53	0,162	
	RSH-3	0,84	5,22	16,51	45,2	7,59	2,49	16,8	2,98	0,0851	0,400	0,68	1,51	0,145	
	MKO-2	1,09	4,18	14,92	50,7	6,35	2,10	16,1	2,25	0,0634	0,315	0,91	1,44	0,116	
	GST-01	1,26	5,74	16,65	44,4	7,88	2,52	16,6	3,20	0,0864	0,432	0,63	1,48	0,168	
	Valeurs mesurées	Blanc				0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		WSE				52,7	13,7	5,68	9,17	13,1	0,181	2,55	2,52	1,04	0,292
	Valeurs cibles	ANG				48,8	30,1	1,82	15,6	3,41	0,0473	0,235	1,59	0,14	0,010
GA					71,9	14,4	0,906	2,45	2,80	0,0897	0,376	3,34	3,88	0,120	
Valeurs cibles	WSE				51,1	13,9	5,60	9,03	13,3	0,171	2,42	2,49	1,01	0,303	
	ANG				46,6	30,0	1,81	16,0	3,38	0,0403	0,221	1,64	0,13	0,010	
	GA				70,6	14,6	0,960	2,47	2,86	0,0909	0,384	3,59	4,07	0,121	

Tableau chimie éléments traces

**Composition chimique éléments en traces des sédiments tamisés à 2mm (%)**

Depth	REE	Zr	Sr	Rb	Nb	Hf	Ta	Th	U	Ba	Cs	Cr	Co	Ni	Mo	Sn	Sb	Cu	Zn	Pb	
LD	1,3	0,4	1	1	0,05	0,009	0,001	0,010	0,02	2	0,3	3	0,2	2	0,2	0,4	0,2	4	10	10	
GST-01	190	144	280	72	9,94	3,87	0,72	8,00	2,47	228	5,2	65	9,0	38	0,7	4,5	0,5	34	74	21	
GST-02	119	160	243	48	5,38	4,27	0,46	5,18	1,71	185	2,1	45	4,2	19	0,0	2,9	0,3	6	126	11	
KBS-02	152	163	270	57	6,76	4,39	0,60	6,54	2,22	213	3,0	58	6,5	32	0,6	3,4	0,4	19	138	21	
KBS-03	142	216	266	54	5,43	5,72	0,56	6,46	2,08	221	2,0	52	6,1	25	0,4	3,3	0,3	15	126	11	
KBS-04	181	277	258	58	8,23	7,43	0,71	8,31	2,83	214	3,1	74	6,8	31	0,6	4,7	0,4	15	35	21	
FSH-02	128	177	256	53	4,96	4,65	0,53	5,92	1,96	222	1,7	45	3,6	17	0,1	3,8	0,3	2	23	11	
FSH-03	183	172	279	67	8,21	4,51	0,73	7,29	2,37	223	4,1	75	8,3	36	0,7	4,7	0,4	21	74	21	
FSH-04	99	76	249	61	3,48	2,34	0,43	4,89	1,48	265	1,8	37	3,1	17	-	9,7	0,3	8	74	11	
RAU-03	193	134	286	77	8,19	3,64	0,73	7,71	2,42	230	5,3	72	9,5	40	0,7	4,4	0,4	34	100	21	
RSH 3	194	140	291	72	8,35	3,82	0,75	7,70	2,37	221	4,6	74	8,7	40	0,6	4,2	0,5	29	151	21	
MKO 02	164	138	282	62	6,06	3,73	0,58	6,70	2,19	218	3,2	59	6,6	30	0,4	3,7	0,3	19	100	21	
GST-01	203	146	286	73	8,93	4,27	0,83	8,54	2,80	233	5,5	77	8,9	38	0,7	5,1	0,5	25	87	21	
Mesurées	BI	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	WSE	562	206	393	25	17,7	5,25	1,07	3,01	0,64	331	0,2	4,5	43,8	54	3,1	18,1	-	60	113	11
	ANG	108	13	71	1	0,83	0,386	0,19	0,05	-	31	0,6	50	26	37	1,4	-	-	17	23	-
	GA	246	137	290	177	12,7	4,16	1,39	17,2	5,05	807	6,0	11	4,8	7	0,4	3,0	-	28	87	31
Cibles	WSE	565	197	414	25	18,2	5,35	1,17	3,03	0,66	341	0,5	100	44,4	55	3,7	18,2	0,08	66	118	14
	ANG	105	11	76	1	0,70	0,382	0,18	0,04	0,121	34	0,1	50	25	35	0,2	1,41	0,1	19	20	2
	GA	239	152	313	177	12,1	4,04	1,31	17,2	5,05	848	6,1	12	5,1	7	0,5	2,7	0,2	16	81	30
Baltzenheim (OC12)	LD	1,9	0,5	0,7	0,6	0,08	0,01	0,007	0,02	0,003	2	0,2	0,5	0,1	3	0,1	0,6	0,1	5	3	8
	10	179,3	162	196	79,7	7,40	3,85	0,662	7,38	1,97	243	4,2	65,6	6,9	27	0,6	2,6	0,5	22	81	21
	20	178,3	176	197	80,5	7,51	4,20	0,722	7,04	1,92	249	4,4	68,6	9,0	30	0,7	2,5	0,6	20	102	23
	30	119,7	115	238	64,8	5,16	2,83	0,439	5,09	1,37	228	2,8	48,3	5,2	23	0,6	1,6	0,3	11	70	13
	40	176,4	175	211	82,4	7,68	4,21	0,684	7,23	1,79	285	4,4	65,8	7,4	39	0,6	2,2	0,4	27	166	22
	50	183,6	180	212	84,4	7,63	4,40	0,699	7,45	1,88	269	4,6	67,0	7,5	29	0,6	2,2	0,4	19	62	18
	60	171,9	145	231	76,1	6,99	3,52	0,613	7,38	1,70	244	4,0	56,6	6,6	27	0,5	2,1	0,4	21	204	25
	70	141,3	156	239	64,8	6,15	3,71	0,541	6,05	1,53	225	3,2	55,7	6,8	23	0,5	1,8	0,3	27	33	11
	80	114,2	137	242	61,4	5,09	3,25	0,419	5,11	1,45	219	2,6	40,5	4,8	21	0,4	1,4	0,3	18	24	11
	140	99,5	110	226	61,8	4,39	2,66	0,378	4,28	1,14	225	2,3	41,7	4,0	18	0,6	1,3	0,3	19	17	11
	160	120,8	192	260	56,1	5,33	4,53	0,477	5,24	1,48	212	2,3	55,0	4,1	18	0,6	1,5	0,3	12	18	9
180	131,7	124	245	63,7	5,07	2,96	0,483	5,91	1,45	265	2,5	51,5	5,4	25	0,8	1,2	0,4	18	19	13	



