



HAL
open science

Origine des sources et bilans des transferts de Cu au Golfe du Lion

Yann Machu

► **To cite this version:**

Yann Machu. Origine des sources et bilans des transferts de Cu au Golfe du Lion. Océan, Atmosphère. Université de Perpignan, 2024. Français. NNT : 2024PERP0037 . tel-04959209

HAL Id: tel-04959209

<https://theses.hal.science/tel-04959209v1>

Submitted on 20 Feb 2025

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.



THÈSE

Pour obtenir le grade de
Docteur



Délivré par
UNIVERSITE DE PERPIGNAN VIA DOMITIA



Préparée au sein de l'école doctorale
Energie Environnement (E²)
Et de l'unité de recherche
CEFREM UMR CNRS 5110



Spécialité : **Océanologie**

Présentée par
MACHU Yann



**Origine des sources et bilan des transferts de Cu
au Golfe du Lion**



Soutenue le 19/12/2024 devant le jury composé de

Jérôme VIERS , Professeur, Université Toulouse III	Rapporteur
Karine DESBOEUF S, Professeure, Université Paris Cité	Rapporteuse
Jörg SCHÄFER , Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
Chrystelle MONTIGNY , Professeure, Université de Montpellier	Examinatrice
Maria-Ángela BASSETTI , Professeure, UPVD	Examinatrice
Dominique AUBERT , MCF, UPVD	Directeur
Wolfgang LUDWIG , Professeur, UPVD	Directeur

« L'échec commence lorsque le regard des autres nous sert de baromètre »

Luccia Ongouya

Remerciements

Nous y voilà, 3 ans se sont écoulés depuis mon arrivée en thèse au CEFREM. Dire que j'ai postulé sans trop y croire étant persuadé de ne pas avoir le niveau d'un Kylian MBappe mais plutôt celui d'un bon vieux Fabrice Pancrate.

C'est pour cette opportunité que j'aimerais d'abord te remercier Wolfgang, d'avoir permis que cela se réalise et, même si ce n'est pas forcément ton domaine de prédilection, d'avoir fait l'effort dans des moments clés pour me remettre dans la bonne voie avec des conseils et hypothèses pertinentes quand je m'égarais un petit peu (beaucoup).

Et évidemment un énorme merci à toi Dominique de m'avoir fait confiance pour réaliser ce travail qui te tenait à cœur (et éponger les 8ans de minéralisation en retard aussi hein). Tu n'as pas perdu patience même quand je divaguais à droite à gauche, (peut-être un peu sur la fin avec mes introductions), tu as toujours été réactif sur les corrections ou quand j'avais besoin d'aide et tu m'as surtout aidé à murir scientifiquement au cours de ces 3 années et toujours dans la bonne humeur. On dit souvent qu'une thèse ce n'est pas évident, mais ça l'est plus quand on a un directeur qui nous met à l'aise si facilement et nous donne des bonbons (pas sûr de la tournure de cette phrase). En tout cas ça aura été un réel plaisir d'être ton esclave durant ces trois années.

Un merci généralisé à l'ensemble des personnes travaillant au CEFREM de m'avoir accueilli et pour les bons moments partagés lors des AG ou autre pot de thèse.

Une petite attention particulière pour certains cependant :

- Christophe pour m'avoir aidé sur certains protocoles auxquels je ne comprenais rien du tout
- Manu pour l'aide sur le dernier RUSH de minéralisations
- Jennifer et Elodie pour m'avoir accompagné sur le terrain alors que personne ne voulait
- Valérie et Brigitte pour nous faciliter TELLEMENT la vie en vous occupant de tout lors des missions et déplacements en congrès. Sans vous le CEFREM ne tiendrait pas debout je pense (Désolé que Antoine ait tué ta plante Valérie).

Et évidemment comment l'oublier ? Le seul et unique. Merci Bruno. D'avoir TOUJOURS pris le temps pour m'aider sur le moindre petit truc dès que tu le pouvais sans jamais t'énerver et toujours dans la bienveillance. Ton accent du sud et tes blagues vont beaucoup me manquer quand je ne serai plus là mais j'espère que ce n'est pas pour tout de suite.

Un merci particulier à l'ensemble des stagiaires que j'ai exploité au cours de ces trois ans : Marine, Andréa, Antoine, Sarah, Céline, Brindusa, Thierry et Aishaina. Vous ne vous rendez pas compte mais votre présence et votre travail nous fait gagner un temps précieux.

Et bien sûr merci à toi mon petit Valou : tu faisais partie à part entière du bureau et j'aurais aimé que ces deux mois se prolongent même si le résultat sur la balance aurait été critique (on

arrête le BK désormais). Grâce à toi j'ai une super base de données CAMS à exploiter. On t'aime tous ici même si tu te fais bouyave par les cacahuètes victime.

Le travail c'est important mais il l'est tout autant de savoir décompresser sur les heures creuses. Donc pour cela, un énorme merci à tous les partenaires qui sont désormais des amis du badminton :

- Juju, merci pour ta main que tu dois souvent me tendre mais tu me feras toujours rire avec tes remarques piquantes à souhait et tes services 'douteux'.
- Mélanie, merci pour m'avoir fait découvrir des gaufres absolument divines. Par contre pas merci de m'humilier avec tes amortis croisés à chaque fois.
- Popo, merci pour beaucoup trop de choses. L'initiation aux escapes, les nombreuses soirées jeux, le passage en R6 à la force de tes bras et les bonnes tranches d'absolution bien méritées quand on fait nos langues de pute.
- Hugo, même tarif que pour Popo mais toi t'as réussi à me porter jusqu'en R5 et c'est un bel exploit vu le poids du bonhomme. Par contre je ne te remercie pas pour les WOD et les burpies. J'ai encore des courbatures enfoiré.
- Mon Thib Thib, mon futur R6. Le cœur sur la main et toujours prêt à me mettre ma misère en simple.
- Cécile, tu m'as fait apprécier un livre romantique et ça, c'est un sacré exploit. Et t'acceptes de jouer avec moi, deuxième exploit !!!

Mais il n'y a pas que le badminton dans la vie. Il y a tout le reste (notamment les bars). Donc un énorme merci à mes deux bros :

- Alexandre, une amitié venue de nulle part et pourtant c'est comme si je te connaissais depuis des lustres. Toujours prêt pour une petite binouze, un poulet frit ou un cinéma en VOST alors que je n'arrive pas à suivre. On a souffert trois ans ensemble et ça c'est beau. Par contre faut revoir l'organisation des volley et des foot mon canard (je sais que c'est pas de ta faute mais t'es chauve.)
- Lilian, bientôt 24 ans et t'es toujours là. Rien à dire de plus. Cœur sur toi.

Petite pensée à tous les copains de Bretagne, loin des yeux mais près du cœur : JM, Titoune, Jenny, Ophéphé, Josselin (je serai docteur avant toi), Juju, Daminou, Alan, mon Fabinours d'amour et Aurélien le bg de la night. Cœur sur vous.

Attention ça va être long de remercier l'ensemble de l'équipe des doctorants qui sont passés dans le bureau mais sans vous la thèse n'aurait pas été la même :

- Marine, toujours discrète mais quand il faut tirer une petite balle sur quelqu'un y'a du monde hein ????

- Marion, je te compte comme une doc y'a quoi ??? Tes gâteaux et ta gentillesse sont des dons divins.
- Pierricko. Des expressions françaises douteuses (on dit galette fdp) mais un homme merveilleux et super sexy en plus. Rarement vu un homme fusionner avec sa chaise de bureau en fin de thèse cela dit. Attention aux remarques borderline jeune homme.
- Meryl. Des circonstances pas évidentes mais chaque moment passé avec toi a été génial : mention spéciale à la sauce boursin. Merci infiniment pour ces fous rires en partie de JDR à Corbère. (T'es un MJ incroyable)
- Et que Dire de madame Eléonore. Toujours là pour faire la conversation et aider dans la mesure du possible. Oui je n'ai pas oublié mes couches QGIS en première année quand j'étais encore un noobie. Merci pour toutes les parties de jeux où on aura bien rigolé et malgré ce que tu dis tu es également un MJ incroyable. Tu as fait de moi ton padawan du JDR (je ne vais pas tourner du côté obscur).
- Tristan, peu de temps passé ensemble mais un bon bougre fan de League of Legends avec qui je peux partager ma toxicité.
- Camille, notre petite victime préférée. On t'aime tous et merci de supporter cette quantité de mâles teubés dans le bureau. PS : Tes cakes salés sont incroyables.
- Mon Pierrot : Une calvitie exceptionnelle, des goûts culinaires pétés au sol, des tendances à vite partir en drift et un teckel avec une énorme paire de burnes. Un homme magistral résumé en quelques lignes (Merci de m'avoir appris à démonter un vélo).
- Mamie Maud. Un amour sur pied tout simplement. Même si t'as un peu de mal à suivre avec la nouvelle génération hein ??? Ne te sépare jamais de ton Kangoo ! Reggae fond les enceintes !
- Enfin, Paulo. L'oligarque. L'homme qui détestait les bières rouges. L'homme toujours près à faire des bêtises à la moindre opportunité et à suivre les remarques très limites du bureau des docs. Dédicace aux sessions de drift et de tirs dans le bureau. Ça me fait mal de l'avouer mais t'es plutôt doué à Geoguessr tocard.

Pour finir avec les collègues de travail, comment ne pas évoquer THE trio ? les directeurs du CEFREM depuis le stage de M2. Nico, Tonio et Clem.

La charnière Sakho – Camara avec une attaque Mbappe Neymar. Toujours ready pour dégommer un BK ou un bon tacos trois viande. Attention Antoine à l'accent asiatique. On aurait pu profiter encore plus si Clément n'avait pas toujours la kermesse de sa petite cousine à organiser. Bref merci pour tout les gars un plaisir d'avoir partagé ces 5 années avec vous. PS : profite bien Antoine d'être le seul docteur pour le moment.

Instant familial : Merci à mon papa et ma maman d'avoir toujours cru en moi et d'avoir fait tout leur possible pour m'aider quand ils le pouvaient. Petite pensée particulière à ma mamie qui nous a quitté il y a un an et qui je l'espère est fière aujourd'hui.

Enfin, merci à ma chérie, BEBOUUUUUU, de me supporter depuis plus de Cinq ans. Je sais que je ne suis pas toujours évident.

Table des matières

Liste des figures.....

Liste des tableaux.....

Chapitre I – Introduction générale

1	Les apports particuliers dans le monde : Impacts anthropiques sur les écosystèmes.....	1
2	Les zones côtières : des écosystèmes vulnérables	4
3	Le Golfe du Lion en mer Méditerranée Occidentale : Une zone idéale pour étudier les impacts anthropiques	5
4	La problématique de la contamination en cuivre dans le Golfe du Lion.....	6
5	Objectifs principaux et organisation du manuscrit.....	9

Chapitre II – Matériels et méthodes

1	Site d'étude	15
1.1	Golfe du Lion.....	16
1.1.1	Caractéristiques générales	16
1.1.2	Climat et météorologie.....	16
1.2	Caractéristiques des compartiments étudiés	18
1.2.1	Bassins versants des fleuves.....	18
1.2.2	Collecteurs atmosphériques.....	27
2	Stratégie d'échantillonnage et période d'étude.....	29
2.1	Fleuves côtiers	29
2.2	Dépôts atmosphériques	30
2.2.1	Stations de suivi des dépôts atmosphérique dans le cadre du SNO MOOSE (échelle globale)	30
2.2.2	Stations mises en place sur le bassin versant de la Têt (échelle locale)	33
2.3	Caractéristiques des roches de la côte Vermeille.....	34
2.4	Sols viticoles sur les sites de collecte atmosphérique	35
3	Traitement et analyse des échantillons en laboratoire	37
3.1	Traitement des échantillons fluviaux.....	37
3.2	Traitement des échantillons atmosphériques	37
3.3	Traitement des schistes de la côte Vermeille	38
3.4	Traitement des sols viticoles.....	38
3.5	Protocole analytique	38
3.5.1	Première méthode de minéralisation (2006-2016).....	38
3.5.2	Seconde méthode de minéralisation (2017-2022).....	39
3.5.3	Analyse ICP-MS.....	39

3.5.4	Analyse granulométrique fine	41
4	Méthodes de calcul	41
4.1	Détermination des flux de matière.....	41
4.1.1	Export de matière en suspension par les fleuves	41
4.1.2	Quantification des dépôts de poussières atmosphériques	43
4.2	Calcul des flux de Cu exportés par les fleuves.....	43
4.2.1	Flux de Cu particulaire	43
4.2.2	Flux de Cu dissous.....	43
4.3	Calcul des flux de Cu atmosphérique	44
4.3.1	Flux de Cu particulaire	44
4.3.2	Flux de Cu dissous.....	44
4.4	Facteurs d'enrichissement.....	45
4.4.1	Enrichissement crustal dans les dépôts atmosphériques	45
	Chapitre III – Bilan des transferts de Cu par voie fluviale.....	48
1	Introduction.....	49
2	Contexte hydro climatique de la région	51
2.1	Climat méditerranéen et tendances climatiques futures.....	51
2.2	Indices de sécheresse	52
2.2.1	Calcul des indices de sécheresse	53
2.2.2	Variations climatiques observées sur les bassins versants	54
3	Régime hydrologique des fleuves.....	56
3.1	Comparaison entre concentrations en MES observées et modélisées	56
3.2	Débits et flux de matière quotidiens (2006-2022)	58
3.3	Bilan des flux de matières annuels au Golfe du lion.....	62
3.4	Saisonnalité des flux de SPM au Golfe du Lion (2006-2022).....	65
4	Niveaux de contamination des fleuves et bassins versants	67
4.1	Teneurs en Cu total et extractible dans les sols.....	68
4.2	Concentration en Cu et Al particulaire dans les fleuves.....	69
4.2.1	Variabilité interannuelle et intra-annuelle des teneurs en Cu et Al	69
4.3	Teneurs en Cu dissous dans les fleuves	75
5	Caractérisation des fonctionnements des différents fleuves	77
5.1	Matrices de corrélation	77
5.2	ACP et clustering.....	79
6	Bilan des apports de Cu au Golfe du Lion.....	82
6.1	Apports de Cu particuliers	82

6.1.1	Différentes méthodes de calcul sur la période 2006-2016	82
6.1.2	Flux globaux et spécifiques de Cu particulaire sur la période 2006-2022.....	86
6.1.3	Apports des fleuves méditerranéens et du Rhône en période de crue	89
6.2	Apports de Cu dissous	90
6.2.1	Flux globaux et spécifiques de Cu dissous sur la période 2006-2022.	90
6.2.2	Apports en période de crues dans les fleuves côtiers et le Rhône.....	91
6.3	Variabilité saisonnière de la contribution de la fraction dissoute	94
6.4	Bilan global des exports de Cu au Golfe du Lion sur la période 2006-2022	96
7	Tendances des transferts de Cu dans un contexte de changement climatique	98
7.1	Influence des périodes sèches sur les transferts de contaminants.....	98
7.2	Flux de Cu totaux sur la période 1977-2023.....	99
8	Conclusions.....	100
Chapitre IV – Variabilité des taux de dépôts atmosphériques dans le Golfe du Lion		104
1	Introduction.....	105
2	Traitements numériques des données satellites et météorologiques	108
2.1	Modèle CAMS.....	108
2.2	Données météorologiques au Cap Béar et au Frioul.....	111
3	Estimation des taux de dépôts atmosphériques dans le Golfe du Lion	111
3.1	Comparaison des données issues des collectes MOOSE et données Météo France	111
3.2	Flux de poussières estimés via les collecteurs MOOSE	114
3.2.1	Dynamique événementielle des retombées atmosphériques	114
3.2.2	Bilan global annuel	118
3.2.3	Saisonnalité des apports particuliers au Cap Béar et sur l’île de Frioul	122
3.3	Flux de poussières estimés via le modèle CAMS.....	125
3.3.1	Flux de poussières atmosphériques moyens.....	126
3.3.2	Variabilité interannuelle des apports atmosphériques dans le Golfe du Lion	127
3.3.3	Variabilité saisonnière des apports atmosphériques à l’échelle du Golfe du Lion.....	128
4	Concentrations en Cu et Al dans les dépôts atmosphériques du Cap Béar	130
4.1	Concentrations en Cu moyennes annuelles et rapports Cu/Al moyens	130
4.2	Variabilité saisonnière des teneurs en Cu	132
4.2.1	Fraction particulaire	132
4.2.2	Fraction dissoute	133
4.3	Rapports Cu/Al et enrichissement crustal (CEF).....	134
4.4	Matrice de corrélation des retombées atmosphériques au Cap Béar	136

5	Estimation des apports de Cu au Golfe du Lion.....	137
5.1	Flux secs de Cu.....	138
5.2	Flux humides de Cu	140
5.3	Bilan global annuel des apports de Cu par voie atmosphérique.....	141
5.3.1	Bilan spécifique au Cap Béar	141
5.3.2	Bilan total à l'échelle du Golfe du Lion	143
6	Variabilité des apports de Cu sur un bassin versant : cas de la Têt	143
6.1	Variabilité des teneurs en Cu et flux spécifiques particulières en fonction du degré d'urbanisation	144
6.2	Variabilité des concentrations en Cu dans les retombées atmosphériques sur le bassin versant	145
6.3	Influence des activités anthropiques sur l'importance de la fraction dissoute.....	147
6.4	Estimation des retombées atmosphériques sur le bassin versant de la Têt.....	149
6.4.1	Modèle numérique de terrain (MNT) des teneurs moyennes en Cu particulaire	149
6.4.2	MNT des flux de poussières atmosphériques et Cu particulaire associé sur le bassin versant de la Têt	150
7	Conclusions.....	152
 Chapitre V – Evaluation du bilan global des flux de Cu particulaire au Golfe du Lion		
		154
1	Introduction.....	155
2	Global budget assessment of natural and anthropogenic particulate copper fluxes to the Gulf of Lions (Article).....	158
2.1	Introduction.....	159
2.2	Material and methods	161
2.2.1	Study area and sampling	161
2.2.2	Laboratory analysis.....	164
2.2.3	Data bases and models.....	164
2.2.4	Anthropogenic Cu levels.....	165
2.3	Results and discussion	166
2.3.1	Variability of SPM, Al and Cu levels in major compartments	166
2.3.2	Average SPM and Cu fluxes to the Gulf of Lions.....	168
2.3.3	Natural versus anthropogenic Cu fluxes	173
2.3.4	Spatial and temporal variability of natural and anthropogenic copper fluxes	178
2.4	Conclusion	184
3	Dynamique des apports de Cu naturel et anthropique dans un contexte de réchauffement climatique.....	185
3.1	Evolution des apports fluviaux	185

3.2	Evolution des apports atmosphériques.....	187
4	Conclusion	188
Chapitre VI – Conclusion générale		192
1	Conclusions et discussions générales.....	193
1.1	Le Golfe du Lion : Une zone complexe sous influences contrastées	193
1.2	Une signature géochimique naturelle homogène dans la région	194
1.3	Une région dominée par les apports du Rhône et les évènements extrêmes	195
1.4	Les compartiments minoritaires : Une source de contamination majeure.....	197
1.5	Risques environnementaux dans un contexte de réchauffement climatique.....	198
2	Perspectives de recherches	199
2.1	Dynamique des concentrations en Cu particulaire et dissous en période de crue	199
2.2	Contribution des apports atmosphériques dans les apports fluviaux.....	200
2.3	Bilan multi-élémentaire.....	201
Références bibliographiques		204
Annexes.....		238
Droits d’auteur.....		245
Abstract (English Version)		248
Résumé (Version française)		249

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Bilan sédimentaire fluviale annuel aux océans côtiers ($*10^6 \text{ T.an}^{-1}$) d'après [Milliman and Farnsworth, \(2011\)](#).

Figure I. 2 : Flux de poussières atmosphériques à l'échelle mondiale ($\text{T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) d'après [Jickells et al. \(2005\)](#).

Figure I. 3 : Modèle conceptuel de variables et de processus physiques, chimiques et biologiques pour le comportement et la toxicité des métaux en zone côtière, d'après [De Souza Machado et al. \(2016\)](#).

Figure I. 4 : Teneurs moyennes en cuivre dans les sols européens prédites via le suivi LUCAS. D'après [Ballabio et al. \(2018\)](#).

Figure II. 1 : Carte de la zone d'étude du Golfe du Lion comprenant les 7 fleuves et les deux collecteurs atmosphériques suivis dans le cadre du SNO MOOSE. Les stations METEO France sélectionnées sont indiquées par des étoiles bleues. Les stations de jaugeage de débit de la banque HYDRO sont indiquées par des cercles orange tandis que les points de prélèvements des MES sont indiqués par des points rouges.

Figure II. 2 : (a) Pression au sol (hPa) en Europe visualisée avec le modèle européen ECMWF. (b) Vitesse (km.h^{-1}) et direction des vents en Europe visualisé via le modèle européen ECMWF. (c) Image satellite centrée sur la France et l'Espagne issue du site METEOCIEL. (d) Concentrations en poussières ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en Europe et au Nord de l'Afrique visualisées à l'aide du modèle Dust WRF.

Figure II. 3 : Reprise de [Sadaoui, \(2016\)](#). Cumul des précipitations annuelles moyennes sur la période 1950-2000 sur l'ensemble des bassins versants étudiés. (a) les fleuves côtiers. (b) le fleuve Rhône. Données issues de [Hijmans et al. \(2005\)](#).

Figure II. 4 : Principaux ensembles lithologiques présents dans les bassins versant étudiés : (a) les fleuves côtiers, (b) le Rhône. Données issues de [SANDRE \(2015\)](#). Repris de [Sadaoui, \(2016\)](#).

Figure II. 5 : Cartographie des terres occupées par des vignes dans les bassins versants étudiés : (a) les bassins versants des fleuves côtiers. (b) Le bassin versant du Rhône. Données issues de [CLC, \(2012\)](#).

Figure II. 6 : Cartographie des teneurs moyennes en cuivre total dans les sols des bassins versants étudiés : (a) les fleuves côtiers. (b) Le Rhône. Données issues de [GIS SOL, \(2023\)](#).

Figure II. 7 : Cartographie des pourcentages de cuivre extractible calculé dans les sols des bassins versants étudiés : (a) les fleuves côtiers. (b) Le Rhône. Données issues de [GIS SOL, \(2023\)](#).

Figure II. 8 : Roses des vents sur les sites de Bear et Frioul (2006-2022). Données issues de METEO France.

Figure II. 9 : Rétro trajectoire des poussières de l'épisode Saharien du 29 novembre 2014 via le modèle NOAA sur le logiciel HYSPLIT.

Figure II. 10 : Carte des emplacements des collecteurs atmosphériques positionnés dans la plaine du Roussillon et sur le bassin versant de la Têt.

Figure II. 11 : Localisation des points de prélèvements des schistes de la côte Vermeille et des parcelles viticoles échantillonnées.

Figure II. 12 : Photographies des appareils analytiques utilisés : (a) Système de digestion par micro-ondes anton paar. (b) ICP-MS Agilent 7700X. (c) Granulomètre laser Mastersizer 2000.

Figure II. 13 : Repris de [Sadaoui et al. \(2016\)](#). Teneurs en matières en suspension dans la Têt et le Rhône en fonction du débit suivant un modèle de double régression (SiRCA) comparé aux modèles classiques.

Figure III. 1 : Valeurs de SPEI mensuelles dans les bassins versants des fleuves bordant le Golfe du Lion sur la période 1960-2023. Les valeurs positives en bleues représentent un statut plutôt humide tandis que les valeurs négatives en rouge sont caractéristiques d'un statut sec.

Figure III. 2 : Comparaison des concentrations en MES (mg.L^{-1}) dans les différents fleuves du suivi MOOSE sur la période 2006-2014 : Données in situ vs modèle SiRCA.

Figure III. 3 : En gris, débit quotidien moyen ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) de l'ensemble des fleuves bordant le Golfe du Lion sur la période 2006-2022. En rouge, moyenne glissée des débits sur un pas de temps de quatre années. En noir, flux de matière quotidien (T.jour^{-1}) global par voie fluviale au Golfe du Lion.

Figure III. 4 : Carte des apports particuliers fluviaux annuels (MT.an^{-1}) sur la période 2006-2022. En noir sont exprimés les flux spécifiques par unité de surface ($\text{T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$).

Figure III. 5 : Contribution mensuelle moyenne aux apports particuliers annuels dans les fleuves du Golfe du Lion sur la période 2006-2022. La variabilité interannuelle de chaque mois est exprimée via les écarts-type. Les apports particuliers mensuels moyens (KT.mois^{-1}) sont représentés en rouge.

Figure III. 6 : Boxplot des concentrations en cuivre mensuelles (orange) et des rapports Cu/Al dans les MES des fleuves du suivi MOOSE sur la période 2006-2022. Les outliers sont symbolisés par les points noirs.

Figure III. 7 : Concentrations en Cu dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les fleuves du Golfe du Lion sur la période 2011-2022.

Figure III. 8 : Matrice de corrélation des différents paramètres étudiés mensuellement dans les fleuves bordant le Golfe du Lion sur la période 2006-2022.

Figure III. 9 : Analyse par composantes principales des différents paramètres naturels et anthropiques caractérisant les différents fleuves bordant le Golfe du Lion.

Figure III. 10 : Clustering des six fleuves du Golfe du Lion réalisé à l'aide de l'analyse par composantes principales et des différentes caractéristiques des bassins versants.

Figure III. 11 : (A) Concentrations en Cu (ng.L^{-1}) exprimées en fonction des concentrations en matières en suspension dans la Têt. (B) Flux de Cu journalier (kg.jour^{-1}) exprimé en fonction du flux de matière journalier (T.jour^{-1}) dans la Têt.

Figure III. 12 : Flux de Cu particulaire annuels (T.an^{-1}) en période normale et de crues dans (a) les fleuves côtiers. (b) le Rhône. La contribution relative de ces 2 compartiments aux exports totaux est symbolisée par la courbe noire.

Figure III. 13 : Flux de Cu dissous annuels (T.an^{-1}) en période normale et de crues dans (a) les fleuves côtiers. (b) le Rhône. La contribution relative de ces 2 compartiments aux exports totaux est symbolisée par la courbe noire.

Figure III. 14 : Contribution moyenne de la fraction dissoute et particulaire aux exports de cuivre au Golfe du Lion sur l'ensemble de la période de suivi, en période de crues et en période d'étiage.

Figure III. 15 : Variabilité saisonnière de la contribution de la fraction dissoute aux exports mensuels de Cu dans (A) les fleuves méditerranéens. (B) le Rhône. La courbe rouge indique les flux mensuels moyens de Cu (T.mois^{-1}). La ligne bleue indique le seuil de 50% pour la contribution des fractions respectives.

Figure III. 16 : Carte bilan des apports totaux de Cu au Golfe du Lion par voie fluviale sur la période 2006-2022. Les flux spécifiques moyens pour chaque fleuve sont également exprimés.

Figure III. 17 : Histogramme des transferts globaux de Cu particulaire et dissous ($T.an^{-1}$) au Golfe du Lion sur la période 1977-2023. Contribution de la fraction dissoute et des fleuves méditerranéens aux exports totaux.

Figure IV. 1 : Quantités de pluies officielles (Météo France, courbe rouge) et récoltées par les collecteurs MOOSE annuellement à (A) Frioul. (B) Cap Béar. Les histogrammes représentent les pourcentages de pluies collectées. (C) Corrélation entre données MOOSE et officielles à l'échelle événementielle sur le site de Béar.

Figure IV. 2 : (A) Histogramme des taux de dépôt par voie atmosphérique ($mg.m^{-2}$) à l'échelle quotidienne dans la fraction sèche (beige), humide (bleu) et totale (rouge) au Cap Béar. Courbe des valeurs de précipitations (mm) quotidiennes (vert) et des vitesses de vents moyennes ($m.s^{-1}$) par jour enregistrées à la station Météo France à proximité. (B) Histogramme des taux de dépôt par voie atmosphérique ($mg.m^{-2}$) à l'échelle quotidienne dans la fraction sèche (beige), humide (bleu) et totale (rouge) sur l'île de Frioul. (C) Directions moyennes des vents ($^{\circ}$) enregistrées au Cap Béar lors des 6 périodes de collectes des événements Sahariens les plus intenses sur la période d'étude.

Figure IV. 3 : Histogramme des taux de dépôts spécifiques annuels dans la fraction sèche (beige), humide (bleu) et totale (rouge) à Béar et Frioul. Les flux moyens sont représentés par les lignes rouge et orange.

Figure IV. 4 : Histogramme de la contribution mensuelle moyenne des apports particulaires et flux spécifiques moyens (courbe rouge) sur la période d'étude à (A) Béar, (B) Frioul, (C) sur l'ensemble du Golfe du Lion en utilisant la moyenne des 2 stations MOOSE.

Figure IV. 5 : Fréquence d'occurrence des épisodes Sahariens dans le bassin méditerranéen sur la période 2001-2011. D'après [Pey et al. \(2013\)](#).

Figure IV. 6 : Flux spécifiques annuels moyens de retombées atmosphériques particulaires ($T.km^{-2}.an^{-1}$) estimés via le modèle CAMS dans le Golfe du Lion et son bassin versant sur la période 2018-2024.

Figure IV. 7 : Variabilité annuelle des apports atmosphériques dans le Golfe du Lion estimée via l'imagerie satellite et le modèle CAMS sur les cinq années complètes de la période d'étude (2019 à 2023).

Figure IV. 8 : Variabilité saisonnière des apports atmosphériques dans le Golfe du Lion estimée via l'imagerie satellite et le modèle CAMS. Hiver : DJF ; Printemps : MAM ; Été : JJA ; Automne : SON.

Figure IV. 9 : Boxplot de la variabilité saisonnière des concentrations en Cu (A) particulaire ($\mu g.g^{-1}$) et (B) dissous ($\mu g.L^{-1}$) dans les dépôts secs (orange) et humides (bleu) du Cap Béar. Le rectangle vert correspond à la période où l'on observe les plus faibles teneurs en Cu particulaire. Le rectangle rouge correspond à la période estivale où l'on observe les teneurs en Cu les plus élevées dans les dépôts secs.

Figure IV. 10 : Matrice de corrélation des différents paramètres des retombées atmosphériques au Cap Béar.

Figure IV. 11 : Histogramme des flux spécifiques annuels de Cu ($kg.km^{-2}.an^{-1}$) particulaire et solubles via les apports atmosphériques secs au Cap Béar. La courbe noire représente la contribution de la fraction dissoute au bilan total annuel. Les histogrammes en rouge représentent la fraction totale (flux secs + humides). La ligne pointillée symbolise le flux spécifique moyen.

Figure IV. 12 : Boxplot de la contribution de la fraction dissoute au flux total de Cu à l'échelle événementielle dans les dépôts secs et humides au Cap Béar. Les étoiles bleues représentent le coefficient de corrélation entre la contribution de la fraction soluble et les flux dissous bruts. Les étoiles rouges représentent le coefficient de corrélation entre la contribution de la fraction soluble et les flux particulaires bruts.

Figure IV. 13 : Histogramme des flux spécifiques annuels de Cu ($kg.km^{-2}.an^{-1}$) particulaire et dissous via les apports atmosphériques humides au Cap Béar. La courbe noire représente la contribution de la fraction dissoute au bilan total annuel. La ligne pointillée symbolise le flux spécifique moyen.

Figure IV. 14 : Histogramme des flux spécifiques annuels de Cu ($\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) via les apports atmosphériques au Cap Béar. La courbe noire représente la contribution de la fraction sèche au bilan total annuel. La ligne pointillée symbolise le flux spécifique moyen.

Figure IV. 15 : Concentrations en Cu particulaire ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$) au cours de l'année à (A) Perpignan. (B) Baixas. (C) Banyuls. (D) Prades. (E) Sauto. Les zones grises correspondent aux périodes durant lesquels des traitements au sulfate de Cu ont été appliqués sur les parcelles viticoles.

Figure IV. 16 : Flux spécifiques de Cu (sur 14 jours) (mg.m^{-2}) dissous et particulaire au cours de l'année 2023-2024 à (A) Perpignan. (B) Baixas. (C) Banyuls. (D) Prades. (E) Sauto. Les zones jaunies correspondent aux périodes durant lesquels des traitements au sulfate de Cu ont été appliqués sur les parcelles viticoles. Les zones bleutées correspondent aux épisodes de précipitations les plus importants dans les stations rurales.

Figure IV. 17 : Concentrations moyennes en Cu particulaire dans les dépôts atmosphériques interpolées à partir des résultats de six stations (A) Dans la plaine du Roussillon. (B) Délimitées au bassin versant de la Têt. Les croix noires représentent la localisation des stations utilisées pour la réalisation du MNT.

Figure IV. 18 : (A) Modèle numérique de terrain des apports atmosphériques particuliers spécifiques ($\text{T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) sur le bassin versant de la Têt à partir du modèle CAMS. (B) Modèle numérique de terrain des flux spécifiques de Cu particulaire ($\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) sur le bassin versant de la Têt.

Figure V. 1 : (a) Location of the study area with studied compartments and location of sampling points. (b) Land occupied by vineyards from Corine Land Cover data (2023). (c) Total copper concentrations mapped in watershed soils with Gis Sol data.

Figure V. 2 : Correlation matrices of parameters used in studied compartments. Herault river is taken as a random example of rivers where same trends are observed. Correlation matrices for all rivers are given in the supplementary material.

Figure V. 3 : Total copper inputs to the Gulf of Lions (red) through coastal rivers (lightblue), Rhone river (dark blue) and atmospheric deposition (black) (T.year^{-1}) over the 2006-2022 period. Contribution of minor compartments to global budget are represented by histograms.

Figure V. 4 : Boxplot of the instantaneous SPM specific fluxes ($\text{kg.km}^{-2}.\text{day}^{-1}$) corresponding to all SPM sampled in rivers by MOOSE network on the 2006-2022 period. Red lines symbolise threshold for flood in the corresponding river.

Figure V. 5 : (a) Cu/Al ratios in rivers as a function of SPM specific flux ($\text{kg.km}^{-2}.\text{day}^{-1}$). (b) Average Cu/Al ratios sorted by specific flux ranges expressed in log-scale. (c) Quartile 25 of Cu/Al ratios in the Tet and Rhone rivers sorted by specific flux ranges expressed in log-scale. (d) Average Cu/Al ratios in Small coastal rivers and Rhone sorted by specific flux ranges expressed in log-scale with corresponding polynomial equations.

Figure V. 6 : Cu/Al ratios in Bear wet and dry atmospheric deposits as a function of particles specific fluxes (mg.m^{-2}) sorted by ranges during the 2012-2022 period. Specific fluxes correspond to each sample per fortnight.

Figure V. 7 : Boxplot of seasonal variability of anthropogenic contribution (%) in the various compartments studied. In red, average monthly anthropogenic Cu fluxes, in dark blue average monthly natural Cu fluxes and in green the percentage of months when the anthropogenic contribution exceeds 50% over the studied period. (a) Coastal rivers. (b) Rhone river. (c) Atmospheric deposition. (d) Total inputs. (e) Histogram of the average seasonal contribution of the atmosphere and coastal rivers to anthropogenic copper inputs to the Gulf of Lions. In black, the proportion of years where their contribution exceeds 50%. The redline correspond to the threshold of an even contribution between compartments.

Figure V. 8 : Histogramme des apports annuels de Cu naturel et anthropique (T.an^{-1}) sur la période 1977-2023 dans (A) le Rhône. (B) les fleuves côtiers (SM). La courbe noire représente la contribution anthropique aux apports totaux. Les pointillés bleus représentent les flux moyens totaux de Cu sur les périodes 1977-2004 et 2005-2023.

La scission des deux périodes est symbolisée par la ligne verte. (C) Histogramme des apports annuels de Cu anthropique ($T.an^{-1}$) par le Rhône et les fleuves côtiers. La courbe noire représente la contribution des fleuves méditerranéens aux exports totaux de Cu anthropique au Golfe du Lion.

Figure V. 9 : Diagramme de la contribution des apports atmosphériques (%) au flux mensuel total de Cu anthropique au Golfe du Lion en fonction des apports fluviatiles mensuels ($Kg.mois^{-1}$).

Figure VI. 1 : Schéma bilan des apports de Cu et facteurs principaux influençant les formes de Cu transférées au Golfe du Lion sur la période 2006-2022. Les pictogrammes caractérisant les fleuves côtiers définissent les activités viticoles (développées sur les bassins versants) et les crues caractéristiques du fonctionnement méditerranéen. Les pictogrammes caractérisant le Rhône représentent la sécheresse et la réduction des débits impactant particulièrement ce compartiment. Les pictogrammes caractérisant le compartiment atmosphérique représentent les activités viticoles, les conditions météorologiques ainsi que les apports en provenance du Sahara. Les apports de Cu naturel sont liés aux événements extrêmes tandis que le Cu anthropique et dissous est induit par les activités viticoles dans la région. Les changements climatiques (sécheresse) induisent une augmentation de la contribution des formes de Cu labiles.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 1 : Pourcentage de chaque groupe lithologique dans les bassins versants. Repris de [Sadaoui, \(2016\)](#).

Tableau II. 2 : Répartition de l'occupation des terres dans les différents bassins versants étudiés. Données issues de [Sadaoui, \(2016\)](#).

Tableau II. 3 : Récapitulatif des caractéristiques morphologiques, climatiques et chimiques à disposition à partir de bases de données publiques pour les bassins versants étudiés.

Tableau III. 1 : Valeurs seuil des différents indices de sécheresse et niveau de sécheresse correspondant d'après [Mckee et al. \(1993\)](#).

Tableau III. 2 : Données statistiques des valeurs de débits moyen journalier ($m^3.s^{-1}$) et flux de matière journalier ($T.jour^{-1}$) pour les sept fleuves côtiers étudiés sur la période 2006-2022.

Tableau III. 3 : Flux spécifiques particuliers annuels ($T.km^{-2}.an^{-1}$) calculés pour l'ensemble des fleuves sur la période 2006-2022. La contribution des fleuves méditerranéens (%FC) au bilan global est également exprimée.

Tableau III. 4 : Pourcentage d'occupation des sols par des vignes. Teneurs moyennes en Cu dans les sols et pourcentage extractible. Teneurs moyennes en Cu dans les MES des fleuves et pourcentage de différence par rapport aux sols

Tableau III. 5 : Concentrations moyennes annuelles en cuivre et aluminium dans les MES des fleuves du suivi MOOSE avec le pourcentage de variation intra annuelle. Les concentrations moyennes et pourcentage de variation sur la totalité de la période d'étude sont données en bas de tableau.

Tableau III. 6 : Valeurs statistiques des rapports Cu/Al dans les MES des fleuves du suivi MOOSE sur la période 2006-2022. Ecart-type standard sur l'ensemble de la période d'étude exprimé en pourcentage.

Tableau III. 7 : Coefficients de corrélation entre le débit, le pH et les teneurs en Cu dissous ($\mu g.L^{-1}$) dans les différents fleuves.

Tableau III. 8 : Comparaison des données de concentrations en Cu prédites avec les données observées et validation statistique via l'utilisation d'index. L'Orb est pris comme exemple de l'ensemble des fleuves côtiers présentant des résultats similaires.

Tableau III. 9 : Flux globaux (Global, $T.an^{-1}$) et spécifiques (Sp, $kg.km^{-2}.an^{-1}$) annuels de Cu particulaire exportés par chaque fleuve au Golfe du Lion sur la période 2006-2022.

Tableau III. 10 : Flux globaux (Global, $T.an^{-1}$) et spécifiques (Sp, $kg.km^{-2}.an^{-1}$) annuels de Cu dissous exportés par chaque fleuve au Golfe du Lion sur la période 2006-2022.

Tableau III. 11 : Coefficient de corrélation entre le RDI annuel et les différents paramètres étudiés dans chacun des fleuves.

Tableau IV. 1 : Flux de particules ($mg.m^{-2}$) atmosphériques échantillonnés dans les dépôts secs et humides par les collecteurs atmosphériques de Frioul et Béar sur la période 2007-2022 et 2012-2022.

Tableau IV. 2 : Apports spécifiques annuels de poussières ($T.km^{-2}.an^{-1}$) dans les dépôts secs et humides au Cap Béar et sur l'île de Frioul. Les pourcentages en rouge représentent la contribution des événements sahariens aux apports annuels dans chacune des fractions. Le flux global moyen au Golfe du Lion est calculé à en considérant une surface de $15000 km^2$ et des apports homogènes dans la région.

Tableau IV. 3 : Concentrations moyennes annuelles en Cu et Al particulaire ($\mu g.g^{-1}$) et Cu dissous ($\mu g.L^{-1}$) dans les retombées atmosphériques humides et sèches du Cap Béar avec le pourcentage de variabilité associé. Les concentrations moyennes ainsi que pour les années 2020,2021 et 2022 sont regroupées pour la fraction totale en raison du dysfonctionnement du dispositif de collecte.

Tableau IV. 4 : Facteurs d'enrichissement crustaux dans les dépôts atmosphériques du Cap Béar durant les événements Sahariens et en conditions normales.

Tableau IV. 5 : Flux spécifiques annuels de particules, concentrations moyennes en Cu particulaire, concentrations moyennes en Cu dissous, flux spécifiques annuels de Cu, contribution de la fraction dissoute/soluble aux flux de Cu estimés et volume d'eau récoltée pour les cinq stations localisées sur le bassin versant de la Têt et alentours.

Tableau IV. 6 : Résultats des p-values pour le test statistique t-student de comparaison de moyennes des concentrations en Cu particulaires dans les dépôts atmosphériques aux différentes stations sur le bassin versant de la Têt.

Table V. 1 : Average annual copper and aluminium concentrations ($\mu g.g^{-1}$) with respective relative standard deviation (RSD) expressed in percentage in rivers suspended matter and in wet and dry atmospheric deposition (ATM) at Bear site on the 2006-2022 period. Global mean values and RSD considering all data available are also expressed. NA: Not Available.

Table V. 2 : Annual specific particles fluxes ($T.km^{-2}.yr^{-1}$) calculated for atmospheric deposition at Bear and Frioul (ATM), coastal rivers (CR) and Rhone river. The relative contribution (%) of minor compartments (Atmosphere and coastal rivers) to the global budget is given. Global inputs ($MT.year^{-1}$) on the 2006-2022 period is expressed. NA : not available

Table V. 3 : Cu/Al ratios used as geochemical background in the studied compartments in previous and current studies.

Table V. 4 : Mean total Cu flux ($T.year^{-1}$) calculated individually for all rivers and Bear atmospheric deposition. Mean, minimum and maximum enrichment factors calculated for all compartments.

Table V. 5 : Annual natural and anthropogenic copper fluxes ($T.year^{-1}$) through Rhone river, coastal rivers and Bear atmospheric deposition over the 2006-2022 period. Contribution of minor compartments (MC): Atmosphere (ATM) + Coastal rivers (CR) to global budgets are also calculated. In red is the percentage of Cu exported during extreme events each year (flood or Saharan episode). NA : not available.

CHAPITRE I

Introduction générale

1 Les apports particuliers dans le monde : Impacts anthropiques sur les écosystèmes

Les fleuves drainant les continents sont considérés comme la source principale de matériel, sous forme particulaire et dissoute et de contaminants associés, aux océans (Milliman and Meade, 1983). De ce fait, de nombreuses études se sont concentrées sur la réalisation des bilans sédimentaires et de matières dissoutes fluviales à l'échelle globale ainsi que sur la caractérisation géochimique des matières exportées (Milliman and Farnsworth, 2011; Viers et al., 2009) (Figure I. 1).