	205	105,0	131	181	58,9	4,50	3,07	0,425	4,87	1,27	244	2,2	39,9	3,5	18	0,5	1,2	0,3	12	25	14
	210	95,9	109	191	56,3	4,33	2,59	0,393	4,33	1,18	245	2,1	49,0	3,5	17	0,5	1,5	0,3	8	19	9
	<b>160</b>	<b>123,9</b>	<b>155</b>	<b>255</b>	<b>56,9</b>	<b>4,95</b>	<b>3,74</b>	<b>0,457</b>	<b>5,58</b>	<b>1,40</b>	<b>211</b>	<b>2,3</b>	<b>51,8</b>	<b>3,9</b>	<b>18</b>	<b>0,7</b>	<b>1,7</b>	<b>0,3</b>	<b>7</b>	<b>25</b>	<b>13</b>
Mesu-rées	BI	2,5	-	-	-	0,87	-	-	0,38	-	4	-	-	-	21	-	-	-	-	-	-
	BR	661,8	303	1390	51,4	101	5,74	6,39	10,8	2,38	1136	0,9	392	59,4	268	2,9	2,1	0,2	74	167	9
	GSN	383,1	239	577	189	20,2	6,32	2,65	41,7	7,60	1477	5,5	56,2	60,1	34	1,3	3,4	0,8	20	40	54
Cibles	BR	663,9	268	1361	48,5	101,0	6	06	11,34	2,58	1082	0,8	392	53,6	268	2,5	2,1	0	74	165	5,15
	GNS	389,0	238	578	187,5	21,3	6	03	41,55	7,60	1419	5,5	56	65,9	34	1,2	3,0	1	20	49	53,7

Composition chimique éléments en traces des sédiments tamisés à 2mm (%)

Depth	REE	Zr	Sr	Rb	Nb	Hf	Ta	Th	U	Ba	Cs	Cr	Co	Ni	Mo	Sn	Sb	Cu	Zn	Pb
-------	-----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Rhinau (RAU1)	<i>LD</i>	<b>6,6</b>	<b>0,2</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>0,04</b>	<b>0,006</b>	<b>0,006</b>	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>	<b>3</b>	<b>0,2</b>	<b>5</b>	<b>0,5</b>	<b>5</b>	<b>0,2</b>	<b>0,4</b>	<b>0,3</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	
	<b>1,5</b>	179,2	124	274	70	7,82	3,17	0,746	6,81	2,07	220	5,7	68	8,3	37	0,8	4,8	1,0	34	109	24	
	<b>6,5</b>	197,4	122	268	78	8,58	3,20	0,807	7,30	2,27	238	6,7	76	9,3	36	0,8	6,1	1,1	30	114	24	
	<b>11,5</b>	201,1	126	268	80	8,83	3,21	0,831	7,54	2,28	246	6,9	78	9,6	42	0,8	6,0	1,1	38	117	26	
	<b>16,5</b>	204,2	123	279	83	8,72	3,22	0,825	7,54	2,35	260	7,4	80	9,7	43	0,9	6,6	1,8	45	163	35	
	<b>21,5</b>	213,4	129	260	89	9,51	3,39	0,870	7,96	2,48	262	9,0	86	10,2	45	0,9	8,8	1,4	45	146	42	
	<b>26,5</b>	211,0	131	258	86	9,40	3,44	0,878	7,84	2,46	276	8,7	92	9,9	47	1,0	10,3	1,4	51	154	44	
	<b>31,5</b>	206,6	128	260	83	9,13	3,35	0,863	7,96	2,43	266	8,1	90	9,7	43	0,8	13,0	1,3	55	163	40	
	<b>36,5</b>	191,6	123	279	75	8,59	3,32	0,776	7,44	2,32	249	6,4	80	8,7	37	0,6	16,3	1,2	34	145	37	
	<b>41,5</b>	184,8	125	277	72	8,26	3,34	0,721	7,37	2,25	232	5,5	76	8,0	31	0,5	20,9	1,1	32	101	29	
	<b>46,5</b>	184,9	139	282	63	7,96	3,63	0,725	7,65	2,25	214	4,8	67	7,8	28	0,7	21,7	1,0	15	89	24	
	<b>51,5</b>	183,7	126	272	69	8,23	3,52	0,735	7,46	2,20	214	5,1	71	7,8	29	0,6	19,8	1,0	24	69	26	
	<b>56,5</b>	183,8	133	281	64	8,22	3,62	0,725	7,39	2,17	214	4,8	70	8,1	28	0,7	14,6	0,9	21	64	22	
	<b>61,5</b>	188,3	141	293	69	8,33	3,80	0,760	7,62	2,20	211	4,9	69	8,1	30	0,8	8,6	0,9	21	60	25	
	<b>66,5</b>	<b>182,0</b>	<b>128</b>	<b>313</b>	<b>61</b>	<b>8,23</b>	<b>3,47</b>	<b>0,744</b>	<b>7,23</b>	<b>2,10</b>	<b>210</b>	<b>4,7</b>	<b>65</b>	<b>8,3</b>	<b>32</b>	<b>0,7</b>	<b>6,3</b>	<b>0,9</b>	<b>19</b>	<b>51</b>	<b>20</b>	
	<b>71,5</b>	181,1	139	314	59	9,49	3,62	0,743	7,32	2,09	208	4,6	64	8,0	30	0,7	5,5	0,7	25	50	20	
	<b>66,5</b>	<b>186,9</b>	<b>135</b>	<b>313</b>	<b>61</b>	<b>8,22</b>	<b>3,56</b>	<b>0,736</b>	<b>7,43</b>	<b>2,13</b>	<b>209</b>	<b>4,7</b>	<b>67</b>	<b>8,1</b>	<b>31</b>	<b>0,8</b>	<b>6,2</b>	<b>0,9</b>	<b>21</b>	<b>49</b>	<b>21</b>	
	Mesu-rées	BI	5,6	1,4	36	2	0,77	-	-	0,35	0,08	-	-	-	3	-	-	-	-	5	-	
		BR	625,0	262	1303	45	94,7	5,53	6,11	10,5	2,36	1116	0,8	370	55	253	2,4	1,8	-	70	157	6
		GSN	409,4	239	551	192	21,5	6,82	2,90	45,5	8,32	1405	5,9	54	65,3	33	1,2	3,4	0,8	20	45	59
	Cibles	BR	663,7	268	1361	048	101,03	5,77	6	11,3	2,58	1082	001	392	53,6	268	2,47	02	0,2	74	165	5,15
		GSN	389,1	238	578	187	21,28	6,28	3	41,6	7,60	1419	005	56	65,9	34	1,22	03	0,7	20	49	53,7
	<b>76,5</b>	203,9	128	282	82	9,19	3,37	0,805	8,21	2,30	237	5,7	79	8,9	42	0,8	6,2	0,9	25	52	25	
	<b>81,5</b>	126,9	143	208	58	5,62	4,00	0,484	6,42	1,84	230	3,0	55	4,3	20	0,4	2,8	0,6	16	34	11	
<b>86,5</b>	118,3	214	228	49	6,15	5,21	0,546	5,25	1,62	206	2,1	54	3,3	16	0,3	2,5	0,5	8	26	6		
<b>91,5</b>	<b>147,9</b>	<b>206</b>	<b>278</b>	<b>52</b>	<b>6,48</b>	<b>5,13</b>	<b>0,612</b>	<b>6,72</b>	<b>2,09</b>	<b>194</b>	<b>3,0</b>	<b>55</b>	<b>6,4</b>	<b>24</b>	<b>0,4</b>	<b>3,1</b>	<b>0,5</b>	<b>15</b>	<b>37</b>	<b>10</b>		
<b>96,5</b>	184,5	134	307	63	8,50	3,72	0,748	7,59	2,54	198	4,6	71	8,1	38	0,6	4,8	0,7	22	48	17		
<b>101,5</b>	179,9	158	294	62	8,43	4,37	0,772	7,56	2,62	202	4,5	68	8,0	35	0,6	4,7	0,9	23	52	18		
<b>91,5</b>	<b>150,4</b>	<b>172</b>	<b>278</b>	<b>51</b>	<b>6,45</b>	<b>4,65</b>	<b>0,622</b>	<b>6,93</b>	<b>2,01</b>	<b>194</b>	<b>3,0</b>	<b>54</b>	<b>5,1</b>	<b>23</b>	<b>0,4</b>	<b>3,1</b>	<b>0,6</b>	<b>18</b>	<b>48</b>	<b>11</b>		
Mesu-rées	BI	6,6	1,5	-	-	1,03	0,006	-	0,29	0,08	5	-	-	-	-	-	-	8	4	-		
	BR	674,9	303	1357	42	109	6,05	6,59	11,1	2,55	1080	0,8	392	59,5	273	2,7	1,6	-	71	166	-	
	GSN	392,3	248	581	191	21,3	6,61	2,66	43,6	7,90	1444	5,7	55	66,3	40	1,4	3,1	0,7	35	45	53	
Cibles	BR	663,9	268	1361	048	101,03	5,77	6	11,3	2,58	1082	001	392	53,6	268	2,47	02	0,2	74	165	5,15	
	GSN	389,0	238	578	187	21,28	6,28	3	41,6	7,60	1419	005	56	65,9	034	1,22	03	0,7	20	49	53,7	

Marcoldsheim (MIK01)	<i>LD</i>	<b>1,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,6</b>	<b>0,08</b>	<b>0,01</b>	<b>0,007</b>	<b>0,02</b>	<b>0,003</b>	<b>2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>0,1</b>	<b>3</b>	<b>0,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,1</b>	<b>4</b>	<b>1</b>	<b>8</b>	
	<b>10</b>	128,5	99,3	264	57,1	5,33	2,51	0,465	5,85	1,48	220	2,5	50,1	4,5	19	0,4	8,1	0,4	16	58	23	
	<b>20</b>	113,1	128	266	54,4	4,49	3,18	0,393	5,00	1,41	229	2,3	46,6	4,0	17	0,4	7,3	0,5	15	67	17	
	<b>30</b>	104,3	99,4	244	55,1	4,48	2,59	0,386	4,70	1,34	221	2,1	37,6	3,4	14	0,2	7,0	0,3	18	53	14	
	<b>40</b>	110,3	123	279	59,7	6,89	3,07	0,421	5,12	1,47	261	2,8	42,8	4,1	17	0,4	6,9	0,4	13	47	20	
	<b>50</b>	112,5	132	284	56,0	4,63	3,20	0,408	5,42	1,47	231	2,2	40,0	3,6	16	0,4	6,3	0,3	12	52	16	
	<b>60</b>	109,8	134	284	53,7	5,23	3,19	0,408	4,92	1,34	226	2,1	38,0	3,7	15	0,3	4,9	0,2	16	39	14	
	<b>70</b>	113,9	132	292	53,9	5,02	3,18	0,485	5,42	1,56	225	2,0	40,6	3,9	15	0,4	6,1	0,3	15	34	14	
	<b>80</b>	<b>106,0</b>	<b>136</b>	<b>284</b>	<b>53,1</b>	<b>4,66</b>	<b>3,34</b>	<b>0,404</b>	<b>4,84</b>	<b>1,37</b>	<b>227</b>	<b>1,9</b>	<b>37,5</b>	<b>3,9</b>	<b>14</b>	<b>0,4</b>	<b>4,6</b>	<b>0,3</b>	<b>17</b>	<b>29</b>	<b>13</b>	
	<b>90</b>	111,0	112	277	56,1	4,43	2,71	0,374	4,85	1,35	233	2,4	43,6	3,8	16	0,3	8,1	0,3	17	40	15	
	<b>105</b>	131,3	157	304	53,5	5,54	3,73	0,494	5,82	1,63	214	2,3	53,3	4,8	18	0,4	9,7	0,3	26	47	16	
	<b>120</b>	135,0	187	301	55,7	5,82	4,45	0,503	6,17	1,84	215	2,4	56,3	4,7	19	0,4	7,7	0,4	11	44	15	
	<b>125</b>	130,2	201	298	53,3	5,30	4,84	0,471	6,03	1,74	215	2,1	47,1	4,4	17	0,4	6,8	0,3	15	34	14	
	<b>135</b>	153,1	163	295	59,4	6,34	3,81	0,542	6,30	1,82	214	2,9	54,8	5,4	22	0,5	10,5	0,5	19	90	21	
	<b>140</b>	121,7	139	271	55,6	5,39	3,29	0,444	5,22	1,50	212	2,6	52,5	4,8	19	0,5	9,0	0,5	19	38	18	
	<b>80</b>	<b>116,3</b>	<b>139</b>	<b>283</b>	<b>62,2</b>	<b>4,85</b>	<b>3,38</b>	<b>0,440</b>	<b>5,27</b>	<b>1,51</b>	<b>296</b>	<b>2,8</b>	<b>40,9</b>	<b>4,3</b>	<b>17</b>	<b>0,4</b>	<b>8,1</b>	<b>0,4</b>	<b>18</b>	<b>51</b>	<b>23</b>	
	Mesu-rées	BI	1,8	0,6	1,0	-	1,09	0,03	-	0,38	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BR	653,3	292	1380	48,8	97,9	5,60	6,08	10,7	2,34	1103	0,8	385	60	265	2,8	1,5	-	77	179	-
		GSN	381,7	265	585	196	21,2	6,38	2,54	41,5	7,53	1412	5,5	54,2	65,4	33	1,0	2,4	0,4	22	43	54
	Cibles	BR	663,9	268	1361	48,5	101	6	06	11,34	2,58	1082	0,8	392	53,6	268	2,5	2,1	0	74	165	5,15
		GSN	389	238	578	188	21,3	6	03	41,55												