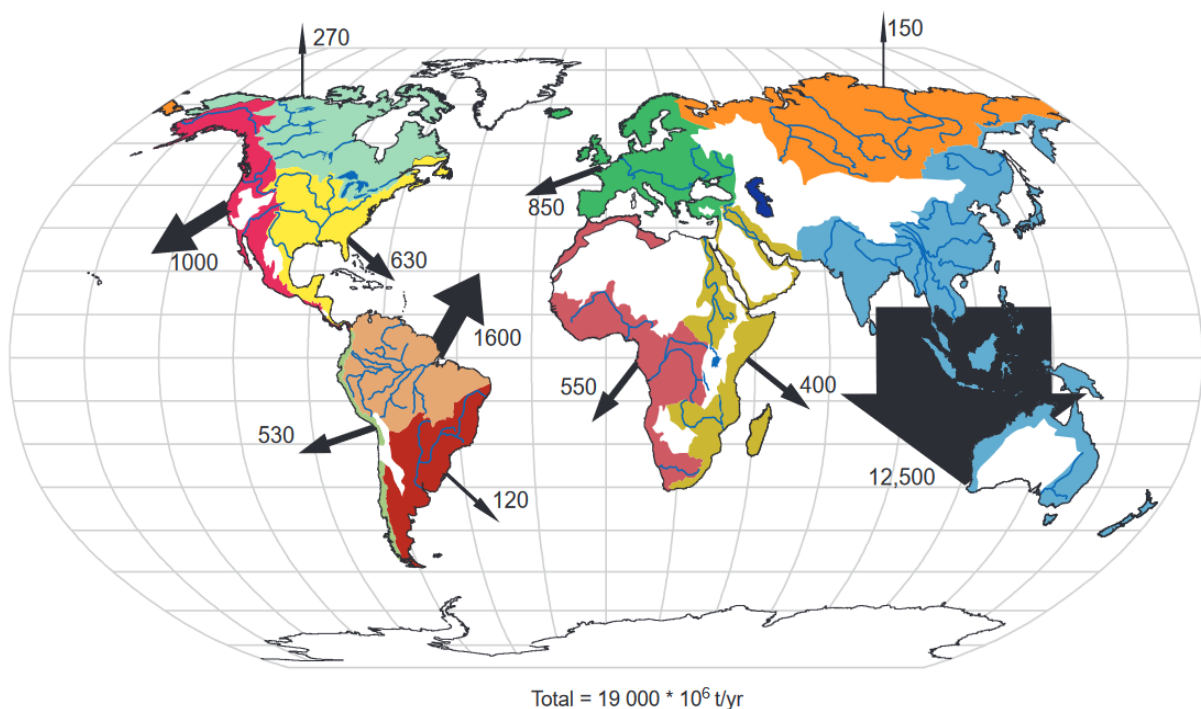


Figure I. 1 : Bilan sédimentaire fluviale annuel aux océans côtiers ($*10^6 \text{ T.an}^{-1}$) d'après Milliman and Farnsworth, (2011).

Les grands fleuves du monde et leurs bassins versants ont joué un rôle central dans le développement des civilisations et abritent aujourd'hui environ 2.7 milliards de personnes soit plus d'un quart de la population mondiale. Ils sont désormais économiquement vitaux tout en constituant certains des habitats les plus diversifiés de la planète. Cependant, de nombreux facteurs de stress majoritairement liés au développement anthropique, comme les changements hydrologiques, la pollution et l'édification de barrages, mettent en péril leur intégrité et leur devenir, comme jamais auparavant (Best, 2019). Ces écosystèmes sont donc particulièrement vulnérables aux changements globaux impactant les apports sédimentaires et leur fonctionnement écologique (Best, 2019; Gislason et al., 2009; Syvitski

et al., 2005; Walling, 2006).

Longtemps négligé en termes d'apports particuliers en comparaison des fleuves, l'atmosphère est désormais un compartiment bien documenté dans la littérature scientifique. Annuellement, les vents dans les zones arides remettent en suspension plusieurs milliards de tonnes de poussières dérivées du sol, y compris sous la forme d'impulsions saisonnières concentrées, en provenance d'Afrique et d'Asie (Kellogg and Griffin, 2006). Par conséquent, ces réservoirs naturels couvrant souvent de grandes surfaces sont caractérisés comme les sources principales de particules à l'échelle mondiale (Schleicher et al., 2020 ; Huneus et al., 2011; Jickells et al., 2005; Mahowald et al., 2005; Prospero et al., 2002; Salvador et al., 2014) dont 50 à 70% pour le Sahara. Environ 2000 MT de poussières sont émises annuellement dans l'atmosphère pour ensuite se déposer à la surface des océans et des continents (Shao et al., 2011). La littérature s'accorde pour estimer qu'entre 1490 et 1814 MT de poussières se déposent annuellement à la surface des océans (Mahowald et al., 2005) soit environ 10% des apports fluviatiles (Figure I. 2).

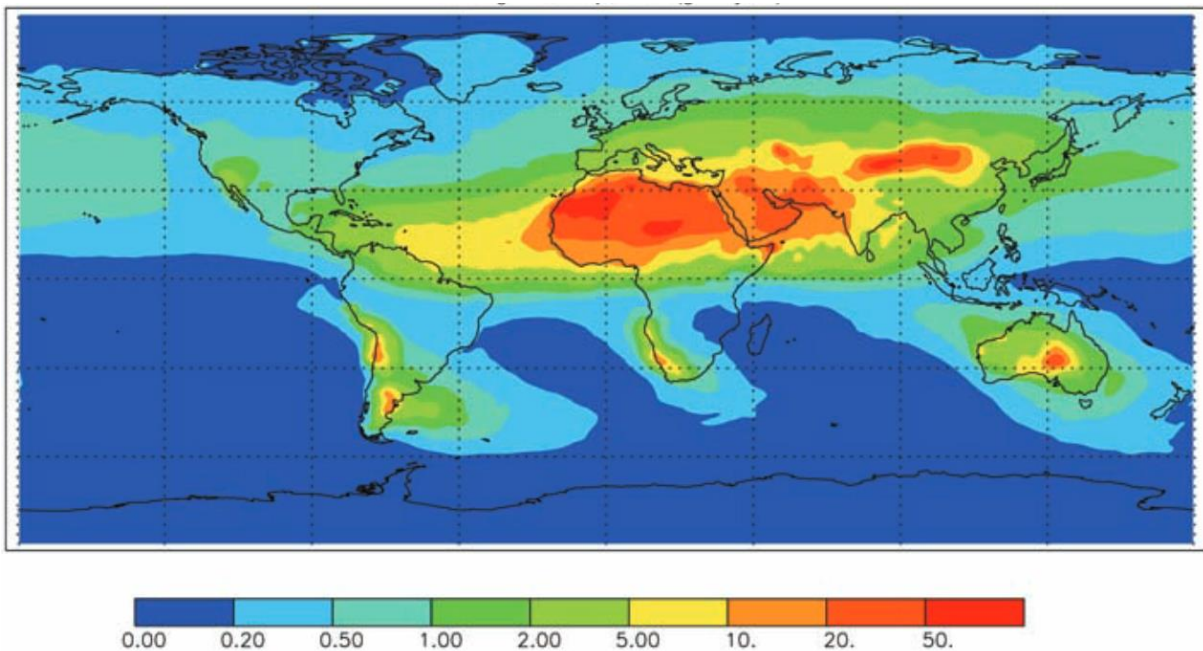


Figure I. 2 : Flux de poussières atmosphériques à l'échelle mondiale ($T.km^{-2}.an^{-1}$) d'après Jickells et al. (2005).

Les taux de dépôts maximaux sont observés proches des sources principales de poussières (Jickells and Moore, 2015; Jickells et al., 2005). A titre d'exemple local, la mer Méditerranée, localisée au Nord d'une des sources les plus importantes de poussières (le Sahara) reçoit annuellement de l'ordre de 650 MT de poussières atmosphériques (Guth, 2015).

Les éléments traces métalliques sont des contaminants majeurs des écosystèmes aquatiques et du compartiment atmosphérique. Selon [Wright and Mason \(1999\)](#), ils sont introduits dans ces environnements par le biais de différents processus, souvent anthropiques ([Gałuszka and Migaszewski, 2011](#); [Grousset et al., 1995](#); [Bethoux et al., 1990](#)). Leur impact a considérablement augmenté depuis la révolution industrielle ([Gardes et al., 2020a](#); [Hayzoun et al., 2014](#) ; [Balabanova et al., 2011](#)) résultant en des niveaux de contamination élevés ([Buat-Menard and Chesselet, 1979](#); [Gardes et al., 2020b](#); [Galloway et al., 1982](#); [Li et al., 2021](#); [Migon and Caccia, 1990](#); [Pacyna, 1984](#)) à l'échelle régionale et globale ([Kolak et al., 1998](#); [Lantzy and Mackenzie, 1979](#)). En effet, pour de nombreux fleuves européens, le bassin versant couvre des zones peuplées, industrielles et agricoles entraînant souvent l'introduction de polluants dans l'écosystème fluvial ([Dendievel et al., 2022](#); [Dufois et al., 2014](#)) affectant leur qualité ([Masson et al., 2011](#); [Resongles et al., 2014](#)) mais également potentiellement la santé humaine. Les activités anthropiques ont donc considérablement modifié les dynamiques fluviales ([Estournel et al., 2023](#)) altérant la composition chimique de l'eau et des sédiments à grande échelle ([Dhivert et al., 2022](#)) ainsi que leurs fonctions naturelles ([Best, 2019](#)). Ces impacts se manifestent aussi dans les environnements terrestres adjacents, tels que les bassins versants ([Matsunaga et al., 2014](#)) et se traduisent par une perte de biodiversité, notamment pendant les périodes chaudes ([Rast and Thornton, 2007](#)).

Les émissions anthropiques ont désormais dépassé les émissions naturelles pour de nombreux éléments traces dans les retombées atmosphériques ([Okubo et al., 2013](#); [Rauch and Pacyna, 2009](#); [Sweet et al., 1993](#)) conduisant notamment à un impact généralisé de ces dernières dans les régions les plus éloignées ([Liu et al., 2021](#); [Marina-Montes et al., 2020](#); [Pandey et al., 2010](#); [Schleicher et al., 2020](#)). En effet, les métaux, adsorbés sur les particules aériennes peuvent être transportés sur de longues distances ([Desboeufs et al., 2018](#); [Jiang et al., 2024](#); [Nriagu, 1989a](#); [Sweet et al., 1998](#); [Vithanage et al., 2022](#)). Cela se manifeste directement sur l'humain alors qu'en 2019, l'Organisation Mondiale de la Santé a estimé que la pollution générale de l'air, extérieur et intérieur, était responsable d'environ 6.7 millions de décès prématurés dans le monde, en particulier dans les pays en développement. La contamination par les métaux continue donc d'inquiéter en raison de son impact sur la santé publique ([Ali et al., 2021](#) ; [Al-Lami et al., 2020](#)). Les interactions déjà complexes entre ces différents compartiments naturels sont d'autant plus perturbées par les activités anthropiques qui dérèglent totalement les cycles géochimiques des éléments ([Galloway et al., 1982](#); [Poulier et al., 2019](#); [Rauch and Pacyna, 2009](#); [Schleicher et al., 2020](#)).

2 Les zones côtières : des écosystèmes vulnérables

Les eaux côtières, y compris les estuaires, les baies et les zones humides, représentent une ressource d'une énorme valeur économique et environnementale (Attia Shreadah et al., 2019). Elles comptent parmi les habitats naturels les plus productifs et constituent des environnements dynamiques de transition entre le continent et l'océan, agissant comme des goulots d'étranglement pour le transit de la majorité des produits d'érosion naturels et des contaminants depuis les bassins versants jusqu'à la mer (Coynel et al., 2016). Le développement rapide des activités humaines, telles que l'agriculture et le tourisme balnéaire au cours des dernières décennies dans ces zones densément peuplées, a continuellement augmenté le risque de détérioration des écosystèmes côtiers (Coclet, 2019; Windom, 1992) à tel point que les activités humaines terrestres constituent désormais la plus grande source de pollution du milieu marin (Delile et al., 2020). Les apports naturels et anthropiques sont majoritairement issus des fleuves et dans une moindre mesure des apports atmosphériques (Roussiez et al., 2006). Ceux-ci intègrent un système complexe où les événements hydro-climatiques (crues, tempêtes, évènements de poussières...) vont interagir avec la dynamique côtière (vagues, marées, courants) et les redistribuer vers le large ou les stocker sur la frange littorale (Figure I. 3).

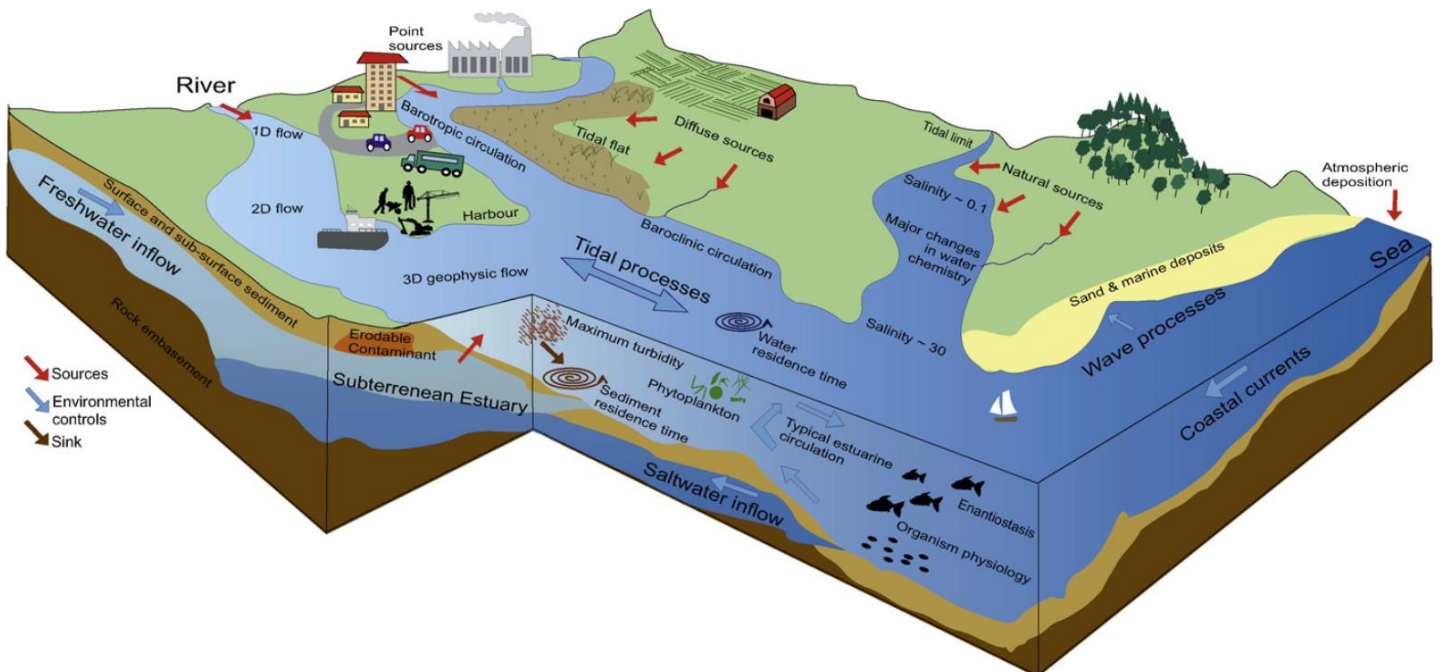


Figure I. 3 : Modèle conceptuel de variables et de processus physiques, chimiques et biologiques pour le comportement et la toxicité des métaux en zone côtière, d'après De Souza Machado et al. (2016).

3 Le Golfe du Lion en mer Méditerranée Occidentale : Une zone idéale pour étudier les impacts anthropiques

Il est largement admis que les activités humaines ont eu des effets notables sur le climat mondial et qu'elles expliquent, du moins en partie, le changement climatique observé depuis l'ère préindustrielle (Fonseca and Santos, 2019). Le bassin méditerranéen représente une zone particulière d'un point de vue environnemental également soumis à une pression anthropique croissante dégradant les zones marines et côtières (Durrieu De Madron et al., 2011) ainsi que la santé de cet écosystème unique (Bosse et al., 2021). La mer Méditerranée évolue rapidement en raison de sa nature semi-fermée et de sa plus faible inertie par rapport aux grands océans, la rendant plus sensible aux variations naturelles des flux de matières et contaminants associés (Bethoux et al., 1990; Durrieu De Madron et al., 2011) ainsi qu'aux changements climatiques et environnementaux. Cet isolement est particulièrement renforcé par les reliefs entourant le bassin (Guth, 2015). Ces caractéristiques font que ce bassin est désormais reconnu comme un 'Hot spot' des changements globaux, de la biodiversité marine et des activités humaines (Bosse et al., 2021; Giorgi, 2006; Giorgi and Lionello, 2008; Kourgiyas et al., 2015) pouvant servir de modèle océanique réduit très réactif pour prédire l'évolution climatique et environnementale à l'échelle globale (Bethoux et al., 1999; Heimbürger et al., 2010).

Dans la partie Nord Occidentale, le Golfe du Lion (GDL) est le réceptacle des apports du Rhône, contributeur majeur en termes de matières continentales influençant de manière significative la productivité primaire du Golfe du Lion (Guizien et al., 2007). Le GDL reçoit également du matériel en provenance de fleuves côtiers, fortement anthropisés, et pour la plupart caractérisés par un régime typiquement méditerranéen. Dans cette région, de forts taux de dépôts atmosphériques issus principalement du Sahara, mais également du continent européen sont également recensés (Guerzoni et al., 1999). De manière générale, la Méditerranée occidentale est contrôlée en terme d'apports de matière par les évènements extrêmes qui se traduisent dans les fleuves par les crues et dans le compartiment atmosphérique par les épisodes Sahariens (Durrieu De Madron et al., 2011; Lionello et al., 2014; Ounissi et al., 2021). L'étude et la compréhension de ces processus sur le long terme sont primordiales car ces derniers pourraient avoir un impact majeur sur l'environnement naturel dans un contexte de changements globaux (Sánchez et al., 2004). Ainsi, la sensibilité importante du bassin méditerranéen au changement climatique associée à la mutation économique et démographique du littoral et aux caractéristiques climatiques particulières a motivé le lancement d'actions de recherche afin de mieux connaître les différents processus impliqués dans son fonctionnement (Guth, 2015).

L'ensemble de ces caractéristiques font que le Golfe du Lion se présente comme une zone cruciale pour la compréhension de la dynamique des apports de contaminants le long du continuum terre-mer (Dumas et al., 2015) ainsi que leur impact en domaine marin dans un contexte de changements globaux.

4 La problématique de la contamination en cuivre dans le Golfe du Lion

L'attractivité économique est évidemment une des raisons majeures de la croissance démographique sur les zones littorales. Les activités traditionnelles (pêche et agriculture) sont petit à petit supplantées par les activités touristiques. La Méditerranée n'échappe pas à cette tendance, étant devenue la plus grande destination touristique du monde (Turley, 1999) avec une population majoritairement regroupée sur le littoral (Attané, 2016 ; Ludwig et al., 2009).

Cependant, dans le cas de la Méditerranée Occidentale et particulièrement du Golfe du Lion, la problématique de l'anthropisation est majoritairement liée à l'agriculture. En effet, la viticulture est considérablement développée en France et particulièrement dans les bassins versants bordant le Golfe du Lion (Ballabio et al., 2018; Panagos et al., 2018 ; El Azzi et al., 2013). Les bases de données publiques estiment qu'environ un tiers des surfaces viticoles françaises sont regroupées dans la région du Languedoc-Roussillon bordant le Golfe du Lion et son bassin versant. Dans ce contexte, le Cuivre (Cu) est utilisé en grande quantité pour diverses applications, notamment via l'utilisation de fongicides pour lutter contre le mildiou (Flemming and Trevors, 1989). En dépit des récentes régulations européennes limitant l'utilisation de ces traitements, l'application excessive de sulfates de cuivre a conduit à une accumulation dans les substrats (Ballabio et al., 2018; Komárek et al., 2010; Pietrzak and McPhail, 2004). Les vignobles du monde entier sont ainsi des agroécosystèmes largement contaminés par le Cu (Babcsányi et al., 2016, 2014; Chen et al., 2014; Flemming and Trevors, 1989; Nirel and Pasquini, 2010) notamment dans les horizons de surface (Fernández-Calviño et al., 2009; Ribolzi et al., 2002; Shotyk, 2020). On retrouve ainsi, dans les sols du Languedoc-Roussillon, les teneurs moyennes en Cu parmi les plus élevées de France et d'Europe ($94.7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Ballabio et al., 2018; Panagos et al., 2018) (Figure I. 4) avec des valeurs maximales nettement supérieures (Brun et al., 1998; Chaignon et al., 2003). Le Cu est désormais reconnu comme un marqueur de pollution locale dans le sud de la France (Panagos et al., 2013, 2018) où la distribution des teneurs en Cu dans les sols est contrôlée par les influences anthropiques (Fernández-Calviño et al., 2008b; Panagos et al., 2018).

S'il reste aujourd'hui largement employé dans diverses formes d'agriculture dites « conventionnelles », le Cu joue un rôle crucial dans les systèmes agrobiologiques, étant actuellement la seule substance active (avec le soufre) homologuée en agriculture biologique pour contrer les effets du mildiou. Si la plupart des utilisations du Cu sont justifiées par leur efficacité, elles posent tout de même des problèmes éco toxicologiques (Andrivon and Savini, 2019) avec des teneurs dépassant parfois les seuils sanitaires (Ruyters et al., 2013). Cette accumulation de Cu engendre des effets nocifs et irréversibles sur le fonctionnement biologique et la qualité du sol (Ranjard et al., 2008) ainsi que des impacts directs sur les plantes et microorganismes (Ruyters et al., 2013). Le Cu ainsi stocké en surface peut être remobilisé sous forme dissoute ou particulaire lors d'événements pluvieux, percoler au sein du sol et/ou rejoindre les systèmes hydrologiques adjacents. Par conséquent, l'agriculture est une voie potentielle de pollution diffuse dans les sols et les eaux de surface, en particulier dans les zones rurales (Bur et al., 2009). Les fleuves et estuaires caractérisés par des bassins versants agricoles sont alors susceptibles de recevoir des quantités substantielles de Cu, issus des traitements anthropiques (Monbet, 2004), par la suite transférées dans le domaine marin.

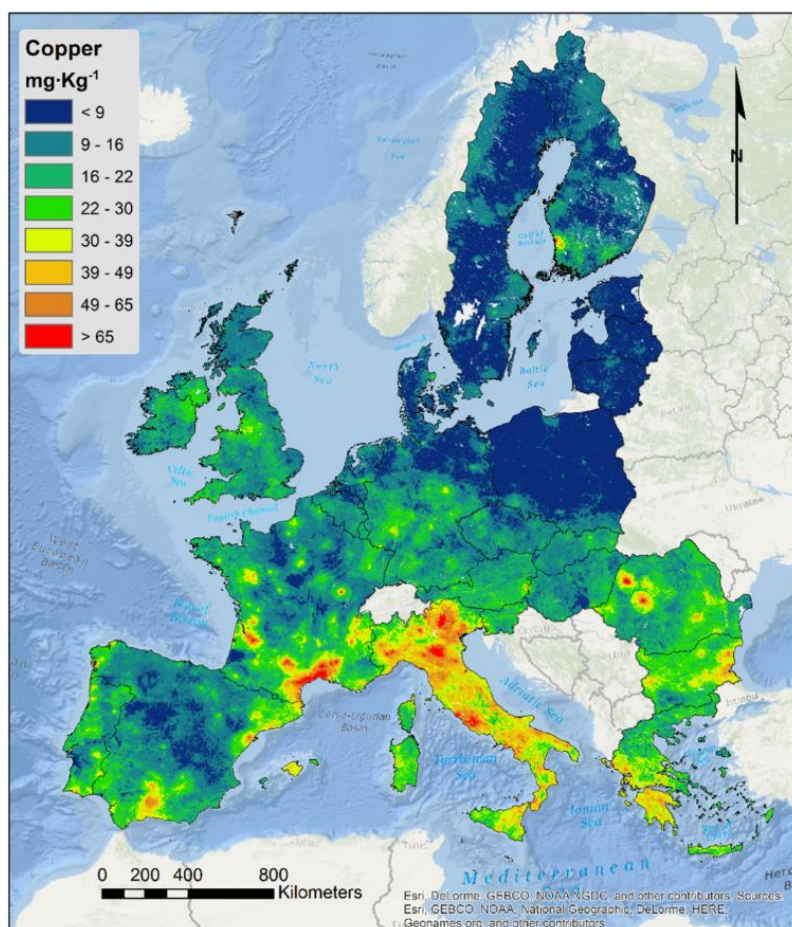


Figure I. 4 : Teneurs moyennes en cuivre dans les sols européens prédites via le suivi LUCAS. D'après Ballabio et al. (2018).

En raison de sa forte solubilité (Forstner et al., 1981), il est l'un des contaminants inorganiques les plus toxiques lorsqu'il entre dans les cycles environnementaux, constituant ainsi une menace potentielle à long terme pour les organismes vivants et les écosystèmes aquatiques en cas de concentrations élevées (Coclet, 2019; Dore et al., 2014; Graedel et al., 2004; Maring and Duce, 1989; Nirel and Pasquini, 2010; Petit et al., 2013; Shoty, 2020; Zeng and Han, 2020). En plus des effets reconnus dans les sols viticoles, de fortes teneurs en Cu sont également responsables d'effets délétères en milieu marin et côtier. Ces dernières sont responsables de maladies chez les macro vertébrés et affectent également directement les crustacés, invertébrés, planctons et autres plantes aquatiques qui sont en mesure d'accumuler le Cu dans leurs tissus (Hodson et al., 1979; Hossain and Rakib, 1999; Smriti et al., 2023). Les apports atmosphériques de Cu peuvent également jouer un rôle crucial en altérant la productivité nette des océans à l'échelle globale (Wang et al., 2017). Ainsi, de nombreuses études se sont déjà concentrées sur les effets des métaux sur les communautés biologiques dans les zones sensibles aux pressions anthropiques, telles que les zones portuaires, abritant une forte diversité biologique (projets PORT CONSORT (<https://premc.org> > posters > session3 > poster3.4.pdf) & METOXFISH).

De manière générale, l'ensemble des métaux sont des substances incontournables dans les études environnementales car ces derniers sont omniprésents, et souvent biodisponibles et persistants (Hayzoun et al., 2014; Jiang et al., 2024; Mahamoud Ahmed et al., 2018; Mijić et al., 2010; Miramand, 1998; Nirel and Pasquini, 2010). Dans le but de préserver la productivité côtière et les écosystèmes marins dans cette région considérée comme un hot spot de la biodiversité (Myers et al., 2000), la quantification des flux de Cu d'origine terrestre et atmosphérique, naturels et anthropiques, vers les systèmes côtiers et marins, est un facteur clé nécessaire pour déterminer dans quelle mesure ces apports influencent les processus biogéochimiques naturels (Santos-Echeandia et al., 2008) ainsi que la qualité des écosystèmes.

Dans cette région, des études ont été menées notamment sur le suivi des apports particuliers et de contaminants associés par le Rhône (Antonelli and Provansal, 2003; Bégorre et al., 2022; Delile et al., 2021; Dendievel et al., 2020; Dumas et al., 2015; Estournel et al., 2023; Ollivier et al., 2011, 2010; Poulhier et al., 2018; Radakovitch et al., 2017) ou les fleuves côtiers bordant le GDL de manière individuelle (Dumas et al., 2015; Garcia-Esteves et al., 2007; Guizien et al., 2007; Nicolau et al., 2012, 2006; Oursel et al., 2014, 2013; Petelet-Giraud and Negrel, 2007; Resongles et al., 2015; Roussiez et al., 2011; Serrat et al., 2001; Serrat and Depaetere, 1997). En revanche, peu d'études se sont penchées sur la réalisation d'un bilan particulière (Sadaoui et al., 2016) ou métallique (Radakovitch et al., 2008) fluviale au Golfe du Lion dans son ensemble. De nombreuses études ont également porté leur attention sur

l'estimation des flux de poussières atmosphériques et d'éléments traces métalliques associés en Méditerranée occidentale (Chester et al., 1999; Desboeufs et al., 2018; Dulac et al., 1989, 1987; Guerzoni et al., 1997; Guieu, 2010; Guieu et al., 1997; Loÿe-Pilot et al., 1986; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Migon and Caccia, 1990; Remoudaki et al., 1991; Ridame et al., 1999; Vincent et al., 2016). Cependant, parmi l'ensemble de ces travaux, aucun ne réunit les critères d'un suivi long terme réalisé sur le Cu en dissociant les parts anthropique et naturelle. De plus, sur le long terme, il est très difficile d'évaluer l'importance des apports atmosphériques par rapport aux apports fluviaux (Angelidis et al., 2011). Seules quelques études intégrées ont tenté de présenter brièvement une comparaison quantitative des flux métalliques fluviaux et atmosphériques (Elbaz-Poulichet et al., 2001; Guieu et al., 1991; Martin et al., 1989; Roussiez et al., 2012).

5 Objectifs principaux et organisation du manuscrit

Les concentrations en éléments traces dans les sols sont généralement issues de processus naturels. Cependant une origine anthropique, résultant des usages sur ces sols (agriculture) ou encore via les retombées atmosphériques à large échelle, vient se surimposer à la part naturelle. La contribution anthropique est donc très variable selon les régions.

En région Languedoc-Roussillon, la viticulture prend une part prépondérante dans les activités agricoles. Il en résulte ainsi généralement des teneurs importantes en Cu dans les sols des bassins versants des fleuves bordant le Golfe du Lion. De plus, une partie du Cu pulvérisé sur les vignes peut être remobilisé dans l'atmosphère et s'exporter par cette voie hors des zones traitées disséminant ainsi largement la pollution jusqu'au domaine marin.

Dans la région, le caractère extrêmement érosif des pluies favorise un transfert important des contaminants, dont le cuivre anthropique, dans les cours d'eau jusqu'à la Méditerranée. Cela pose la question de risque de transfert de la contamination vers la chaîne trophique dans les rivières mais également en mer. Bien qu'aucun travail d'éco-toxicologie ne sera mené dans le cadre de ce travail, une investigation à l'échelle régionale de la problématique liée au cuivre n'a à notre connaissance jamais été menée. Cette dernière est nécessaire d'un point de vue environnemental et est l'objectif principal de ce projet de thèse visant à appréhender la dynamique des apports de Cu naturel et anthropique au Golfe du Lion par voie fluviale et atmosphérique. Les objectifs précis de ces travaux sont les suivants :

- Le premier objectif principal est de réaliser un bilan annuel global et spécifique des flux de Cu dissous et particulaire au Golfe du Lion sur une période étendue (2006-2022). Ceci permettra d'observer la fluctuation de la contribution des différents

compartiments (atmosphère, fleuves côtiers et Rhône) en fonction de l'occurrence des évènements extrêmes typiques du climat méditerranéen.

- Pour atteindre cet objectif principal, il est d'abord nécessaire de réaliser un bilan global des apports particuliers au Golfe du Lion en comparant les apports fluviaux et atmosphériques tout en déterminant la variabilité temporelle et spatiale des flux particuliers dans une région très influencée par les évènements extrêmes.
- Ensuite, il est nécessaire de déterminer les concentrations en Cu dans les différents fleuves et les dépôts atmosphériques secs et humides ainsi que leur variabilité saisonnière et interannuelle. Le but est d'identifier les sources principales, naturelles ou anthropiques, gérant les niveaux de contamination en Cu dans les différents compartiments étudiés.
- Le second objectif principal est donc de dissocier les origines naturelles et anthropique du Cu à l'échelle saisonnière et annuelle afin de dresser, pour la première fois, un bilan global des apports de Cu naturel et anthropique particulière au Golfe du Lion sur une période d'étude étendue et dans une zone aux influences contrastées.
- Déterminer à l'aide de données reconstruites, de modèles établis sur notre période d'étude et de bases de données publiques, la dynamique des apports de Cu dans un contexte de réchauffement climatique marqué dans la région sur une période de temps plus longue (1977-2023).

Pour répondre à ces différents objectifs, ce manuscrit de thèse est divisé en cinq chapitres suivant cette introduction générale :

Le chapitre deux vise dans un premier temps à présenter le site d'étude particulier dans lequel nous menons nos recherches. Ce dernier compile les différentes caractéristiques climatiques, géologiques et anthropiques des fleuves bordant le Golfe du Lion ainsi que des lieux de collecte des retombées atmosphériques. Dans un deuxième temps les différentes méthodologies utilisées au cours de ces travaux de doctorat sont décrites.

Le chapitre trois présente les résultats obtenus pour le compartiment fluvial. Ce dernier s'attache à caractériser les différents processus contrôlant les teneurs en Cu dans les fleuves méditerranéens et le Rhône ainsi que leur mode de fonctionnement respectif. Sur la base des échantillons récoltés sur la période 2006-2022, un bilan complet des apports de

Cu au Golfe du Lion est réalisé pour la première fois en tenant compte de la fraction dissoute dont la contribution est non négligeable pour cet élément. La dynamique des apports dissous et particuliers sur le long terme entre 1977 et 2023 a pu être reconstituée à l'aide de données de débit publiques et de modèles empiriques appliqués sur cette période.

Le chapitre quatre est focalisé sur la dynamique du compartiment atmosphérique. Il se propose de caractériser à l'échelle saisonnière les différentes sources de Cu dissous et particulaire selon les pressions anthropiques. Un premier bilan global à l'échelle du Golfe du Lion est réalisé à partir de données satellites améliorant grandement la résolution spatiale des estimations des taux de dépôt des poussières atmosphériques. A l'aide de ces modèles novateurs, à l'instar des fleuves, un bilan complet des apports de Cu dissous et particulaire est discuté.

Le chapitre cinq se présente comme une alliance des deux chapitres précédents se focalisant sur la différenciation des apports de Cu particulaire d'origine anthropique et naturelle. L'objectif initial est de déterminer la signature géochimique naturelle de la région afin de réaliser ensuite un bilan global annuel et saisonnier des apports de Cu anthropique et naturel au Golfe du Lion et de comprendre les processus de contrôle de cette dynamique, notamment dans un contexte de réchauffement climatique.

Enfin, le chapitre six dresse un bilan synthétique de l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse et évoque les différentes perspectives de recherche à mener afin d'affiner la compréhension de ce système si particulier.

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

1 Site d'étude

Le SNO MOOSE (Bosse et al., 2021) est un système d'observation multi-plateformes et multisites, visant à suivre de façon synoptique l'évolution du bassin nord-occidental de la Méditerranée dans lequel se situe le Golfe du Lion. L'objectif est de mettre en place un suivi continu pluriannuel dans un contexte de changements globaux et de pression anthropique grandissante sur les zones côtières. Il s'agit en particulier de mesurer la variabilité, les grandes tendances et les anomalies sur le long terme caractérisant l'évolution de cette région propice à ces études. Il est nécessaire de renseigner certains processus peu, ou mal étudiés, sur des échelles de temps allant de la saison au décennal. Différents thèmes ont été retenus par le SNO MOOSE dont l'étude des deux sources majeurs de particules et contaminants associés au Golfe du Lion (Dabrin et al., 2016; Ludwig et al., 2009; Raimbault and Durrieu De Madron, 2003; Roussiez et al., 2006; Sadaoui et al., 2016) : les dépôts atmosphériques et les apports fluviaux sur lesquels ces travaux de thèses seront concentrés (Figure II. 1).

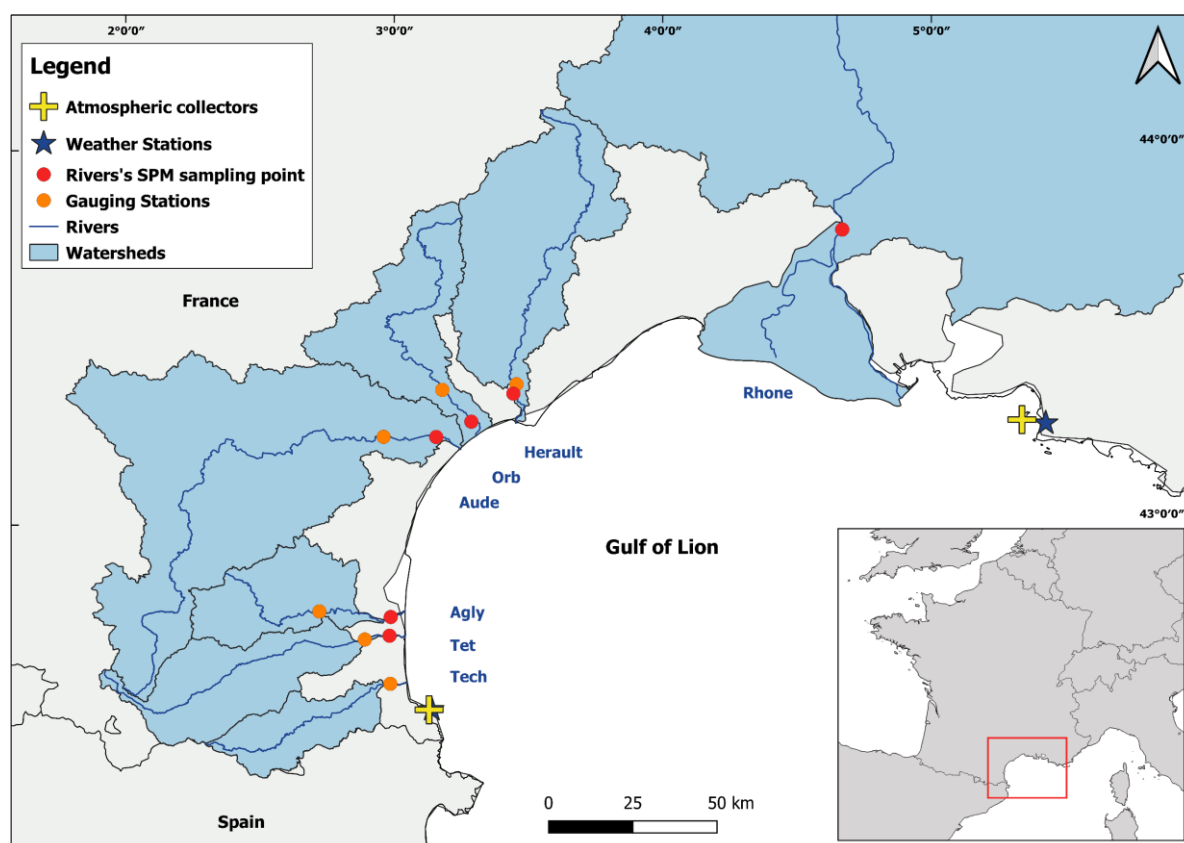


Figure II. 1 : Carte de la zone d'étude du Golfe du Lion comprenant les 7 fleuves et les deux collecteurs atmosphériques suivis dans le cadre du SNO MOOSE. Les stations METEO France sélectionnées sont indiquées par des étoiles bleues. Les stations de jaugeage de débit de la banque HYDRO sont indiquées par des cercles orange tandis que les points de prélèvements des MES sont indiqués par des points rouges.

Pour réaliser en détail ce suivi long terme nécessaire à la compréhension de la dynamique de ce système, deux sites de collecte atmosphérique ont été implantés en Méditerranée occidentale au Cap Béar et sur l'île de Frioul. Dans un même temps, les 7 fleuves majoritaires drainant le Golfe du Lion sont mensuellement échantillonnés afin d'appréhender leur mode de fonctionnement avec une attention portée sur les caractéristiques de leurs bassins versants. Ces fleuves sont distingués entre le Rhône et les fleuves côtiers dit « méditerranéens » au régime hydrologique singulier.

1.1 Golfe du Lion

1.1.1 Caractéristiques générales

Le Golfe du Lion (GDL) est une marge passive en forme de croissant située dans le nord-ouest de la mer Méditerranée Occidentale. Il s'étend, à l'ouest, du Cap Creus, en Catalogne près de la commune de Cadaqués, jusqu'au Cap Sicié au sud-est de la France au niveau de la commune de La Seyne sur Mer. Il couvre une superficie totale d'environ 15000km². Le domaine marin se constitue d'un plateau continental étendu de faible profondeur (~200m) et d'une partie de la pente sur sa bordure externe. Cette pente est incisée de nombreux canyons favorisant le transfert des particules et contaminants associés apportés de la terre vers le domaine marin profond notamment en période de tempête (Dumas et al., 2014; Durrieu De Madron et al., 2023; Roussiez et al., 2012). Ces caractéristiques font du Golfe du Lion une zone particulièrement intéressante permettant d'étudier la dynamique des contaminants le long du continuum terre-mer.

Son bassin versant terrestre couvre une superficie d'environ 125 000 km², morphologiquement contraint par les différentes chaînes montagneuses le bordant. Le bassin Rhône-Méditerranée est le territoire attribué par l'Agence de l'eau et correspond au bassin versant du Golfe du Lion. Il représente 23% du territoire français et regroupe environ 11000 cours d'eau et plus de 1000 km de côte. Ces côtes sont alimentées par de nombreux fleuves côtiers (Durrieu De Madron et al., 2023) qui représentent la source majoritaire de matières apportées au Golfe du Lion dont 90% en moyenne pour le Rhône seul qui domine le système. Cependant, la contribution rhodanienne oscille entre 96 et 70% au cours des années (Roussiez et al., 2005a). Cette oscillation est bien plus régulière que les variations auxquelles sont sujets les fleuves côtiers sous l'influence du climat méditerranéen.

1.1.2 Climat et météorologie

Le climat méditerranéen se caractérise par une variabilité saisonnière marquée avec un été chaud et sec et des épisodes de pluies sporadiques d'une grande intensité lors de la saison hivernale (Lespinas et al., 2010). Les fleuves méditerranéens sont fortement influencés par ces conditions climatiques qui contrôlent leur dynamique hydrologique. Cela se traduit par

des débits particulièrement faibles voire nuls en saison estivale et la formation de crues soudaines, courtes et violentes lors des épisodes de fortes pluies. Ces événements régissent les transferts de matières en suspension et de contaminants associés dans ces fleuves. Le caractère érosif et sporadique des précipitations appelées épisodes « méditerranéens » (González-Hidalgo et al., 2007; Martínez-Casasnovas et al., 2002; Oursel et al., 2014; Serrat and Depraetere, 1997) favorise le transfert des contaminants des bassins versants vers le Golfe du Lion sous forme de « pics de pollution » (Ciszewski and Grygar, 2016).

Le Rhône, avec une superficie de bassin versant plus importante est moins impacté par ces épisodes avec des influences variées selon les sous bassins versants sous dominance des climats océaniques, alpins ou cévenols (Antonelli et al., 2008).

Comme évoqué en introduction, la région du Golfe du Lion est soumise et dominée par les événements extrêmes, les dépôts atmosphériques, représentant une source de particule du même ordre de grandeur que les fleuves côtiers (Guieu et al., 1991; Laurent et al., 2015; Roussiez, 2006), étant également sujets à des événements de forte intensité. En effet, au même titre que les crues éclairs pour les fleuves, les épisodes Sahariens, caractérisés par une forte concentration de poussières dans l'atmosphère, peuvent représenter la majorité des dépôts annuels de particules atmosphériques en Méditerranée occidentale (Béthoux et al., 2002; Pey et al., 2013; Remoudaki et al., 1991). Les conditions météorologiques nécessaires pour que ces événements Sahariens aient lieu dans le Golfe du Lion sont particulières (Figure II. 2). L'exemple de l'épisode majeur du 15 mars 2022 sera pris comme démonstration. Les différentes cartes utilisées sont issues du site web meteociel.fr.

L'une des conditions nécessaires, pour que les tempêtes de poussières affectent la zone ouest de la méditerranée est la formation d'une zone dépressionnaire au Nord de l'Afrique ou dans l'Atlantique (Pey et al., 2013). Focalisé sur la région du Golfe du Lion, il faut la formation d'une goutte froide au niveau de la péninsule ibérique au sud du Portugal et de l'Espagne (Rodríguez et al., 2001). Cette goutte froide remarquable sur la Figure II. 2. A, est une zone de basse pression en opposition avec les conditions anticycloniques aux alentours notamment pour les directions des vents (Figure II. 2. B). Cette configuration permet l'advection d'une masse d'air chargée en poussières venant du nord de l'Afrique en direction de l'Europe occidentale. La remontée et la trajectoire prise par les poussières est clairement visible sur les images satellites (Figure II. 2. C). Les poussières peuvent être reprises dans la circulation atmosphérique de l'Europe. Leur redistribution à l'échelle européenne dépend du déplacement de ces masses d'air. Les concentrations en poussières dans l'atmosphère à basse altitude sont donc bien supérieures comparé au reste du temps (Figure II. 2. D). De manière générale, les teneurs demeurent inférieures à la région Saharienne, productrice de poussières.