**Composition chimique éléments en traces des sédiments tamisés à 2mm (%)**

Depth	Composition chimique éléments en traces des sédiments tamisés à 2mm (%)																			
	REE	Zr	Sr	Rb	Nb	Hf	Ta	Th	U	Ba	Cs	Cr	Co	Ni	Mo	Sn	Sb	Cu	Zn	Pb
<b>LD</b>	<b>1,6</b>	<b>0,05</b>	<b>1</b>	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>0,04</b>	<b>1</b>	<b>0,01</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,01</b>	<b>0,10</b>	<b>0,02</b>	<b>0,8</b>	<b>4</b>	<b>0,07</b>
8,30	126,9	163	264	51,2	5,34	4,30	0,58	6,29	1,85	197	1,69	52,5	4,1	18,6	0,36	2,8	0,66	3,1	165	15,3
15,01	127,3	169	258	50,2	5,48	4,62	0,54	6,03	1,79	196	1,71	59,6	4,4	19,1	0,36	3,6	0,64	8,1	38	11,0
21,39	127,8	182	254	50,9	5,39	4,82	0,47	5,50	1,73	198	1,77	53,1	4,6	20,2	0,20	3,0	0,67	9,2	71	12,1
27,78	130,3	166	255	51,8	5,84	4,28	0,55	5,64	1,77	199	1,90	53,1	5,0	21,6	0,42	3,6	0,69	10,2	56	11,1
34,80	122,1	163	256	50,5	5,75	4,28	0,48	5,36	1,70	212	1,82	50,5	4,1	18,0	0,81	3,5	1,11	-	48	11,8
41,83	136,4	187	262	53,8	5,83	4,74	0,62	5,91	1,86	214	2,27	54,6	4,9	24,0	0,65	4,8	0,95	13,8	111	16,7
49,49	97,8	99	249	53,1	4,32	2,55	0,39	4,46	1,28	207	1,68	44,6	3,8	17,3	0,15	3,6	0,46	-	37	8,70
57,47	125,2	182	239	56,0	5,59	4,75	0,52	5,67	1,72	220	2,12	58,8	4,4	19,0	0,17	7,4	0,84	6,1	74	19,3
<b>64,17</b>	<b>134,9</b>	<b>170</b>	<b>251</b>	<b>55,3</b>	<b>5,85</b>	<b>4,57</b>	<b>0,70</b>	<b>5,81</b>	<b>1,82</b>	<b>244</b>	<b>2,41</b>	<b>58,7</b>	<b>4,6</b>	<b>24,9</b>	<b>0,78</b>	<b>5,9</b>	<b>0,94</b>	<b>9,6</b>	<b>57</b>	<b>23,9</b>
69,60	131,1	160	241	60,0	5,81	4,36	0,60	5,79	1,80	252	2,76	63,2	5,0	22,7	0,65	9,1	1,10	5,2	127	25,4
74,71	147,2	190	231	62,1	6,31	4,93	0,68	6,38	1,98	278	3,24	70,4	5,5	27,6	0,90	5,2	1,23	9,0	183	31,3
<b>79,82</b>	<b>158,4</b>	<b>167</b>	<b>253</b>	<b>59,9</b>	<b>6,81</b>	<b>4,48</b>	<b>0,67</b>	<b>6,69</b>	<b>2,13</b>	<b>277</b>	<b>3,35</b>	<b>72,1</b>	<b>5,8</b>	<b>29,3</b>	<b>0,52</b>	<b>5,8</b>	<b>1,16</b>	<b>21,9</b>	<b>58</b>	<b>29,0</b>
85,57	161,2	166	251	61,0	6,86	4,55	0,73	7,31	2,08	264	3,20	67,7	5,8	29,7	0,64	5,8	1,01	27,0	86	26,8
92,27	149,8	160	257	55,3	6,55	4,27	0,59	6,45	1,94	275	3,00	63,1	5,6	27,4	0,70	5,9	1,38	23,6	148	30,8
98,98	164,3	174	254	56,1	7,26	4,68	0,74	6,82	2,08	242	2,87	72,2	6,4	33,6	0,91	5,8	1,16	32,6	94	27,1
8,30	142,9	136	251	62,0	6,15	3,68	0,74	6,57	1,95	272	2,88	59,9	5,1	25,6	0,79	5,1	1,36	7,4	104	29,6
<b>64,17</b>	<b>141,2</b>	<b>183</b>	<b>248</b>	<b>58,1</b>	<b>6,10</b>	<b>4,82</b>	<b>0,68</b>	<b>6,50</b>	<b>1,91</b>	<b>246</b>	<b>2,48</b>	<b>65,2</b>	<b>4,9</b>	<b>22,0</b>	<b>0,68</b>	<b>7,2</b>	<b>0,84</b>	<b>10,2</b>	<b>60</b>	<b>23,0</b>
<b>79,82</b>	<b>152,2</b>	<b>167</b>	<b>240</b>	<b>61,7</b>	<b>6,93</b>	<b>4,55</b>	<b>0,69</b>	<b>6,48</b>	<b>2,07</b>	<b>272</b>	<b>3,30</b>	<b>65,6</b>	<b>5,8</b>	<b>29,1</b>	<b>0,65</b>	<b>5,8</b>	<b>1,10</b>	<b>23,4</b>	<b>54</b>	<b>27,2</b>
96,51	114,1	142	244	56,7	5,49	3,70	0,65	4,99	1,54	249	2,34	53,3	4,7	24,2	0,81	4,9	1,21	16,8	89	20,1
105,23	124,7	117	239	52,5	5,10	3,09	0,48	5,28	1,56	233	1,87	51,4	4,5	24,1	1,00	5,3	1,09	20,5	122	28,3
112,79	132,3	158	241	55,4	5,98	4,22	0,59	5,71	1,80	235	2,30	67,8	5,5	29,2	0,92	5,7	1,39	21,2	52	24,0
119,48	144,0	136	238	54,2	5,83	3,62	0,60	5,95	1,89	252	2,57	58,9	5,3	30,0	1,26	5,9	1,11	37,8	101	26,7
126,74	155,5	160	245	54,9	6,85	4,33	0,70	6,45	2,23	251	2,66	76,3	6,5	34,5	2,05	5,5	1,43	18,4	82	28,3
132,85	131,7	145	239	57,6	6,27	3,91	0,58	5,76	1,88	282	2,55	58,5	5,6	29,0	1,73	5,0	1,17	16,7	90	28,3
139,53	153,0	169	245	57,9	7,12	4,51	0,73	6,27	2,01	275	2,89	71,5	6,7	36,1	2,61	6,5	1,26	27,8	59	31,7
149,49	149,1	145	246	54,5	6,50	3,92	0,65	5,87	1,88	249	2,46	72,5	6,0	32,8	1,95	5,3	1,78	17,2	107	28,3
156,26	121,5	142	239	56,1	5,64	3,76	0,71	5,22	1,76	278	2,45	61,5	5,4	27,9	1,62	6,2	1,44	18,9	152	27,4
162,51	164,7	154	236	59,9	7,43	4,13	0,76	6,93	2,13	303	3,60	81,6	6,6	38,0	3,31	8,0	1,87	41,7	83	35,4
168,50	120,0	136	245	53,5	5,47	3,62	0,49	5,15	1,69	232	1,85	57,1	4,5	26,2	0,95	6,2	0,82	24,5	66	19,6
175,27	168,9	157	247	58,7	7,28	4,48	0,68	7,20	2,15	248	2,65	79,4	6,5	35,1	1,27	5,4	1,24	32,6	78	38,7
182,04	181,4	173	340	68,3	7,95	4,82	0,79	7,08	2,50	294	4,48	89,8	7,9	63,4	2,92	8,7	2,02	63,5	910	64,5
188,29	145,2	167	258	54,4	6,52	4,64	0,62	5,94	2,14	243	2,29	72,7	5,5	33,6	2,51	6,3	1,20	11,5	103	24,2
194,02	128,7	136	258	58,3	6,42	3,71	0,64	5,36	1,80	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54	5,30	1,78	217	2,17	69,2	5,5	27,3	1,62	5,5	1,31	28,9	23,3	23,3
198,71	117,8	139	258	48,7	5,74	3,64	0,54													

Tableau minéralogie

		Composition Minéralogique totale (%)											
		Quartz	Calcite	Dolomite	Albite	Ortho-clase /microcline	Clino-clore	Muscovite	Horn-blende	Montmorillonite	Kaolinite	Riebeckite	Other mineral
id	Depth	SiO2	CaCO3	CaMg(CO3)2	(Na0.98Ca0.02)(Al1.02Si2.98O8)	KAlSi3O8	(Mg2.8Fe1.7Al1.2)(Si2.8Al1.2)O10(OH)8	(K,Na)(Al,Mg,Fe)2(Si3.1Al0.9)O10(OH)2		Ca0.2(Al,Mg)2Si4O10(OH)2·4H2O	Al2(Si2O5)(OH)4	(Na,Ca)2(Fe,Mn,Mg)3Fe2(Si,Al)8O22(OH,F)2	G = Gypse H = Hematite A = Anastase
Rhinau - RAU1	1,5	33,9	30,5	15,4	7,8	3,3	2,4	4,2	-	2,0	0,5	-	-
	6,5	32,6	30,2	17,5	6,1	4,0	4,0	2,5	-	2,2	0,9	-	-
	11,5	30,9	29,3	19,2	7,1	3,5	3,3	3,3	-	2,2	1,2	-	-
	16,5	33,3	32,0	19,3	4,6	3,4	2,9	1,9	-	1,8	0,8	-	-
	21,5	31,3	30,9	18,4	5,9	3,0	2,8	4,2	-	2,3	0,9	0,3	-
	26,5	31,4	30,2	17,1	8,3	4,0	3,2	3,4	-	1,3	1,1	-	-
	31,5	29,7	30,2	19,6	6,6	4,3	3,2	2,8	-	2,0	1,2	0,4	-
	36,5	31,1	32,3	17,2	7,4	3,3	3,5	1,6	-	2,7	0,6	0,3	-
	41,5	30,8	32,6	17,7	7,5	2,9	2,7	2,2	-	2,5	0,8	0,3	-
	46,5	32,8	28,0	16,1	9,4	2,8	3,5	3,0	-	2,8	1,3	0,3	-
	51,5	35,5	27,6	16,5	9,6	3,2	2,5	2,4	-	1,8	0,9	-	-
	56,5	34,6	32,3	15,1	7,8	3,2	2,3	2,2	-	1,6	0,9	-	-
	61,5	34,0	30,5	16,4	7,1	2,9	3,3	2,7	-	1,9	1,2	-	-
	66,5	28,5	33,3	19,3	7,1	2,9	2,7	3,3	-	1,6	1,3	-	-
	71,5	33,1	30,7	19,0	6,2	2,7	3,1	2,8	-	1,3	0,8	0,3	-
	76,5	35,6	32,4	13,7	5,9	2,7	2,9	3,6	-	1,7	1,1	0,4	-
	81,5	62,8	13,6	5,4	6,1	4,4	2,4	2,6	-	2,0	0,7	-	-
86,5	51,0	16,0	14,6	8,0	3,0	2,8	1,5	-	1,1	0,8	1,2	-	
91,5	37,9	23,4	17,8	8,2	4,0	2,7	3,4	-	1,8	0,6	0,2	-	
96,5	33,3	31,4	16,2	7,4	2,5	2,2	3,5	-	2,4	1,1	-	-	
101,5	31,2	30,4	20,3	6,5	3,7	3,1	1,7	-	2,4	0,7	-	-	
Kembs - KBS1	5,1	61,6	13,0	4,1	7,4	5,7	2,3	4,0	0,7	0,9	0,3	-	-
	11,5	59,1	15,4	3,6	10,9	4,5	2,3	1,9	0,8	1,0	0,5	-	-
	18,5	62,2	13,1	3,3	12,1	2,8	1,9	2,7	-	1,4	0,5	-	-
	24,3	58,1	16,1	5,2	9,8	4,7	1,6	1,5	0,7	1,6	0,7	-	-
	31,3	58,1	13,2	4,6	9,9	5,1	2,7	2,3	1,1	1,3	0,7	-	A = 1
	38,3	56,4	16,5	5,7	10,9	3,5	2,0	1,9	0,6	2,0	0,5	-	-
	45,3	58,1	16,8	3,0	11,9	4,2	1,5	1,7	0,8	1,4	0,6	-	-
	53,6	53,4	14,5	3,7	15,8	4,2	2,1	2,3	1,9	1,5	0,6	-	-
	61,3	55,0	15,0	4,5	12,5	6,3	1,8	1,6	1,0	1,8	0,5	-	-
	67,5	58,6	14,0	4,5	9,6	6,0	1,9	2,0	1,2	1,6	0,6	-	-
	72,2	56,0	13,1	6,2	13,8	3,2	2,1	2,2	1,2	1,9	0,3	-	-
	77,3	59,1	14,8	4,9	10,7	3,3	2,2	2,0	0,4	2,0	0,6	-	-
	82,4	57,7	14,0	4,8	10,2	4,6	2,4	2,4	0,8	2,5	0,6	-	-
	84,9	57,3	14,8	6,0	11,2	3,9	1,7	1,6	0,7	2,3	0,5	-	-
	88,8	57,7	14,4	7,5	11,3	2,6	1,7	1,6	0,9	1,7	0,6	-	-
	95,8	57,7	12,6	4,4	13,0	5,6	2,4	2,8	-	1,1	0,4	-	-
	93,0	63,4	13,4	3,6	10,5	3,6	1,9	1,8	0,4	1,2	0,2	-	-
	100,0	61,7	14,8	2,8	10,2	5,3	1,5	1,6	0,5	1,3	0,3	-	-
	110,5	57,4	15,5	4,8	12,3	4,1	1,8	1,9	0,4	1,2	0,6	-	-
	115,1	56,5	16,1	4,9	9,7	5,7	2,2	2,0	0,0	2,1	0,8	-	-
	123,8	52,7	15,8	7,4	10,9	3,3	2,8	2,9	0,7	2,8	0,7	-	-
	129,7	62,6	14,5	2,9	13,3	1,5	1,9	1,0	0,5	1,4	0,4	-	-
	136,1	58,6	14,8	7,7	9,6	2,5	2,0	1,9	0,6	2,0	0,3	-	-
	146,1	60,7	14,3	6,2	8,7	3,0	1,8	1,7	0,7	2,3	0,6	-	-
152,9	63,1	14,7	3,0	9,3	3,9	1,7	1,4	0,9	1,6	0,4	-	-	
159,7	54,1	14,9	5,3	14,6	3,3	2,4	2,2	0,9	1,7	0,6	-	-	
165,4	62,1	12,6	3,7	11,2	5,9	1,5	1,4	-	1,3	0,3	-	-	
171,6	59,6	14,3	5,1	11,4	2,9	2,2	2,0	-	2,1	0,4	-	-	
178,9	56,7	16,2	6,0	9,3	2,0	2,7	3,8	0,9	1,6	0,8	-	-	
185,2	62,3	12,7	3,4	9,7	3,4	2,4	2,5	1,2	1,8	0,6	-	-	
191,4	59,5	16,2	2,6	10,8	4,3	2,1	1,9	0,7	1,6	0,3	-	-	
196,6	58,8	15,9	2,7	8,7	6,7	1,8	1,8	1,7	1,3	0,6	-	-	
178,9	56,7	16,2	6,0	9,3	2,0	2,7	3,8	0,9	1,6	0,8	-	-	
Marckolsheim - MKO1	12	46,8	20,0	12,2	10,7	3,7	2,5	1,9	-	0,5	0,9	0,5	H = 0,3
	22	47,7	20,3	9,2	7,0	8,1	2,5	2,7	-	0,7	0,7	1,0	H = 0,1
	32	47,4	20,9	11,3	10,2	4,3	1,9	1,8	-	1,3	0,5	0,4	-
	42	43,2	24,5	10,3	11,7	4,0	2,6	2,0	-	-	1,1	0,6	-
	52	45,0	24,1	10,2	10,8	4,5	2,6	1,5	-	-	0,6	0,7	-
	62	45,7	28,0	8,4	8,8	4,0	1,6	1,4	-	0,9	0,6	0,6	-
	72	49,5	24,8	8,1	8,3	3,3	2,7	1,5	-	1,0	0,4	0,4	-
	82	52,4	22,6	8,0	7,4	3,2	2,9	1,4	-	1,3	0,3	0,5	-
	92	49,8	19,1	10,4	10,4	2,4	2,7	3,2	-	1,3	0,4	0,3	-
	107	42,1	25,0	11,6	8,7	3,0	3,3	2,3	-	2,5	1,0	0,5	-
122	42,7	28,9	10,0	7,6	2,6	3,1	1,8	-	1,5	1,1	0,7	-	
132	38,8	26,3	13,2	10,7	2,8	3,2	2,8	-	1,0	0,9	0,3	-	