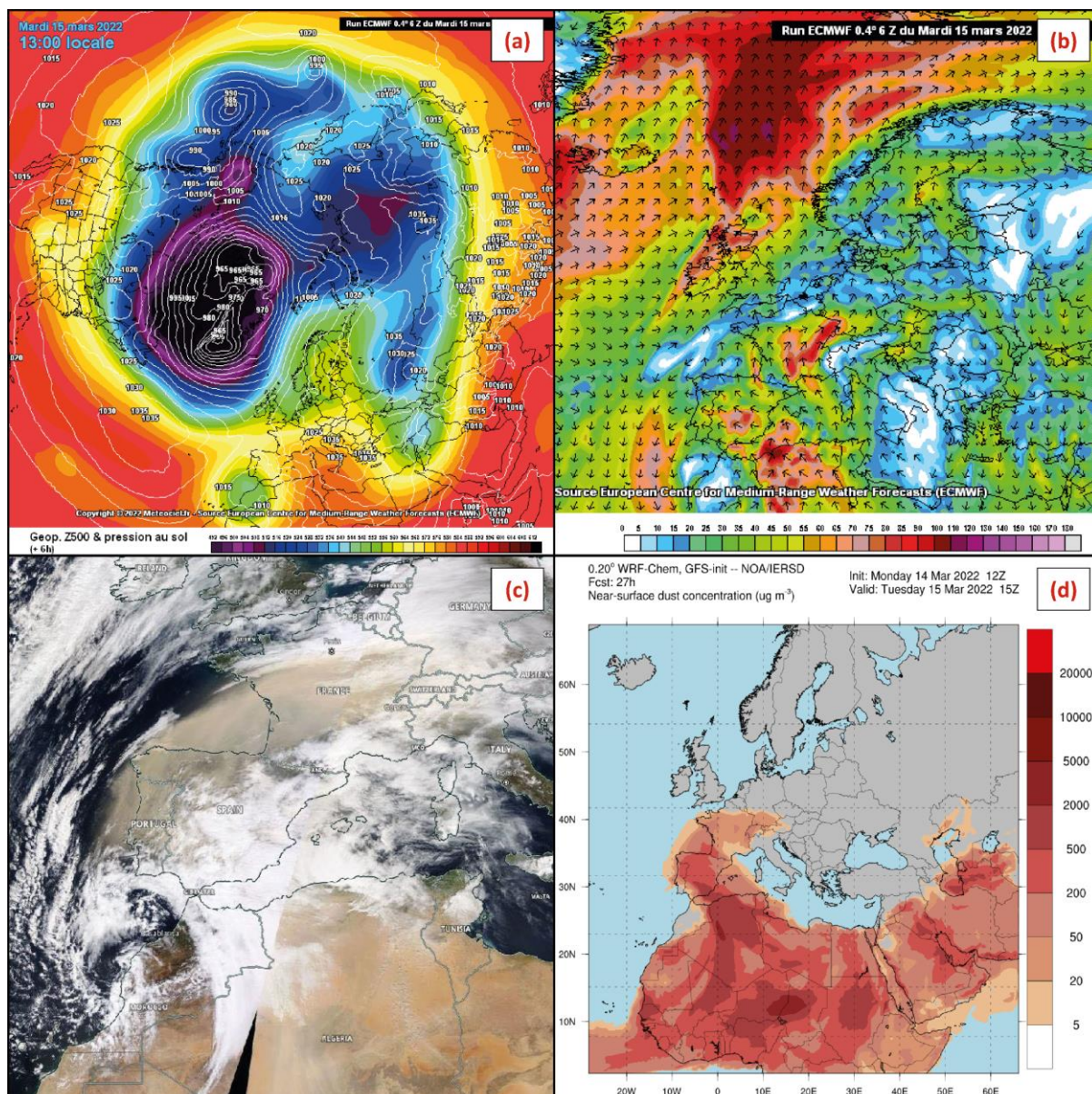


Figure II.2 : (a) Pression au sol (hPa) en Europe visualisée avec le modèle européen ECMWF. (b) Vitesse (km.h⁻¹) et direction des vents en Europe visualisé via le modèle européen ECMWF. (c) Image satellite centrée sur la France et l'Espagne issue du site METEOCIEL. (d) Concentrations en poussières (µg.m⁻³) en Europe et au Nord de l'Afrique visualisées à l'aide du modèle Dust WRF.

1.2 Caractéristiques des compartiments étudiés

1.2.1 Bassins versants des fleuves

Les différents fleuves étudiés drainent des bassins versants avec des surfaces comprises entre 723 km² et 98400 km² et des caractéristiques très distinctes en termes de morphologie ou d'occupation des sols.

1.2.1.1 Relief des bassins versants

Les caractéristiques morphologiques des bassins versants étudiés ont été récupérées sur la

base de deux modèles numériques de terrain (MNT) compilées dans les travaux de [Sadaoui, \(2016\)](#). Le MNT de la BD Alti à une résolution spatiale de 25m de l'Institut Géographique National français ([IGN, 2015](#)) a été utilisé pour représenter les bassins versants des fleuves côtiers. Pour le bassin du Rhône, le MNT a été modélisé à partir de la banque de données WorldClim ([Hijmans et al., 2005](#)) dans une résolution spatiale de 1km.

Le bassin versant de l'Hérault est caractérisé par l'altitude moyenne la plus basse (367m) à l'opposé de celle du BV de la Têt qui s'élève à 1057m. Par ailleurs, le Tech et la Têt dont la partie amont est localisée dans les Pyrénées présentent les pentes moyennes les plus importantes. L'altitude maximale de la zone d'étude est localisée dans la partie alpine du bassin versant du Rhône (4806m).

1.2.1.2 Données de précipitations et de température

Les données climatiques (précipitations et températures moyennes) sont issues des travaux de [Lespinas et al. \(2014\)](#) pour les fleuves côtiers et de [Hijmans et al. \(2005\)](#) pour le Rhône. Celles-ci ont été compilées et cartographiées dans les travaux de [Sadaoui, \(2016\)](#).

La spatialisation des précipitations ([Figure II. 3](#)) pour l'ensemble des bassins versants est individuellement inégale entre l'amont et l'aval. Cependant, un gradient de précipitations croissant avec l'altitude est observé pour chaque fleuve. Les bassins versants de l'Orb et de l'Hérault sont les bassins versants les plus humides avec des précipitations moyennes annuelle supérieures à 1000 mm.an⁻¹. Les bassins versants de l'Agly et la Têt présentent les quantités de précipitations annuelles les plus faibles (802 mm.an⁻¹). On observe des contrastes importants sur le bassin versant du Rhône, plus étendu et soumis à diverses influences. En progressant vers le nord, l'influence du climat océanique et alpin est plus marquée résultant en une humidité croissante.

On observe au contraire un gradient inverse pour les températures moyennes plus douces dans les zones avales des bassins versants. Le climat le plus sec se retrouve dans la plaine alluviale du Roussillon (température moyenne supérieure à 15°C et précipitations annuelles entre 550 et 650mm) et de manière générale dans toutes les zones aval des bassins versants, particulièrement des fleuves côtiers, sous influence du climat méditerranéen. Les températures moyennes annuelles sont supérieures à 15°C dans ces zones tandis qu'elles sont plus fraîches en altitude sous l'influence d'un climat montagneux. La variabilité saisonnière est évidemment très marquée dans l'ensemble du Golfe du Lion. Le Golfe du Lion est une région particulièrement impactée par le réchauffement climatique avec des tendances alarmantes pour l'ensemble des facteurs météorologiques. Les travaux de [Labrousse et al. \(2020\)](#) ont montré une augmentation généralisée des températures moyennes (en moyenne + 1.6°C) sur les soixante dernières années. Il en est de même pour la pluviométrie avec une décroissance des précipitations annuelles pour l'intégralité des

bassins versants (en moyenne -12.3%) sur les soixante dernières années.

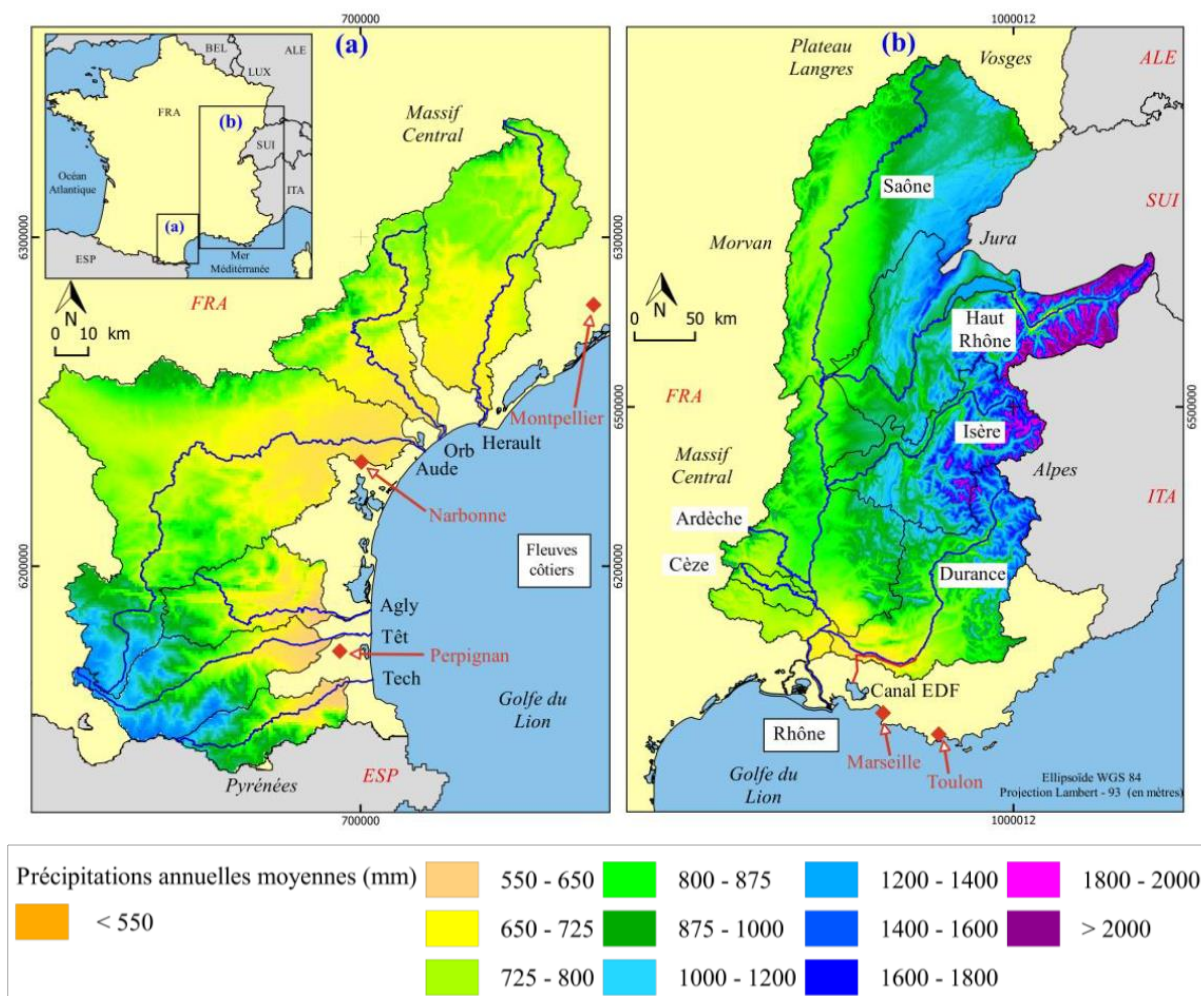


Figure II. 3 : Reprise de *Sadaoui, (2016)*. Cumul des précipitations annuelles moyennes sur la période 1950-2000 sur l'ensemble des bassins versants étudiés. (a) les fleuves côtiers. (b) le fleuve Rhône. Données issues de *Hijmans et al., (2005)*.

1.2.1.3 Données lithologiques

Les données lithologiques ont été importées de la base de données SANDRE (*SANDRE, 2015*). Ce référentiel hydrogéologique français distingue 13 grands types de roches dans les bassins versants du Golfe du Lion simplifiés en 8 grandes classes de roches (*Figure II. 4*) en fonction de leurs propriétés hydrogéologiques. On observe une grande variabilité dans la région du Golfe du Lion et des particularités locales ressortent. Le bassin du Rhône présente l'hétérogénéité géologique la plus importante avec les principaux types de roches sédimentaires représentés dans des proportions similaires (alluvions, calcaires, roches sédimentaires détritiques, roches sédimentaires mixtes et plissées) toutes inférieures à 30%. Les roches plutoniques et métamorphiques occupent une plus faible surface du substrat géologique en comparaison des fleuves côtiers comme le Tech ou la Têt où ces

dernières représentent plus de 80% de la lithologie. Les proportions d'argilites et de marnes dans les bassins versants des affluents du Rhône tels que l'Isère et la Durance sont significatives quand ces types de roches peuvent conduire à la formation de "badlands" particulièrement sensibles à l'érosion. Les roches carbonatées sont les plus abondantes dans les bassins versants de l'Agly et de l'Hérault tandis que les roches sédimentaires mixtes, résultantes de la combinaison de différents types de sédiments, sont les plus représentées dans ceux de l'Aude et de l'Orb. Le détail de la lithologie de chaque bassin versant est retranscrit dans le [Tableau II. 1](#).

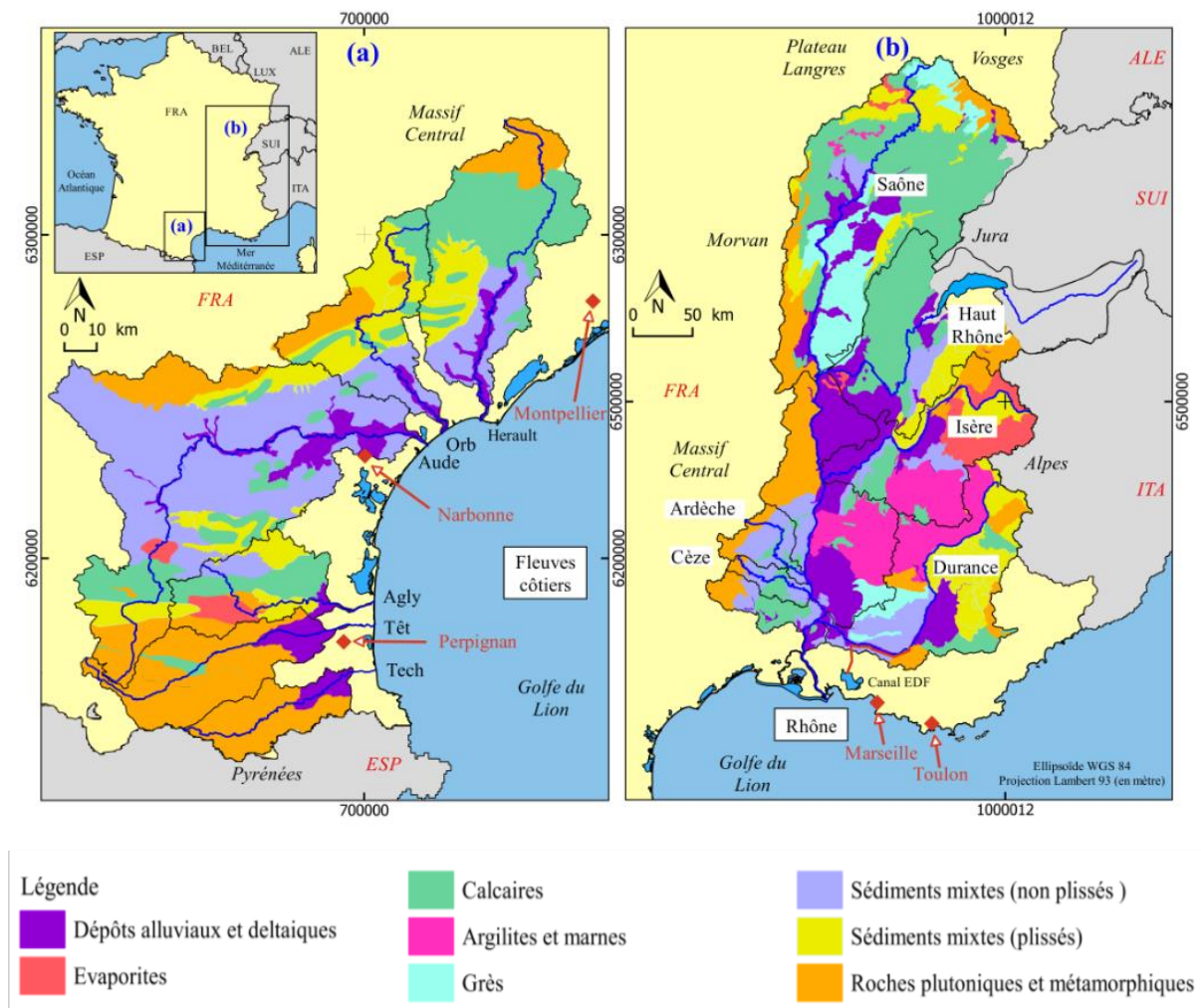


Figure II. 4 : Principaux ensembles lithologiques présents dans les bassins versant étudiés : (a) les fleuves côtiers, (b) le Rhône. Données issues de SANDRE (2015). Repris de Sadaoui, (2016).

Tableau II. 1 : Pourcentage de chaque groupe lithologique dans les bassins versants. Repris de *Sadaoui, (2016)*.

Grands types de roches	Tech	Têt	Agly	Aude	Orb	Hérault	Rhône
Dépôts alluviaux et deltaïques	16	14	4	7	4	6	16
Evaporites	0	0	12	0	0	0	2
Calcaires	0	3	39	11	20	46	28
Argilites et marnes	0	0	0	0	0	0	9
Grès	0	0	0	0	0	0	12
Sédimentaires mixtes (non plissées)	0	0	10	51	20	20	7
Sédimentaires mixtes (plissées)	0	0	22	13	40	16	16
Plutoniques et métamorphiques	84	83	13	18	16	12	10

1.2.1.4 Occupation des sols

La base de données géographique CORINE Land Cover, du programme européen CORINE (COoRdination de l'INformation sur l'Environnement) est un inventaire biophysique de l'occupation des sols français et européens depuis 1985.

Les données sont mises à jour périodiquement et à l'heure actuelle, cinq versions sont disponibles pour les années 1990, 2000, 2006, 2012 et 2018 permettant de suivre l'évolution des différentes pratiques anthropiques avec une vision complète, cohérente et comparable entre les différents pays.

Les jeux de données sont produits à partir d'images satellites, de photographies aériennes, de cartes topographiques et de thématiques diverses. L'occupation des sols est par la suite interprétée et numérisée.

La nomenclature élaborée privilégie une classification selon la nature des objets (cultures, forêts, ...) et s'articule suivant trois niveaux de classes de plus en plus précis avec 5 sous-groupes au niveau 1, 15 au niveau 2 et 44 au troisième niveau, le plus précis quant au type d'occupation des sols. La plus petite surface cartographiée (seuil de description) a été fixée à 25 hectares. Pour cette étude, l'intérêt s'est porté sur les surfaces occupées par la viticulture qui correspond à une classification de niveau 3. Les données au niveau régional sont disponibles sous format vectoriel et peuvent être aisément importées au sein d'un Système d'Informations Géographiques. Les données de la version 2012 (CLC, 2012) ont été utilisées dans ces travaux de thèse à partir du site IFEN (<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>) en raison de la proximité temporelle avec les données de concentrations dans les sols datant de 2009. La couverture complète pour l'ensemble des bassins versants du GdL a été acquise à partir des sept jeux de données, correspondant chacun aux données d'une région administrative (Occitanie...). Le traitement numérique a été réalisé à l'aide du logiciel QGIS, afin de déterminer la superficie de viticulture au sein des différents bassins versants. La *Figure II. 5* présente la couverture

d'occupation des sols CORINE Land Cover 2012 par des vignobles.

Ceux-ci sont très développées dans les bassins versants des fleuves côtiers étudiés, en particulier dans ceux de l'Agly, l'Aude, l'Orb et l'Hérault, où ils représentent 20 % de l'occupation totale des sols. Dans les bassins versants du Tech et de la Têt, plutôt ruraux et montagneux, la viticulture (6% de l'occupation du sol) est moins développée au profit d'autres activités agricoles telles que les vergers et le maraîchage. Le contraste est encore plus marqué dans le bassin versant du Rhône, où la viticulture ne représente que 3 % de la surface totale.

Le [Tableau II. 2](#) fournit une estimation plus détaillée des superficies relatives des différentes classes d'occupation des sols d'après les travaux de [Sadaoui, \(2016\)](#). L'utilisation des terres agricoles est importante dans tous les bassins versants, couvrant jusqu'à 50% de la surface notamment dans celui de l'Aude. La végétation naturelle (forêts + végétation herbacée) est dominante dans les bassins versants des fleuves côtiers (en moyenne 65%) tandis que l'occupation des sols du Rhône est plus disparate entre les activités agricoles et les zones urbaines.

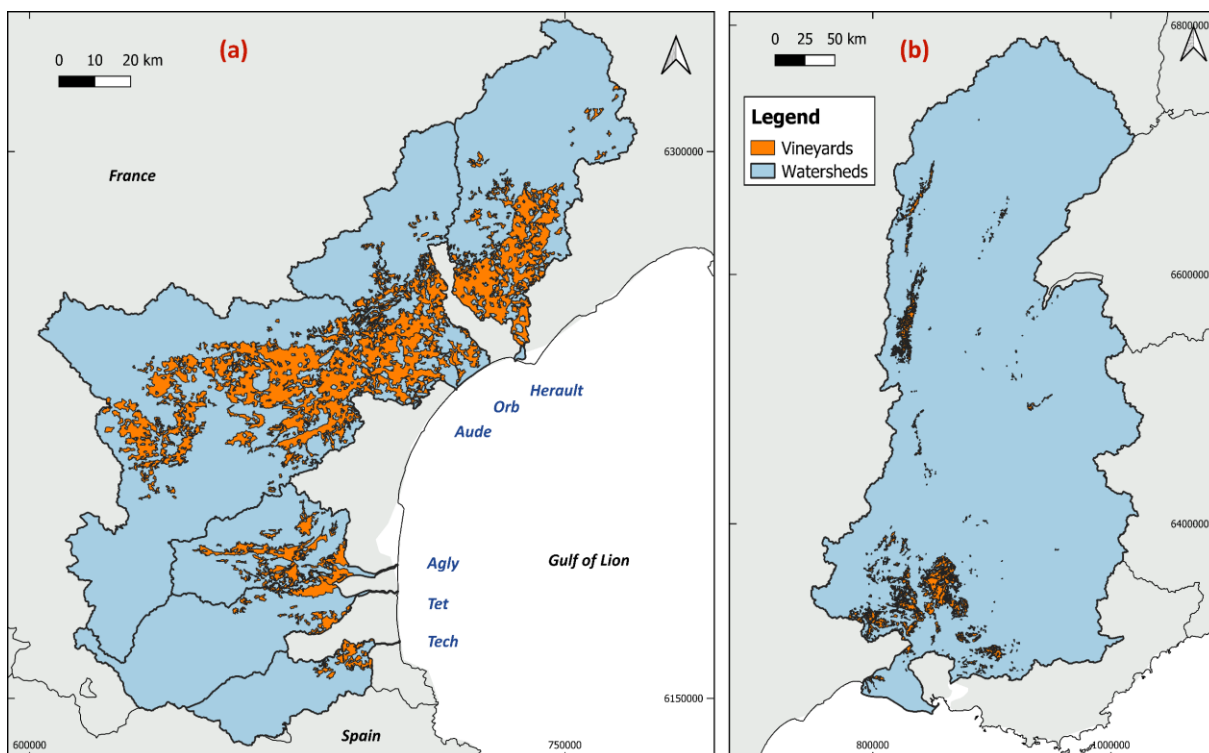


Tableau II. 2 : Répartition de l'occupation des terres dans les différents bassins versants étudiés. Données issues de Sadaoui, (2016).

Occupation des sols (%)	Tech	Tet	Agly	Aude	Orb	Herault	Rhone
Zones urbanisées	3	4	1	2	3	2	4
Zones industrielles	0	1	0	1	1	0	1
Mines, décharges chantiers	0	0	1	0	1	0	0
Terres arables	0	0	0	8	0	1	12
Cultures permanentes	8	10	18	24	17	21	4
Pâturage	1	1	1	3	2	2	8
Zones agricoles et hétérogènes	10	8	8	14	12	8	18
Forêts	60	37	34	33	48	31	36
Végétation herbacée	16	33	35	14	15	33	11
Espaces ouverts	2	6	2	1	1	1	6
Plan d'eau	0	0	0	0	0	0	0

1.2.1.5 Concentrations en cuivre dans les sols

Le réseau de mesure de la qualité des sols (RMQS) a recensé plus de 73500 analyses entre 1998 et 2009 en utilisant 2200 sites d'échantillonnage. Ils sont implantés sur des placettes géoréférencées et régulièrement réparties, selon une maille carrée de 16 km de côté (Saby et al., 2011) (GIS SOL, 2023). Ceci fournit une base de données robuste pour établir une prédiction géostatistique des niveaux de cuivre et des métaux de manière générale dans les sols à travers la France. Les données sont disponibles dans une couche Web Map Service (WMS) et ont été traitées à l'aide du logiciel QGIS.

Les données brutes ont été importées et délimitées aux limites des entités hydrogéologiques étudiées. Les concentrations en cuivre total et extractible ont été vectorisées en couches RASTER afin d'obtenir une approximation 1) des teneurs moyennes dans les sols des différents bassins versants bordant le Golfe du Lion et 2) de leur variabilité spatiale.

A l'instar des observations à l'échelle européenne, les bassins versants des fleuves côtiers présentent des concentrations en cuivre particulièrement élevées, jusqu'à $94,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figure II. 6). On retrouve les teneurs en Cu les plus importantes dans les sols autour de l'Orb et l'Hérault avec des concentrations moyennes respectivement de $93,6$ et $92,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Les niveaux de concentrations sont homogènes dans les zones avales des bassins versants et élevées pour l'ensemble des fleuves à l'exception du Rhône où les teneurs moyennes en Cu dans les sols sont deux fois inférieures aux fleuves côtiers. Les localisations où des teneurs plus faibles sont retrouvées se situent systématiquement dans les zones en amont, montagneuses, des bassins versants.

Il est tout de même nécessaire de prendre en compte que, de par la méthodologie adoptée par le RMQS, ces concentrations sont lissées à partir des sites d'échantillonnages pour

réaliser le modèle numérique. Individuellement, des teneurs supérieures à $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ sont observées dans les horizons de surface. Pour l'ensemble des bassins versants, notamment ceux des fleuves côtiers, les plus fortes teneurs sont grossièrement corrélées à l'occupation des sols par des vignobles. Il est désormais reconnu que l'utilisation du sulfate de cuivre comme traitement anti fongique en viticulture est une source importante de Cu dans l'environnement depuis des décennies comme évoqué en introduction. Les teneurs en cuivre dans le bassin versant du Rhône sont plus hétérogènes. Les concentrations les plus élevées se trouvent dans les sols constitués de marnes (Alpes, sous bassin versant de la Durance) et également près de l'embouchure du fleuve (Figure II. 6). La présence de vignobles dans la vallée du Rhône semble moins influencer les teneurs en Cu dans les sols que dans les petits bassins versants du croissant languedocien.

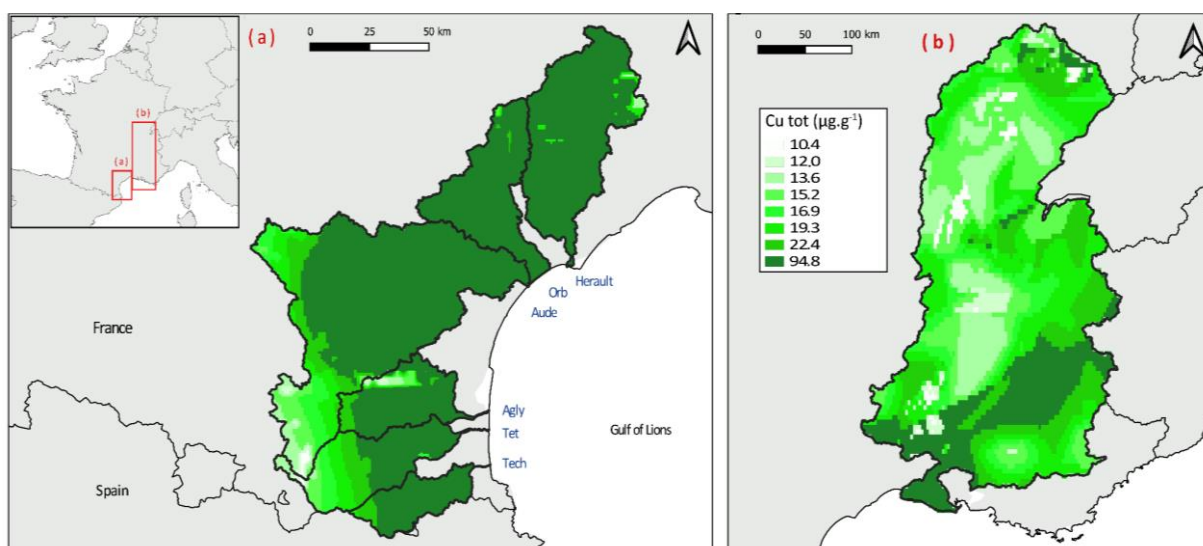


Figure II. 6 : Cartographie des teneurs moyennes en cuivre total dans les sols des bassins versants étudiés : (a) les fleuves côtiers. (b) Le Rhône. Données issues de GIS SOL, (2023).

Il est peu révélateur d'interpréter uniquement les concentrations brutes des éléments métalliques dans les sols. En effet, ces derniers, et en l'occurrence le cuivre, sont présents sous diverses formes dans l'environnement et sont plus ou moins 'disponibles' selon leur origine ou les caractéristiques des sols. Le cuivre dit sous forme extractible, beaucoup plus labile et mobile dans l'environnement, présente un risque accru pour les écosystèmes (Roussiez et al., 2011). Des calculs entre les couches RASTER des teneurs en Cu total et extractible ont ainsi été effectués afin de déterminer, sur l'ensemble des bassins versants, les pourcentages de cuivre sous forme extractible dans les sols (Figure II. 7).

Les quatre bassins versants où le pourcentage d'occupation des sols par des vignes est le plus élevé présentent des proportions de cuivre extractible proche de 50% avec un maximum

de 53.1% pour l'Aude où 24% des terres sont dédiées à la viticulture. Précisément, l'enveloppe où les pourcentages maximums sont retrouvés (60%), est étroitement corrélée avec les terres occupées par des vignobles (CLC, 2012). Cela confirme les observations faites sur le fait que le cuivre d'origine anthropique s'avère plus labile dans l'environnement (Roussiez et al., 2011). Le fait de coupler ces deux types de données permet de mettre en avant l'influence des activités anthropiques sur les formes de Cu que l'on retrouve dans les sols et leur transfert potentiel dans l'écosystème.

Au contraire, très localement, on peut observer des zones comme le bassin versant du Tech ou le sous bassin versant de la Durance, où l'on retrouve des fortes teneurs en cuivre mais majoritairement sous forme réfractaire (Figure II. 7). En comparant avec le substrat géologique, ces concentrations élevées peuvent être expliquées par une géologie particulière comme la présence d'argilites et de marnes pour le Rhône ou de roches métamorphiques pour le Tech. L'origine naturelle du Cu n'est donc pas à négliger et celle-ci ne présente que peu de risque pour l'environnement car ce type de Cu cristallin n'est que très peu disponible. L'ensemble des résultats modélisés pour les sols sont synthétisés dans le Tableau II. 3.

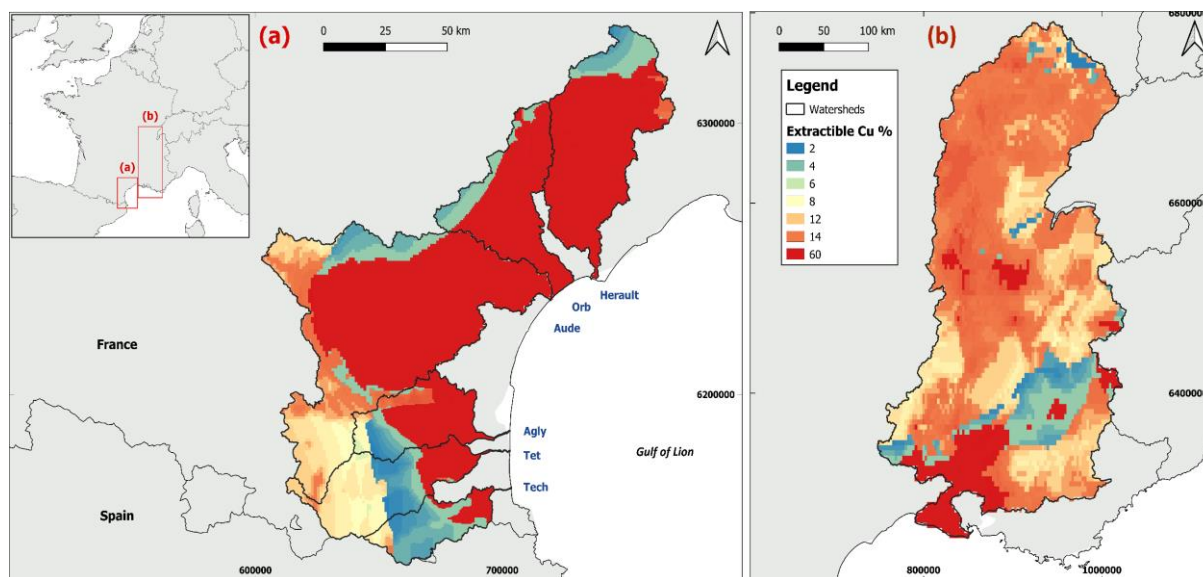


Figure II. 7 : Cartographie des pourcentages de cuivre extractible calculé dans les sols des bassins versants étudiés : (a) les fleuves côtiers. (b) Le Rhône. Données issues de GIS SOL, (2023).

Tableau II. 3 : Récapitulatif des caractéristiques morphologiques, climatiques et chimiques à disposition à partir de bases de données publiques pour les bassins versants étudiés.

	Tech	Têt	Agly	Aude	Orb	Hérault	Rhône
Superficie (km²)	723	1373	1056	5292	1536	2580	98400
Altitude moyenne (m)	754	1057	448	427	395	367	784
Température moyenne (°C)	11.7	10.1	12.6	12.2	12.6	12.6	9.6
Précipitations moyennes (mm)	998	802	802	838	1013	1103	988
% Vineyards	6	6	18	24	17	20	3
Cu moyen (µg.g⁻¹)	87.9	60.0	79.5	72.6	93.6	92.1	36.0
Cu extractible moyen (µg.g⁻¹)	14.8	16.5	35.1	38.6	47.2	47.1	7.8
% Extractible moyen	17	27	44	53	50	51	22

1.2.2 Collecteurs atmosphériques

Le nombre réduit de sites d'études limite l'interprétation quant à la variabilité spatiale des dépôts atmosphériques nettement influencés par l'urbanisation, les retombées à longue distance et les apports locaux (la géologie locale). Deux stations situées aux extrémités du Golfe du Lion permettent tout de même d'avoir une approximation de la variabilité et des paramètres influençant les retombées atmosphériques.

1.2.2.1 Substrat géologique et activités anthropiques

Le Cap Béar est un site assez particulier sous influence anthropique non négligeable avec notamment la présence de nombreuses vignes aux alentours couplée aux activités portuaires et au trafic routier durant la période estivale. La géologie locale est majoritairement composée de roches métamorphiques (schistes) particulièrement érodables où les teneurs en métaux se sont révélées importantes d'après une étude personnelle précédente (Machu, 2021). Le site de Frioul est localisé sur une île non urbanisée potentiellement sous les influences multiples des activités urbaines, industrielles et portuaires de la métropole de Marseille située à 4km ainsi que du complexe industriel de l'étang de Berre. Le substrat géologique de l'île est composé de roches carbonatées avec des teneurs en métaux, notamment en aluminium, nettement inférieures aux roches métamorphiques de Béar.

A l'échelle globale, les deux stations sont sous l'influence du background européen anthropisé ou de retombées d'origine lointaine lors des évènements Sahariens.

1.2.2.2 Données climatologiques

La publitheque (<https://publitheque.meteo.fr>) est le service internet d'accès aux données climatologiques publiques de METEO-France. Les données horaires moyennes de vitesse et directions des vents ont pu être récupéré ainsi que les précipitations journalières sur la période 2006-2022. Le vent est un paramètre jouant un rôle prédominant sur la dynamique des retombées atmosphériques via la remobilisation des sols (Bonnet and Guieu, 2006) ou l'apport de poussières lointaines (Guieu et al., 1997; Moulin et al., 1997). Les précipitations s'avèrent également prépondérantes car le dépôt des évènements sahariens se fait majoritairement via la fraction humide (Guerzoni et al., 1997; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; TERNON et al., 2010; Vincent et al., 2016).

L'assemblage des données horaires a permis la réalisation d'une rose des vents via le logiciel MATLAB afin de comparer la dynamique des deux stations étudiées (Figure II. 8). Pour calculer des moyennes journalières, les directions et vitesses de vents doivent être vectorisées pour éviter les erreurs sur les moyennes de directions de vents (cadrant sur 360°).

Le Golfe du Lion est une région particulière car dominée par les vents de terre. Cela s'explique aussi par des effets morphologiques locaux. Les grands déplacements de masse d'air sont canalisés et accélérés par l'effet Venturi entre les reliefs et les chaînes de montagnes bordant l'intégralité de la zone. En effet, dans le cas du Mistral, le couloir Rhodanien, bloqué entre le Massif-Central et les contreforts des Alpes, servira d'entonnoir et accélèrera le Mistral. Concernant la Tramontane, le principe est le même mais les vents seront canalisés entre les contreforts du Massif-Central et des Pyrénées dans le couloir du Lauragais.

Sur l'île de Frioul, le Mistral est le vent dominant soufflant 58.7% du temps avec des vitesses maximales pouvant dépasser les 100km.h⁻¹. Le reste du temps est dominé par des vents marins d'une intensité plus faible. Au Cap Béar la Tramontane est le vent dominant avec une occurrence de 67.3%. Sa domination est encore plus marquée que le mistral avec des vitesses moyennes supérieures à 70 km.h⁻¹ 4% du temps. En effet, selon les configurations météorologiques menant aux conditions favorables à la survenue des vents de terre, ces périodes de Tramontane peuvent durer entre 24h et 3 semaines. Les vents marins dominent le reste du temps.

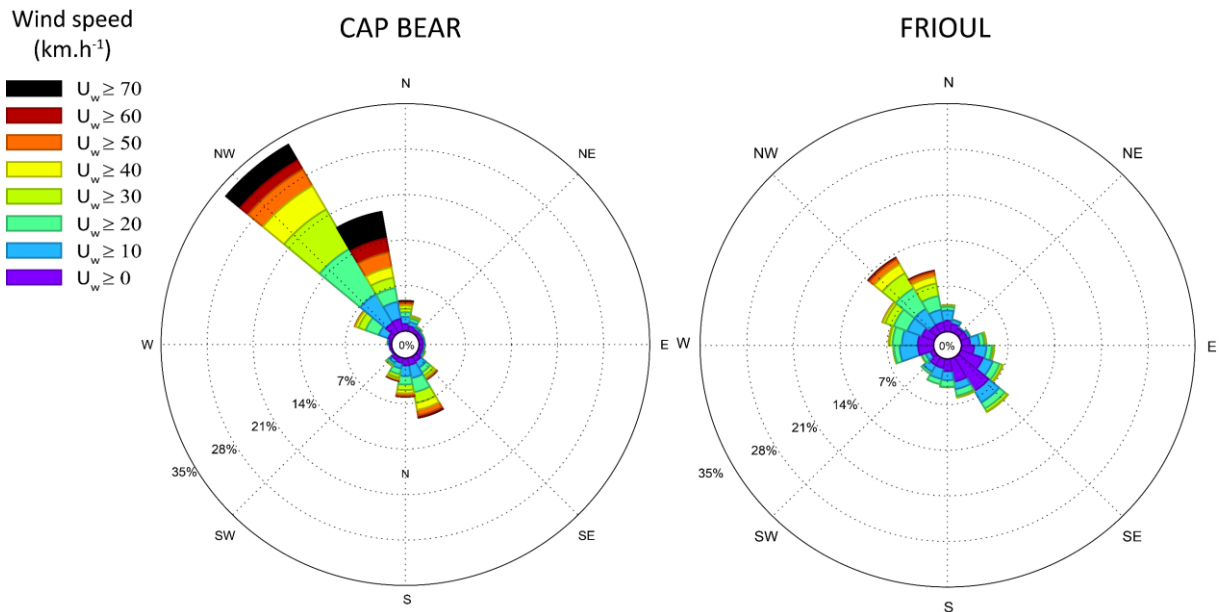


Figure II. 8 : Roses des vents sur les sites de Bear et Frioul (2006-2022). Données issues de METEO France.

2 Stratégie d'échantillonnage et période d'étude

2.1 Fleuves côtiers

Les matières en suspension transportées par les fleuves sont non seulement une voie d'entrée majeure pour les contaminants vers la mer, mais sont également généralement représentatives de la signature géochimique de l'ensemble du bassin versant (Russell et al., 2000).

L'une des problématiques majeures des nombreuses études réalisées est d'avoir un échantillonnage représentatif des variabilités temporelles dans la composition géochimique des matières en suspension transportées sur le long terme qui dépend essentiellement des conditions hydrologiques. Cela est d'autant plus vrai pour des petits bassins versants en région méditerranéenne, sous forte pression anthropique, où les exports de matière par les fleuves sont dépendants d'évènements extrêmes.

Il est donc nécessaire de réaliser des suivis annuels réguliers afin de pouvoir déterminer la signature du bassin versant dans les conditions hydrologiques contrastées influencée par différentes sources anthropiques. L'échantillonnage à l'échelle événementielle, vu dans de nombreuses études (Coyne et al., 2007, 2004; Dumas, 2014; Nicolau et al., 2012; Roussiez et al., 2013), permet de suivre l'évolution de la signature géochimique du cours d'eau lors d'évènements complexes avec des fluctuations rapides qui diffèrent du régime hydrologique initial.

Depuis 2006, des campagnes mensuelles d'échantillonnage des fleuves couvrant différentes

gammes de débit ont été organisées à l'initiative du CEFREM afin de collecter l'eau des différents fleuves côtiers et d'en déterminer la variabilité géochimique. En 2011, le SNO MOOSE a permis de pérenniser la surveillance de la signature géochimique des fleuves ainsi que des dépôts atmosphériques. Ainsi, l'eau des six fleuves principaux bordant le Golfe du Lion est échantillonnée, près des stations de jaugeage, à pas de temps mensuel (sur une seule journée de collecte) afin de déterminer leurs concentrations respectives en matières en suspension et en métaux dans les fractions particulaires et dissoutes. Le suivi MOOSE permet de réaliser ce suivi long terme nécessaire à la compréhension du fonctionnement des fleuves côtiers dans un contexte de changement climatique. En parallèle, quelques campagnes épisodiques de prélèvement lors de crues ont été effectuées sur la Têt avec une résolution temporelle beaucoup plus resserrée. Ce genre de protocole n'a malheureusement pas été répété pour l'ensemble des fleuves côtiers avec un mode de fonctionnement semblable à la Têt. La base de données pour les fleuves s'étend de 2006 à 2022 correspondant à une couverture mensuelle de 79%. Les mois manquants sont dus à des facteurs externes tels que des inondations, des confinements ou des fermetures administratives.

2.2 Dépôts atmosphériques

2.2.1 Stations de suivi des dépôts atmosphériques dans le cadre du SNO MOOSE (échelle globale)

Dans le cadre du SNO MOOSE, les dépôts atmosphériques secs et humides sont récoltés sur trois différents sites des côtes méditerranéennes françaises : le Cap Ferrat, l'Île de Frioul et le Cap Béar. Dans cette étude, seuls les deux derniers, représentatifs de la zone étudiée, seront étudiés car situés aux extrémités du Golfe du Lion.