142	41,7	23,6	14,3	8,1	3,2	2,9	3,2	-	1,8	0,7	0,5	-
-----	------	------	------	-----	-----	-----	-----	---	-----	-----	-----	---

		Composition Minéralogique totale (%)											
		Quartz	Cal-cite	Dolo-mite	Al-bite	Ortho-clase /microcline	Clino-clore	Musco-vite	Horn-blende	Mont-moril-lonite	Kaoli-nite	Riebe-ckite	Other mineral
id	Depth/ id	SiO2	CaCO3	CaMg(CO3)2	(Na0.98Ca0.02)(Al1.02Si2.98O8)	KAlSi3O8	(Mg2.8Fe1.7Al1.2)(Si2.8Al1.2)O10(OH)8	(K,Na)(Al,Mg,Fe)2(Si3.1Al0.9)O10(OH)2		Ca0.2(Al,Mg)2Si4O10(OH)2·4H2O	Al2(Si2O5)(OH)4	(Na,Ca)2(Fe,Mn,Mg)3Fe2(Si,Al)8O22(OH,F)2	G = Gypse H = Hematite A = Anastase
Dépôts de crue	KBS2	42,4	23,6	17,4	7,1	3,7	2,1	1,9	-	1,2	0,3	0,3	-
	KBS3	48,9	19,8	12,3	9,6	3,6	1,9	1,6	-	1,6	0,5	0,2	-
	KBS4	41,0	23,0	17,8	7,9	2,4	2,4	2,0	-	1,8	0,6	0,7	H = 0,4
	FSH3	40,9	22,4	15,5	7,8	5,4	2,7	2,7	-	1,7	0,6	0,2	H = 0,1
	FSH4	58,9	15,3	3,3	9,8	6,1	2,5	2,7	-	-	0,3	0,9	H = 0,2
	FSH2	53,3	16,9	9,9	9,7	3,9	2,5	1,7	-	1,1	0,7	0,2	H = 0,1
	MK2	40,2	19,8	18,6	9,7	3,1	2,9	2,0	-	1,8	0,5	0,5	G = 0,7 ; H = 0,2
	RAU3	33,9	28,9	18,6	7,3	2,6	3,2	1,9	-	2,4	0,7	0,5	-
	RAU2A	31,7	26,8	18,4	7,9	5,1	4,5	2,4	-	1,8	1,4	-	-
	RAU2B	36,1	23,7	15,6	7,2	4,5	4,5	4,8	-	2,0	1,1	0,5	-
	GST1	35,8	28,7	16,2	8,3	2,4	3,3	2,1	-	1,9	0,8	0,4	H = 0,1
	GST2	49,6	20,1	12,5	9,5	2,6	1,8	1,8	-	1,3	0,3	0,4	H = 0,1
RSH3	38,8	25,6	16,9	7,6	2,3	3,3	2,4	-	1,8	0,6	0,4	H = 0,3	
Baltzenheim - LOC12	20	53,2	17,2	10,9	8,8	3,4	1,8	2,4	-	0,9	0,9	0,3	H = 0,2
	30	59,5	14,3	6,4	10,2	3,9	1,9	1,5	-	1,1	0,7	0,4	H = 0,1
	40	57,0	14,8	11,3	8,1	3,4	1,5	1,8	-	1,1	0,5	0,4	H = 0,1
	50	55,1	14,5	12,8	9,2	3,3	1,3	1,7	-	1,0	0,6	0,3	H = 0,2
	60	48,3	22,9	10,2	8,6	4,1	1,6	2,0	-	1,2	0,6	0,3	H = 0,2
	70	48,4	22,5	12,2	8,4	3,2	1,7	1,5	-	0,9	0,8	0,4	-
	80	51,4	19,8	11,0	8,3	4,1	1,2	2,0	-	1,1	0,6	0,5	-
	140	59,3	15,5	5,0	9,2	4,5	2,5	2,1	-	0,9	0,5	0,5	-
	160	54,3	18,3	7,8	11,3	3,4	1,6	1,9	-	0,6	0,5	0,3	-
	180	58,8	16,9	7,0	8,9	3,5	1,6	1,7	-	0,7	0,6	0,3	-
	205	62,9	10,4	5,4	10,7	6,2	1,2	1,5	-	0,5	0,5	0,7	-
	210	64,7	13,0	4,0	10,7	4,3	1,2	1,2	-	0,0	0,3	0,6	-
230	69,3	10,2	3,2	10,2	4,5	1,1	0,9	-	0,0	0,3	0,3	-	