2.2.1.1 Site du Cap Béar

Les dépôts atmosphériques sont collectés tout au long de l'année dans des seaux d'une surface 0.064 m^2 placés dans des collecteurs automatisés 1000 ARS (MTX-Italia SPA samplers, Modane, Italie) dissociant les deux fractions sèche et humide à l'aide d'un détecteur de pluie. La période de collecte est fixée à 14 jours pour les dépôts secs. Les dépôts humides sont échantillonnés après chaque épisode pluvieux significatif ou à pas de temps de 14 jours si ce genre d'évènement ne se produit pas. De manière exceptionnelle, en raison d'un dysfonctionnement du détecteur, il est arrivé que le couvercle recouvrant les seaux n'alterne pas les différentes périodes de collecte pour les fractions appropriées. Cela a donc rendu impossible la dissociation des fractions. Dès lors, des échantillons composites (secs + humides) appelés "totaux" sont considérés au cours de ces périodes de 14 jours. A partir de l'année 2020, le dysfonctionnement de l'appareil s'est généralisé

jusqu'à 2022. Ainsi, pour les trois dernières années de la période d'étude s'étendant de 2012 à 2022 pour ce site, la différenciation des apports humides et secs annuels n'a pas pu être réalisée.

Les analyses métalliques sont réalisées sur l'échantillon récupéré dans chaque seau et sont considérées représentatives de la période échantillonnée.

Un des avantages uniques du site du Cap Béar est la présence d'une station Météo-France dans l'enceinte du sémaphore, localisée à quelques centaines de mètres du collecteur atmosphérique. Ainsi, les conditions climatiques sont identiques entre les deux sites de mesures. Les quantités de pluie récupérées par période peuvent donc être comparées aux données officielles afin de juger le taux de perte du système à l'échelle événementielle et annuelle. Cela permet également de déterminer la robustesse des flux de matières estimés dans la fraction humide.

2.2.1.2 Site de l'Île de Frioul

Sur l'Île de Frioul, au cours des premières années (2007 à 2011), une période d'échantillonnage hebdomadaire des dépôts secs a d'abord été implémentée avant de s'aligner avec le protocole actuel du SNO MOOSE et concomitant avec les dates de prélèvements au Cap Béar. Les dépôts humides sont également échantillonnés après les épisodes de pluie. Aucun dysfonctionnement majeur du dispositif n'a été répertorié pour cette station ce qui fait que les fractions sèches et humides peuvent être dissociées pour l'ensemble des années analysées (2007 à 2022). Il demeure tout de même quelques manques dans la base de données.

Contrairement au site de Bear, il n'existe pas de station Météo-France localisée sur l'Île de Frioul. Ainsi, la station la plus proche, à Marseille (Marseill-Corniche), a été sélectionnée afin de réaliser les comparaisons entre données de pluies officielles et collectées.

Peu de données sur les concentrations en métaux sont actuellement disponibles dans les dépôts atmosphériques de Frioul. Seuls des bilans pour les années 2012, 2013, 2016, 2017 et 2018 sont à disposition en considérant des bases de données très incomplètes et des incertitudes sur les facteurs de dilution lors des analyses ICP-MS.

2.2.1.3 Rétro-trajectoire des épisodes sahariens extrêmes

La région est soumise à des événements sahariens réguliers extrêmes ($>1 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{week}^{-1}$) (Desboeufs et al., 2018) impactant le Cap Béar et présentant une signature géochimique distincte. Les trajectoires des masses d'air peuvent être analysées pour mettre en évidence la provenance des dépôts de poussières en Méditerranée Occidentale (Rodríguez et al., 2020; Rodríguez et al., 2001; Vincent et al., 2016) traités à l'aide du modèle HYSPLIT (Draxler et Rolph, 2003 ; <https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), couramment utilisé pour retracer l'origine des masses d'air transportant des poussières minérales (Escudero et

Ce suivi long terme permet d'observer les variabilités spatiales et temporelles des flux de matière et de la composition géochimique des apports atmosphériques en Méditerranée Occidentale ainsi que les différents processus impactant les dépôts de poussières.

2.2.2 Stations mises en place sur le bassin versant de la Têt (échelle locale)

L'influence de l'éloignement des sources de contamination urbaines sur les teneurs en métaux dans les dépôts atmosphériques a été démontrée avec une tendance à la diminution des flux métalliques en s'éloignant de la dite source (Azimi et al., 2005b). De plus, les sources de contamination étant constantes dans les zones fortement urbanisées, aucune saisonnalité n'est généralement observée (Azimi et al., 2005b, 2005a).

L'objectif de ce protocole est de vérifier si des facteurs autre que climatiques comme l'occupation des sols, la géologie ou le degré d'industrialisation, ont une influence sur la signature géochimique des dépôts atmosphériques à l'échelle d'un bassin versant ou si l'on retrouve un signal généralisé.

Aussi, des seaux de collecte identiques à ceux utilisés sur les stations MOOSE ont été disposés à différents endroits sur le bassin versant de la Têt et ses alentours avec pour objectif final de réaliser un modèle numérique de terrain de la variabilité des teneurs en Cu à l'échelle locale. Deux parcelles viticoles (situées à Calce et Banyuls/Mer) ont été sélectionnées afin de déterminer si les sols de vigne sont des sources potentielles de remobilisation de particules concentrées en Cu. Un suivi sur ces sols viticoles est également réalisé (décrit dans la section 2.4) afin de déterminer les interactions complexes entre les deux compartiments qui peuvent chacun être une source de contamination pour l'autre (Feng et al., 2019).

Trois collecteurs ont été positionnés à Perpignan, Catllar et Sauto (Figure II. 10), respectivement des communes avec des caractéristiques climatiques et anthropiques différentes. A Perpignan, le toit du CEFREM a été choisi par commodité. Perpignan est la ville la plus peuplée du bassin versant (120000 habitants) et est caractérisée par un gros centre urbain (Labrousse, 2020). La commune n'est pas située en altitude et est comprise dans la partie du bassin versant où le climat est le plus sec. Les températures sont, en moyenne, les plus élevées (15.5°C) et les précipitations les plus faibles (622 mm.an⁻¹). La station de Catllar est localisée à proximité d'une commune de taille moyenne, dans une zone semi urbanisée (800 habitants). Nous sommes également dans des altitudes moyennes entre 600 et 900m. Les températures sont plus douces (entre 11 et 13°C) et les précipitations plus importantes (800 à 875 mm.an⁻¹). Enfin, la commune de Sauto est localisée dans une zone rurale entourée de reliefs montagneux. Le nombre d'habitants est faible (93). Comme indiqué précédemment, le climat de cette ville située en altitude

(1500m) est le plus humide et frais. La température moyenne est de 7°C et les précipitations annuelles entre 1000 et 1200 mm.an⁻¹.

Les seaux sont placés sur des supports surélevés à un mètre du sol afin d'éviter le biais de contamination des sols. La période d'étude a été fixée à une année entre Février 2023 et Mars 2024 avec des périodes de collecte bimensuelles basées sur celles du Cap Béar afin de pouvoir comparer les résultats sur des périodes identiques. En revanche, les fractions humides et sèches ne seront pas dissociées. L'intégralité des résultats sont exprimés sur les dépôts totaux.

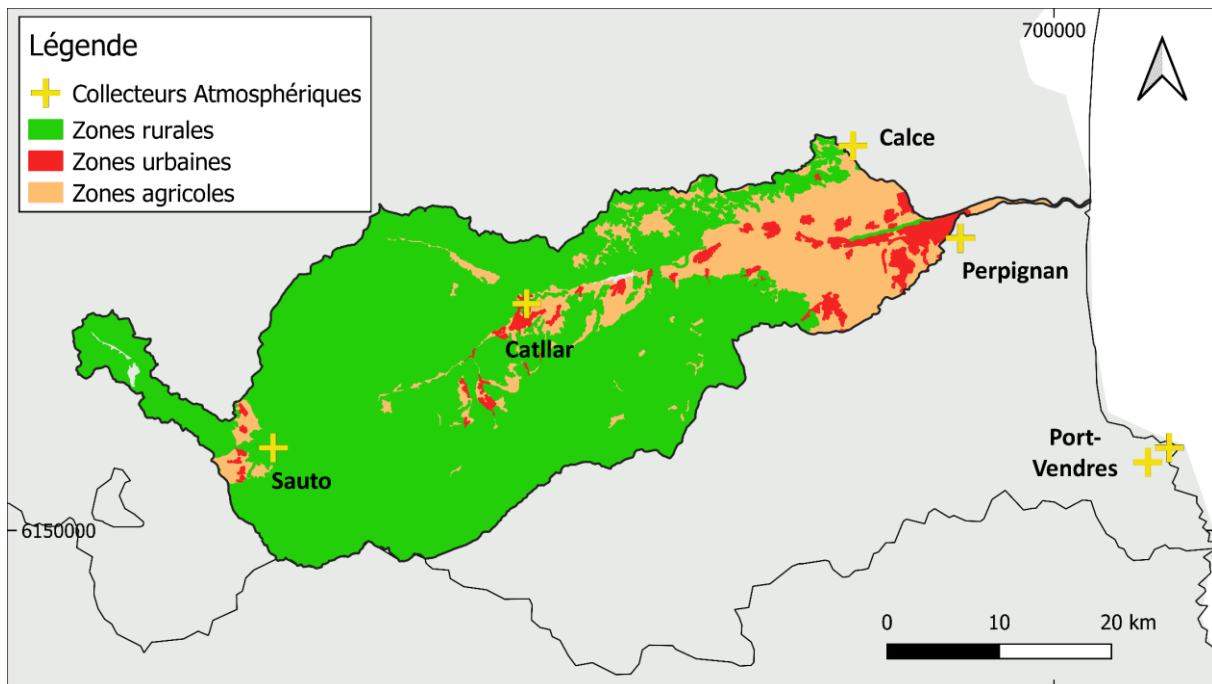


Figure II. 10 : Carte des emplacements des collecteurs atmosphériques positionnés dans la plaine du Roussillon et sur le bassin versant de la Têt.

2.3 Caractéristiques des roches de la côte Vermeille

Il est courant dans les études environnementales sur les dépôts atmosphériques de déterminer la signature naturelle à l'aide des données de roches ou sols de la région étudiée (voir chapitre V). Malheureusement, ces données ne sont pas toujours à disposition (Poulton and Raiswell, 2000). C'est dans cette optique que de multiples échantillons de roches de la côte Vermeille ont été récoltés individuellement lors de précédentes campagnes en 2021 (Machu, 2021) et 2023 (ce travail). Nous avons évoqué précédemment que la géologie de la côte Vermeille autour du collecteur du Cap Béar est majoritairement composée de schistes et gneiss. Les prélèvements ont été effectués à différents degrés d'éloignement de la station du Cap Béar. Ils sont localisés au Cap Rédéris, sur le site de

Paulilles, au niveau du Col de Banyuls et dans les hauteurs de Port-Vendres. Les emplacements précis sont reportés sur la [Figure II. 11](#). L'ensemble des cinq roches nous procure une estimation de la signature géochimique de la lithologie locale de la côte Vermeille.

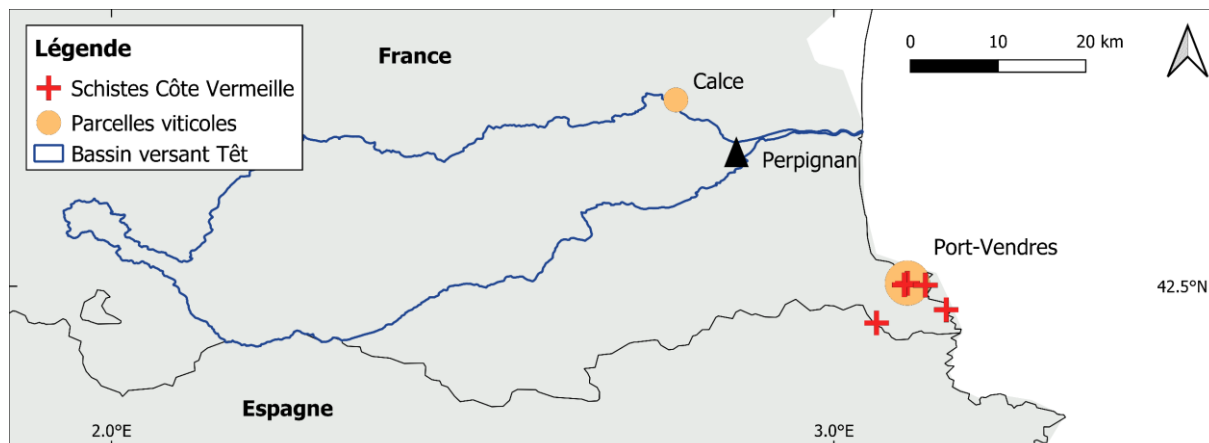


Figure II. 11 : Localisation des points de prélèvements des schistes de la côte Vermeille et des parcelles viticoles échantillonnées.

Ce type de protocole n'a pas été reproduit ni pour la station MOOSE du Frioul ni pour les collecteurs installés sur le bassin versant de la Têt. Ce manque de données est moins dommageable pour ces derniers, une méthodologie ayant été développée dans cette étude pour estimer le signal géochimique naturel des bassins versants du Golfe du Lion. Cela sera discuter en détail dans le chapitre 5. En revanche, il aurait été appréciable de réaliser des analyses sur les roches autour du site de Frioul. En effet, les roches carbonatées présentent, de manière générale, des teneurs en aluminium nettement inférieures ([Mirota and Veizer, 1994](#)).

2.4 Sols viticoles sur les sites de collecte atmosphérique

Diverses études ([Feng et al., 2019](#); [Mirlean et al., 2005](#)) ont montré que, dans les zones urbanisées, des teneurs en métaux et niveaux de contamination plus élevés étaient retrouvés dans les sols et dépôts atmosphériques situés à proximité. Ainsi, dans une région particulièrement impactée par la viticulture, les sols viticoles pourraient représenter une source générale de contamination dans diverses matrices appuyant d'autant plus le consensus que le cuivre est un marqueur de pollution local dans le sud de la France ([Panagos et al., 2018, 2013](#)). Comme évoqué précédemment, les retombées atmosphériques peuvent contaminer les horizons de surface mais la remobilisation des poussières des sols peuvent également tout simplement être une source non négligeable

de particules et de contaminants associés dans les dépôts atmosphériques (Azimi et al., 2005b, 2003; Rodríguez et al., 2020; Sweet et al., 1993, 1998).

Afin de vérifier s'il existe une variabilité temporelle de la composition de ces sols en surface où ont été installés des collecteurs atmosphériques (travail du sol, traitements phytosanitaires, etc.), un échantillonnage a été effectué à différents moments clés de l'année 2023. L'objectif est d'identifier, à une échelle de temps plus précise, si les pratiques culturales et les événements climatiques ont une influence sur les teneurs en Cu dans les sols et si ces variations peuvent également être observées dans les dépôts atmosphériques. Ces parcelles sont localisées à proximité de la commune de Calce et sur la côte Vermeille. Les coordonnées précises de cette dernière ne seront pas divulguées dans un souci d'anonymat convenu avec le propriétaire (Figure II. 11) tandis que les prélèvements à Calce s'inscrivent dans le cadre du projet Hol inclusive visant à déterminer l'influence des pratiques culturales sur la dynamique des métaux dans les sols. Les cultures sont situées sur des substrats géologiques contrastés et des pratiques culturales opposées. A Calce, nous sommes sur un substrat carbonaté et une parcelle suivant des pratiques culturales selon l'agriculture conventionnelle. Sur la côte Vermeille, la parcelle est située dans une zone majoritairement composée de schistes ou de roches métamorphiques cultivée actuellement en agriculture biologique. Le sol est charrué à l'aide d'un cheval, n'est pas désherbé et de faibles quantités de traitements sont appliqués quand nécessaires. L'objectif est de déterminer si l'on retrouve, de manière globale, les signatures géochimiques particulières et distinctes de ces vignobles dans les dépôts atmosphériques collectés à leur proximité.

Au long de l'année, les vignes ont été échantillonnées à plusieurs reprises suivant des étapes clés. Un T_0 (prélèvement initial) en février a été effectué au moment où les parcelles sont à nu. Les échantillonnages suivants ont été réalisés juste après des traitements au sulfate de cuivre, source reconnue de l'accumulation de Cu dans les sols viticoles. Cependant, ces processus n'ont eu lieu qu'une seule fois sur la côte Vermeille et par deux fois à Calce, le climat étant sec en cette période. L'étape suivante était conditionnée par l'occurrence d'un épisode de pluie significatif induisant un premier lessivage des sols de surface et un potentiel transferts des formes de Cu labile (traitements) vers la solution de sol ou les horizons profonds. La parcelle de Calce étant mise à disposition dans le cadre du projet Hol Inclusive, nous avons eu l'occasion d'échantillonner une dernière fois correspondant à un deuxième T_0 avec une année de décalage.

Chaque échantillonnage a été réalisé en différents endroits des parcelles afin d'éviter des biais de contamination aléatoire et d'avoir différents réplicas solidifiant la valeur moyenne obtenue. En parallèle, des échantillons de sols ont été prélevés en dehors des vignes et seront considérés comme fond géochimique naturel sans influence majeure des traitements répétitifs.

3 Traitement et analyse des échantillons en laboratoire

L'ensemble des traitements ont été réalisés sous hotte à flux laminaire ou en salle blanche afin d'éviter toute forme de contamination. L'ensemble des analyses métalliques seront réalisées sur la fraction inférieure à 63 μ m car il a été prouvé qu'elle est la plus active de la fraction particulaire (Förstner and Salomons, 1980; Ruiz et al., 1991; Ruiz and Romero, 1992; Zhang et al., 2002) et souvent utilisée en géochimie pour minimiser la variabilité granulométrique (Meybeck, 2013; Meybeck et al., 2004). De plus, il est désormais acquis que les métaux ont globalement une affinité particulière avec la fraction fine (Kolpak et al., 1998; Roussiez et al., 2005b).

L'ensemble du matériel utilisé pour les manipulations est lavé dans des bains successifs d'acide chlorhydrique 5N (TraceSELECT®, Fluka) durant 48h puis rincer trois fois dans de l'eau milliQ ultra pure (18.2 M Ω ·cm).

3.1 Traitement des échantillons fluviaux

Après chaque campagne de terrain, l'eau est stockée dans des bouteilles en polypropylène pré-nettoyées à l'HCl 1N, dans une chambre réfrigérée (4°C) avant d'être rapidement filtrée en laboratoire à travers des filtres en acétate de cellulose préalablement nettoyés (HCl 0.1N pendant 24h) et pesés (47 mm de diamètre et 0,45 μ m de porosité) pour l'analyse des métaux traces. Immédiatement après la filtration, les filtres sont séchés à température ambiante sous hotte à flux laminaire. Ces derniers seront pesés afin de connaître la quantité de matière sur le filtre et la concentration en matière en suspension dans les fleuves (selon le volume filtré), avant analyse de la fraction particulaire. Quelques gouttes d'HNO₃ sont ajoutées à l'eau filtrée (ajusté à HNO₃ 2%) pour l'analyse ICP-MS de la fraction dissoute.

3.2 Traitement des échantillons atmosphériques

Les seaux de collecte sont fermés et conservés en chambre réfrigérée (4°C) avant d'être rapidement traités. 500ml d'eau milliQ sont utilisés afin de rincer l'ensemble du seau contenant les dépôts secs. L'eau est ensuite filtrée sur un filtre en cellulose afin de récupérer l'intégralité des poussières. L'eau filtrée est acidifiée (de la même manière que celle des fleuves) pour la future analyse de la fraction dissoute quand les filtres seront séchés à température ambiante. Le protocole est identique pour les dépôts humides ou totaux à la différence près que l'eau de pluie est utilisée pour nettoyer les bords du seau de collecte. Le nettoyage des seaux se réalise en trois étapes successives (chacune) : Décon (X%, minimum 24h), HCl 1N (minimum 24h) et rinçage 3 fois à l'eau milliQ.

3.3 Traitement des schistes de la côte Vermeille

Les échantillons de schistes récoltés sur le terrain sont par la suite séchés dans une étuve à 40°C. Une faible portion de roche est broyée dans un mortier en agate afin d'éviter toute contamination métallique. La poudre obtenue est tamisée à travers un tamis en nylon de taille de pore 63µm afin de faciliter la minéralisation en évitant les éléments grossiers résiduels après le broyage. La fraction récupérée est conservée à température ambiante dans un sachet plastique avant la pesée de 20 mg pour les futures minéralisations.

3.4 Traitement des sols viticoles

Une fois correctement annotés, les sachets ayant servis pour le transport des sols viticoles sont placés à l'étuve à 40°C afin de les sécher et d'évacuer l'humidité afin de réaliser les pesées sur la fraction sèche. Une première analyse granulométrique grossière est effectuée en tamisant les sols secs à travers deux tamis en nylon de respectivement 2mm puis 63µm de taille de maille. Le nylon est le matériau privilégié afin d'éviter les contaminations métalliques des échantillons. Les fractions sont pesées séparément pour déterminer le pourcentage massique de chaque fraction granulométrique qui sera individuellement conservées dans des sachets plastiques.

3.5 Protocole analytique

3.5.1 Première méthode de minéralisation (2006-2016)

L'objectif de ce genre de protocole est de solubiliser la matière minérale en vue des analyses à l'ICP-MS pour obtenir les teneurs totales en métaux dans des matrices solides.

Au cours de ces travaux de thèse, deux méthodes de minéralisation différentes ont été utilisées et toutes deux adaptées pour des quantité de matière d'environ 20mg ou des filtres en cellulose chargés de particules. Cette première méthode concerne les échantillons de la base de données MOOSE antérieurs à 2017.

Celle-ci reprend le protocole d'attaque sur plaque chauffante de (Dumas et al., 2014) et se divise en plusieurs étapes. Les échantillons sont placés dans des réacteurs en téflon résistant aux acides où sont ajoutés 1ml d'acide nitrique (HNO₃) (l'ensemble des acides utilisés lors des protocoles sont de qualité supérieure (TraceSELECT®, Fluka ou Suprapure, Merck)) chauffés à 50°C et passés aux ultrasons (afin d'imbiber l'ensemble des particules et de mieux dégrader les filtres en cellulose). Par la suite, l'ajout de 0.5ml d'eau oxygénée (H₂O₂) et de 0.5ml d'HNO₃ permet de dégrader la matière organique et de détruire les carbonates. La réaction est maintenue à température raisonnable afin d'éviter les projections d'eau oxygénée lors de la réaction qui est exothermique en présence de MO. Après évaporation et reprise de l'échantillon dans 0.5ml d'HNO₃, 0.5ml d'acide

fluorhydrique (HF) sont ajoutés. Les échantillons sont à nouveau passés aux ultrasons et chauffés à 90°C pendant 12h minimum afin de minéraliser les silicates. En cas de résidus sombres, l'étape de dégradation de la matière organique résiduelle est répétée après évaporation jusqu'à ce que la solution apparaisse limpide.

Les échantillons sont ensuite repris dans HNO₃ passé aux ultrasons. L'objectif est d'obtenir un facteur de dilution de l'ordre de 2000 correspondant à une solution de concentration de 0.5 g.L⁻¹ compatible avec une analyse ICP-MS classique.

3.5.2 Seconde méthode de minéralisation (2017-2022)

L'un des inconvénients du premier protocole évoqué était le temps nécessaire pour réaliser un run complet de minéralisation (environ 1 semaine). Cet aléa a été compensé par l'acquisition d'un système de digestion par micro-ondes Anton Paar ([Figure II. 12. A](#)) nécessitant d'adapter la technique de minéralisation.

Les échantillons sont placés dans des réacteurs en téflon. Le protocole peut être appliqué pour des quantités de matière plus importantes que les 20mg initiaux. Dix échantillons peuvent être minéralisés par run et deux runs peuvent être effectués en une journée.

Les minéralisations se font par un mélange d'eau régale (5ml HNO₃ + 2ml HCl) et 2ml d'HF afin de solubiliser l'intégralité de la matière minérale. Les échantillons sont montés progressivement à 100°C pendant 10 minutes, un premier palier conservé pendant 10 minutes. Le processus est répété avec un second palier à 180°C avant refroidissement. L'échantillon minéralisé est ensuite évaporé à sec à 90°C dans des tubes en polypropylène avant l'étape de reprise qui est identique à celle du premier protocole de minéralisation.

Afin de laver les réacteurs, 8ml d'HNO₃ sont ajoutés puis passés au micro-ondes. La méthode de lavage consiste à chauffer progressivement à 180°C pendant 15 minutes. Les réacteurs sont ensuite rincés à l'eau milliQ. Les bombes en téflon sont nettoyées en faisant chauffer à 90°C successivement un mélange de 1ml HNO₃ + HF puis 0.5ml d'HNO₃ avant de rincer à l'eau milliQ.

3.5.3 Analyse ICP-MS

La technique utilisée dans cette étude pour estimer les teneurs en éléments majeurs et traces dans la phase dissoute et particulaire de diverses matrices est la spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS, Agilent 7700X) ([Figure II. 12. B](#)). Le principe de fonctionnement d'un ICP-MS est décrit en détail dans [Marin, \(1998\)](#). Succinctement, ces appareils produisent un plasma, défini comme un gaz (Argon) partiellement ionisé par induction électromagnétique, dans lequel sont introduites des gouttelettes de solutions à analyser ionisées. Les ions sont ensuite séparés suivant leur rapport masse/charge et un détecteur reçoit un signal proportionnel à la concentration.

Une gamme étalon est préparée en amont à partir d'une solution standard multi-éléments

avec des concentrations connues en éléments traces et majeurs. Les teneurs s'étendent de 0.01 à 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les éléments traces et de 0.1 à 5000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les éléments majeurs. Cette courbe étalon permet par la suite d'estimer la concentration des éléments dans les échantillons à partir du nombre de coups correspondant mesurés par l'ICP-MS.

Des solutions de référence d'eau de rivière et naturelle (SLRS-6 CNRC, 1640a NIST et 1643-f NIST) avec des concentrations connues pour 22 éléments sont également passées à l'ICP-MS. Ces standards servent d'une part à s'assurer avant chaque analyse que l'appareil est correctement calibré et d'autre part de confirmer la justesse d'analyse d'échantillons similaires tels que les fractions dissoutes des eaux des fleuves et des retombées atmosphériques. Ces solutions sont régulièrement analysées tous les 30 échantillons, après le passage d'une gamme d'étalonnage. Le traitement des données se fait en ayant pour objectif d'obtenir, tout en considérant l'erreur standard, les concentrations références des éléments de ces solutions certifiées. Le traitement est ensuite appliqué à l'ensemble des échantillons suivant la calibration.

De la même manière, afin de certifier la précision analytique et la reproductibilité des protocoles appliqués pour la minéralisation des matières solides, des matériaux de référence de sédiments estuariens ou marins (1646a NIST, MESS-4 CNRC) et des blancs analytiques ont également été minéralisés et analysés dans les mêmes conditions que les échantillons et ont fourni des rendements satisfaisants (on obtient un recouvrement moyen de 95% pour le Cu) et aucun signe de contamination par les filtres en cellulose.

En parallèle des analyses, un standard interne composé de Sc, Ge et Re est injecté en continu afin de vérifier la stabilité de l'ICP-MS.

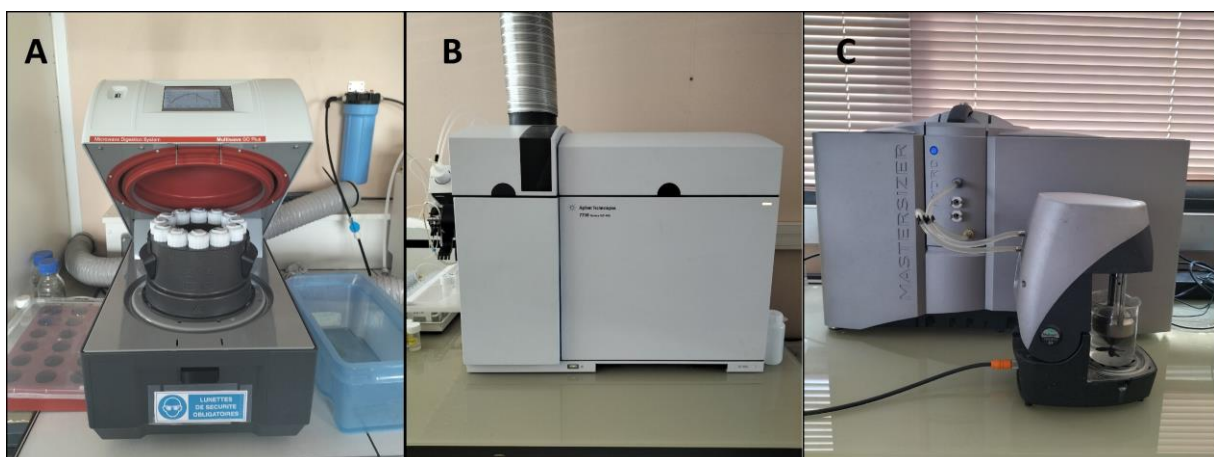


Figure II. 12 : Photographies des appareils analytiques utilisés : (a) Système de digestion par micro-ondes anton paar. (b) ICP-MS Agilent 7700X. (c) Granulomètre laser Mastersizer 2000.

3.5.4 Analyse granulométrique fine

L'analyse granulométrique de la fraction fine ($< 63\mu\text{m}$) des sols, sur laquelle sont réalisées les analyses, a été effectuée via le granulomètre laser Mastersizer 2000 (Malvern) (Figure II. 12. C). Le but est de vérifier si les potentielles variations des teneurs en matériel fin argileux ($< 2\mu\text{m}$) ont une influence sur les teneurs en métaux dans les différents sols étudiés. L'appareil effectue une classification granulométrique en fonction du volume des particules passant dans la cellule. Cinq mesures sont réalisées par échantillon pour ensuite déterminer une moyenne et éviter de potentielles anomalies.

4 Méthodes de calcul

4.1 Détermination des flux de matière

4.1.1 Export de matière en suspension par les fleuves

L'établissement d'un bilan global des flux de matière en suspension (MES) exportées par voie fluviale au GdL a toujours été difficilement réalisable en raison de l'absence de données régulières disponibles à l'exception du Rhône. Ceci est donc particulièrement problématique pour les fleuves côtiers, caractérisés par des régimes torrentiels, individuellement étudiés (Petelet-Giraud and Negrel, 2007; Serrat, 1999; Serrat et al., 2001) de façon sporadique. Au fil du temps, les études se sont multipliées et renforcées dans le but de réaliser un bilan global d'exports de MES par les fleuves au Golfe du Lion (Sadaoui et al., 2016).

L'un des freins majeurs pour réaliser un bilan précis est la fréquence d'échantillonnage notamment pendant les périodes de crues, des événements caractéristiques des fleuves côtiers méditerranéens. Diverses études réalisées ont démontré qu'une résolution très précise avec un pas d'échantillonnage horaire était optimal pour estimer précisément les variations des flux de matière lors de ces événements extrêmes (Coyne et al., 2007, 2004).

La méthode SiRCA, développée par Sadaoui et al. (2016) est un modèle de flux de sédimentaire permettant d'estimer les concentrations en MES et le flux correspondant sur la base du débit du fleuve. Contrairement aux modèles précédemment utilisés, ce dernier propose une double régression (Figure II. 13) en supposant une augmentation plus importante de la teneur en matières en suspension pour des débits plus élevés délimités par un point de rupture propre à chaque fleuve.

Contrairement au monitoring mensuel dans le cadre du SNO MOOSE, ce modèle permet, à partir des débits moyens journaliers des fleuves, de calculer les flux de MES exportés quotidiennement pour l'ensemble des fleuves étudiés. Les données de débit validées sont disponibles et récupérées sur le portail HYDRO SCHAPI (<https://hydro.eaufrance.fr/>)

(HYDRO, 2023) les stations de jaugeage sélectionnées sont celles avec le plus de données à disposition proches de l'embouchure des fleuves et des points de collecte du suivi MOOSE (Figure II. 2). Il persiste quelques lacunes dans les séries temporelles de débit des différents fleuves. Ceci concerne un pourcentage, certes minime, mais non négligeable de l'ensemble des données. Celles-ci ont été comblées à partir de débits observés aux stations hydrologiques les plus proches. Certaines stations n'ont pas fonctionné pendant des périodes étendues. Le comblement des données manquantes a été réalisé à partir de l'interpolation linéaire basée sur des corrélations entre les données des stations retenues et celles des stations voisines pour une période de mesure commune (Lespinas et al., 2010).

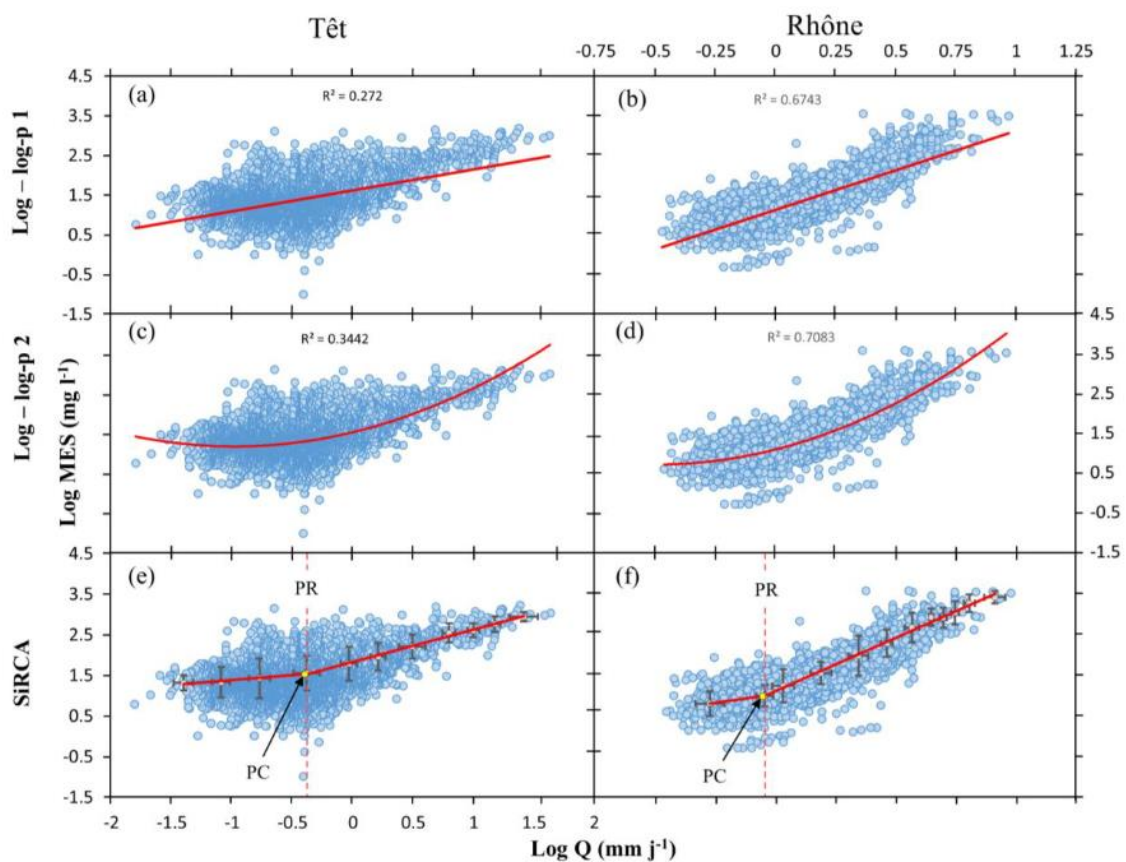


Figure II. 13 : Repris de Sadaoui et al., (2016). Teneurs en matières en suspension dans la Têt et le Rhône en fonction du débit suivant un modèle de double régression (SiRCA) comparé aux modèles classiques.

En employant cette méthode, il a été possible d'estimer les flux de matière au Golfe du Lion depuis 1977. Ainsi deux périodes d'études peuvent être considérées dans cette étude. La première, une échelle court terme, correspond à la base de données MOOSE avec les teneurs en métaux connues pour l'ensemble des fleuves de 2006 à 2022. A partir de ces données observées, des tendances pourront être décelées et appliquées aux flux de matière sur la période 1977-2023. L'analyse des coefficients de régression ou la

comparaison des valeurs moyennes sur différentes périodes distinctes permettront de juger les variations sur le long terme dans un contexte de changement climatique.

La station de mesure du Rhône est située à Arles. Ainsi, les flux exportés correspondent à ceux de l'affluent majeur, le Grand Rhône. Le second affluent, le Petit Rhône, n'est pas pris en considération. Diverses études ont démontré que les bilans de ce dernier représentaient 10% des exports du Rhône (Arnaud-Fassetta et al., 2003; Dufois et al., 2014; Eyrolle et al., 2004; Ollivier et al., 2010). Les bilans ont donc été calculés de cette façon en supposant que les deux affluents gardent la même signature géochimique (Delile et al., 2020; Pont et al., 2002), la diffluence étant située trois kilomètres en amont avec aucun apport latéral jusqu'à l'exutoire.

Des flux spécifiques sont calculés en divisant les bilans globaux par la taille du bassin versant. Le fait d'exprimer les flux de matière par unité de surface permet de comparer les différents compartiments étudiés (Rhône, fleuves côtiers et atmosphère), avec des fonctionnements drastiquement différents, entre eux.

4.1.2 Quantification des dépôts de poussières atmosphériques

La quantité de matière récupérée sur le filtre est pesée et divisée par la surface du seau afin d'exprimer un flux de particule par unité de surface et par période de collecte (14 jours). Ce flux peut être divisé par le nombre de jour de collecte afin d'exprimer un flux de matière journalier. Ces valeurs sont additionnées pour chaque année et les deux fractions (humide et sèche) sont elles aussi additionnées afin d'obtenir un flux spécifique total annuel.

Pour les calculs du bilan global au Golfe du Lion, les flux spécifiques annuels sont multipliés par sa surface en faisant l'approximation que les retombées atmosphériques sont relativement homogènes sur l'ensemble de la zone (voir chapitre IV).

4.2 Calcul des flux de Cu exportés par les fleuves

4.2.1 Flux de Cu particulaire

Diverses méthodes pour estimer les flux de Cu particulaire annuels ont été testées afin de tirer profit, au mieux, du protocole d'échantillonnage du SNO MOOSE. Celles-ci seront développées plus en détail dans le chapitre III.

4.2.2 Flux de Cu dissous

Au contraire des teneurs en métaux dans la fraction particulaire, les analyses des concentrations en Cu dissous ne sont réalisées que depuis 2012 à l'exception de la Têt grâce à des campagnes indépendantes effectuées par le passé.

En moyenne, 70% des mois ont pu être échantillonnés avec les teneurs en Cu dissous, valeurs de pH et débits correspondants, des paramètres souvent corrélés dans les études environnementales (Foster and Charlesworth, 1996; Nicolau et al., 2012; Ollivier et al., 2011). Il y a donc un manque de données non négligeable. De plus, dans la Têt, des crues ont été suivies avec une résolution quotidienne à horaire, beaucoup plus précise. C'est lors de ces événements que les teneurs en Cu suivent un comportement plus complexe.

Cependant, ce genre de campagne événementielle n'a pas été reproduite sur les autres fleuves, auxquels on ne peut donc pas appliquer les tendances observées sur la Têt. Tous ces arguments sont en faveur de l'utilisation d'une valeur moyenne annuelle, limitant les biais d'échantillonnage, qui sera appliquée au bilan hydrique des fleuves, permettant de calculer les flux de Cu dissous annuellement exportés au Golfe du Lion. Les variations des teneurs en Cu étant faibles, les exports de cuivre dissous sont de toute manière contrôlés par les débits des fleuves (Briant et al., 2021). Pour combler les années manquantes de 2006 à 2011, la moyenne totale sera utilisée avec le parti pris que les concentrations sont relativement constantes entre les années et qu'elles jouent un rôle mineur dans les estimations des flux de Cu dissous.

4.3 Calcul des flux de Cu atmosphérique

4.3.1 Flux de Cu particulaire

Comme évoqué précédemment, les teneurs en Cu de chaque échantillon sont considérés représentatives de la quinzaine d'échantillonnage. Le suivi étant réalisé en continu, les concentrations sont multipliés par le flux de matière pour estimer les flux de Cu.

Environ 10% des données sont manquantes sur l'ensemble du jeu de données en raison de masses de matière trop faibles sur le filtre et par conséquent difficile à quantifier. Pour pallier cela, les flux de cuivre ont été exprimé en fonction du flux de matière dans la fraction humide et sèche. L'équation est ensuite appliquée aux périodes où seuls les flux de particules sont disponibles.

4.3.2 Flux de Cu dissous

Concernant la fraction soluble, l'intégralité des données de concentrations en Cu dissous sont disponibles. Dans les dépôts secs, pour estimer les flux spécifiques de Cu, les teneurs en Cu sont multipliées par le volume de rinçage du seau (500ml) puis divisées par la surface du seau de collecte (0.064 cm²). Dans les dépôts humides, les teneurs en Cu sont multipliées par le volume de pluie collecté.

4.4 Facteurs d'enrichissement

Le facteur d'enrichissement (EF) (Sutherland, 2000) est un indice qui peut être appliqué pour déterminer les niveaux de contamination dans différentes matrices et fréquemment utilisé dans les études environnementales.

$$EF = \frac{[(Cu/Al)_{\text{échantillon}}]}{[(Cu/Al)_{\text{background}}]}$$

Il consiste en une double normalisation afin de prévenir les différents biais susceptibles d'affecter les concentrations en métaux, comme la granulométrie ou la géologie locale (Kolak et al., 1998; Roussiez et al., 2005b). Le premier rapport est normalisé avec un élément d'origine non anthropique représentatif des variations granulométriques. L'aluminium est un élément répondant à ces critères (Matsunaga et al., 2014) et le plus souvent sélectionné dans les études environnementales (Heimbürger et al., 2010; Poulton and Raiswell, 2000). Par la suite, le second rapport est normalisé avec un fond géochimique représentatif de la signature géologique naturelle d'une région. Ce dernier critère fait débat dans la littérature quant à la méthodologie la plus représentative pour estimer le fond géochimique naturel d'une région (voir chapitre V).

4.4.1 Enrichissement crustal dans les dépôts atmosphériques

La croûte continentale supérieure (UCC) (Wedepohl, 1995) est souvent utilisée comme référence géochimique globale pour calculer les facteurs d'enrichissement dans les retombées atmosphériques (Chen et al., 2019; Matsunaga et al., 2014; Schleicher et al., 2020). Cette méthodologie est trop imprécise pour les calculs de facteurs d'enrichissement dans les dépôts atmosphériques ne prenant pas en compte l'influence de la géologie locale mais peut être légèrement remanier dans le cas de certaines zones d'études impactées par différentes sources de poussières. Ainsi, une pratique courante a évolué afin de différencier, dans les particules atmosphériques, le matériel d'origine crustale des poussières remobilisées via les activités anthropiques en utilisant le facteur d'enrichissement crustal (CEF) (Birmili et al., 2006; Chester et al., 1993). Ce dernier est globalement identique au facteur d'enrichissement classique en utilisant la croûte continentale comme fond de référence et des valeurs seuils différentes pour estimer les niveaux de contamination. Ainsi, cet indice de contamination prend en compte le caractère global de ce référentiel géochimique. La région est sujette à ces sources variables et distinctes reconnaissables dans les événements Sahariens. Des valeurs de CEFs supérieures à 10 indiquent des sources différentes de la croûte continentale supérieure. La formule est la suivante :

$$CEF = \frac{[(Cu/Al)_{\text{dust}}]}{[(Cu/Al)_{\text{ucc}}]}$$

Les calculs de facteur d'enrichissement avec un fond géochimique adapté à la région permettant de déterminer les niveaux de contamination précis dans les dépôts atmosphériques et les fleuves ainsi que la contribution anthropique seront expliqués en détail dans le chapitre 5.

Une fois les facteurs d'enrichissement calculés, il est possible de dissocier sommairement le cu d'origine anthropique du Cu naturel dans les sédiments et dépôts atmosphériques. La proportion de cuivre d'origine anthropique (Dumas et al., 2015) est déterminée selon la formule suivante et exprimée en pourcentage.

$$P_{anthro} = (100 / EF) * (EF - 1)$$

Le ratio Cu anthropique / Cu naturel est ensuite appliqué aux flux de Cu dans les fleuves et dépôts atmosphériques afin de déterminer les apports de Cu avec des origines variées à l'échelle saisonnière et annuelle. Ce point est essentiel dans une région soumise à des influences diverses et régie par les évènements extrêmes.