**Annexe 4 : Compte rendu LabEx DRIIHM – OHM Fessenheim**



# Impact des aménagements fluviaux sur la dynamique et la composition des transferts et dépôts sédimentaires du Rhin supérieur : couplage d'approches géomorphologiques et géochimiques

*Ce travail a bénéficié d'une aide de l'Etat gérée par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du LabEx DRIIHM, programme « Investissements d'avenir » portant la référence ANR-11-LABX-0010*

## Résumé :

Le Rhin supérieur, comme de nombreux cours d'eau, a fait l'objet par le passé de pressions liées (1) à des aménagements fluviaux très importants et (2) au rejet de substances polluantes telles que les métaux. Connaître cette histoire est indispensable afin de protéger au mieux ces environnements. Par cette étude, nous avons montré le potentiel des sédiments fins de plaines alluviales fortement aménagées – qu'est celle du Rhin supérieur – comme archive sédimentaire des pressions humaines. Ces pressions tendent à diminuer depuis les années 1980, en lien avec la restriction des rejets dans l'hydrosystème fluvial. Nous avons également montré l'importance de l'élaboration du modèle d'âge précis et robuste, construit sur la base des cartes anciennes, de l'historique des crues et d'une combinaison de méthodes géochronologiques numériques.

## Objectifs du projet et mise en contexte :

Le Rhin supérieur entre Kembs et Strasbourg est fortement altéré par plusieurs aménagements et par l'implantation d'activités humaines qui ont pu rejeter des contaminants dans le fleuve. Les sédiments fins déposés régulièrement dans les plaines alluviales peuvent enregistrer les contaminations historiques et permettre leur étude. La compréhension de ces dépôts requiert néanmoins l'interdisciplinarité par couplage d'approches géomorphologiques, géochimiques et géochronologiques.

L'objectif est de construire un modèle interdisciplinaire de la trajectoire temporelle pluri-séculaire du socio-écosystème, afin de comprendre la co-évolution entre les dynamiques sédimentaires et des polluants, en lien avec la géo-histoire hydraulique. Pour reconstituer l'évolution spatio-temporelle des dépôts sédimentaires et des formes fluviales associées, et de leur composition minéralogique et chimique, nous avons combiné les approches de géomorphologie et sédimentologie avec de nouvelles méthodes de datations à très haute résolution stratigraphique et des approches géochimiques. Les résultats concernent une trajectoire temporelle longue, de l'actuel avec les dépôts de crues, au 200 dernières années et jusqu'aux sédiments holocène (collaboration avec la thèse de M. ABDULKARIM) avec les archives sédimentaires.

## Contacts :

Laurent Schmitt, LIVE (CNRS UMR 7362), laurent.schmitt@live-cnrs.unistra.fr  
 François Chabaux, ITES (CNRS UMR 7063), francois.chabaux@unistra.fr  
 Dominique Badarot, LIVE (CNRS UMR 7362), dominique.badarot@live-cnrs.unistra.fr

## Perspectives :

Ces approches peuvent être transposées à d'autres secteurs du Rhin (e.g., tronçons Rhinau-Strasbourg et Strasbourg-Lauterbourg) qui font l'objet de nombreux projets de restauration. Des études écotoxicologiques pourraient être menées afin de prendre en compte les impacts des anomalies mises en évidence par notre étude sur la biodiversité. Il serait également intéressant d'effectuer des analyses de contaminants organiques (pcb, pesticides, etc.). Des analyses isotopiques permettraient aussi d'identifier finement les sources de ces anomalies. Enfin, il serait intéressant d'étudier la résilience des sédiments ainsi que l'effet des normes et mesures internationales dans les archives sédimentaires, en combinant un prolongement de la présente recherche avec l'étude « Géohistoire, dans l'espace du Rhin supérieur, des rejets industriels et de leurs impacts sur l'environnement dans un contexte d'évolution de la réglementation européenne » de LY KENG et al (2020).

## Plus-value pour le territoire :

Cette étude quantifie pour la première fois les variations du taux de sédimentation dans l'hydrosystème fluvial rhénan et montre l'évolution temporelle en métaux fixés par les sédiments fins. Les anomalies apparaissent cohérentes avec les bases de données sur l'évolution de la qualité des matières en suspension du Rhin. Ces anomalies sont interprétées comme résultant d'activités humaines.

La caractérisation de la trajectoire temporelle hydrologique, géomorphologique et géochimique des sédiments fins de la plaine inondable éclaire les réflexions des gestionnaires sur de futures stratégies de gestion et de restauration fonctionnelles des écosystèmes rhénans.

## Publications majeures :

Dendievel, Grosboi, Ayrault, Evrard, Coynel, Debret, Euzen, Schmitt, Chabaux, Winiarski, Van Der Perk, Mourier, 2022, Key factors influencing metal concentrations in sediments along Western European Rivers: A long-term monitoring study (1945–2020), *Science of The Total Environment*, vol. 805, p. 149778.

Euzen, Chabaux, Rixhon, Preusser, Eyrolle, ..., Badarot, Schmitt, Combining geochronological methods improves accuracy of young floodplain sediment dating, *A soumettre en février 2023, Quaternary geochronology*.

Euzen, Chabaux, Perrone, ... Badarot, Schmitt, Temporal trajectory of major and trace elements in the Upper Rhine recorded in a sedimentary archive. A soumettre en avril 2023.

## Fiches de métadonnées associées :

Les fiches de métadonnées sont en cours de réalisation et seront disponibles d'ici avril 2023, selon les modalités du LIVE (CNRS UMR 7362).



FICHE OHM FESSENHEIM, N°



## Méthodologie :

Cette étude repose sur plusieurs zones sélectionnées à l'aide d'un set de cartes anciennes (de 1778 à 2012), de photographies aériennes, de données topographiques (Lidar) et limnimétriques et d'une vaste campagne pénétrométrique permettant de spatialiser l'épaisseur des dépôts de sédiments fins. Sur cette base, 3 sites ont été sélectionnés et échantillonnés. Par ailleurs, des dépôts de crue ont été collectés en différents points le long du Rhin supérieur.