CHAPITRE III

Bilan des transferts de Cu par voie fluviale :
Importance de la fraction dissoute et des
événements extrêmes

1 Introduction

Au bilan global mondial, diverses études ont démontré que les apports fluviaux particuliers, par charriage ou suspension, sont la forme de transport majoritaire et excède les apports fluviaux dissous et ceux véhiculés par voie atmosphérique d'un facteur 20 (Gaillardet et al., 2003; Jickells et al., 2005; Walling, 2006). Les fleuves représentent donc la voie d'entrée majeure des contaminants, associés aux particules ou en phase dissoute, vers les océans et les mers. Les éléments traces provenant de l'altération de la roche mère ou de sources anthropiques sont généralement transportés sous forme de particules en suspension (Martin and Meybeck, 1979; Oelkers et al., 2011). Ainsi, les fleuves jouent un rôle prépondérant dans le cycle géochimique global des éléments (Gaillardet et al., 2003; Hu et al., 2015; Viers et al., 2009) altérés par les activités anthropiques (Davide et al., 2003; Forstner et al., 1981; Graedel et al., 2004; Thévenot et al., 2007; Viers et al., 2009).

Nous avons identifié dans les parties précédentes que la région du Golfe du Lion était dominée par les apports fluviaux du Rhône et l'occurrence des événements extrêmes dans les fleuves côtiers. De plus, les activités anthropiques, notamment la viticulture, sont fortement développées dans ces bassins versants résultant en de fortes teneurs en Cu d'origine anthropique et potentiellement labile dans les sols de surface.

L'érosion des sols est reconnue comme la source principale de matières en suspension dans les fleuves (Dumas et al., 2015; Lawson et al., 2001) et les pratiques culturales consistant à laisser le sol à nu (exacerbant leur érodabilité) sont courantes dans la viticulture (Fernández-Calviño et al., 2008a; Kosmas et al., 1997; Martínez-Casasnovas et al., 2002). Elle constitue donc l'une des pratiques culturales les plus sujettes à l'érosion (Panagos et al., 2016). Aussi, dans la région, de grandes quantités de Cu peuvent potentiellement être transférées des champs vers les eaux de ruissellement et les sédiments érodés déversés dans le système fluvial à proximité (Banas et al., 2010; El Azzi et al., 2013; Karydas et al., 2015; Ribolzi et al., 2002). Des contaminations locales dans les sols viticoles pourraient donc impacter les fleuves et leur bassin versant dans leur intégralité (Fernández-Calviño et al., 2008b; Xue et al., 2000) particulièrement lors des événements intensément érosifs fréquemment enregistrés dans le bassin méditerranéen (Ballabio et al., 2017). Cette combinaison typique de la région avec des taux d'érosion élevés et de fortes concentrations en Cu peut être particulièrement préoccupante pour l'environnement côtier (El Azzi et al., 2013; Sabatier et al., 2014) générant des épisodes de pollution marine locaux lors des crues (Radakovitch et al., 2008).

Pour évaluer les risques environnementaux dans les zones estuariennes et côtières, il est fondamental que les processus chimiques et physiques qui interviennent au cours des transferts de contaminants soient bien documentés et que les flux d'éléments traces par

voie fluviale soient estimés avec précision (Hu et al., 2015). Cela est d'autant plus critique depuis l'ère industrielle où la charge en métaux dans les rivières et sédiments des bassins versants urbanisés est majoritairement issue des sources anthropiques et provoque donc une contamination (Martínez-Santos et al., 2015).

Les apports de contaminants, notamment dans la région, sont directement liés aux variations climatiques et aux périodes de sécheresse. En effet, la réduction des débits observés dans le monde entier entraine inévitablement une réduction des apports de métaux dissous et particulaire vers le domaine côtier. Cependant, la sécheresse des sols entraîne des ruissellements plus intenses lors des épisodes de pluie méditerranéens pouvant impacter la chimie des fleuves et du domaine marin. Ainsi, il est important de comprendre et de caractériser l'alternance entre les périodes sèches et humide dans la région. Cette caractérisation peut généralement s'appuyer sur l'utilisation d'indices de sécheresse qui permettent de quantifier l'intensité des variations climatiques dans une région.

Ainsi, le travail de ce chapitre s'appuiera sur un suivi continu (débit, charge particulaire, composition chimique des matières en suspension et de la phase dissoute, indices de sécheresse) des principaux fleuves côtiers bordant le Golfe du Lion réalisé sur près d'une vingtaine d'années. Cela permettra d'appréhender de manière précise la dynamique des apports fluviaux en Cu au Golfe du Lion. Ces résultats seront ensuite appliqués sur une échelle de temps supérieur afin d'observer la dynamique du système dans un contexte de changement climatique préoccupant. Les différents objectifs détaillés de cette partie de thèse sont les suivants :

- Déterminer le contexte climatique de la région et des différents bassins versants sur notre période d'étude à l'aide d'indices de sécheresse et de données météorologiques.
- Définir le régime hydrologique global des fleuves du Golfe du Lion en quantifiant les apports de matière (particulaire et dissoute) à une échelle annuelle et saisonnière.
- Déterminer les niveaux de concentrations en cuivre (dissous et particulaire) dans les différents fleuves et caractériser leurs variabilités annuelles. Il s'agit de faire le lien entre les activités anthropiques présentes sur les bassins versants et les concentrations en Cu résultantes dans les sols et les matières en suspension des fleuves de la région.

- Réaliser, pour la première fois, un bilan complet des apports de cuivre particulaire et dissous fluviaux au GDL. On considérera en particulier l'importance de chacune de ces fractions et des événements de crues sur le bilan annuel global. Cela permettra de caractériser la variabilité de la contribution des fleuves méditerranéens sur une échelle annuelle et saisonnière.
- Etudier la dynamique des apports dissous et particuliers sur le long terme à l'aide de données reconstituées depuis une cinquantaine d'années.

Ce travail est réalisé à l'aide d'une base de données riches composée de données observées et publiques ([Données MOOSE, HYDRO, 2023](#), [GIS SOL, 2023](#), [CLC, 2012](#)).

2 Contexte hydro climatique de la région

2.1 Climat méditerranéen et tendances climatiques futures

D'après la classification de Köppen ([Köppen, 1900](#)), le climat méditerranéen se caractérise par des étés chauds et secs et des hivers doux et humides. Les températures sur la période estivale dépassent les 22°C. L'une des caractéristiques marquantes de ce climat affectant la majorité de notre zone d'étude est la démarcation des précipitations entre les différentes saisons. En effet, on observe durant l'intégralité des années de suivi (1960-2023) une alternance entre de longues périodes sèches et des épisodes orageux intenses qui se produisent en hiver et automne notamment sur la période Octobre-Novembre ([Labrousse, 2020](#); [Serrat et al., 2001](#)). La mer Méditerranée agit comme un réservoir de chaleur emmagasinée pendant la période estivale. Lors de configurations de flux de sud, l'air chaud et humide qui s'en dégage en automne vient se confronter aux reliefs bordant la région du Golfe du Lion. Ainsi, en altitude, l'air se refroidit et se condense générant les épisodes orageux ([Labrousse, 2020](#)). Durant ces événements, appelés épisodes cévenols, plus de 100mm de précipitations peuvent tomber localement en l'espace de quelques jours, représentant une grande partie du bilan hydrique annuel sur certains sites. Ces fortes pluies, associées à la topographie escarpée de la région, font converger les ruissellements vers les cours d'eau majeurs amenant la formation de crues 'éclair'. Ces événements extrêmes caractéristiques des fleuves méditerranéens peuvent avoir des conséquences humaines désastreuses ([Llasat et al., 2013](#)) en raison de leur caractère imprévisible ([Petelet-Giraud and Negrel, 2007](#)).

Les crues sont des évènements marquants dans la région car responsables de la majorité des exports de matière et de contaminants associés (Petelet-Giraud and Negrel, 2007). Il est donc nécessaire de bien définir ces épisodes et l'évolution de leur nombre et intensité dans un contexte de réchauffement climatique.

La loi d'ajustement de Gumbel, (1958) est une loi d'ajustement statistique de distribution que l'on utilise pour calculer les débits seuils associés à différentes périodes de retour choisies. Ainsi, dans le cadre des fleuves bordant le Golfe du Lion, un débit seuil avec une période de retour de 1.4 ans a été choisi comme significatif d'une crue éclair (Dumas et al., 2015; Sadaoui et al., 2016). Pour certains fleuves, cela correspond à un ratio de 10 par rapport au débit moyen du fleuve, seuil souvent considéré pour les crues de la Têt (Serrat et al., 2001) ou de l'Hérault (Petelet-Giraud and Negrel, 2007).

Il est désormais reconnu que nous sommes dans un contexte d'augmentation généralisée des températures à l'échelle globale et notamment dans le sud de la France. Les tendances futures s'accordent pour prédire également une augmentation des températures extrêmes dans le bassin méditerranéen (Labrousse, 2020; Lionello and Scarascia, 2020).

Selon les différents scénarios, de nombreuses régions vont également être affectées par une augmentation des évènements de précipitations extrêmes (Masson-Delmote et al., 2021). En revanche, dans le sud de la France, aucune tendance claire de ce genre ne semble se dessiner. Au contraire, les travaux de Labrousse, (2020) suggèrent que les débits minimaux vont avoir tendance à diminuer tout comme les débits maximaux.

Ainsi, les tendances s'accordent pour dire que la région, dans le futur, sera plus impactée par la sécheresse, avec des températures plus élevées et des débits plus faibles, que par une accentuation des évènements extrêmes, caractéristiques de la région.

2.2 Indices de sécheresse

La sécheresse est l'une des principales causes naturelles de dommages agricoles, économiques et environnementaux (Vicente-Serrano et al., 2010). Les sécheresses se caractérisent par une longue période sans précipitations, mais il est difficile d'en déterminer le début, la durée et la fin. Il est donc complexe de quantifier objectivement leurs caractéristiques en termes d'intensité, d'ampleur, de durée et d'étendue spatiale (Vicente-Serrano et al., 2010). C'est pourquoi de nombreux efforts ont été consacrés au développement de techniques d'analyse et de surveillance des sécheresses. Ainsi, un certain nombre d'indices objectifs ont été développés au cours du vingtième siècle pour l'analyse des périodes de sécheresse. Cependant, la subjectivité dans la définition de la sécheresse rend très difficile l'établissement d'un indice de sécheresse unique et universel (Heim, 2002). Ces indices sont donc utilisés pour détecter des périodes de sécheresses

météorologiques à partir de données climatologiques telles que les précipitations, l'évapotranspiration ou les températures issues de la base de données SAFRAN. Ces indices peuvent être calculés pour chaque bassin versant. Seuls deux seront utilisés dans cette étude.

2.2.1 Calcul des indices de sécheresse

2.2.1.1 Indice standardisé des précipitations et de l'évapotranspiration potentielle (SPEI)

Le SPEI (Vicente-Serrano et al., 2010) est adapté du SPI défini par Mckee et al. (1993). Il est basé sur des données de précipitations et de températures et a l'avantage de combiner un caractère multiscalaire avec la capacité d'inclure les effets de la variabilité de la température sur l'évaluation de la sécheresse. La procédure de calcul de l'indice implique un bilan hydrique climatique, l'accumulation des déficits/excédents entre les précipitations et l'ETP mensuelle. Le calcul du SPEI est proposé via une commande disponible dans le logiciel R. Le détail de la fonction est retranscrit dans Vicente-Serrano et al. (2010). L'indice peut également être calculé avec un pas de temps de 12 mois, soit une échelle annuelle.

2.2.1.2 Indice de reconnaissance de sécheresse (RDI)

Le RDI (Tsakiris and Vangelis, 2005) est un indice basé sur le ratio des précipitations et de l'évapotranspiration potentielle. A l'image de l'indice précédent, les valeurs de RDI sont calculées avec un pas de temps mensuel et annuel. Bien que plus récents, ces paramètres partagent la même classification que de nombreux indices de sécheresse d'après McKee et al. (1993) (Tableau III. 1) afin de déterminer l'intensité des périodes sèches et humides d'une région. Ces indices ont été calculés chaque mois et chaque année sur la période entre 1960 et 2023, période où les données climatiques étaient disponibles.

Tableau III. 1 : Valeurs seuil des différents indices de sécheresse et niveau de sécheresse correspondant d'après Mckee et al. (1993).

Statut de sécheresse	Valeurs de SPEI & RDI
Extrêmement humide	≥ 2
Très humide	1.5 à 1.99
Modérément humide	1.0 à 1.49
Proche de la norme	-0.99 à 0.99
Modérément sec	-1.49 à -1.0
Très sec	-1.99 à -1.5
Extrêmement sec	≤ -2

2.2.2 Variations climatiques observées sur les bassins versants

Les discussions sur les tendances futures sont pessimistes mais le constat climatique préoccupant est d'ores et déjà une priorité actuelle. En effet, si l'on observe la tendance des valeurs de SPEI mensuelles, notre période d'étude resserrée s'étendant de 2006 à 2022, s'inscrit dans un contexte de sécheresse généralisé à l'ensemble des sept bassins versants étudiés (Figure III. 1).

Sur la période 1960-2004, nous pouvons observer une alternance régulière entre les périodes humides et sèches sur l'intégralité des bassins versants. En moyenne, sur la période, 64% des mois présentent des valeurs positives révélatrices d'un statut plutôt humide sur les bassins versants. Cette tendance est homogène sur l'ensemble du pourtour méditerranéen français. La valeur moyenne de SPEI de 1960 à 2004 est de 0.3 confirmant la légère domination des périodes humides). En amont de notre période d'étude, les périodes humides étaient nettement plus intenses (max = 2.3) que les périodes sèches (min = -1.8).

Au contraire, sur la période actuelle s'étendant de 2005 à 2023, les tendances sont complètement inversées sur l'ensemble des fleuves. En effet, les fleuves côtiers et le Rhône présentent un statut sec respectivement pour 85% et 75% des mois. Les fleuves méditerranéens semblent donc plus affectés par la sécheresse et le réchauffement climatique global que le Rhône. Pour celui-ci, cela pourrait s'expliquer par l'influence de plusieurs types de climats (océanique, montagnard, etc...) sur l'ensemble de son bassin versant plus étendu. Selon la classification de [McKee et al. \(1993\)](#), le bassin versant du Golfe du Lion est toujours considéré dans un statut dit 'normal' avec une valeur moyenne de SPEI de -0.8 sur la période 2005-2023. Cependant, ce seuil devrait être passé sous peu au vu des tendances climatiques actuelles. En effet, sur cette période, 44% des mois présentent des valeurs de SPEI inférieures à -1 correspondant à un statut modérément sec.

L'alternance entre les périodes sèches et humides, caractéristiques des variabilités saisonnières et nettement visible sur la période passée, n'est désormais plus présente. Nous observons une phase unanimement sèche pour l'ensemble des bassins versants. De plus, l'intensité des événements de sécheresse extrême (-2.7) est désormais nettement supérieure comparée aux événements humides extrêmes (1.2).

Individuellement, les fleuves ayant subi les plus fortes variations climatiques sont ceux de la plaine du Roussillon : le Tech, la Têt et l'Agly. Ce dernier présente les niveaux de sécheresse les plus intenses en valeur absolue (-3.3). Parallèlement, c'est pour Le Tech et la Têt que l'on retrouve les valeurs de SPEI moyennes les plus faibles (-0.9) et ces cours d'eau présentent également l'augmentation de l'intensité des périodes sèches extrêmes la plus marquée (-1.1 entre 1960 et 2023).

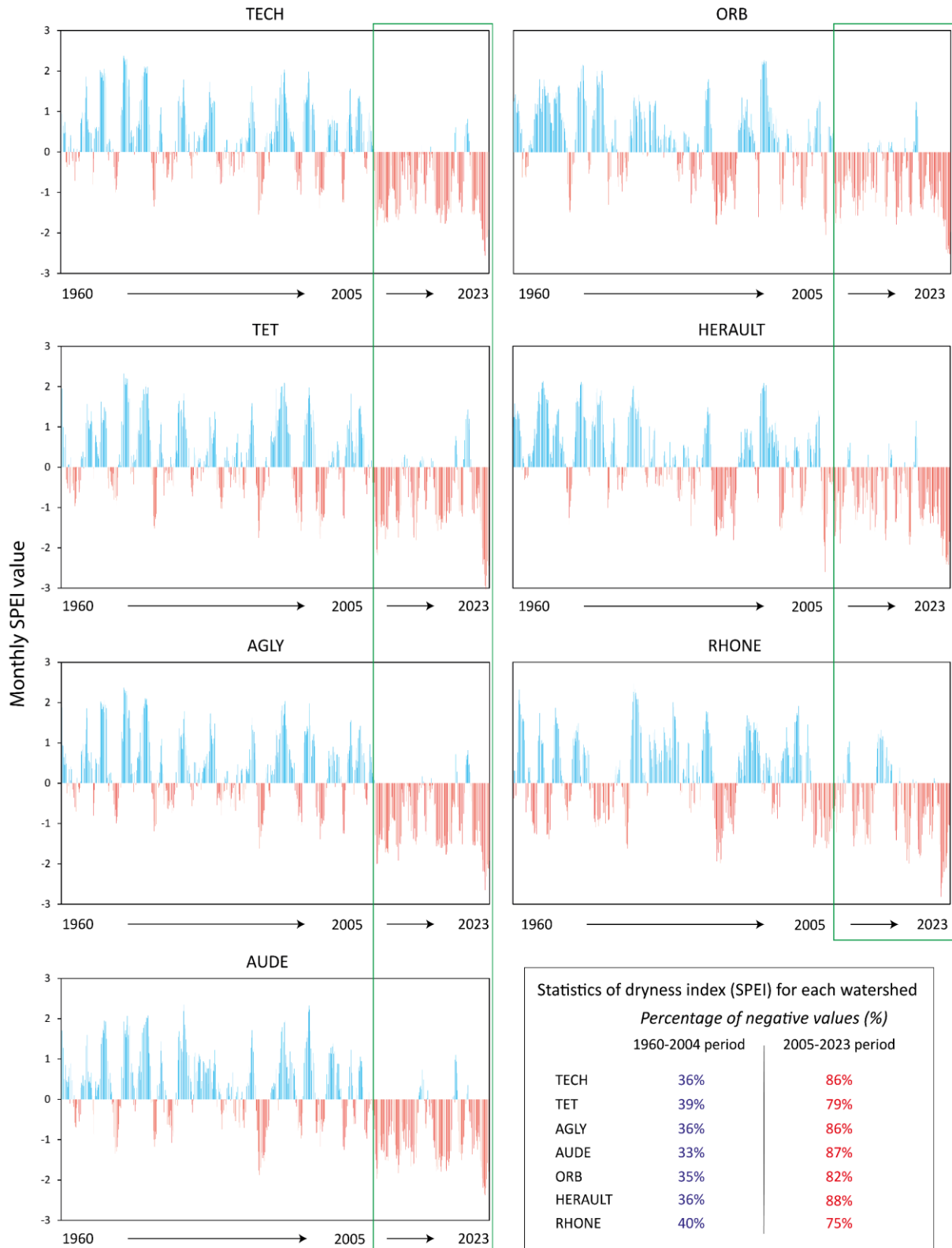


Figure III. 1 : Valeurs de SPEI mensuelles dans les bassins versants des fleuves bordant le Golfe du Lion sur la période 1960-2023. Les valeurs positives en bleues représentent un statut plutôt humide tandis que les valeurs négatives en rouge sont caractéristiques d'un statut sec.

A l'échelle mensuelle, les variations de l'intensité des indices de sécheresse sont homogènes sur toute l'année. Cela signifie que l'impact climatique est non seulement généralisé à l'ensemble des bassins versants mais aussi sur toute l'année. Le fait que les statuts de sécheresse et les valeurs de SPEI soient identiques pour l'intégralité des mois de l'année sur la période 2005-2023 explique le fait que l'on observe plus de cyclicité et cette alternance entre les phases sèches et humides.

L'utilisation des indices de sécheresse nous a permis de quantifier les niveaux de sécheresse liés au réchauffement climatique dans la région. Ces observations sont en adéquation avec les tendances climatiques futures projetées dans les études précédemment citées (Labrousse, 2020; Lionello and Scarascia, 2020). Cela signifie que l'augmentations des températures, combinée à la baisse des précipitations et des débits maximaux et minimaux prévues, risque d'intensifier la période sèche dans laquelle la région est désormais ancrée. Ce changement de paradigme pourrait ainsi influencer les exports de matière et de contaminants associés au Golfe du Lion.

3 Régime hydrologique des fleuves

3.1 Comparaison entre concentrations en MES observées et modélisées

Dans le cadre du SNO MOOSE, le protocole d'échantillonnage des MES des fleuves s'effectue à un pas de temps mensuel. Les débits associés sont relevés sur la banque Hydro. D'après l'étude de Coynel et al. (2004) cet échantillonnage ne permet pas une estimation précise des flux de matière en suspension à l'échelle annuelle. De plus, les concentrations en MES observées et modélisées (voir chapitre II section 4) divergent pour certains fleuves (Figure III. 2). Dans un premier temps, une comparaison sur la période 2006-2014 a été effectuée afin de déterminer la nécessité d'utiliser les données MOOSE pour les calculs de flux particuliers.

Dans le Rhône, les concentrations en MES observées sont du même ordre de grandeur que les concentrations modélisées, bien que ces dernières soient lissées et présentent donc une variabilité plus faible. Les relations avec le débit du cours d'eau suivent les mêmes tendances qui consistent en une augmentation des concentrations en MES pour des débits plus élevés.

En revanche, pour les fleuves côtiers, les corrélations entre les débits des fleuves et les teneurs en matière en suspension sont inexistantes (Figure III. 8). En effet, les concentrations en MES sont constantes, pour l'ensemble des fleuves, pour une large gamme de débits avec une légère augmentation aléatoire pour les débits les plus élevés. Cela résulte en des valeurs de RMSE particulièrement élevées avec un écart moyen entre les données

observées et modélisées de 30.1 mg.L^{-1} . De plus, pour la plupart, ces fleuves n'ont pas été échantillonné lors de périodes de débits très élevés correspondants aux évènements de crues (à l'exception de la Têt) faussant les potentielles estimations des flux de matière lors des évènements extrêmes. Ces arguments démontrent l'utilité d'utiliser le modèle SiRCA (Sadaoui et al., 2016) pour estimer les flux de matière à partir des données de débits moyens journaliers. De plus, cette méthodologie permet également d'appliquer un modèle empirique sur des données hydrologiques passées.

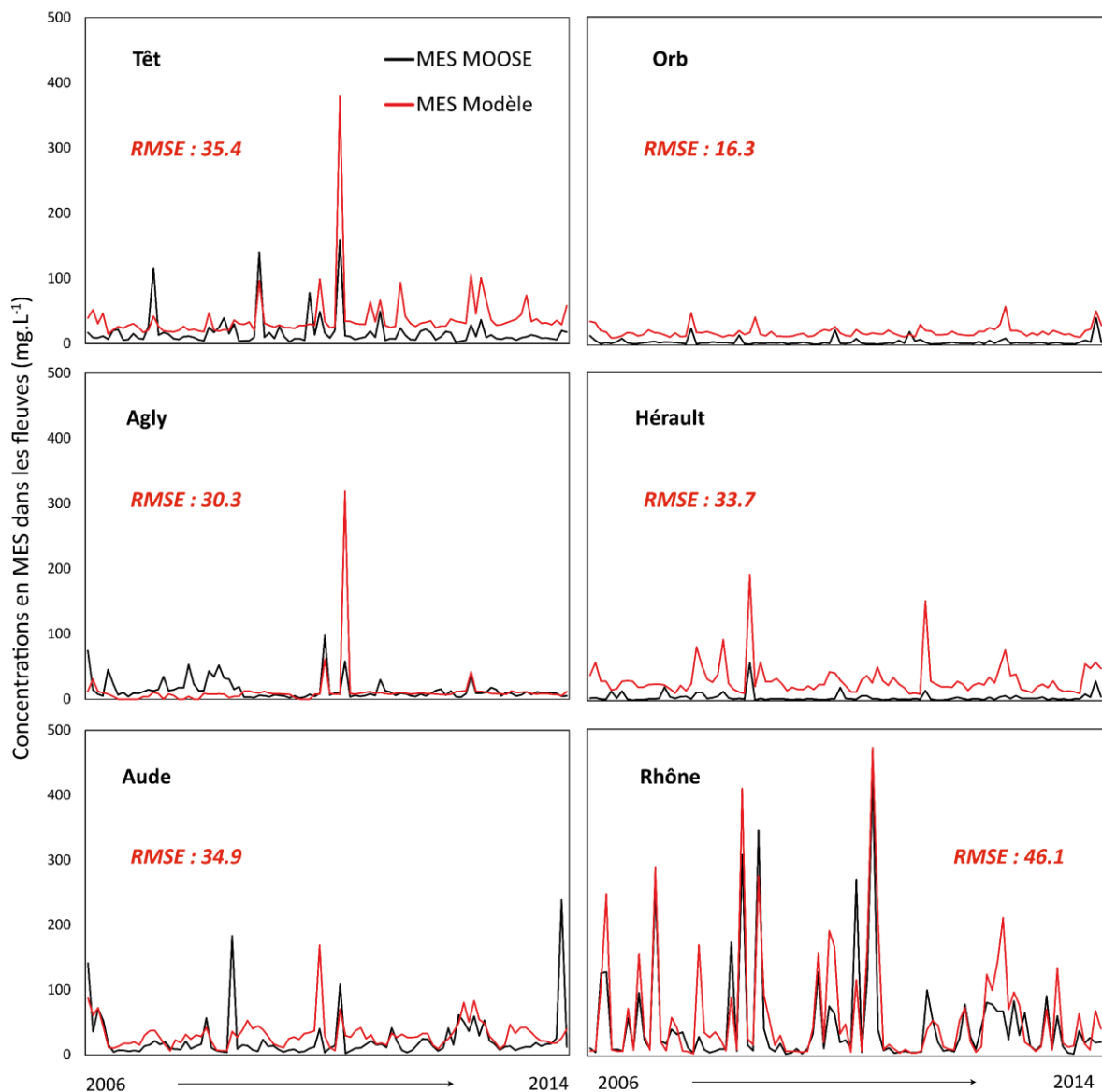


Figure III. 2 : Comparaison des concentrations en MES (mg.L^{-1}) dans les différents fleuves du suivi MOOSE sur la période 2006-2014 : Données in situ vs modèle SiRCA.

3.2 Débits et flux de matière quotidiens (2006-2022)

Les régimes hydrologiques des fleuves méditerranéens et du Rhône sont fortement contrastés. Il est donc nécessaire, dans un premier temps, de réaliser une analyse des données de débits et flux de matière associés de façon individuelle pour les différents cours d'eau suivis lors du protocole MOOSE.

Si l'on compare les débits des fleuves étudiés sur notre période d'étude (2006-2022) (Tableau III. 2) avec les études précédentes réalisées dans la région (Dumas et al., 2015; Ollivier et al., 2011; Petelet-Giraud and Negrel, 2007; Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2012; Serrat et al., 2001; Serrat and Depraetere, 1997), nous observons une diminution généralisée des débits. A titre d'exemple, en comparaison avec le début et la fin du siècle précédent, les débits moyens annuels de la Têt, de l'Hérault et du Rhône ont respectivement diminués de 28, 40 et 9%. L'impact du réchauffement climatique sur les ressources en eau des fleuves ne se ressent pas uniquement sur les débits moyens mais également sur les débits minimaux et maximaux avec une baisse respective de 35 et 31% pour le Rhône. Par ailleurs, Radakovitch et al. (2008) avait précisé que des crues de forte intensité avaient été analysées lors de son suivi (2001,2002,2003) induisant des débits moyens supérieurs à la normale. Ces évènements masquent donc une tendance qui devrait être plus sévère pour ce fleuve. Ces résultats vont tout de même dans le sens des observations de Labrousse, (2020).

Ceci démontre déjà la situation critique dans laquelle se trouve la région avec un développement démographique et des activités anthropiques nécessitant des ressources en eau conséquentes, qui sont soumises à des changements hydrologiques régionaux.

Tableau III. 2 : Données statistiques des valeurs de débits moyen journalier ($m^3.s^{-1}$) et flux de matière journalier ($T.jour^{-1}$) pour les sept fleuves côtiers étudiés sur la période 2006-2022.

Fleuves	Tech		Têt		Agly		Aude		Orb		Hérault		Rhône	
	Débit	SPM	Débit	SPM	Débit	SPM	Débit	SPM	Débit	SPM	Débit	SPM	Débit	SPM
Unité	($m^3.s^{-1}$)	($T.jour^{-1}$)	($m^3.s^{-1}$)	($T.jour^{-1}$)	($m^3.s^{-1}$)	($T.jour^{-1}$)	($m^3.s^{-1}$)	($T.jour^{-1}$)	($m^3.s^{-1}$)	($T.jour^{-1}$)	($m^3.s^{-1}$)	($T.jour^{-1}$)	($m^3.s^{-1}$)	($T.jour^{-1}$)
MIN	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.4	0.2	1	0.3	1	0.3	163	13
Q25	1	1	2	4	0.4	0.3	5	8	6	7	5	7	888	606
Q50	3	2	3	9	1	1	17	38	11	17	14	30	1310	2141
Q75	6	5	7	20	2	2	37	118	26	47	28	76	1970	9491
MAX	561	82113	777	100422	741	231129	1390	116913	1120	65917	1050	48948	7330	1147460
MEAN	6	80	7	131	4	159	31	246	22	138	29	289	1556	14665
Radakovitch et al., (2008)			10				48		29		48		1700	

Comme évoqué précédemment, les fleuves méditerranéens se distinguent du Rhône. Les débits moyens et flux de matière des fleuves sont dans l'ordre pour le Tech, la Têt, l'Agly, l'Aude, l'Orb, l'Hérault et le Rhône respectivement de 6, 7, 4, 31, 22, 29 et 1556 m³.s⁻¹ et 80, 131, 159, 246, 138, 289 et 14665 T.jour⁻¹. On observe en moyenne un ratio de 173 entre le débit moyen du Rhône et celui des fleuves côtiers agrégé, et de la même manière un ratio de 100 pour les flux de matière. Les débits minimaux de ces derniers sont compris entre 0.0 et 1 m³.s⁻¹ contre 163 m³.s⁻¹ pour le Rhône. Les apports sédimentaires du Rhône sont continus tout au long de l'année avec au minimum 13 tonnes de sédiments exportés quotidiennement contre 0.9 pour l'ensemble des fleuves méditerranéens. Leur contribution au bilan sédimentaire du Golfe du Lion sur ces périodes de débits extrêmement faibles est donc infime. Si l'on compare les différentes données statistiques et notamment les quartiles, on observe une anomalie pour les fleuves méditerranéens avec une médiane (Q50) qui diverge grandement de la moyenne ce qui n'est pas le cas pour le Rhône. Ces valeurs moyennes sont même largement supérieures au 3ème quartile et ne sont donc pas représentatives du régime hydrologique de base des fleuves. Cela s'explique par l'influence des crues éclair, typiques du climat, qui impacte la dynamique hydro sédimentaire de ce type de fleuves. Ces évènements extrêmes régissent les exports de matériel dans les fleuves méditerranéens. Ainsi, l'intégralité des études réalisées dans la région s'attachent à dissocier les conditions dites classiques des conditions « extrêmes » (Nicolau et al., 2012, 2006).

Plus un fleuve est à caractère torrentiel, plus son fonctionnement sera contrôlé par les crues éclair. La torrentialité se définit par le rapport entre le débit seuil de crue et le débit moyen (Sadaoui, 2016). Par extension, il est possible de considérer cela comme l'intensité de variation du débit d'un fleuve en cas d'évènement extrême. Plus un fleuve est torrentiel, plus la différence entre les conditions normales et les conditions en crues seront marquées. Les débits et flux quotidiens maximaux, tirant la moyenne vers le haut, sont évidemment observés durant ces épisodes rares où la majorité du bilan sédimentaire annuel est exporté en l'espace de quelques jours voire heures. Le ratio entre les valeurs maximales (débit et flux de MES) du Rhône et des fleuves côtiers est moindre (de l'ordre de 10) montrant que le Rhône est clairement moins influencé par ces évènements extrêmes.

Les débits et flux de matière maximaux atteints sur la période d'étude sont respectivement de 561, 777, 741, 1390, 1120, 1050 et 7330 m³.s⁻¹ et 82113, 100422, 231129, 116913, 65917, 48948 et 1147460 T.jour⁻¹. Des fleuves méditerranéens, l'Agly est celui avec les flux de matières les plus extrêmes atteints sans pour autant que la période d'étude ait englobé un évènement d'une intensité plus importante que ceux reportés dans les études précédentes. Ce dernier montre le plus haut niveau de torrentialité. En effet, ce fleuve est à sec durant la quasi-totalité de l'année mais présente, durant les périodes de crues, les

taux d'érosion les plus élevés observés sur la période d'étude. Ce point sur les flux spécifiques sera abordé dans la section 3.2.3. Ces évènements remarquables avec des périodes de retour bien plus longues sont rarissimes, peuvent causer des dommages irréversibles et influencer le bilan sédimentaire global du Golfe du Lion. En Janvier 2020, la tempête Gloria a frappé de plein fouet le centre de la plaine du Roussillon avec plus de 300mm de précipitations enregistrées en l'espace de quelques jours dans différentes communes soit l'équivalent de plusieurs mois de pluies. Cet épisode méditerranéen a impacté les bassins versants du Tech, de l'Agly et de la Têt. Les pluies sur ce dernier fleuve ont mené à la formation d'une crue avec une période de retour d'au moins 50 années (Meslard et al., 2022).

La dynamique des fleuves côtiers a été étudiée individuellement en expliquant les caractéristiques et modes de fonctionnement des fleuves méditerranéens et du Rhône. Désormais il est temps de se pencher sur la dynamique globale des transferts de matière par voie fluviale au Golfe du Lion. Pour ce faire, les débits et flux de matière quotidien des fleuves ont été regroupés et retranscrits sur la Figure III. 3. Comprendre le fonctionnement du système et les processus impactant les transferts est primordial dans un premier lieu pour mieux appréhender les flux de contaminants par la suite.

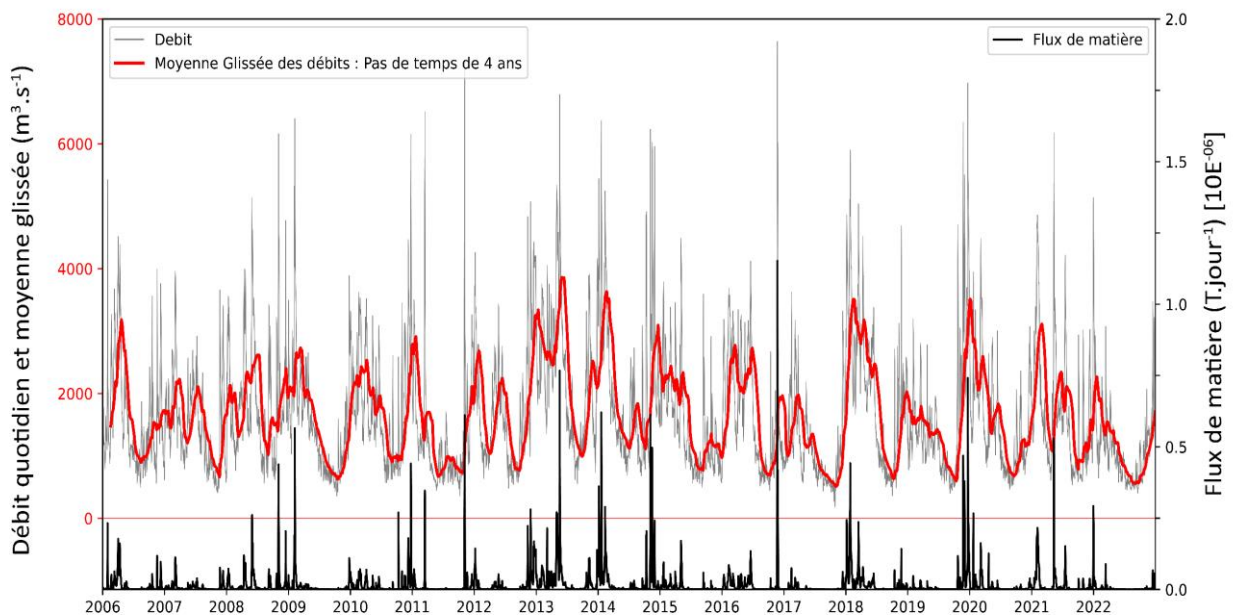


Figure III. 3 : En gris, débit quotidien moyen ($m^3 \cdot s^{-1}$) de l'ensemble des fleuves bordant le Golfe du Lion sur la période 2006-2022. En rouge, moyenne glissée des débits sur un pas de temps de quatre années. En noir, flux de matière quotidien ($T \cdot jour^{-1}$) global par voie fluviale au Golfe du Lion.

L'utilisation d'une moyenne glissée avec un pas de temps suffisamment large permet de mettre en lumière la dynamique initiale des transferts de matière au Golfe du Lion. Ainsi, on observe une cyclicité caractéristique du climat méditerranéen (Radakovitch et al., 2008; Serrat et al., 2001). En effet, se démarque une alternance entre des phases de débits faibles sur la période estivale et des périodes de hauts débits lors des saisons pluvieuses. La saison estivale se définit par une période sèche prolongée induisant un manque de ressources en eau. Au contraire, lors de la période s'étendant d'Octobre à Mars, des épisodes de précipitations plus ou moins intenses se produisent générant une augmentation des débits et des apports de matière dans l'ensemble des bassins versants.

Un régime hydrologique « de base » se distingue grâce à la moyenne glissée. Les débits globaux et flux de matière sont majoritairement contrôlés par le Rhône dans ces conditions hydriques où la contribution des fleuves côtiers est négligeable. Cette observation est corroborée par les données statistiques suivant la même tendance que celles du Rhône. En effet, les trois premiers quartiles pour les débits et flux de matière quotidien globaux sont respectivement de 935, 1394 et 2108 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et 706, 2490 et 10625 $\text{T} \cdot \text{jour}^{-1}$. En moyenne, 1656 m^3 d'eau sont déversés chaque seconde au Golfe du Lion avec des extrêmes variant entre 179 et 7641 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cela s'accompagne par un export quotidien moyen de 15705 tonnes de sédiments fluviaux avec des extrêmes compris entre 35 et 1151816 $\text{T} \cdot \text{jour}^{-1}$. Toujours dans une logique de rapporter ces travaux de thèse dans un contexte de réchauffement climatique, il est constaté, sur une échelle de temps relativement courte, que les débits montrent une légère tendance à la diminution. En revanche, le jeu de données actuelles ne nous permet pas de déceler quelconque tendance vis-à-vis de l'occurrence et de l'intensité des événements extrêmes. Cela rejoint les observations des études évoquées en section 2.1.

Au régime de base, symbolisé par la moyenne glissée, se superpose l'influence des événements extrêmes matérialisés par des hauts pics de débits et d'apports de matière. Ces crues ont toujours lieu sur la période automnale ou hivernale et particulièrement dans les fleuves côtiers. Les épisodes méditerranéens entraînent donc des apports très sporadiques et intenses des fleuves méditerranéens qui viennent impacter localement et rapidement le bilan sédimentaire du Golfe du Lion (Nicolau et al., 2012, 2006). Pour résumer, la région est un système dont le régime hydrologique initial est contrôlé par le Rhône (Durrieu De Madron et al., 2023; Durrieu de madron et al., 2000; Ludwig et al., 2009; Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2012) qui peut être localement et épisodiquement perturbé par les crues éclair survenant dans les bassins versants des fleuves côtiers.

3.3 Bilan des flux de matières annuels au Golfe du lion

Maintenant que le fonctionnement du système étudié est bien compris, il est nécessaire de réaliser les bilans sédimentaires annuels afin de déterminer la variabilité interannuelle et la contribution des fleuves côtiers sur notre période d'étude. Ces estimations seront comparées avec les travaux réalisés précédemment dans la région du Golfe du Lion afin de quantifier la variabilité des flux de MES observée dans un contexte de réchauffement climatique. Les résultats sont retranscrits sur la [Figure III. 4](#).

En moyenne, sur la période d'étude, 6.3 millions de tonnes de sédiments sont exportés chaque année au Golfe du Lion avec une variabilité interannuelle (écart-type standard) modérée de 54%. Les apports annuels varient entre 1.4 et 13 T.an⁻¹, années correspondant également aux extrêmes du Rhône ([Figure III. 4](#)). Cette variabilité, d'un facteur 10, est identique aux résultats de l'étude de [Roussiez et al. \(2012\)](#). Les apports globaux sont contrôlés par ceux du Rhône, corroborant les observations à l'échelle quotidiennes, du bilan sédimentaire du Golfe du Lion représentant en moyenne 94% des apports annuels. Les petits fleuves méditerranéens peuvent être considérés comme un compartiment minoritaire au budget global.

Cependant, leur contribution est particulièrement variable au cours des années (103%). Celle-ci fluctue entre 1% en 2012 et 29% en 2011, une année marquée par des crues dans l'ensemble des bassins versants. Cette forte variabilité interannuelle est retrouvée individuellement dans les apports annuels de chacun des fleuves méditerranéens (133%) et particulièrement dans les fleuves du Languedoc-Roussillon (180%) qui sont les plus torrentiels ([Tableau III. 3](#)). Ces derniers sont donc les plus dépendants des crues éclair.

Les résultats de cette étude ont été comparés avec les travaux de [Sadaoui et al. \(2016\)](#) ayant calculé le budget sédimentaire sur la période 1977-2013 avec la même méthodologie. Des études précédentes ([Milliman et al., 2008](#); [Milliman and Farnsworth, 2011](#)) avaient observé une augmentation des apports sédimentaires fluviaux de 10% dans la région du Golfe du Lion sur la période 1951-2000. Il n'est pas absurde d'observer ces évolutions au vu des indices de sécheresse de la région ([Figure III. 1](#)) avant 2005 où aucune tendance n'était réellement identifiée.

En revanche, entre la période 1977-2013 et la période 2006-2022, nous observons une diminution unanime des apports sédimentaires. Les flux fluviaux globaux ont diminué de 30% ce qui correspond bien à la tendance observée sur le Rhône individuellement (-30%). Les fleuves méditerranéens semblent sensiblement moins impactés par la diminution des flux de particules de 14%. Le Tech est le fleuve présentant le taux de déclin des apports particuliers le plus élevé avec une perte de 42%. Les flux sédimentaires dans l'Agly, l'Aude, l'Orb et l'Hérault sont également à la baisse et présentent des dynamiques semblables par

paire de fleuves à proximité avec pourcentages de perte respectivement de 14, 11, 21 et 28. Les fleuves localisés sur la partie Est du bassin versant du Golfe du Lion semblent donc légèrement plus impactés par la diminution des débits et des apports de particules. La Têt est le seul fleuve côtier présentant une augmentation des flux de matière entre les deux périodes d'étude (7%). Il faut tout de même remettre dans le contexte qu'un évènement centennal (Gloria en 2020) a été enregistré sur la période d'étude avec une quantité de sédiments exportés représentant 1300% de la moyenne des autres années. Ainsi, bien que les fleuves méditerranéens soient également impactés par la baisse des débits, l'occurrence des évènements extrêmes influencera leur bilan moyen. Cela met en avant la nécessité de réaliser un suivi sur le long terme afin de déceler les réelles tendances qui ne seraient pas faussées par un épisode méditerranéen exceptionnel.

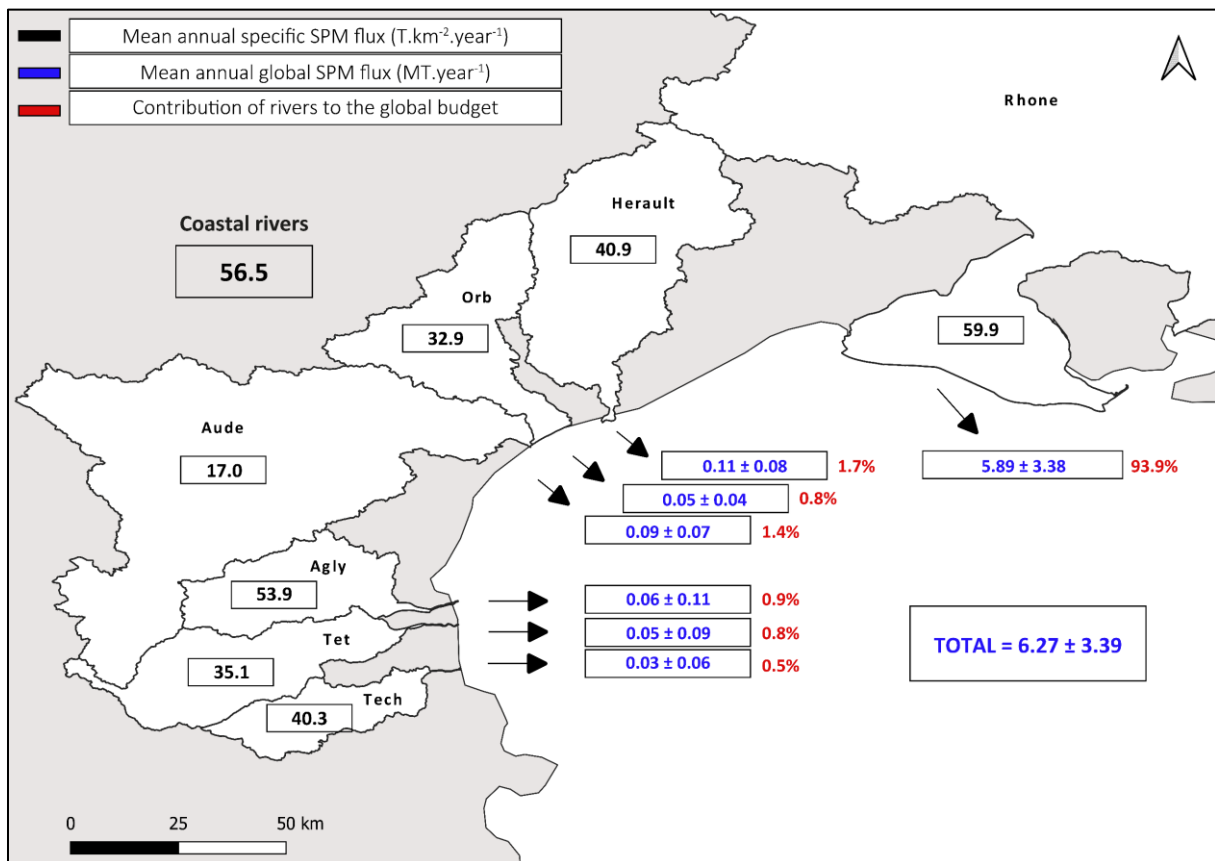


Figure III. 4 : Carte des apports particulaires fluviales annuels (MT.an⁻¹) sur la période 2006-2022. En noir sont exprimés les flux spécifiques par unité de surface (T.km⁻².an⁻¹).

Ces résultats sont en accord avec les nombreuses études précédentes mettant en avant sans équivoque une entrée dans une période de diminution des débits et des apports de matière (Labrousse et al., 2022, 2020; Lespinas et al., 2010; Ludwig et al., 2009; Sadaoui et al., 2018). Il est logique que les apports du Rhône caractérisent globalement la variabilité à l'échelle de la mer Méditerranée dont il est une des sources principales de matières en suspension

(Ludwig et al., 2009). Exprimer les apports annuels par unité de surface permet la comparaison des différents compartiments entre eux. Ceux-ci sont également interprétés comme les taux d'érosion des différents bassins versants (Sadaoui, 2016). Les flux spécifiques moyens sur l'ensemble du bassin versant du Golfe du Lion (2006-2022) sont de $56.5 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Ces valeurs sont pratiquement inférieures d'un facteur 2 en comparaison des travaux de Petelet-Giraud and Negrel, (2007) sur la période 1971-2004. Les taux d'érosion moyens des fleuves ont donc tendance à diminuer au même titre que les débits. Ainsi, bien que le réchauffement climatique et les pratiques agricoles intenses jouent un rôle dans l'érodabilité des sols des bassins versants, il semble que les débits soient le facteur prédominant des transferts de particules dans un contexte de changements globaux.

Comme pour les bilans globaux de MES au GDL, le Rhône présente les taux d'érosion les plus élevés en moyenne (Figure III. 4). Certaines années, les fleuves côtiers sont plus érosifs car impactés par les crues éclair qui lessivent les sols en l'espace de quelques jours. Ces taux d'érosion extrêmes surpassent parfois les maximums observés sur le Rhône mais sont effectifs sur un laps de temps extrêmement court, bien qu'ils se répercutent sur les valeurs annuelles (Tableau III. 3). Pour les bassins versants de l'Orb et de l'Hérault, les taux d'érosion maximaux sont du même ordre de grandeur que pour le Rhône (respectivement, 90, 117 et $127 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Dans l'Aude, les flux spécifiques sont particulièrement faibles avec des taux d'érosion maximaux de l'ordre de $37 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ soit pratiquement un facteur 10 de différence avec les fleuves torrentiels. Ce fleuve présente des flux globaux sensiblement identiques aux autres fleuves méditerranéens mais avec un bassin versant cinq fois plus étendu. Son fonctionnement semble donc légèrement se démarquer des fleuves côtiers du Golfe du Lion avec un comportement « hybride ». Les études de Lespinas et al. (2010) ont effectivement décrit ce fleuve comme le seul de la région qui ne suivait pas un fonctionnement typique du climat Méditerranéen mais plutôt tempéré. A l'opposé, les fleuves du Languedoc-Roussillon avec une torrencialité supérieure montrent des taux d'érosion pouvant atteindre respectivement 293, 266 et $320 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ dans le Tech, la Têt et l'Agly (Tableau III. 3). Durant ces années, on dépasse d'un facteur 2 les flux spécifiques maximaux retrouvés dans le Rhône. En revanche on retrouve également des taux d'érosion faibles dans ces fleuves voire pratiquement nuls dans le cas de l'Agly lors des années particulièrement sèches. Leur contribution face aux apports du Rhône dans ces conditions devient donc négligeable.

Si les bilans annuels sont totalement marqués par les évènements de grande ampleur, la différenciation à l'échelle saisonnière doit être d'autant plus flagrante dans notre zone d'étude.

Tableau III. 3 : Flux spécifiques particuliers annuels ($T.km^{-2}.an^{-1}$) calculés pour l'ensemble des fleuves sur la période 2006-2022. La contribution des fleuves méditerranéens (%FC) au bilan global est également exprimée.

Année	Tech	Têt	Agly	Aude	Orb	Hérault	Rhône	% FC
2006	40	17.2	2.2	37	42	74	48	10
2007	4.6	3.3	0.4	3.3	5.3	7.3	32	2
2008	2.8	3.5	0.1	3.3	24	42	75	2
2009	2.9	7.5	1.9	13	16	43	40	5
2010	33	21	267	11	11	30	61	8
2011	122	49	320	33	90	117	27	29
2012	3.0	4.1	0.5	4.3	7.8	11	74	1
2013	63	68	112	28	26	32	127	4
2014	55	68	66	27	60	84	119	5
2015	9.6	16	4.6	10	7.4	32	35	5
2016	1.5	3.2	0.3	2.9	28	40	80	2
2017	12	8.1	3.4	19	39	21	12	17
2018	33	37	12	34	70	76	96	6
2019	2.3	12	1.0	9.5	19	29	69	2
2020	293	266	121	32	14	18	28	26
2021	1.9	7.3	0.7	9.4	15	13	80	1
2022	6.3	6.6	2.2	11	84	26	15	15
Moyenne	40 ± 180%	35 ± 180%	54 ± 183%	17 ± 72%	33 ± 83%	41 ± 73%	60 ± 57%	6% ± 103%

3.4 Saisonnalité des flux de SPM au Golfe du Lion (2006-2022)

La contribution mensuelle moyenne aux exports particuliers annuels pour chaque fleuve et le bilan global sont illustrés sur la [Figure III. 5](#). Les flux mensuels moyens ($KT.mois^{-1}$) sont également analysés. Les flux globaux et le Rhône, pour les arguments déjà évoqués dans les sections précédentes, suivent exactement les mêmes tendances. Décembre et Janvier sont les mois contribuant le plus, représentant respectivement 17 et 15% des apports totaux au Golfe du Lion. Dans le Rhône, en moyenne, 19% du matériel est exporté durant le mois de Décembre et 15% en Janvier. A cette période de l'année, les matières en suspension proviennent majoritairement des parties nord du bassin versant notamment du sous bassin de la Saône, sous influence d'un climat océanique pluvieux ([Delile et al., 2020](#)). Ainsi, la contribution du mois de décembre au bilan global est la plus importante malgré le fait que les apports des fleuves côtiers soient relativement faibles en cette période représentant en moyenne 8% des apports annuels. Durant la période estivale, les apports fluviaux sont minimes et la contribution de ces mois au plus bas (<4%). Cet intervalle est plus ou moins étendu selon les fleuves. Pour l'Hérault, cette phase de débits

très faibles dure environ 3 mois entre les mois de Juin et Août. Pour l'Orb, l'Aude, le Tech et la Têt, elle est légèrement plus longue s'étendant jusqu'au mois de Septembre. Pour le Rhône cette période, moins prononcée que dans les fleuves méditerranéens, est légèrement décalée entre Juillet et Octobre. Enfin, pour l'Agly cette phase est la plus étendue impactant pratiquement la moitié de l'année entre Mai et Septembre. Durant cette saison sèche, la variabilité interannuelle est très faible signifiant que les évènements extrêmes ne se produisent jamais durant cette période.

Il est reconnu que dans la région les épisodes méditerranéens interviennent principalement sur la saison automne-hiver. Ils n'en demeurent pas moins imprévisibles ([Petelet-Giraud and Negrel, 2007](#)) et peuvent toujours subvenir en dehors des périodes « habituelles ».

Sur la [Figure III. 5](#), où l'on observe la contribution moyenne mensuelle, l'enregistrement de crues éclair dans les fleuves se manifeste par une forte variabilité interannuelle car responsables de la quasi-totalité des exports de matières annuels. En moyenne, dans les différents fleuves méditerranéens, nous avons enregistré des évènements extrêmes durant 7 des 12 mois de l'année. Les valeurs maximales ont cependant toujours été enregistrés durant les mois de Mars ou Octobre, saisons caractéristiques des épisodes méditerranéens ([Resongles et al., 2015](#)) à l'exception de l'épisode centennal Gloria ayant eu lieu en Janvier de l'année 2020.

Pour résumer ces sections proposant des avancées sur le fonctionnement du système fluviale du Golfe du Lion, nous mettons en lumière trois points majeurs :

- Le Rhône domine et contrôle les apports particuliers à l'échelle quotidienne, mensuelle et annuelle.
- Les évènements extrêmes sporadiques dans les fleuves méditerranéens peuvent perturber localement et rapidement le bilan sédimentaire du Golfe du Lion. Ces épisodes sont imprévisibles mais se produisent généralement sur la période automne-hiver.
- Sur la période estivale pouvant durer de 3 à 5 mois selon les fleuves, les apports fluviaux sont minimaux et pourraient laisser plus d'importance aux autres sources de particules dans le Golfe du Lion comme les dépôts atmosphériques (voir chapitre IV et V).

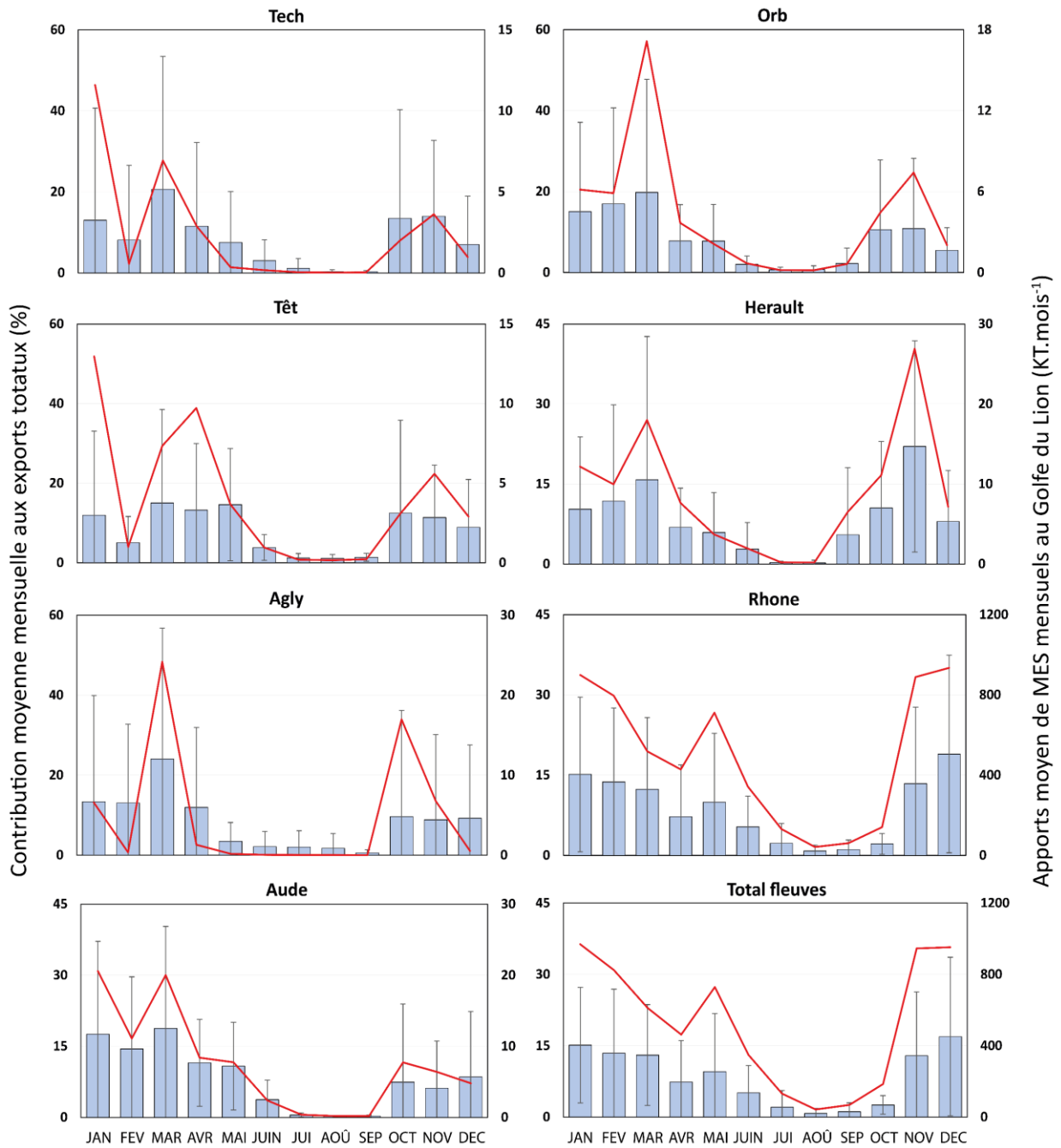


Figure III. 5 : Contribution mensuelle moyenne aux apports particuliers annuels dans les fleuves du Golfe du Lion sur la période 2006-2022. La variabilité interannuelle de chaque mois est exprimée via les écarts-type. Les apports particuliers mensuels moyens ($KT.mois^{-1}$) sont représentés en rouge.

4 Niveaux de contamination des fleuves et bassins versants

Nous avons pu constater que les bassins versants bordant le Golfe du Lion sont soumis à de nombreuses pressions anthropiques notamment liées aux activités agricoles. L'influence humaine se répercute ainsi sur les niveaux de contamination et les teneurs en cuivre dans

les différents compartiments étudiés. Les contaminants peuvent ensuite être exportés au Golfe du Lion par voie fluviale. L'objectif de cette section est de déterminer les teneurs en Cu dans les sols et fleuves des bassins versants de notre zone d'étude ainsi que leur variabilité temporelle.

4.1 Teneurs en Cu total et extractible dans les sols

Les teneurs en cuivre total et extractible dans les sols des bassins versants ont été cartographiées dans le chapitre II de ces travaux de thèse. Les concentrations moyennes sont synthétisées dans le [Tableau III. 4](#).

Les activités agricoles et plus particulièrement la viticulture sont largement développées dans les bassins versants des fleuves méditerranéens où l'application de traitements anti fongiques se présente comme une source majeure de Cu dans les sols. Les bassins versants de l'Agly, l'Aude, l'Orb et l'Hérault sont ceux où les pourcentages d'occupation des terres par les vignobles sont les plus élevés. Ainsi, on retrouve les teneurs en cuivre les plus importantes dans les bassins versants des fleuves méditerranéens notamment dans l'Orb et l'Hérault avec des concentrations respectives de 93.6 et 92.1 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Dans les sols bordant le Rhône, les concentrations sont bien plus disparates et inférieures environ d'un facteur 2 par rapport à la moyenne des bassins versant des fleuves côtiers méditerranéens. En effet, le développement de la viticulture est moindre sur ce bassin versant plutôt dédié à de multiples activités industrielles ([Ollivier et al., 2011](#); [Radakovitch et al., 2008](#)). Le cuivre dans les sols viticoles est principalement sous forme extractible, induisant un risque environnemental accru. En effet, il a souvent été montré que les sources anthropiques de contamination se révélaient être relativement biodisponibles ([Roussiez et al., 2011](#)). Le Tech est la seule exception avec des fortes teneurs en Cu majoritairement sous forme réfractaire probablement d'origine naturelle.

Tableau III. 4 : Pourcentage d'occupation des sols par des vignes. Teneurs moyennes en Cu dans les sols et pourcentage extractible. Teneurs moyennes en Cu dans les MES des fleuves et pourcentage de différence par rapport aux sols.

Bassin versant	% Vignes	Cu Sols ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	% Cu Extractible sols
Tech	6	87.9	17
Têt	6	58.0	27
Agly	18	79.5	44
Aude	24	75.2	53
Orb	17	93.6	50
Hérault	20	92.1	51
Rhône	3	36.0	22

4.2 Concentration en Cu et Al particulaire dans les fleuves

L'érosion des sols est reconnue comme la source majoritaire de particules dans les matières en suspension des sols. Au vu du contexte régional, l'érosion des sols viticoles pourrait se révéler comme la source principale de cuivre dans les fleuves bordant le Golfe du Lion.

Les teneurs moyennes annuelles en cuivre et en aluminium sont retranscrites dans le [Tableau III. 5](#) avec les pourcentages de variabilité dans les analyses de l'année considérée. Les teneurs en aluminium sont nécessaires dans l'objectif de calculer les facteurs d'enrichissement (voir chapitre II) dans le matériel particulaire exporté au GDL (voir chapitre V)

4.2.1 Variabilité interannuelle et intra-annuelle des teneurs en Cu et Al

Deux compartiments distincts se démarquent : les fleuves côtiers et le Rhône. Les fleuves côtiers, plus fortement touchés par la viticulture, présentent des niveaux élevés de Cu à la fois dans les sols (respectivement 87.9, 58.0, 79.5, 75.2, 93.6 et 92.1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les fleuves Tech, Têt, Agly, Aude, Orb et Hérault) ([Tableau III. 4](#)) et dans les matières en suspension de ces derniers (NA (pas de suivi régulier des MES pour le Tech), 81.0, 58.5, 76.6, 87.9, 85.6 $\mu\text{g.g}^{-1}$) ([Tableau III. 5](#)). L'érosion des sols viticoles, contaminés par divers traitements, constitue probablement la principale source de SPM dans l'Aude, l'Orb et l'Hérault, dont les bassins versants aval sont en grande partie consacrés à la viticulture et pour lesquels les concentrations moyennes à la fois dans les sols et dans les MES sont très similaires. On observe de faibles divergences entre les niveaux de Cu dans les sols et les SPM des fleuves (-3,7 %). Des observations identiques ont déjà été reportées dans diverses études sur des bassins versants méditerranéens ([Banas et al., 2010](#); [El Azzi et al., 2013](#); [Karydas et al., 2015](#); [Ribolzi et al., 2002](#)). Ainsi, la contamination en Cu liée à l'occupation des vignobles, corrélée aux concentrations en Cu les plus élevées dans les sols, semble contrôler les niveaux de Cu dans les MES de ces 3 fleuves. La viticulture est fortement ancrée sur le bassin versant de l'Agly (18% de l'occupation des terres) et se manifeste par des niveaux élevés de Cu dans les sols. Cependant, son régime hydrologique est radicalement différent de celui des trois fleuves précédemment cités, avec des périodes sèches prolongées et des entrées épisodiques d'eaux marines en amont de son embouchure (en raison des infiltrations dans ses sols karstiques, l'écoulement de l'eau peut être interrompu). Cela pourrait expliquer la plus grande divergence entre les niveaux de Cu dans les sols et les MES du fleuve (-26 %) où une forte dilution est remarquée. Une tendance opposée est observée dans la Têt, avec des concentrations en Cu plus élevées dans les MES que dans les sols (+40%). Les parties supérieures du bassin de la Têt sont relativement non contaminées par des activités anthropiques majeures (voir Chapitre II), mais les particules provenant de ces sols sont interceptées par les barrages localisés sur le fleuve (et en particulier celui de

Vinça) provoquant le blocage du transit sédimentaire (Serrat et al., 2001). Les matières en suspension reflètent probablement la signature géochimique de la zone la plus contributive du bassin versant localisée en aval où l'on retrouve les teneurs en Cu les plus importantes dans les sols.

Le Rhône, avec un bassin versant étendu et de nombreuses activités anthropiques sur l'ensemble de son territoire, fonctionne de manière très différente par rapport aux petits fleuves méditerranéens. Ici, les concentrations en Cu dans les sols et les MES (36.0 et 43.0 vs 81.0 et 77.9 $\mu\text{g.g}^{-1}$) sont d'un facteur 2 plus faible que dans les autres fleuves. La viticulture étant moins répandue dans le bassin versant, les teneurs en Cu sont probablement diluées par l'ensemble des activités anthropiques et des signatures géologiques. Les divergences entre les concentrations en Cu dans les sols et les matières en suspension du fleuve sont tout de même relativement faibles (19%) (Tableau III. 4 et 5) indiquant que l'érosion des sols est également une source significative de Cu dans les bassins versants non contaminés. Cette observation est confirmée par l'étude de Dendievel et al. (2020) qui avait reporté des teneurs en Cu plus importantes dans le bassin subalpin entre l'Isère et la Durance. Des concentrations élevées en Cu, probablement d'origine lithologique, sont également observées dans les sols de cette zone du bassin versant (Chapitre II). Ainsi, les variabilités locales géologiques influençant les teneurs en Cu dans les sols à plus petite échelle peuvent également être observées dans les matières en suspension des fleuves.

Dans l'ensemble des fleuves étudiés, les teneurs en Cu et Al sont similaires à celles d'études précédentes (Dumas et al., 2015; Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2012, 2006) laissant supposer des sources de Cu constantes dans le temps. La viticulture étant une activité présente dans la région depuis des décennies, elle peut se définir comme une source stable de cuivre dans les matières en suspension des fleuves. Cependant une variabilité interannuelle sporadique non négligeable est observée particulièrement dans les fleuves côtiers certaines années. Pour la Têt, les teneurs moyennes annuelles varient de 57.8 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en 2018 à 110 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en 2017. Cet extrême est accompagné de la variabilité interannuelle la plus importante (65%) en lien avec un pic de contamination isolé sur un mois qui a tiré la moyenne vers le haut. Les concentrations moyennes annuelles dans l'Aude et le Rhône sont relativement homogènes. Dans l'Orb et l'Hérault, bassins versants avec les teneurs en Cu dans les sols les plus élevées, nous retrouvons des concentrations annuelles en Cu dans les MES supérieures (129 $\mu\text{g.g}^{-1}$.)

Chapitre III Bilan des transferts de Cu par voie fluviale

Tableau III. 5 : Concentrations moyennes annuelles en cuivre et aluminium dans les MES des fleuves du suivi MOOSE avec le pourcentage de variation intra annuelle. Les concentrations moyennes et pourcentage de variation sur la totalité de la période d'étude sont données en bas de tableau.

Année	Tet		Agly		Aude		Orb		Herault		Rhone	
	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al
2006	94.3 ± 21%	49688 ± 25%	60.3 ± 74%	49733 ± 10%	83.8 ± 61%	91889 ± 65%	67.7 ± 31%	63596 ± 50%	85.6 ± 42%	59973 ± 33%	54.2 ± 11%	72034 ± 10%
2007	100 ± 48%	67083 ± 28%	50.6 ± 56%	39893 ± 33%	83.3 ± 16%	74210 ± 12%	103 ± 31%	63235 ± 20%	129 ± 39%	67893 ± 23%	69.6 ± 50%	69211 ± 11%
2008	77.3 ± 47%	56985 ± 29%	29.7 ± 69%	25344 ± 85%	92.4 ± 28%	72652 ± 23%	88.7 ± 46%	67360 ± 35%	86.1 ± 48%	65859 ± 19%	44.3 ± 33%	62650 ± 23%
2009	83.4 ± 22%	66212 ± 22%	75.8 ± 54%	32708 ± 38%	77.6 ± 14%	59049 ± 21%	89.4 ± 59%	47096 ± 50%	97.8 ± 22%	52305 ± 22%	53.5 ± 28%	63167 ± 10%
2010	77.0 ± 44%	63509 ± 29%	76.6 ± 30%	43792 ± 36%	78.8 ± 28%	65433 ± 46%	95.1 ± 37%	46216 ± 34%	93.8 ± 23%	54195 ± 24%	35.2 ± 55%	64487 ± 34%
2011	78.2 ± 26%	62868 ± 27%	63.8 ± 46%	52916 ± 32%	74.9 ± 35%	67172 ± 24%	87.3 ± 39%	64719 ± 31%	64.0 ± 37%	46020 ± 28%	42.6 ± 23%	57661 ± 25%
2012	94.4 ± 30%	64292 ± 40%	74.7 ± 47%	70721 ± 49%	77.1 ± 26%	67216 ± 26%	96.4 ± 53%	55335 ± 37%	91.6 ± 76%	47843 ± 51%	42.7 ± 37%	55041 ± 28%
2013	71.7 ± 29%	83009 ± 33%	52.0 ± 30%	54566 ± 29%	65.4 ± 28%	87133 ± 31%	73.6 ± 25%	69971 ± 19%	68.6 ± 39%	63154 ± 21%	33.6 ± 22%	60950 ± 14%
2014	64.7 ± 31%	79846 ± 31%	45.6 ± 45%	55682 ± 50%	71.5 ± 31%	77015 ± 23%	99.7 ± 71%	75155 ± 58%	101 ± 91%	79923 ± 80%	41.7 ± 26%	65757 ± 15%
2015	61.8 ± 15%	64902 ± 20%	38.8 ± 30%	43505 ± 30%	69.0 ± 19%	76150 ± 10%	82.1 ± 35%	68266 ± 32%	64.6 ± 24%	58179 ± 38%	37.0 ± 21%	64278 ± 20%
2016	68.6 ± 18%	63272 ± 12%	63.9 ± 33%	57939 ± 40%	85.9 ± 15%	78122 ± 28%	129 ± 48%	68076 ± 15%	101 ± 48%	59935 ± 16%	42.7 ± 32%	64162 ± 12%
2017	110 ± 65%	87853 ± 86%	44.9 ± 40%	42264 ± 37%	75.9 ± 36%	78040 ± 24%	67.8 ± 17%	57448 ± 45%	51.6 ± 35%	41103 ± 40%	44.2 ± 57%	70436 ± 59%
2018	57.8 ± 29%	73626 ± 20%	53.6 ± 25%	55631 ± 27%	69.1 ± 35%	68345 ± 15%	65.7 ± 29%	52435 ± 25%	69.5 ± 19%	56412 ± 22%	32.9 ± 30%	61524 ± 15%
2019	83.1 ± 41%	69170 ± 27%	53.9 ± 42%	42931 ± 28%	70.6 ± 25%	72709 ± 26%	85.3 ± 38%	47749 ± 42%	80.6 ± 52%	50405 ± 33%	30.7 ± 21%	59477 ± 24%
2020	61.4 ± 17%	84827 ± 24%	82.5 ± 61%	53859 ± 43%	67.6 ± 13%	72338 ± 15%	96.1 ± 18%	48689 ± 24%	108 ± 62%	85319 ± 47%	44.3 ± 7%	77613 ± 10%
2021	77.7 ± 20%	66028 ± 20%	55.5 ± 32%	55324 ± 32%	85.8 ± 19%	87174 ± 18%	73.2 ± 40%	46994 ± 63%	65.7 ± 17%	53934 ± 23%	38.4 ± 23%	63363 ± 19%
2022	84.3 ± 62%	50377 ± 30%	67.7 ± 28%	52861 ± 26%	67.4 ± 24%	64827 ± 16%	59.5 ± 27%	34757 ± 56%	71.3 ± 14%	47971 ± 32%	38.7 ± 22%	58793 ± 17%
Moyenne	81.0 ± 43%	69336 ± 35%	58.5 ± 50%	48509 ± 44%	76.6 ± 29%	73344 ± 29%	87.9 ± 47%	58295 ± 41%	85.6 ± 52%	58213 ± 41%	43.0 ± 39%	63230 ± 23%

Si les teneurs brutes en Cu semblent relativement constantes au cours de la période d'étude, il est nécessaire de juger si les rapports Cu/Al symbolisant les niveaux de contamination et par extrapolation l'impact anthropique suivent les mêmes tendances.

Les rapports Cu/Al moyens dans les fleuves côtiers sont assez homogènes avec des valeurs moyennes autour de $1.4E^{-03}$. L'Orb et l'Hérault présentent les rapports moyens les plus élevés ($1.6 E^{-03}$) probablement induits par les fortes pressions anthropiques auxquels ils font face. Compte tenu des données disponibles et des légères variations géologiques entre les bassins versants, il est possible de supposer que les rapports Cu/Al dans le Tech seraient du même ordre de grandeur que ceux de la Têt car les deux bassins versants présentent des caractéristiques relativement similaires. Par exemple, leur géologie est principalement composée de roches métamorphiques (Garcia-Esteves et al., 2007).

Les rapports Cu/Al sont plus étroitement corrélés aux concentrations en cuivre qu'aux teneurs en aluminium (Figure III. 8), ce qui suggère que les différentes sources de pollution contrôlent ce rapport. Comparé aux données de Dumas et al. (2015), les statistiques Q25, Q50 et Q75 pour ce rapport dans les MES de la Têt (Tableau III. 6) sont relativement identiques confirmant bien que les sources de contamination soient constantes dans le temps. Les écarts-types des ratios Cu/Al sont généralement les plus faibles dans les bassins versants impactés par la viticulture (Agly, Aude, Orb, Hérault) (37% en moyenne) et les plus élevés pour la Têt (55%) laissant supposer que l'influence anthropique dans ce bassin versant est plus mixte.

Tableau III. 6 : Valeurs statistiques des rapports Cu/Al dans les MES des fleuves du suivi MOOSE sur la période 2006-2022. Ecart-type standard sur l'ensemble de la période d'étude exprimé en pourcentage.

Fleuves	Têt	Agly	Aude	Orb	Hérault	Rhône
Moyenne	1.2E-03	1.3E-03	1.1E-03	1.6E-03	1.6E-03	6.8E-04
Min	4.2E-04	4.4E-04	6.4E-04	6.6E-04	4.9E-04	3.2E-04
Q25	8.0E-04	8.7E-04	8.6E-04	1.1E-03	1.1E-03	5.2E-04
Q50	1.1E-03	1.1E-03	1.0E-03	1.4E-03	1.4E-03	6.4E-04
Q75	1.6E-03	1.5E-03	1.3E-03	1.8E-03	1.9E-03	7.9E-04
Max	3.5E-03	4.8E-03	2.9E-03	4.4E-03	4.0E-03	1.9E-03
ET (%)	55	52	31	38	42	33

Le Rhône présente des rapports Cu/Al 2 fois plus faibles que les fleuves côtiers alors que les teneurs moyennes en Al sont relativement proches dans tous les fleuves (Tableau III. 5). D'une manière générale, les variations inter- et intra-annuelles des teneurs en Al dans les

MES sont faibles, en particulier pour le Rhône. Il en va de même pour les concentrations en cuivre qui restent assez faibles tout au long de la période d'étude, avec un maximum de 69.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en 2007. Comme pour la Têt, les statistiques Q25, Q50 et Q75 des rapports Cu/Al dans le Rhône sont identiques à celles de [Dumas et al. \(2015\)](#) confirmant une source constante de contamination par le cuivre.

4.2.1.1 *Saisonnalité des concentrations en Cu et des rapports Cu/Al*

Le protocole d'échantillonnage des fleuves du réseau MOOSE sur une petite vingtaine d'années permet de réaliser une saisonnalité des teneurs en Cu et des rapports Cu/Al ([Figure III. 6](#)), un type d'analyse qui n'avait pas encore été réalisé dans notre zone d'étude. Nous avons identifié dans la section précédente que l'érosion des sols viticoles se présente comme une source majoritaire de Cu dans les MES des fleuves. Or, il est possible qu'une variabilité des teneurs en Cu dans les sols existe au cours d'une saison particulièrement en viticulture où différentes phases se succèdent avant les vendanges, notamment la période de l'année où les traitements sont appliqués.

Les séries temporelles à long terme sur les flux d'éléments particuliers sont nécessaires pour la compréhension du fonctionnement des systèmes côtiers ([Ollivier et al., 2011](#)). Cette section de thèse permet de mettre la lumière sur la compréhension des sources de cuivre dans les matières en suspension des fleuves à deux échelles de temps (annuelle et saisonnière).

Dans l'ensemble des fleuves, les rapports Cu/Al et les concentrations en cuivre dans les MES ne présentent aucune tendance saisonnière particulière. Les variabilités sont tout de mêmes plus importantes pour les rapports Cu/Al, notamment en périodes hivernale et automnale, qui semblent plus impactées par les fluctuations de débit. Cependant, les fleuves n'ont que peu ou pas été échantillonnés en période de crue. Ainsi, on peut considérer que les variabilités des teneurs en Cu dans des conditions dites « normales » sont irrégulières selon les fleuves. Des conclusions similaires avaient déjà été observées dans l'étude de [Hu et al. \(2015\)](#). Il est tout de même nécessaire de préciser que le jeu de données est inégal selon les mois. Le mois d'Août est celui avec le plus faible nombre d'échantillons pour l'ensemble des fleuves (entre 5 et 6 sur la période d'étude). Nous avons vu précédemment que l'érosion des sols était la source principale de Cu dans les sols. Or, une étude réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse (développée dans le chapitre IV) a eu pour but de déterminer les fluctuations des teneurs en Cu dans des sols viticoles au cours d'une saison de traitement. Les résultats n'ont montré aucune différence significative à court terme. Les variabilités devraient plutôt se remarquer à long terme avec une accumulation progressive des teneurs en Cu suivant l'application successive de traitements anti fongiques au cours des années, si le rythme des applications et les quantités épandues

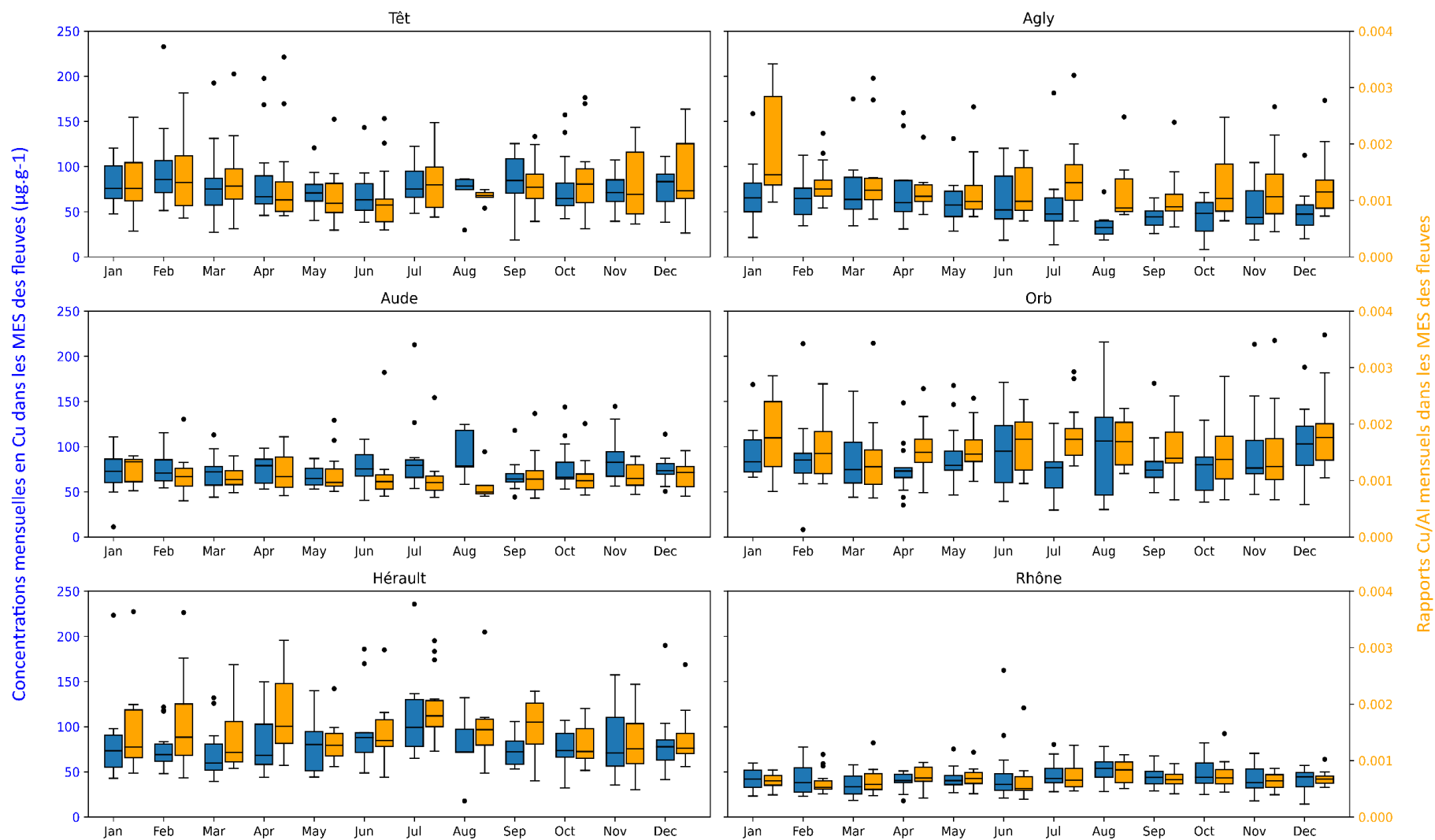


Figure III. 6 : Boxplot des concentrations en cuivre mensuelles (orange) et des rapports Cu/Al dans les MES des fleuves du suivi MOOSE sur la période 2006-2022. Les outliers sont symbolisés par les points noirs.

restent sensiblement les mêmes. Au cas contraire, si les régulations misent en place font progressivement effet, nous sommes en mesure d'attendre une désorption progressive du Cu dans les sols ainsi qu'une tendance à la diminution des concentrations dans ces derniers et les matières en suspension des fleuves adjacents.

Le bassin versant du Rhône se compose de différents affluents influencés par des climats et géologies variables (Ollivier et al., 2011, 2010). Ainsi, selon les contributeurs majoritaires, la signature géochimique des matières en suspension échantillonnées à Beaucaire pourrait être variable. Cependant, il semble qu'en conditions normales, la signature du bassin versant soit homogène tout au long de l'année. Des faibles variabilités des teneurs en Cu avaient également été remarquées dans l'étude de Ollivier et al. (2011).

4.3 Teneurs en Cu dissous dans les fleuves

Il est désormais reconnu que la majorité des apports de métaux se font via la fraction particulaire (Nicolau et al., 2012, 2006; Roussiez et al., 2012). Cependant, la fraction dissoute n'est pas négligeable, notamment lorsqu'il s'agit d'apports non naturels. Néanmoins, peu d'études se sont attachées à comparer les apports particuliers et dissous de métaux (Ollivier et al., 2011). Ces derniers sont pourtant d'une importance capitale car leur potentielle toxicité dans l'environnement est plus importante de par leur mobilité (Nicolau et al., 2006) et leur caractère plus directement assimilable en phase dissoute. Dans le chapitre II, nous avons abordé le fait que les teneurs en Cu dans les sols des bassins versants étaient élevées avec une forte composante biodisponible due à leur origine anthropique. Ainsi, il est nécessaire d'analyser si ces teneurs en Cu dans les sols impactent non seulement la fraction particulaire du matériel transporté par les fleuves mais également la fraction dissoute. Les concentrations en Cu dissous des fleuves bordant le Golfe du Lion sur la période 2011-2022 sont répertoriées sur la [Figure III. 7](#).

Les concentrations moyennes en Cu dans les fleuves sont respectivement de 1.38, 1.64, 1.57, 1.14, 1.07 et 1.09 pour la Têt, l'Agly, l'Aude, l'Orb, l'Hérault et le Rhône. Les fleuves présentant les teneurs les plus élevées ne sont pas ceux les plus impactés par la viticulture. Au contraire, on retrouve les concentrations les plus faibles dans l'Hérault. Le caractère mobile du cuivre dans les sols ne joue donc pas, a priori, de rôle significatif sur le niveau de contamination dans les fleuves à proximité.

D'autres facteurs impactent les teneurs en éléments traces dans le dissous tels que le pH (Nicolau et al., 2006) ou le débit. En effet, les études de Nicolau et al. (2006) ; Ollivier et al. (2011) ont constaté des concentrations en Cu dissous croissantes pour des débits importants et particulièrement en période de crues. Bien que les évènements de crues n'aient pas été échantillonnés de manière détaillée, aucune corrélation n'est observée

entre les teneurs en Cu dissous et les facteurs évoqués (Tableau III. 7). Ainsi, les niveaux de contamination dans la fraction dissoute des fleuves de la région, sur notre période, ne semblent pas contrôlés par des paramètres habituels. De plus, aucune tendance annuelle ou saisonnière se démarque. Au vu du jeu de données à notre disposition nous ne sommes pas en mesure d'expliquer les variabilités des concentrations en Cu dissous non négligeables observées dans les fleuves. Pour ces raisons, les calculs des flux de cuivre dissous se fera en utilisant la moyenne annuelle. Cette méthodologie permet d'omettre les biais de valeurs uniques (outliers) potentiellement faussés et d'accorder les méthodes de calcul pour les flux particuliers et dissous.

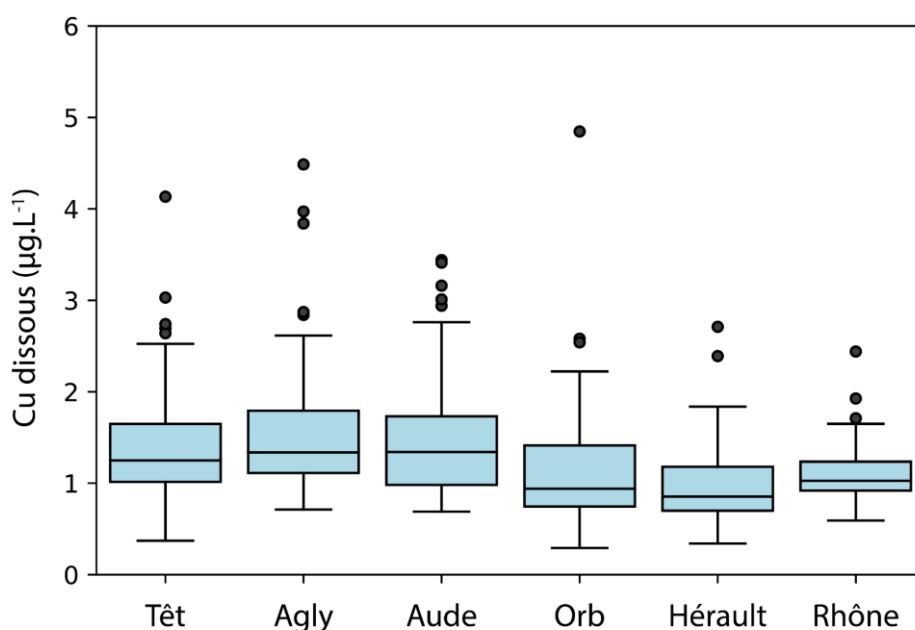


Figure III. 7 : Concentrations en Cu dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les fleuves du Golfe du Lion sur la période 2011-2022.

Tableau III. 7 : Coefficients de corrélation entre le débit, le pH et les teneurs en Cu dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les différents fleuves.