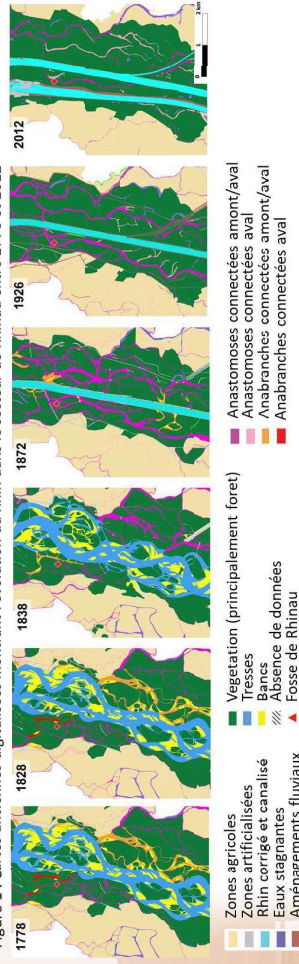
La datation précise des dépôts est réalisée à l'aide des informations issues des cartes anciennes, combinées avec des radionucléides à courte demi-vie ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ) et des âges par luminescence (IRSL Single Grain). En complément, deux méthodes de *luminescence profiling* (P-OSL et IRSL Screening) permettent de caractériser l'homogénéité sédimentaire et la continuité des dépôts.

La granulométrie (Diffraction laser), la minéralogie (DRX) et la composition chimique (ICP-MS/AES) de tous les échantillons (carottes, fosses et dépôts de crues) ont été caractérisées.

## Principaux résultats :

L'étude diachronique d'un fleuve, à travers les cartes (cf. figure ci-dessous) et photographies anciennes est un préalable pour sélectionner un site d'étude. Ces cartes anciennes sont également riches en informations pour définir le cadre temporel de dépôt sédimentaire sur site. Par exemple, les cartes ci-dessous illustrent sur le site de Rhinau, que la sédimentation débute vraisemblablement dès la fin des travaux de correction (illustrés par la carte de 1872), période à partir de laquelle un banc graveleux, où est localisé un des nos sites d'étude, commence à se végétaliser. Parallèlement, vraisemblablement commencé une sédimentation fine qui s'est poursuivie jusqu'à aujourd'hui avec le maintien des inondations, malgré la canalisation (voir les différences entre les cartes de 1926 et 2012) grâce à la présence d'un chenal actif à proximité. Le modèle d'âge est confirmé et affiné par la combinaison de méthodes numériques de datation : luminescence pour la partie profonde,  $^{137}\text{Cs}$  pour la partie superficielle. Ils indiquent une tendance de dynamique sédimentaire plus ou moins régulière y compris depuis la canalisation. Les résultats montrent aussi l'intérêt des nouvelles méthodes de *luminescence profiling* dans la compréhension d'une archive sédimentaire, même récente.

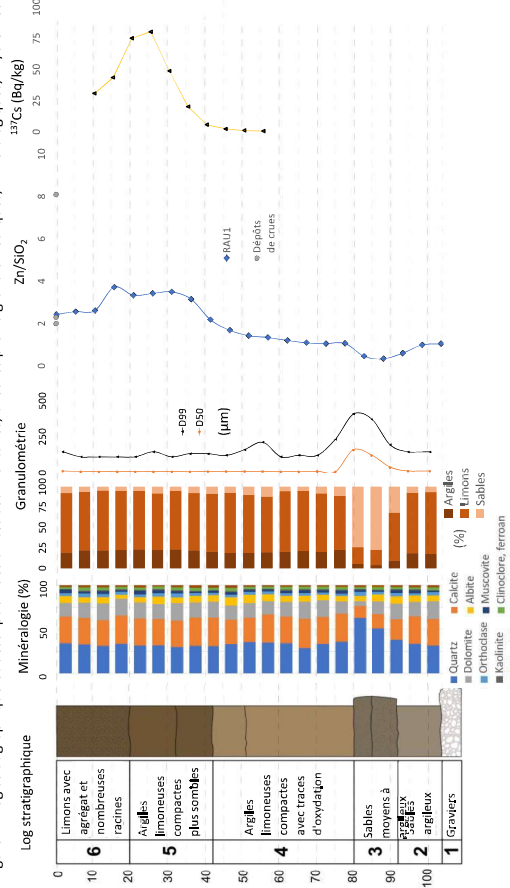
Figure 1 : Cartes anciennes digitalisées montrant l'évolution du Rhin dans le secteur de Rhinau entre 1778 et 2012



En raison de la variabilité spatio-temporelle importante des chenaux et des zones de dépôts de sédiments fins, les autres archives collectées dans cette étude couvrent des périodes temporelles plus restreintes que l'archive de Rhinau. Par ailleurs, les sédiments de plaines inondables déposés au-dessus des graviers le long du Rhin supérieur apparaissent généralement sableux. Rhinau constitue une exception et propose un

contexte de dépôt de plus faible énergie, dans lequel les sédiments déposés sont limono-argileux. Or ce sont les sédiments fins qui adsorbent les métaux et présentent donc un bon potentiel « d'archive » des contaminations d'origine humaine.

Figure 2 : Log stratigraphique et description des unités sédimentaires, avec les profils granulométriques, minéralogiques,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\text{Zn}/\text{SiO}_2$  et  $^{137}\text{Cs}$



L'archive de Rhinau (figure ci-dessus) présente une granulométrie et une minéralogie globalement homogènes sur l'ensemble de la fosse, sauf entre 80 et 90 cm, profonds pour lesquels une passée plus grossière – sableuse – est observée. Ce changement granulométrique est accompagné de changements minéralogiques et chimiques au sein de l'archive comme l'illustre le profil en zinc.

Dans sa partie supérieure de l'archive, malgré de très faibles variations sédimentaires dans la partie supérieure, l'archive sédimentaire de Rhinau atteste des enrichissements notables pour certaines espèces chimiques dont le zinc (cf. figure ci-dessus). Nous avons caractérisé le signal naturel/fond géochimique pour ces métaux (qui varie en fonction de la granulométrie), et ces valeurs ressortent de ce signal, constituant une anomalie. C'est le cas également pour le cuivre et le plomb, avec des anomalies, à leur maximum dans les années 1980 selon le modèle d'âge établi sur la base du  $^{137}\text{Cs}$ , dont le pic correspond à l'accident nucléaire de Tchernobyl en 1986. En l'absence de changements minéralogiques et granulométriques importants, ces enrichissements sont interprétés comme résultant des activités humaines. Dans le cas du zinc, il s'agit possiblement d'une anomalie globale à l'échelle du bassin versant, le zinc étant très fréquemment utilisé en agriculture ou bien dans l'industrie.

Depuis les années 1980, la proportion de métaux tend à diminuer. Dans le cas du Zinc, ces valeurs restent toutefois supérieures à celles du fond géochimique, au-delà de 50 cm. Ces résultats sont en accord avec la composition chimique des matières en suspension à Bâle mesurées par la Commission internationale de protection du Rhin. Cette diminution récente des concentrations métalliques dans l'environnement fluvial est interprétée comme la réponse au double processus de désindustrialisation et de changements normatifs internationaux visant à restreindre les rejets industriels dans le Rhin (c.f. projet OHM Fessenheim « Géohistoire, dans l'espace du Rhin supérieur, des rejets industriels et de leurs impacts sur l'environnement dans un contexte d'évolution de la réglementation européenne », LY KENG et al., 2020).