Fleuves	Coefficient de corrélation		
	Cu - Débit	Cu - pH	Débit - pH
Têt	0.70	0,04	-0.08
Agly	0.12	-0.07	-0.12
Aude	0.10	-0.14	-0.04
Orb	0.20	-0.19	-0.11
Hérault	-0.01	0.01	-0.03
Rhône	0.24	-0.03	-0.13

5 Caractérisation des fonctionnements des différents fleuves

Les différents paramètres analysés dans ces travaux ont désormais été présentés et discutés.

L'objectif de cette section sera de mettre en lumière les relations entre ces paramètres et les facteurs de contrôle majeurs dans cette région. Cela nous permettra d'améliorer la compréhension du système fluviale du Golfe du Lion et de différencier les fleuves avec un fonctionnement et des caractéristiques proches.

Les analyses par composante principale (ACP) permettent de calculer des matrices afin de déterminer le degré de similarité entre les variables. L'objectif est de déterminer les interactions et potentielles influences que ces paramètres peuvent avoir entre eux afin de mieux appréhender les facteurs principaux déterminant les niveaux de contamination dans la région. A la suite de cette première analyse statistique, une différenciation par clustering K-Means a été effectuée. C'est une méthode de clustering qui divise un ensemble de données en groupes (ou clusters) en fonction de la proximité des points de données à des centres de clusters. L'algorithme attribue d'abord chaque point au cluster le plus proche, puis ajuste les centres en fonction des points assignés, répétant ce processus jusqu'à ce que les positions des centres ne changent plus significativement. Cela permettra de différencier les 6 fleuves étudiés et catégoriser ceux ayant un comportement similaire.

5.1 Matrices de corrélation

Les métaux ont une affinité avec la matière organique (Kolak et al., 1998; Martínez-Santos et al., 2015; Roussiez et al., 2005). Les pourcentages de carbone organique dans les matières en suspension des fleuves peuvent donc influencer les teneurs en Cu. Ce paramètre n'a pas été inclus dans les matrices de corrélation (Figure III. 8) car le jeu de données était insuffisant. Cependant, les relations entre les teneurs en carbone organique et les concentrations en cuivre dans les six fleuves sont reportées en annexe 1. Les observations ne montrent aucune corrélation entre ces deux paramètres allant à l'encontre de nombreuses études. Ces tendances inverses peuvent probablement s'expliquer par le faible jeu de données.

Les concentrations en Cu sont relativement bien corrélées avec les teneurs en Al dans l'ensemble des fleuves à l'exception de la Têt. Cela signifie, comme pour l'ensemble des métaux, que les variations granulométriques influent sur les concentrations en cuivre, un élément ayant donc une affinité particulière avec le matériel fin (argiles) (Kolak et al., 1998; Roussiez et al., 2005). Ces résultats justifient également l'emploi de l'aluminium comme élément de référence pour les calculs des facteurs d'enrichissement. La variabilité des débits et de la charge particulaire ne semble pas impacter les concentrations en cuivre dans les matières en suspension des fleuves qui demeurent relativement constantes. Ainsi, la

variabilité des flux de contaminants devrait principalement s'expliquer par les fluctuations de débit et du flux de MES associé. L'étude de Radakovitch et al. (2008) était arrivé aux mêmes conclusions. Les variations des teneurs en Cu ou Al jouent finalement un rôle minime pour le calcul des bilans métalliques particulières.

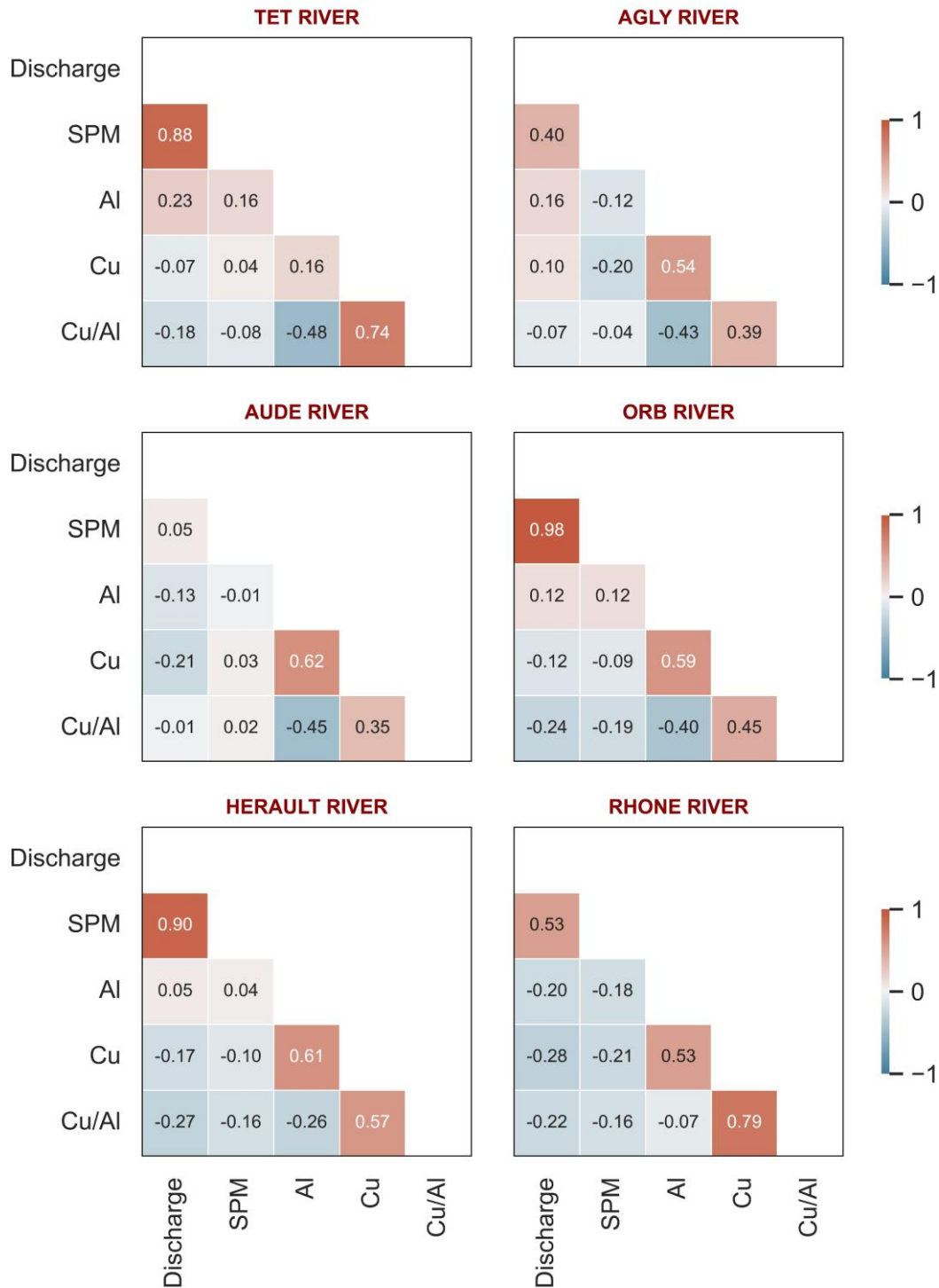


Figure III. 8 : Matrice de corrélation des différents paramètres étudiés mensuellement dans les fleuves bordant le Golfe du Lion sur la période 2006-2022.

5.2 ACP et clustering

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée pour évaluer les relations entre les divers paramètres présentés précédemment dans les six fleuves (Figure III. 9). L'ACP permet de réduire la dimensionnalité des données, avec des unités variées, tout en conservant le maximum de variance possible. Les deux premières composantes principales (PC1 et PC2) sont sélectionnées car elles expliquent la majeure partie de la variance des données. PC1 et PC2 justifient respectivement 70% et 14% de la variance totale, soit une explication cumulative de 84%. Cette significativité élevée de l'ACP indique que ces deux axes principaux regroupent l'essentiel de l'information contenue dans les données initiales, permettant ainsi une interprétation robuste des relations entre les variables étudiées.

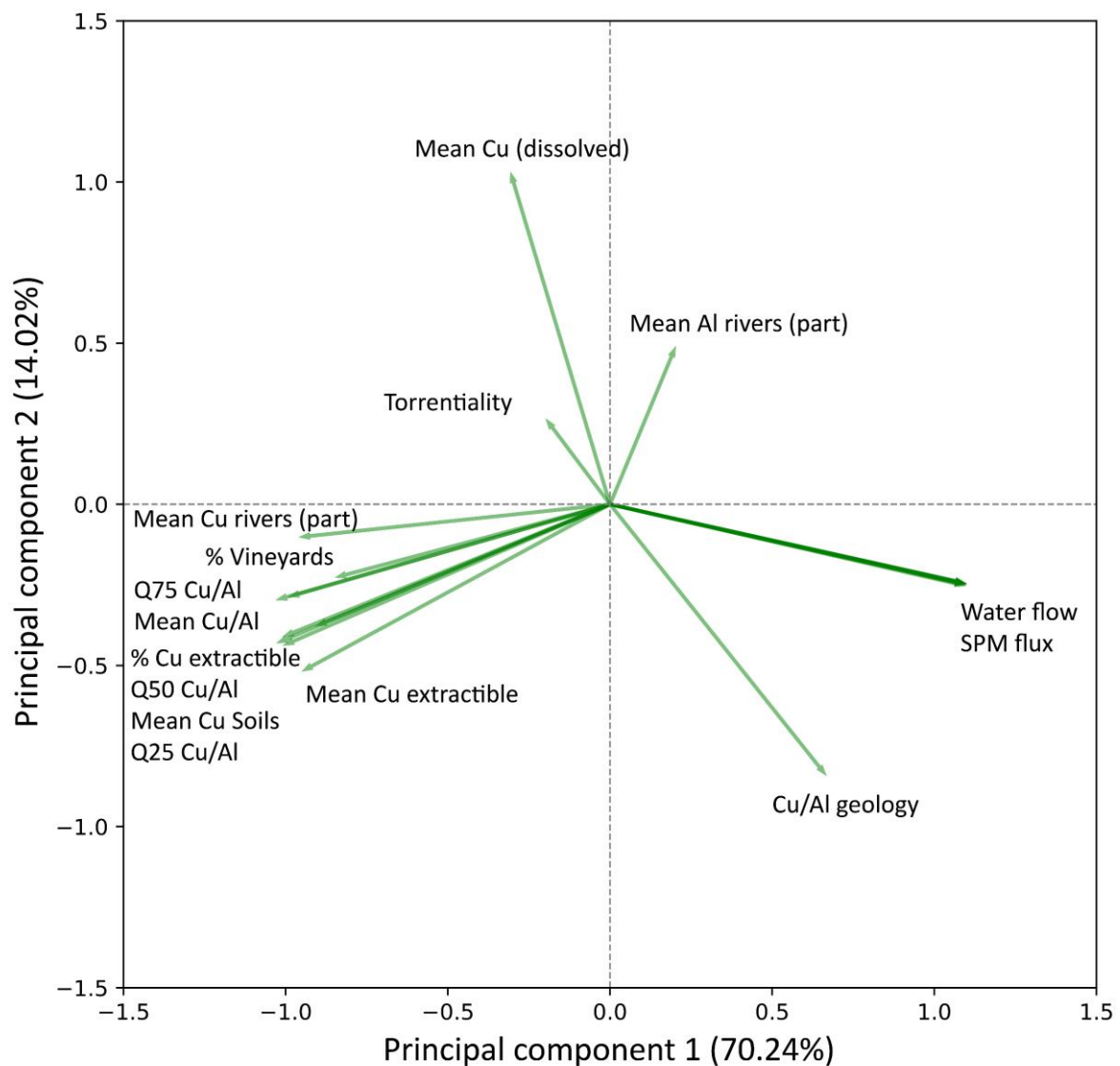


Figure III. 9 : Analyse par composantes principales des différents paramètres naturels et anthropiques caractérisant les différents fleuves bordant le Golfe du Lion.

Le premier axe principal (PC1) est principalement influencé par les paramètres naturels tels que le débit (« water flow »), les flux de matière (« SPM flux ») et la géologie du bassin versant (« Cu/Al geology ») indiquant que ces variables sont fortement corrélées et expliquent une grande partie de la variance des données. Cela suggère que les caractéristiques hydrologiques jouent un rôle majeur dans la variabilité des flux de cuivre dans ces fleuves. La direction et la longueur des vecteurs montrent une forte contribution positive à PC1, soulignant leur importance dans la dynamique des exports de cuivre. Ces résultats sont en accord total avec les sections discutées en amont.

Le second axe principal (PC2) est fortement induit par les teneurs en cuivre dissous et en aluminium dans les matières en suspension (« Mean Cu dissolved » et « Mean Al rivers (part) »), ce qui implique que ce sont des facteurs clés influençant la variance des données. Cependant, leur impact sur la variance totale reste mesuré en comparaison des paramètres corrélés au premier axe principal tels que les débits. Les teneurs en aluminium dans les MES peuvent être considérées comme un facteur naturel, cependant les teneurs en cuivre dissous sont probablement influencées par l'anthropisation des bassins versants. Les facteurs contrôlant les variations des teneurs en Cu dissous n'ont pas été identifiés dans cette étude et nécessitent une analyse plus poussée.

Les paramètres liés aux niveaux de contamination en cuivre dans les sols et fleuves (« Mean Cu extractible », « % Cu extractible », « Mean Cu rivers (part) », « % Vineyards », et « Cu/Al ») sont négativement corrélés avec PC1, indiquant qu'ils sont moins influents sur l'axe principal que les variations hydrologiques. Leur impact, bien que secondaire sur la dynamique des fleuves, est lié à des facteurs anthropiques extérieurs. Ces paramètres sont tout de même corrélés entre eux venant confirmer les observations faites précédemment indiquant que les rapports Cu/Al sont contrôlés par les concentrations en Cu. Celles-ci sont elles-mêmes très dépendantes des teneurs en Cu dans les sols des bassins versants impactés par les activités viticoles comme relaté par [Roussiez et al. \(2012\)](#).

Le regroupement de ces paramètres avec une analyse K-means permet une subdivision des fleuves en clusters ([Figure III. 10](#)). Ces clusters, au nombre de 3, permettent de montrer un comportement ou des caractéristiques similaires de certains fleuves. Ainsi, sans surprise, les fleuves méditerranéens se détachent clairement du Rhône de par des régimes hydrologiques bien différents. Les débits et flux de matières du Rhône sont nettement supérieurs et continus tout au long de l'année. Ces derniers sont les paramètres dominant dans le Rhône si l'on compare la localisation du cluster avec la [Figure III. 9](#). Les fleuves méditerranéens sont eux plutôt caractérisés par l'influence des facteurs de contamination d'origine anthropique tels que le type d'occupation des sols (les vignes) et les niveaux de contamination en Cu qui en découlent. Cependant, parmi les fleuves côtiers, deux groupes se dissocient. L'Orb et l'Hérault présentent des caractéristiques pratiquement identiques.

En effet, la viticulture est fortement développée dans ces bassins versants aux caractéristiques géologiques semblables entraînant des niveaux de contamination en Cu très proches. La Têt, l'Agly et l'Aude forment un autre groupe plus influencé par les teneurs en Cu dissous et en aluminium particulière. En effet, les résultats de la [Figure III. 7](#) et du [Tableau III. 5](#) avaient déjà mis en avant la différenciation de ces fleuves localisés dans la partie Ouest du bassin versant du Golfe du Lion. Les teneurs en Cu dissous y sont globalement plus élevées au même titre que les concentrations moyennes en aluminium dans la fraction particulaire à l'exception de l'Agly où l'on retrouve les teneurs moyennes les plus basses. L'aluminium étant un marqueur des apports continentaux ([Din, 1992](#)), et étant établi que les échantillons prélevés sur l'Agly à sa proche embouchure sont souvent influencés par des intrusions marines lors des périodes d'étiage prolongées, il semble logique d'observer une dilution des niveaux d'aluminium.

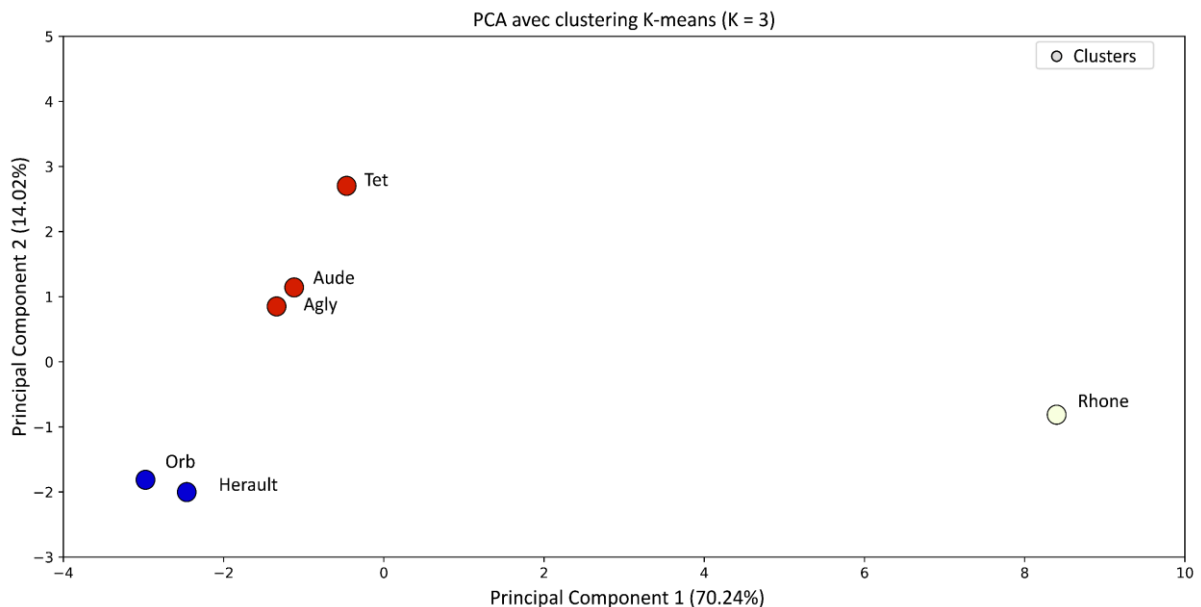


Figure III. 10 : Clustering des six fleuves du Golfe du Lion réalisé à l'aide de l'analyse par composantes principales et des différentes caractéristiques des bassins versants.

En résumé, ces paragraphes précédents révèlent que la dynamique des fleuves bordant le Golfe du Lion est principalement contrôlée par des facteurs hydrologiques. Les teneurs en cuivre ne sont pas influencées par des facteurs naturels liés à la géologie mais plutôt par les activités viticoles notamment dans les bassins versants des fleuves méditerranéens. Ce paramètre anthropique est un de ceux permettant de dissocier le fonctionnement des fleuves côtiers du Rhône. Ces résultats mettent en évidence l'importance de prendre en compte à la fois les facteurs naturels et anthropiques pour comprendre la dynamique des transferts de cuivre et leur impact potentiel sur l'écosystème du Golfe du Lion.

6 Bilan des apports de Cu au Golfe du Lion

6.1 Apports de Cu particuliers

6.1.1 Différentes méthodes de calcul sur la période 2006-2016

Diverses méthodes de calcul pour estimer les flux de cuivre particulaire exportés par les fleuves ont été testées lors de cette étude afin de déterminer laquelle est la plus adaptée au protocole d'échantillonnage MOOSE. L'objectif est d'utiliser une méthode permettant une estimation limitant les biais d'un échantillonnage discontinu au cours de l'année. Dans un premier temps, les essais ont été menés sur la période 2006-2016. Une fois la méthodologie sélectionnée, les flux de cuivre particulaire annuels ont été estimés sur la période 2006-2022.

6.1.1.1 Concentrations en Cu mensuelles

L'étude de [Coynel et al. \(2004\)](#) a testé différents essais de fréquence d'échantillonnage afin d'identifier le protocole le plus adapté et le plus précis pour estimer les flux de matière en suspension dans un fleuve à partir des concentrations en MES. L'une de ces méthodes consistait à considérer un échantillon comme représentatif du mois d'échantillonnage. Le SNO MOOSE proposant un protocole d'échantillonnage mensuel, cette méthodologie semblait adaptée pour déterminer les flux de cuivre. Inspiré par cette idée, les concentrations en Cu de chaque échantillon ont été extrapolées au mois d'échantillonnage et multipliées par les flux de matière journalier. Cela avait déjà été réalisé dans des études antérieures considérant que les teneurs en Cu étaient représentatives de la période entre deux échantillons ([Audry et al., 2004](#); [Delile et al., 2020](#)). Ainsi, les flux de cuivre particulaire annuels sont calculés selon l'équation suivante :

$$F_{annuel} = \sum_{m=1}^{12} \sum_{i=1}^n F_{spm} \cdot [Cu]_m$$

m représente le nombre de mois dans l'année, n le nombre de jour dans un mois, F_{spm} le flux de matière journalier et $[Cu]_m$ les teneurs en Cu mensuelles.

L'avantage de cette méthodologie est que l'intégralité de la base des données est utilisée mettant en avant les variations des teneurs en Cu au cours de l'année. Cependant, un biais existe si la valeur unique appliquée est biaisée ou si certains mois ne peuvent pas être échantillonnés. Cela a été le cas de nombreuses fois au cours des 17 années de suivi notamment en période estivale ou en début d'année. Des concentrations hors normes ont été enregistrées au cours de la période d'étude et sont symbolisées par les nombreux « outliers » dans les boxplot ([Figure III. 6](#)). Ces derniers représentent les valeurs inférieures

ou supérieures aux premiers et troisièmes quartiles multipliés par 1.5 et l'intervalle interquartile (Q75 – Q25).

6.1.1.2 Moyenne annuelle

Pour compenser ce biais, les flux de cuivre annuels ont également été calculés en multipliant les flux de matière annuels par la concentration moyenne en cuivre de chaque année et pour chaque fleuve. Néanmoins, cette approche néglige les potentielles variations des teneurs en Cu au cours de l'année en fonction du débit et particulièrement en période de crues. Cependant, ces événements nécessitent un protocole d'échantillonnage avec un pas de temps de prélèvement extrêmement resserré (Coynel et al., 2007) pour bien déterminer les fluctuations des concentrations en Cu. En effet, les variations des teneurs en Cu lors des crues sont particulièrement irrégulières et peuvent suivre une hystérésis dans le sens horaire (Hu et al., 2015; Radakovitch et al., 2008). Cela s'explique par une érosion initiale intensifiée des sols de surface contaminés, suivie de l'érosion d'horizons plus profonds moins concentrés a priori.

Dans les faits, les matrices de corrélation (Figure III. 8), ont montré, pour tous les fleuves, qu'il n'existait pas de corrélation nette entre les teneurs en Cu et les débits ou la charge particulaire et que ces derniers contrôlaient les flux de cuivre. Les analyses statistiques ont pour leur part démontré que les niveaux de Cu étaient directement influencés par les sources de contamination (Figure III. 9) qui, de surcroît, semblent constantes dans le temps. Cette méthode pourrait donc convenir dans le contexte de cette étude. De plus, les variabilités intra-annuelles des concentrations en Cu dans les fleuves sont relativement faibles (35%) (Tableau III. 5) et inférieures aux variabilités interannuelles, justifiant l'utilisation d'une moyenne annuelle.

6.1.1.3 Concentrations modélisées

Une méthode a tout de même été testée afin d'obtenir une résolution journalière des concentrations en Cu et de prédire avec précision leurs variations, en particulier pendant les périodes de hauts débits. Ainsi, des relations forcées ont été établies afin d'exprimer les teneurs en Cu instantanées (ng.L^{-1}) en multipliant les concentrations en Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$) par la charge particulaire (mg.L^{-1}) (Figure III. 11. A). De la même façon, les flux de Cu (kg.jour^{-1}) ont été exprimés en fonction des flux de matière (T.jour^{-1}) (Figure III. 11. B) étant donné que ces derniers contrôlent les flux de Cu. L'objectif est de pouvoir estimer les teneurs en Cu à partir de paramètres à disposition quotidiennement (charge particulaire ou flux de matière). La Têt a été prise comme exemple ici mais les relations suivent le même comportement pour l'ensemble des fleuves (annexe 2). Les équations obtenues à partir de ces relations sont par la suite injectées dans le modèle SiRCA pour déterminer les teneurs en Cu journalières à partir du débit des fleuves. L'inconvénient de cette méthodologie est

le manque de fluctuations des concentrations en Cu avec des variations lissées par la modélisation.

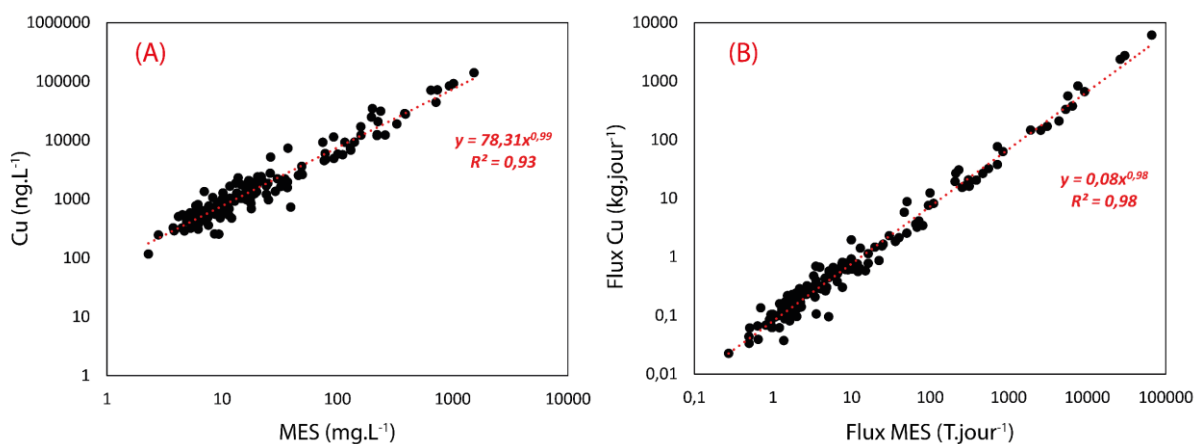


Figure III. 11 : (A) Concentrations en Cu (ng.L^{-1}) exprimées en fonction des concentrations en matières en suspension dans la Têt. (B) Flux de Cu journalier (kg.jour^{-1}) exprimé en fonction du flux de matière journalier (T.jour^{-1}) dans la Têt.

6.1.1.3.1 Validation statistique des modèles

Pour la méthode de modélisation, différentes analyses statistiques ont été menées afin de juger la robustesse des modèles. Ce processus a été réalisé en trois étapes. Tout d'abord, la représentativité des équations a été qualifiée en analysant, le R^2 , le coefficient de puissance ainsi que le nombre de valeurs ayant été utilisées. L'ensemble de ces paramètres sont retranscrits, pour l'Orb (pris comme exemple), dans le [Tableau III. 7](#). En moyenne, pour l'ensemble des fleuves, les équations ont été tracées à partir de 120 échantillons, une quantité satisfaisante et suffisamment robuste. Le R^2 moyen est de 0.87. Cette observation semble logique quand les relations étudiées sont forcées. Enfin, l'ensemble des coefficients de puissance sont inférieurs à 1. Cela signifie que les teneurs en Cu auront tendance à diminuer pour des débits plus élevés. Cela est en accord avec les observations des matrices de corrélation ([Figure III. 8](#)).

Une fois les équations validées, les concentrations modélisées ont été comparées aux teneurs en Cu observées par le suivi MOOSE aux mêmes dates. Pour l'Orb les teneurs en Cu moyennes observées sur la période sont de l'ordre de $92.6 \mu\text{g.g}^{-1}$ contre $77.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour les modèles. De manière générale, pour l'ensemble des fleuves, les modèles sous estiment les concentrations en Cu (annexe 2). Initialement, cette méthodologie avait pour objectif d'observer les variations des teneurs en Cu en période de forte érosion. Ici, on peut remarquer que l'écart-type des teneurs obtenues avec le modèle est extrêmement faible (2%) contre 49% pour les données observées ([Tableau III. 8](#)). Les concentrations sont tout simplement lissées sur l'ensemble de la période d'étude d'où un pourcentage de variations

faible entre les concentrations moyennes observées et modélisées (10% pour l'Orb).

Tableau III. 8 : Comparaison des données de concentrations en Cu prédites avec les données observées et validation statistique via l'utilisation d'index. L'Orb est pris comme exemple de l'ensemble des fleuves côtiers présentant des résultats similaires.

Orb				
Tests	MOOSE	MES	Flux MES	
R² modèle		0.64	0.86	Validation Modèle
n valeurs	119	119	119	
Coeff puissance		0.96	0.95	
Cu moyen (µg.g-1)	92.6	77.6	76.7	Comparaison Data
Ecart-type	44.9	1.48	5.08	
Ecart Moyen MOOSE		7.2	5.3	Statistiques
RMSE		46.9	46.8	
Coeff Corrélation		0.19	0.19	
NSE		-0.10	-0.10	

La validation statistique des différents modèles s'est faite par l'utilisation de différents paramètres.

L'écart quadratique moyen (RMSE) est l'écart-type des résidus (erreurs de prévision). Les résidus sont la mesure de l'écart entre les points de données et la ligne de régression. La métrique RMSE est la mesure de la ventilation de ces résidus.

$$RMSE = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(Cu_{mod} - Cu_{obs})^2}{n}}$$

Ainsi, l'écart moyen entre les concentrations observées et modélisées dans l'Orb est de l'ordre de 46.9 µg.g-1 . Cette observation est vérifiée pour l'ensemble des fleuves. Cela démontre bien que le modèle omette totalement les variations des teneurs en cuivre dans les MES le long de la période d'étude. Les coefficients de corrélation relativement faibles sont en adéquation avec les valeurs de RMSE.

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{t=1}^T (Cu_{obs} - Cu_{mod})^2}{\sum_{t=1}^T (Cu_{obs} - \bar{Cu})^2}$$

Le coefficient d'efficacité de modèle Nash-Sutcliffe ([Nash and Sutcliffe, 1970](#)) est calculé en soustrayant le ratio de la variance d'erreur de la série temporelle modélisée et de la variance de la série temporelle observée à un. Le NSE compare la variance entre les données prédites par le modèle et les données observées, afin de juger de l'utilité de la modélisation par rapport à l'utilisation de la moyenne des données observées. Dans le cas d'un modèle parfait dont la variance de l'erreur d'estimation est égale à zéro, l'efficacité de la valeur de NSE qui en résulte est égale à 1. Inversement, un modèle qui produit une variance d'erreur d'estimation égale à la variance de la série temporelle observée donne une valeur de NSE égale à 0. En réalité, NSE = 0 indique que le modèle a la même capacité prédictive que la moyenne de la série temporelle. Dans le cadre de cette étude comparative de méthodes de quantification des flux de Cu, les résultats de NSE, pour tous les fleuves, ont montré que celles-ci étaient quasi équivalentes et qu'il était même préférable d'utiliser la valeur moyenne annuelle pour les estimations des flux de cuivre. Les valeurs moyennes de NSE pour les modèles testés sont de -0,03.

Ainsi, bien que cette méthode de calcul ne soit que peu utilisée comme dans l'étude de [Radakovitch et al. \(2008\)](#), elle semble ici bien adaptée aux caractéristiques des fleuves et aux différents jeux de données. Le nombre d'échantillons annuels réalisé est suffisant pour permettre un calcul de la moyenne annuelle assez robuste pour éviter des biais dans nos estimations.

6.1.2 Flux globaux et spécifiques de Cu particulière sur la période 2006-2022

Dans l'ensemble, sur la période 2006-2022, 28.9 T \pm 76 % de Cu ont été délivrées annuellement par les fleuves côtiers, avec un maximum de 79.1 T en 2011 et un minimum de 5.5 T en 2007. Une forte variabilité interannuelle est toujours observée et peut dépasser 100 % pour certains fleuves. Sur la même période, une moyenne de 240 T \pm 51% de Cu a été exportée par le Rhône, avec des valeurs extrêmes allant de 52.2 T en 2017 à 486 T en 2014 ([Tableau III. 9](#)). Ces résultats sont en accord avec ceux de [Ollivier et al. \(2011\)](#) sur les années 2001 et 2002. Les apports du Rhône sont plus homogènes, avec une variabilité interannuelle d'environ 51%.

Individuellement, les fleuves méditerranéens (Tech, Têt, Agly, Aude, Orb et Hérault) exportent, en moyenne, respectivement 2.6, 3.2, 3.8, 6.6, 4.1 et 8.6 T.an⁻¹ de Cu particulière au Golfe du Lion. Le bilan global demeure contrôlé par le Rhône avec un flux total moyen

de 268 T.an⁻¹. A l'exception de l'Orb, ces résultats sont unanimement inférieurs aux estimations précédentes réalisées dans la région (Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2012). La diminution des apports en Cu peut être symptomatique de la réduction des débits mais il est également nécessaire de prendre en compte que les études précédentes ont été réalisées sur une période de temps plus courte avec de nombreuses crues prises en compte. A l'instar des flux de matières en suspension, le Rhône représente 89% des apports fluviaux de Cu particulaire au Golfe du Lion. La contribution des fleuves côtiers reste non négligeable et est hautement variable. Elle est également supérieure en comparaison du bilan d'apports de matières en suspension (Figure III. 4). Cela démontre tout de même l'influence anthropique impactant les bassins versants des fleuves méditerranéens où l'on retrouve des teneurs en Cu nettement supérieures au Rhône. Pour les apports de Cu, la contribution maximale des fleuves côtiers s'élève à 41% (2011) mais n'excède jamais le seuil des 50%. Cette contribution extrême est dépendante de la superposition d'évènements extrêmes dans l'ensemble des bassins versants comme ce fut le cas en 2011. En revanche, exprimés en flux spécifiques, un grand contraste se fait ressentir entre les apports de Cu des fleuves méditerranéens et le Rhône. A l'exception de l'Aude, avec des caractéristiques déjà évoquées, l'ensemble des fleuves côtiers présentent des flux spécifiques de Cu particulaire moyens supérieurs à ceux du Rhône (Tableau III. 9). Il s'agit d'un changement drastique de paradigme comparé aux flux spécifiques de matières en suspension (voir section 3.3). Ces résultats sont du même ordre de grandeur, tout en restant inférieurs aux études de Radakovitch et al. (2008) et Nicolau et al. (2012) sur les bassins versants du Golfe du Lion. En revanche, les flux spécifiques de la Têt et du Rhône sur la période 2006-2022 sont d'un facteur 2 supérieurs à ceux estimés par Dumas et al., 2015. Ces estimations avaient cependant été effectuées sur une période relativement sèche (2006-2011) tandis que notre période d'étude a enregistré l'évènement exceptionnel Gloria (2020) sur la Têt.

Ces différents résultats liés à ces travaux de thèse montrent l'importance d'un suivi long terme pour réaliser une estimation précise des flux de cuivre au Golfe du Lion. Le fonctionnement global demeure cependant similaire avec en général, une domination prononcée du Rhône sur les apports totaux. Cependant, les fleuves côtiers agissent comme des sources de contamination locales plus importantes en présentant des flux spécifiques de Cu particulaire plus élevés.

Chapitre III Bilan des transferts de Cu par voie fluviale

Tableau III. 9 : Flux globaux (Global, T.an⁻¹) et spécifiques (Sp, kg.km⁻².an⁻¹) annuels de Cu particulaire exportés par chaque fleuve au Golfe du Lion sur la période 2006-2022.

Fleuves	Tech		Têt		Agly		Aude		Orb		Hérault		Rhône	
Année	Sp	Global	Sp	Global	Sp	Global	Sp	Global	Sp	Global	Sp	Global	Sp	Global
	kg.km ⁻² .an ⁻¹	T.an ⁻¹	kg.km ⁻² .an ⁻¹	T.an ⁻¹	kg.km ⁻² .an ⁻¹	T.an ⁻¹	kg.km ⁻² .an ⁻¹	T.an ⁻¹	kg.km ⁻² .an ⁻¹	T.an ⁻¹	kg.km ⁻² .an ⁻¹	T.an ⁻¹	kg.km ⁻² .an ⁻¹	T.an ⁻¹
2006	3.5	2.6	1.6	2.2	0.1	0.1	3.1	16.4	2.8	4.3	6.4	16.4	2.6	254
2007	0.4	0.3	0.3	0.5	0.0	0.0	0.3	1.4	0.5	0.8	0.9	2.4	2.2	219
2008	0.2	0.2	0.3	0.4	0.0	0.0	0.3	1.6	2.2	3.3	3.6	9.4	3.3	328
2009	0.3	0.2	0.6	0.9	0.1	0.1	1.0	5.5	1.4	2.2	4.2	10.9	2.1	211
2010	2.9	2.1	1.6	2.2	20.4	21.6	0.9	4.7	1.1	1.6	2.8	7.2	2.1	211
2011	10.7	7.8	3.8	5.3	20.4	21.6	2.5	13.2	7.8	12.0	7.5	19.3	1.2	115
2012	0.3	0.2	0.4	0.5	0.0	0.0	0.3	1.7	0.8	1.2	1.0	2.7	3.2	311
2013	5.5	4.0	4.9	6.7	5.8	6.2	1.9	9.8	1.9	2.9	2.2	5.6	4.3	420
2014	4.8	3.5	4.4	6.0	3.0	3.2	1.9	10.2	6.0	9.2	8.4	21.7	4.9	486
2015	0.8	0.6	1.0	1.4	0.2	0.2	0.7	3.7	0.6	0.9	2.1	5.4	1.3	127
2016	0.1	0.1	0.2	0.3	0.0	0.0	0.3	1.3	3.6	5.5	4.0	10.4	3.4	337
2017	1.1	0.8	0.9	1.2	0.2	0.2	1.4	7.6	2.6	4.0	1.1	2.8	0.5	52.2
2018	2.9	2.1	2.1	2.9	0.6	0.7	2.3	12.3	4.6	7.1	5.3	13.7	3.2	312
2019	0.2	0.1	1.0	1.4	0.1	0.1	0.7	3.6	1.7	2.5	2.3	6.0	2.1	209
2020	25.8	18.6	16.3	22.4	10.3	10.5	2.2	11.5	1.4	2.1	1.9	5.0	1.2	122
2021	0.2	0.1	0.5	0.5	0.0	0.0	0.7	4.2	1.0	1.7	0.8	2.1	3.0	301
2022	0.6	0.4	0.6	0.4	0.2	0.2	0.7	3.9	5.0	7.7	1.9	4.8	0.6	58.3
Mean	3.5	2.6	2.4	3.2	3.6	3.8	1.3	6.6	2.6	4.1	3.3	8.6	2.4	240

6.1.3 Apports des fleuves méditerranéens et du Rhône en période de crue

Dans cette section, les fleuves méditerranéens ne seront plus traités individuellement mais comme un compartiment à part entière avec un fonctionnement divergent du Rhône. L'objectif est de quantifier l'importance des crues dans une région dominée par les conditions climatiques méditerranéennes où ces événements sont spécifiques et influencent largement les bilans annuels de contaminants exportés (Petelet-Giraud and Negrel, 2007; Resongles et al., 2015).

Sur notre période d'étude, en moyenne, 54% des apports de Cu particulaire se font par les crues dans les fleuves méditerranéens (Figure III. 12. A). Cette proportion est maximale en 2011 (90%) et minimale en 2021 (6%) où une crue de faible intensité a eu lieu dans l'Orb. Individuellement, la contribution des événements extrêmes dans chaque fleuve est plus importante pour chaque fleuve côtier et notamment pour les fleuves torrentiels du Languedoc Roussillon. Les crues représentent en moyenne 84%, 66%, 89%, 56%, 61% et 70% des apports de Cu particulaire respectivement dans le Tech, la Têt, l'Agly, l'Aude, l'Orb et l'Hérault. Cette proportion dans l'Aude, différent légèrement des autres fleuves méditerranéens, est cohérente avec les observations faites précédemment témoignant d'un mode de fonctionnement proche d'un climat tempéré (Lespinas et al., 2010). Pour l'ensemble des fleuves, ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux établis par des études réalisées par le passé dans la région (Dumas et al., 2014, 2015; Dumas, 2014; Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2013b; Sadaoui et al., 2016; Serrat et al., 2001). La contribution des fleuves méditerranéens est dépendante de l'occurrence de ces événements cévenols (Figure III. 12. A) et ces derniers peuvent donc agir comme un forçage local et sporadique d'apports de contaminants dans les sédiments marins (Radakovitch et al., 2008). Il est possible d'observer épisodiquement une différenciation de la signature géochimique des sédiments à l'embouchure des fleuves côtiers lorsque ces événements contribuent significativement aux flux de MES (Roussiez, 2006; Roussiez et al., 2006) alors qu'en règle générale la signature géochimique est plutôt homogène dans la zone côtière et liée aux niveaux de concentrations en Cu dans les MES apportées par le Rhône.

Cela s'explique par le fait que le Rhône n'est pas autant dépendant des crues pour ses exports de matériels et de contaminants associés. En effet, en moyenne, sur la période d'étude 20% des sédiments sont exportés au Golfe du Lion pendant les événements extrêmes (Figure III. 12. B) en accord avec les observations de Ollivier et al. (2011). Cependant, à l'échelle événementielle, cette contribution peut potentiellement varier en fonction des zones contributives sur le bassin versant du Rhône.

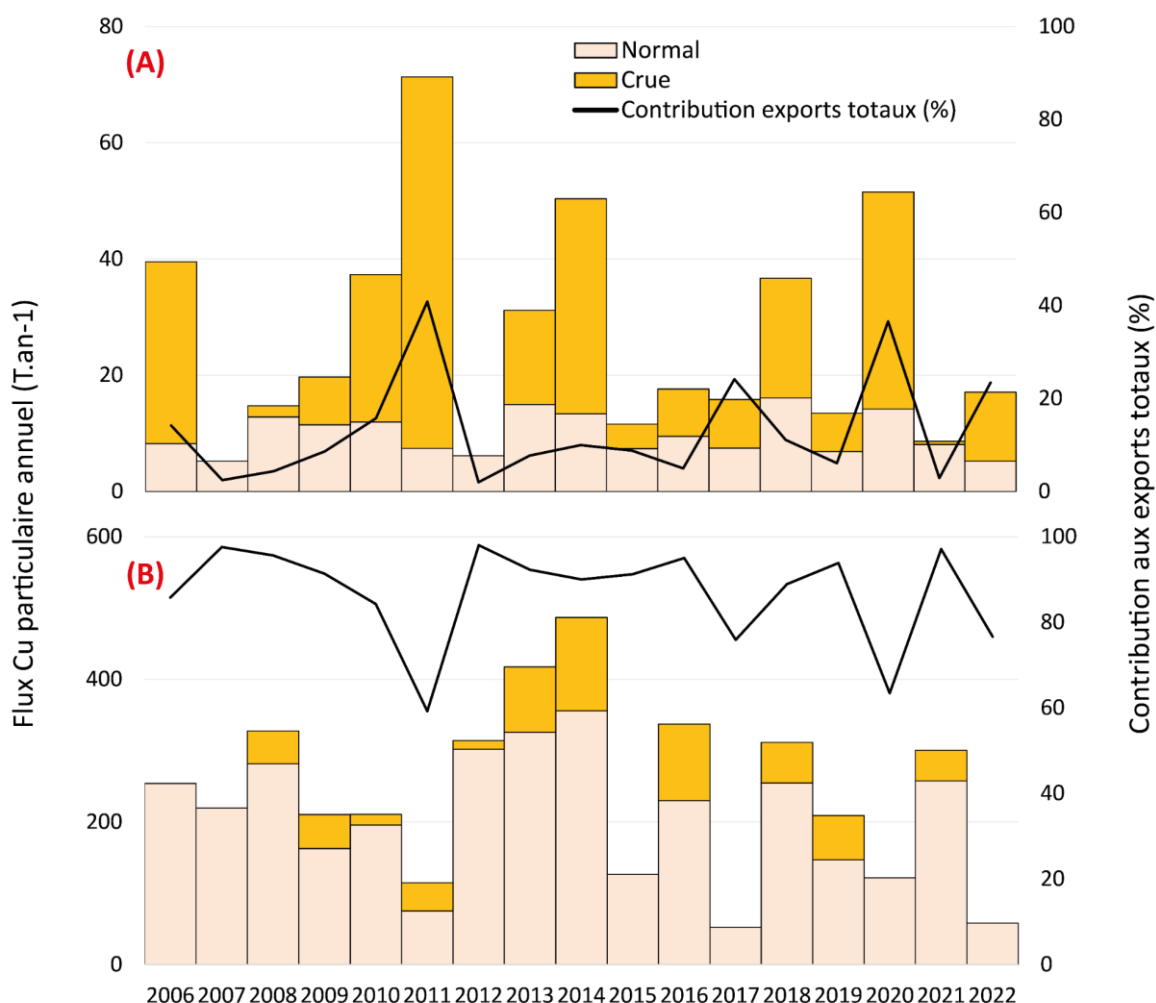


Figure III. 12 : Flux de Cu particulaire annuels ($T.an^{-1}$) en période normale et de crues dans (a) les fleuves côtiers. (b) le Rhône. La contribution relative de ces 2 compartiments aux exports totaux est symbolisée par la courbe noire.

6.2 Apports de Cu dissous

6.2.1 Flux globaux et spécifiques de Cu dissous sur la période 2006-2022.

La majorité des transferts de contaminants dans les fleuves se font par la fraction particulaire (Audry et al., 2004; Martínez-Santos et al., 2015; Phillips et al., 2000; Roussiez et al., 2013a). Ainsi, de nombreuses études se focalisent sur cette dernière en omettant la fraction dissoute qui présente pourtant un risque accru pour l'environnement (Roussiez et al., 2013a). Ainsi, un bilan global au Golfe du Lion prenant en compte les apports dissous et particulaire n'a encore jamais été réalisé. Les apports annuels de Cu dissous sont reportés dans le Tableau III. 10.

Dans l'ensemble, sur la période 2006-2022, les apports dissous sont largement inférieurs aux apports particuliers. En effet, en moyenne $3.9 T \pm 43 \%$ de Cu dissous ont été délivrés annuellement par les fleuves côtiers, avec un maximum de 8.9 T en 2018 et un minimum

de 1.8 T en 2007. Il est important de noter que le Tech n'est pas considéré lors de ces estimations car aucune donnée n'était disponible. En revanche, si l'on considère que sa contribution est du même ordre de grandeur qu'au bilan particulaire, alors les variations sur le bilan global seraient négligeables. Sur la même période, une moyenne de 59.4 T \pm 27% de Cu dissous a été exportée par le Rhône, avec des valeurs extrêmes allant de 34.8 T en 2022 à 93.1 T en 2013 (Tableau III. 10). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux de Ollivier et al. (2011) sur les années 2001 et 2002 mais néanmoins inférieurs. En effet, le flux annuel maximum atteint sur notre période d'étude est équivalent au flux minimum recensé entre 2001 et 2002. Les variabilités interannuelles sont plus faibles comparées aux apports particuliers. La fraction dissoute est moins dépendante des événements extrêmes où l'on observe une croissance exponentielle des concentrations en particules dans les fleuves.

Individuellement, les fleuves méditerranéens exportent, en moyenne, respectivement, 0.4, 0.2, 1.5, 0.8 et 1.0 T.an⁻¹ de Cu dissous au Golfe du Lion pour la Têt, l'Agly, l'Aude, l'Orb et l'Hérault. Le bilan global est majoritairement contrôlé par le Rhône avec un flux total moyen de 63.3 T.an⁻¹. A ce jour, aucune étude ne permet de comparer nos estimations avec les apports passés. Cependant, la diminution généralisée des débits et des apports particuliers laisse supposer que les apports dissous suivent la même tendance. Le Rhône représente 94% des apports fluviaux de Cu dissous au Golfe du Lion. La contribution des fleuves côtiers est plus faible que pour les apports particuliers plus influencés par les événements de crues éclair (Roussiez et al., 2013b). Celle-ci est donc beaucoup moins variable et atteint un maximum de 11% en 2011, l'année marquée par des épisodes méditerranéens intenses dans l'ensemble des bassins versants. A l'inverse de la fraction particulaire, les flux spécifiques moyens les plus élevés sont observés dans le Rhône (0.6 kg.km⁻².an⁻¹). De manière générale, étant donné que les teneurs en Cu dissous sont relativement homogènes dans les fleuves côtiers (Figure III. 7) et que le comportement de ces derniers est similaire, il paraît normal d'observer des flux spécifiques identiques (Tableau III. 10).

6.2.2 Apports en période de crues dans les fleuves côtiers et le Rhône

De manière générale, pour la fraction dissoute, peu de différences sont observées entre le fonctionnement du Rhône et les fleuves méditerranéens. Respectivement 12% et 3% du Cu dissous est exporté durant les périodes de crues dans les fleuves côtiers et le Rhône (Figure III. 13. A et B). Ces résultats sont légèrement inférieurs aux observations de Roussiez et al. (2013b). La variabilité interannuelle est donc logiquement plus faible car les événements extrêmes n'influencent que peu la contribution des fleuves côtiers au bilan global qui est intégralement contrôlé par les apports de Cu dissous du Rhône.

Chapitre III Bilan des transferts de Cu par voie fluviale

Tableau III. 10 : Flux globaux (Global, T.an⁻¹) et spécifiques (Sp, kg.km⁻².an⁻¹) annuels de Cu dissous exportés par chaque fleuve au Golfe du Lion sur la période 2006-2022.

Fleuves	Têt		Agly		Aude		Orb		Hérault		Rhône	
Année	Sp kg.km ⁻² .an ⁻¹	Global T.an ⁻¹	Sp kg.km ⁻² .an ⁻¹	Global T.an ⁻¹	Sp kg.km ⁻² .an ⁻¹	Global T.an ⁻¹	Sp kg.km ⁻² .an ⁻¹	Global T.an ⁻¹	Sp kg.km ⁻² .an ⁻¹	Global T.an ⁻¹	Sp kg.km ⁻² .an ⁻¹	Global T.an ⁻¹
2006	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	1.6	0.5	0.8	0.5	1.3	0.6	58.5
2007	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.7	0.3	0.4	0.2	0.4	0.6	55.9
2008	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2	0.8	0.5	0.8	0.5	1.3	0.7	68.7
2009	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	1.7	0.4	0.7	0.4	1.0	0.5	52.4
2010	0.2	0.3	0.3	0.3	0.2	1.3	0.5	0.7	0.4	1.0	0.7	65.0
2011	0.4	0.5	0.4	0.5	0.3	1.5	0.7	1.1	0.6	1.6	0.4	43.5
2012	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.8	0.2	0.4	0.2	0.5	0.7	67.0
2013	0.5	0.7	0.3	0.3	0.5	2.7	0.4	0.7	0.3	0.7	0.9	93.1
2014	0.7	1.0	0.3	0.3	0.4	2.3	0.5	0.8	0.4	1.1	0.7	71.3
2015	0.2	0.3	0.1	0.2	0.2	1.2	0.4	0.6	0.6	1.5	0.6	55.5
2016	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	1.0	0.7	1.1	0.6	1.5	0.7	70.0
2017	0.2	0.3	0.1	0.1	0.2	1.1	0.4	0.6	0.3	0.7	0.4	39.4
2018	0.5	0.7	0.3	0.3	0.7	3.7	1.3	2.0	0.8	2.1	0.8	83.3
2019	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	1.1	0.5	0.7	0.2	0.6	0.5	47.1
2020	0.5	0.7	0.6	0.6	0.3	1.8	0.4	0.6	0.2	0.6	0.4	37.7
2021	0.1	0.2	0.1	0.1	0.3	1.6	0.8	1.3	0.2	0.5	0.7	66.3
2022	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.9	0.4	0.7	0.1	0.4	0.4	34.8
Mean	0.3	0.4 ± 73%	0.2	0.2 ± 84%	0.3	1.5 ± 51%	0.5	0.8 ± 48%	0.4	1.0 ± 51%	0.6	59.4 ± 27%

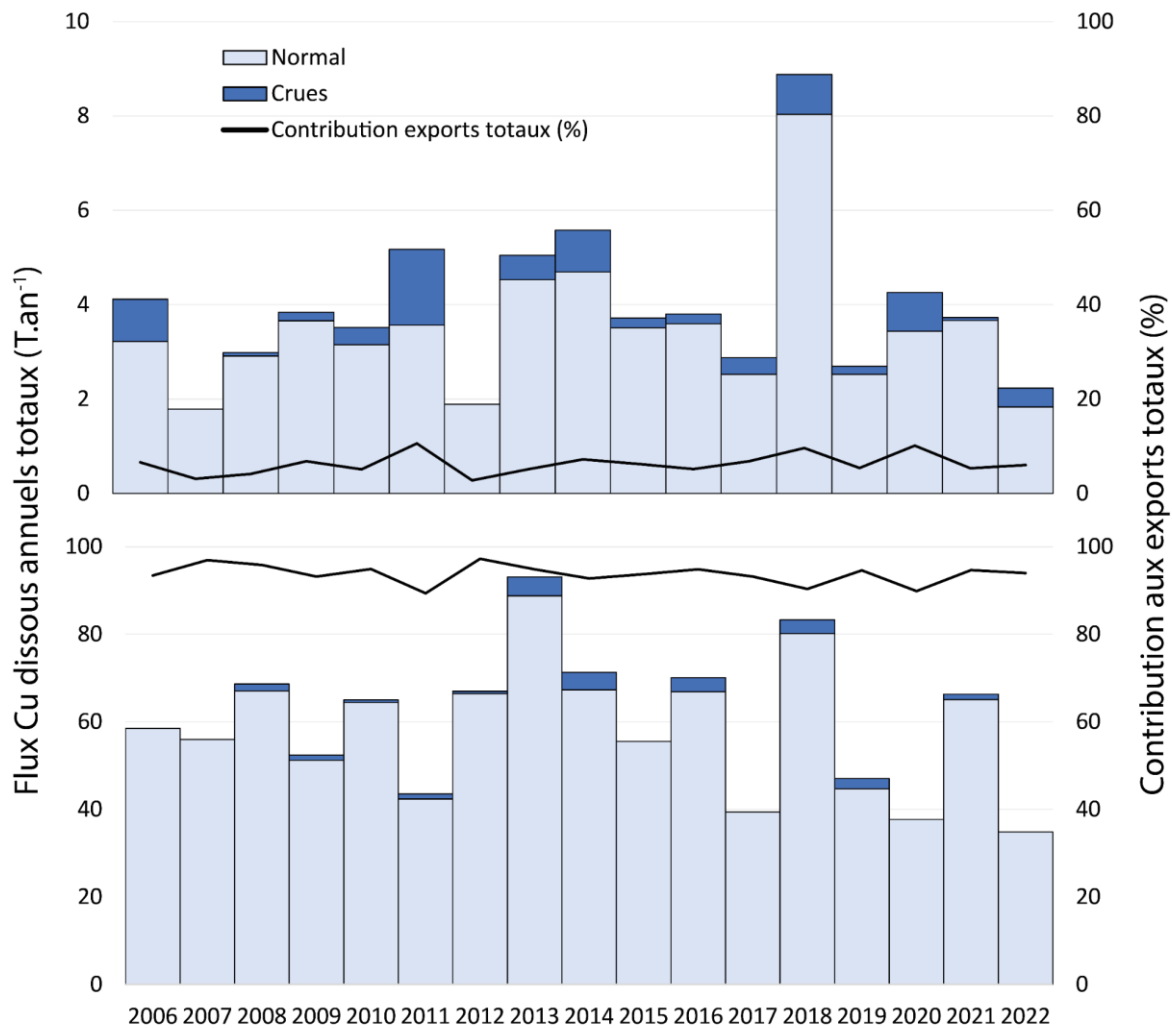


Figure III. 13 : Flux de Cu dissous annuels ($T.an^{-1}$) en période normale et de crues dans (a) les fleuves côtiers. (b) le Rhône. La contribution relative de ces 2 compartiments aux exports totaux est symbolisée par la courbe noire.

Les travaux de [Ollivier et al. \(2011\)](#) avaient justement démontré une dissonance importante du comportement de la fraction dissoute et particulaire en fonction du débit. L'importance de la fraction dissoute est limitée pour des débits croissants quand la charge particulaire croît de manière exponentielle. Ainsi, durant les périodes d'étiage, les apports dissous sont du même ordre de grandeur voire supérieurs aux apports particuliers. Au contraire, durant les périodes de crue, les flux de Cu particuliers sont largement supérieurs en raison des événements extrêmes. Ainsi, dans notre région au régime hydrologique contrasté entre des longues périodes sèches et des événements de hauts débits intenses, il est probable qu'une forte variabilité saisonnière de la contribution de la fraction dissoute existe.

6.3 Variabilité saisonnière de la contribution de la fraction dissoute

Les bilans des exports de Cu dissous et particulaires par les fleuves méditerranéens et le Rhône ont été réalisés dans les sections précédentes en dissociant les apports en période de crues. Il est désormais possible, pour la première fois dans la région du Golfe du Lion de réaliser un bilan global et de déterminer la contribution de la fraction dissoute, souvent mise de côté car considérée comme minoritaire.

Dans un premier temps, à l'instar des bilans séparés, un intérêt a été porté sur les apports totaux et les apports en période sèche et durant les crues (Figure III. 14). Des variations similaires sont observées dans le Rhône et les fleuves méditerranéens. En moyenne, la fraction dissoute représente $16\% \pm 7\%$ des apports totaux de Cu par les fleuves côtiers et $23\% \pm 8\%$ des apports totaux du Rhône. On observe ici la plus forte variabilité car l'ensemble du spectre de débits est pris en compte. Dans les fleuves méditerranéens, les apports de Cu dissous représentent au maximum 30% des apports totaux en 2021, une année où seul l'Orb a été impacté par une crue de faible intensité. Dans le Rhône, la fraction dissoute compte au maximum pour 43% des apports totaux de Cu en 2017, l'année où les flux particulaires étaient les plus faibles.

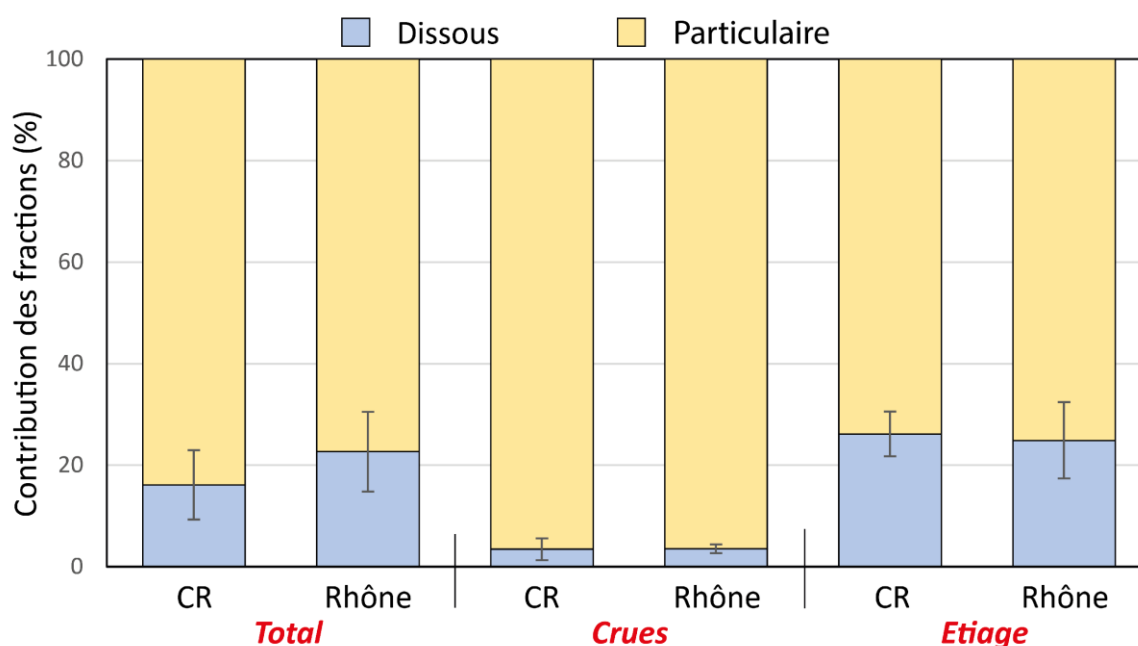


Figure III. 14 : Contribution moyenne de la fraction dissoute et particulaire aux exports de cuivre au Golfe du Lion sur l'ensemble de la période de suivi, en période de crues et en période d'étiage.

En période de crue, les apports particuliers occultent pratiquement totalement la fraction dissoute. En moyenne, dans les fleuves méditerranéens ou le Rhône, les apports particuliers représentent 96% du Cu exporté durant les crues avec une variabilité interannuelle minimale. En effet, la contribution de la fraction dissoute n'excède jamais 5%. Au contraire, durant le reste de l'année, en période « d'étiage », les apports dissous sont plus conséquents, représentant en moyenne 26% des exports de Cu dans les fleuves côtiers et 25% dans le Rhône. Cependant, des périodes de débits modérés, inférieurs au seuil de crue, ont tout de même été prises en compte et on ne peut décemment pas réellement parler de période d'étiage même si cela nous donne des premiers indices sur les variabilités saisonnières de la contribution de la fraction dissoute. Ainsi, une étude saisonnière plus précise a été réalisée en observant la contribution dissoute et particulière aux exports de Cu mensuels chaque année dans les fleuves méditerranéens et le Rhône (Figure III. 15).

A l'échelle mensuelle, on observe bien un fort contraste saisonnier notamment dans le Rhône où la fraction dissoute est parfois majoritaire. Durant les saisons hivernales et automnales, de Septembre (fleuves côtiers) ou Novembre (Rhône) à Juin, la contribution des apports dissous est minoritaire dans les fleuves méditerranéens (Figure III. 15. A) et le Rhône (Figure III. 15. B). Sur ces périodes, ils représentent de 2 à 45% des apports mensuels de Cu dans les fleuves côtiers et de 5 à 85% des apports du Rhône. Certes la fraction dissoute montre une contribution plus importante pour le Rhône, mais on observe tout de même une variabilité interannuelle très importante avec de nombreux « outliers » synonymes d'évènements exceptionnels. En moyenne, les apports dissous représentent entre 20 à 40% des apports totaux de Cu sur la période entre Novembre et Mai.

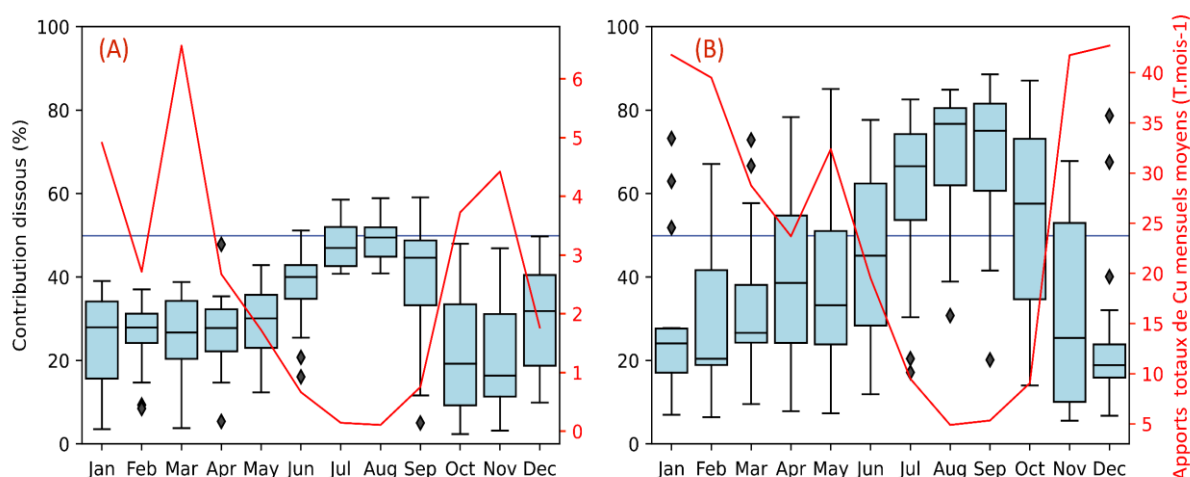


Figure III. 15 : Variabilité saisonnière de la contribution de la fraction dissoute aux exports mensuels de Cu dans (A) les fleuves méditerranéens. (B) le Rhône. La courbe rouge indique les flux mensuels moyens de Cu ($T.mois^{-1}$). La ligne bleue indique le seuil de 50% pour la contribution des fractions respectives.

Au contraire, sur la période estivale s'étendant de Juillet à Septembre la tendance s'inverse. Dans les fleuves méditerranéens, les apports dissous et particuliers sont en moyenne équivalents mais la fraction dissoute peut selon les conditions être majoritaire représentant au maximum 60% des exports de Cu au Golfe du Lion. Dans le Rhône, le contraste est encore plus marqué. En moyenne, 75% des exports de Cu se font via la fraction dissoute. La contribution maximale observée dépasse les 85% lors des années avec des débits particulièrement faibles. Ces observations sont en adéquation avec les résultats d'études précédentes sur la dynamique saisonnière des apports de Cu dissous et particuliers dans différents fleuves (Briant et al., 2021; Nicolau et al., 2012; Oursel et al., 2013).

Ces résultats s'imposent comme préoccupants d'un point de vue environnemental quand il est reconnu que les apports dissous présentent un risque accru pour les écosystèmes. Cependant, il est nécessaire de rappeler que la contribution des apports de Cu dissous est anti corrélée aux flux de MES dans les fleuves. Elle est donc maximum lorsque les débits sont minimaux avec des taux d'érosion particulièrement faibles. Ainsi, bien que sporadiquement dominants à l'échelle saisonnière, ces flux dissous sont régulièrement masqués par les événements érosifs intenses à l'échelle annuelle.

6.4 Bilan global des exports de Cu au Golfe du Lion sur la période 2006-2022

Sur la période 2006-2022, en moyenne, 329 T \pm 42% de Cu sont exportées au Golfe du Lion chaque année dont environ 91% uniquement par le Rhône (Figure III. 16). Les flux de Cu oscillent entre 110T en 2017 et 613T en 2014. Malgré une période d'étude prolongée, aucune tendance claire ne semble être décelée. Comme évoqué précédemment, les apports dissous à l'échelle globale sont minoritaires et ne représentant que 19% du bilan total. En 2022, 38% des exports de Cu au Golfe du Lion étaient sous forme dissoute. Cette fraction peut donc, dans des conditions de débits faibles dans le Rhône, représenter une part importante des flux de Cu annuels.

La contribution des fleuves méditerranéens au bilan global est extrêmement fluctuante oscillant entre 3% en 2007 et 33% en 2011. L'importance de la fraction dissoute est nettement inférieure au bilan particulier dans la majorité des fleuves côtiers, démontrant l'influence du climat méditerranéen sur la dynamique des transferts de Cu. Individuellement, les 2 fleuves où la contribution des flux dissous est la plus importante (19 et 20%) sont l'Aude et le Rhône, correspondant aux 2 fleuves soumis à des influences climatiques différentes du climat méditerranéen (Lespinas, 2008 ; Lespinas et al., 2010).

Dissociés, les apports des fleuves côtiers sont négligeables représentant de 1 à 3% des apports totaux au Golfe du Lion. La fraction dissoute compte en moyenne pour 10%, 5%, 17% et

10% des apports de Cu dans la Têt, l'Agly, l'Orb et l'Hérault respectivement (Figure III. 16). En revanche, en termes de flux spécifiques, en omettant l'Agly qui est influencée par les évènements extrêmes, l'Orb et l'Hérault se révèlent être des sources locales de Cu importantes dans la région. De manière générale, à l'exception de l'Aude, les flux par unité de surface des fleuves méditerranéens sont du même ordre de grandeur malgré des taux d'érosion moyens bien inférieurs au Rhône.

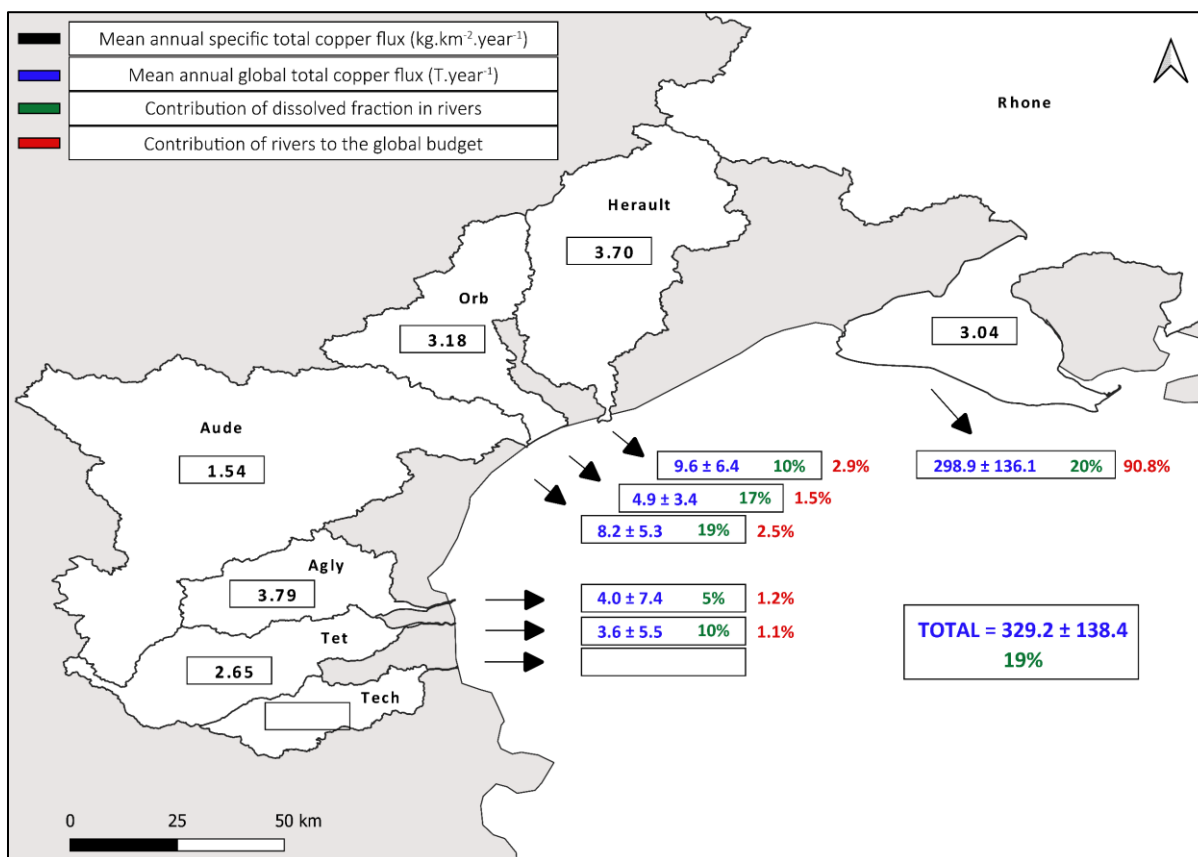


Figure III. 16 : Carte bilan des apports totaux de Cu au Golfe du Lion par voie fluviale sur la période 2006-2022. Les flux spécifiques moyens pour chaque fleuve sont également exprimés.

Les résultats de cette partie ont permis de démontrer que la contribution de la fraction dissoute aux flux totaux de Cu était minoritaire la majorité du temps notamment lors des évènements de crues responsables de la majorité des apports particuliers au Golfe du Lion. Actuellement, à l'aide de nos résultats sur une période d'étude conséquente (2006-2022), aucune tendance quant à l'évolution des apports de Cu particulaire et dissous n'a pu être décelée. Cependant, notre période d'étude s'intègre pleinement dans une période de sécheresse généralisée au Golfe du Lion. Il serait donc intéressant d'observer la dynamique des transferts de Cu sur un laps de temps plus long observant une transition entre les phases humides et sèches.

7 Tendances des transferts de Cu dans un contexte de changement climatique

Les résultats de ce chapitre ont permis de caractériser les différents mécanismes et fonctionnements contrôlant les transferts de cuivre au Golfe du Lion. Nous avons identifié que notre période d'étude se positionnait au milieu d'une période sèche qui semble perdurer. L'utilisation des bases de données publiques a permis de reconstruire les flux de Cu depuis 1977. Cette longue série peut être analysée afin de déterminer l'évolution du système dans un contexte de réchauffement climatique et prévoir les dynamiques futures.

7.1 Influence des périodes sèches sur les transferts de contaminants

Le RDI (voir section 2.2.1.2) est un indice permettant de quantifier les niveaux de sécheresse observés dans un bassin versant. Il peut être couplé aux paramètres observés dans les fleuves afin de démontrer l'influence du réchauffement climatique sur la dynamique des transferts de Cu au Golfe du Lion ([Tableau III. 11](#)).

Pour rappel, des valeurs de RDI négatives sont révélatrice d'années sèches tandis que des valeurs positives sont observées lors des années humides

Tableau III. 11 : Coefficient de corrélation entre le RDI annuel et les différents paramètres étudiés dans chacun des fleuves.

Fleuves	Cu Part	Cu Dissous	Flux MES	Flux Cu	Cu/Al
Têt	-0.5	0.0	0.8	0.8	-0.5
Agly	0.2	0.2	0.3	0.3	-0.3
Aude	-0.6	0.2	0.8	0.7	-0.5
Orb	-0.4	-0.3	0.2	0.1	-0.6
Hérault	-0.3	0.6	0.5	0.5	-0.3
Rhône	0.0	0.6	0.8	0.8	-0.2

Les flux de matière et de Cu associé sont positivement corrélés avec les valeurs de RDI pour l'intégralité des fleuves. L'augmentation des températures et la diminution des précipitations se répercutent logiquement sur une diminution des débits et des transferts de matière au Golfe du Lion. A l'échelle annuelle, il est possible que les événements extrêmes, qui se produisent à la suite de pluies intenses et rapides, ne se répercutent pas sur les valeurs de RDI. Cela peut expliquer que les corrélations ne soient pas significatives

dans des fleuves comme l'Agly ou l'Orb ([Tableau III. 11](#)) où des crues ont sporadiquement exportés de fortes quantités de Cu lors d'une année considérée comme sèche.

A l'inverse, les rapports Cu/Al montrent des corrélations négatives relativement significatives dans l'ensemble des fleuves. Cela signifie que les niveaux de contamination dans les MES des fleuves ont tendance à augmenter en période de sécheresse. En effet, lors des périodes de débits plus faibles, les taux d'érosion sont moindres engendrant l'érosion d'horizons superficiels où l'on observe des niveaux de contamination supérieurs comparés aux horizons profonds érodés en période de crue ([Delile et al., 2020](#); [Foster and Charlesworth, 1996](#); [Resongles et al., 2015](#); [Roussiez et al., 2013b](#)). L'impact anthropique dans les sols viticoles deviendrait d'autant plus important dans ces conditions.

7.2 Flux de Cu totaux sur la période 1977-2023

L'objectif de cette section est d'observer l'évolution globale de la dynamique des transferts de Cu sur une période où l'on remarque une transition progressive d'une période humide vers un état de sécheresse généralisé. Pour ce faire, les flux de Cu ont été reconstruit à partir des données de débits de la banque hydro (1977-2023) couplées à la concentration moyenne en Cu sur l'ensemble de notre période d'étude (2006-2022). Pour ce faire, nous avons conservé le postulat que les teneurs en Cu sont relativement constantes dans les sols et que ces dernières jouent un rôle minime dans les variations des flux de Cu.

Les flux de Cu particulaire et dissous sur la période 1977-2023 sont retranscrits sur la [Figure III. 17](#). Ainsi, nous observons une nette diminution des apports de Cu au Golfe du Lion. Le Rhône est d'autant plus impacté par la diminution des débits dans la région synonyme d'une réduction de 38% des transferts de Cu entre la période 1977-2005 et la période 2006-2023. Le Rhône contrôlant les exports de Cu globaux, un pourcentage de diminution identique est observé au bilan global.

Dans les fleuves côtiers, entre la période 1977-2004 et la période 2005-2023, nous observons une diminution de 28% des apports de Cu au Golfe du Lion ce qui est significativement plus faible que la tendance observée sur le Rhône. Etant dominés par des conditions climatiques méditerranéennes, les exports de Cu sont dépendant des évènements extrêmes. Or, il a déjà été évoqué que, pour le moment, aucune tendance significative à la hausse ou à la baisse concernant l'occurrence des épisodes méditerranéens n'a été décelée. Ainsi, dans ce contexte de réchauffement climatique, nous observons une tendance à l'augmentation de la contribution des fleuves méditerranéens au bilan global des exports de Cu ([Figure III. 17](#)). Dans le futur, pour lequel les projections indiquent une diminution des débits dans la zone méditerranéenne ([Labrousse, 2020](#)). Ainsi, la manifestation d'évènements extrêmes jouerait un rôle d'autant plus prédominant pour les fleuves côtiers représentant une part

supérieure des exports de Cu annuels. Leur impact pourrait également se percevoir au bilan global au vu des tendances observées sur le Rhône. La contribution des fleuves sous forte pression anthropique pourrait, dans ce cas, croître de manière significative et possiblement devenir majoritaire.

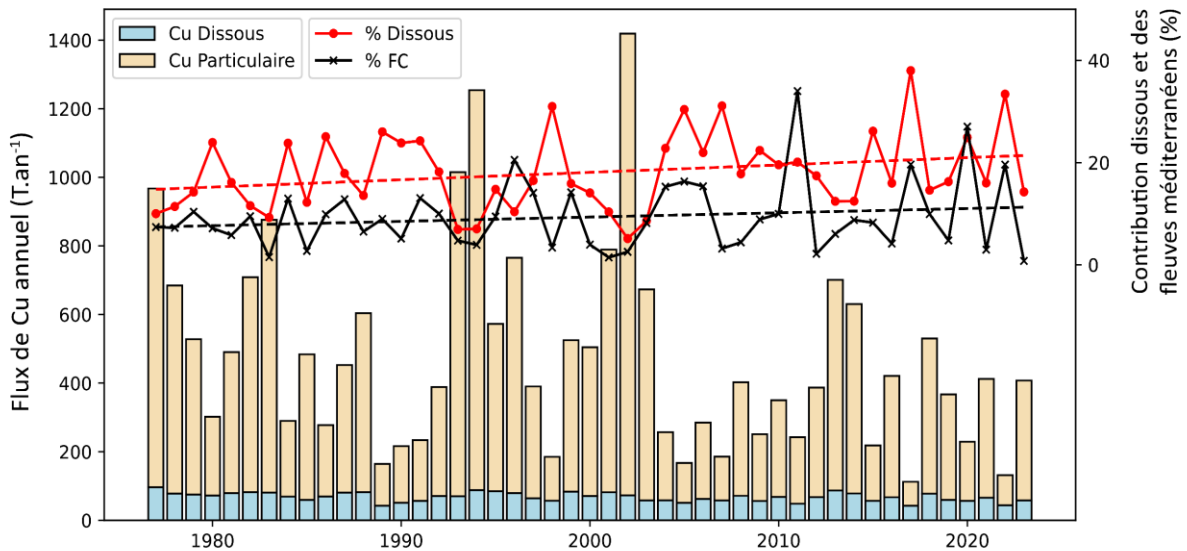


Figure III. 17 : Histogramme des transferts globaux de Cu particulaire et dissous ($T.an^{-1}$) au Golfe du Lion sur la période 1977-2023. Contribution de la fraction dissoute et des fleuves méditerranéens aux exports totaux.

Dans un contexte de diminution des débits, la contribution de la fraction dissoute va par conséquent augmenter. C'est bien ce que nous observons entre 1977 et 2023 (Figure III. 17). Comme il est reconnu que les métaux sous forme dissoute sont plus mobiles et toxiques car plus facilement assimilables (Nicolau et al., 2006; Roussiez et al., 2012), cette dynamique pourrait être synonyme de risque environnemental accru.

8 Conclusions

Le Golfe du Lion se caractérise comme une zone idéale pour étudier l'impact du changement climatique sur les transferts de contaminants tels que le Cu. Son bassin versant se démarque entre le Rhône, fleuve contrôlant en grande partie les flux de matières et les fleuves méditerranéens sous forte influence anthropique de par les activités viticoles. Ces travaux de thèse menés à l'aide d'une base de données riche de 17 années de suivi ont permis d'appréhender ce système complexe et de donner des clés de compréhension sur la dynamique des flux de Cu au Golfe du Lion. Ce chapitre de thèse nous a permis de tirer plusieurs conclusions :

- L'utilisation d'indice de sécheresse nous a permis de déterminer que l'ensemble du bassin versant du Golfe du Lion est entré dans une période de sécheresse généralisée depuis 2005. Cette période, engendrée par une augmentation des températures et une diminution des précipitations, semble s'intensifier et se répercute par une diminution des débits (plus prononcée sur le Rhône). En revanche, aucune tendance sur l'occurrence des épisodes méditerranéens n'est pour le moment décelée.
- Le Rhône contrôle les transferts de matière au Golfe du Lion. Ils peuvent cependant être sporadiquement influencés par l'occurrence des événements extrêmes sur les bassins versants méditerranéens. La contribution des fleuves côtiers au bilan global est donc minime (6%) mais extrêmement fluctuante.
- Les fleuves côtiers présentent des niveaux de concentrations en Cu particulière nettement supérieurs au Rhône. Ces derniers sont contrôlés principalement par les activités viticoles et les teneurs en Cu dans les sols. Aucune variabilité saisonnière ni interannuelle n'est observée.
- Le Rhône domine également les apports de Cu au Golfe du Lion (91%) mais les fleuves côtiers se présentent, spécifiquement, comme des sources de contaminations locales importantes. Les apports dissous représentent 19% des apports totaux.
- Dans un contexte de réchauffement climatique et de sécheresse, la contribution des fleuves côtiers tend à augmenter ainsi que celle de la fraction dissoute. L'occurrence des événements extrêmes risque de devenir un facteur majeur des transferts de Cu au Golfe du Lion.

Différents manques ont pu être soulignés au cours de cette étude notamment pour l'estimation précise des apports de Cu au Golfe du Lion. Il manque par exemple quelques estimations de certains contributeurs minoritaires tels que le Tech, le Lez ou le Vidourle qui pourraient venir affiner les bilans des apports de Cu. Il est également reconnu dans la littérature que l'évolution des teneurs en Cu particulière en période de crue est particulièrement complexe. Il serait donc nécessaire de réaliser des échantillonnages à haute résolution durant ces événements, et sur les différents fleuves, afin de préciser le comportement du Cu et affiner les bilans.

CHAPITRE IV

Variabilité spatiale des taux de dépôts
atmosphériques dans le Golfe du Lion :
Estimation des apports de Cu dissous et
particulaire

1 Introduction

L'étude des poussières atmosphériques constitue un domaine actif des recherches de la littérature scientifique (Lamancusa and Wagstrom, 2019). Ces dernières, constituées principalement de particules volatiles résultant de l'érosion des sols, du transport routier, de l'industrie manufacturière, des éruptions volcaniques, et autres sources naturelles ou anthropiques (Azimi et al., 2003, 2005b; Feng et al., 2019; Kara et al., 2014; Lantzy and Mackenzie, 1979; Mahato and Singh, 2020; Motelay-Massei et al., 2005; Nriagu, 1989a; Remoudaki et al., 1991; Sweet et al., 1998; Tasdemir et al., 2006) jouent un rôle crucial dans les cycles biogéochimiques globaux (Guinoiseau et al., 2022) tout en affectant potentiellement la santé des écosystèmes et humaine lorsqu'elles transportent des contaminants (Vithanage et al., 2022).

Les poussières atmosphériques peuvent se déposer par impaction directe des particules sur les surfaces (dépôt sec) et par précipitation (dépôt humide) (Kara et al., 2014; Motelay-Massei et al., 2005; Odabasi et al., 2002; Okubo et al., 2013). En ce qui concerne l'importance relative des dépôts secs ou humides en termes de flux, les résultats de la littérature ne sont pas encore unanimes face à des mécanismes très complexes qui répondent de manière non linéaire à une variété de facteurs environnementaux. C'est pourquoi les émissions de poussières sont très variables sur les échelles spatiales et temporelles (Mahowald et al., 2005) avec des taux de dépôts dans le monde variant de 0.05 à 139 T.km⁻².an⁻¹ (Amodio et al., 2014).

Les dépôts de poussières sont des phénomènes très épisodiques, mais plus fréquents dans les zones proches de sources importantes (Wagener et al., 2008). La mer Méditerranée est l'un des bassins dans lesquels les taux de dépôt de matériaux éoliens sont les plus élevés (Guerzoni et al., 1999) en raison de sa proximité avec le Sahara. Ces poussières, d'origine crustale, sont émises en continu (Kellogg and Griffin, 2006) en direction de l'hémisphère Nord par le couloir Sahara-Sahel-Chad (Pey et al., 2013; Prospero et al., 2002). Les évènements de forte intensité peuvent être transportés sur de longues distances à l'aide de la circulation atmosphérique majoritairement contrôlée par les patterns de vents (Kellogg and Griffin, 2006; Pey et al., 2013; Rodá et al., 1993; Wagener et al., 2010).

Ainsi, de grandes quantités de poussières minérales sont transportées à travers le bassin méditerranéen vers l'Europe et le Moyen-Orient (Moulin et al., 1998) à des intervalles épisodiques et/ou suivant des schémas saisonniers (Bergametti et al., 1989; Pey et al., 2013; Querol et al., 2009; Rodá et al., 1993). Dans la région ouest-méditerranéenne, les poussières minérales sont principalement transportées depuis le Sahara sous forme de fortes impulsions (Bergametti et al., 1989; Chester et al., 1984; Guerzoni et al., 1999; Loje-Pilot et al., 1986; Moulin et al., 1998; Ridame et al., 2011) appelées "épisodes sahariens".

Ces évènements affectant particulièrement les retombées humides (Guerzoni et al., 1997; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; TERNON and Guieu, 2010) ont généralement lieu lors du printemps (Heimbürger et al., 2010; Moulin et al., 1997) et viennent se surimposer à un flux de dépôts secs continu (Dulac et al., 1989).

Souvent négligé, il est désormais adopté que le compartiment atmosphérique se présente comme la principale voie de transport de métaux des sources terrestres vers les océans ouverts (Bergametti et al., 1989; Duan and Tan, 2013; Duce et al., 1991; Jickells, 1995; Martin et al., 1989; Ridame and Guieu, 2002) et les zones côtières (Chester et al., 1997; Kara et al., 2014). Dans le cas du Golfe du Lion, les apports atmosphériques ont souvent été négligés face aux apports du Rhône (Zuo et al., 1991). Ceci est particulièrement important, notamment pour les zones océaniques oligotrophes et les mers semi-fermées, telles que la Méditerranée (Theodosi et al., 2010).

Dans diverses régions du monde, les apports anthropiques se superposent aux apports géogéniques mobilisés par les vents, souvent en provenance des déserts (Schleicher et al., 2010). La dégradation de la qualité de l'air par les particules dans les zones polluées est souvent caractérisée par des niveaux élevés de fond géochimique d'aérosols qui peuvent être ponctuellement dilués par des apports naturels (Querol et al., 2009). De plus, les pays à climat aride ou semi-aride, en particulier ceux bordant la rive sud de la Méditerranée, sont exposés à une pollution atmosphérique particulière d'autant plus importante qu'ils présentent des grandes zones sans couverture végétale. Dans le cas du bassin versant du Golfe du Lion, on ne peut pas à proprement parler de zone aride, mais ce processus peut être néanmoins considéré dans les zones impactées par la viticulture (voir chapitre III). Ainsi, la remobilisation de poussières des sols viticoles se mêlent à l'empoussièrement ambiant de l'atmosphère (Zghaid et al., 2009). La rive nord de la Méditerranée Nord Occidentale, dont le bassin du Golfe du Lion, est fortement influencée par l'industrialisation et le "fond géochimique urbain" de l'Europe. En revanche, les rives sud constituent des sources de matériaux d'origine crustale. La dynamique atmosphérique, en lien avec le climat méditerranéen, entraîne des différences saisonnières dans l'intensité relative des apports de matériaux. Par conséquent, la composition chimique de l'aérosol dans l'atmosphère au-dessus de la mer Méditerranée dépend de l'intensité selon laquelle l'aérosol de fond anthropique est perturbé par les injections de matériaux avec une signature crustale (Bonnet and Guieu, 2006; Bouchlaghem et al., 2009; Chester et al., 1999, 1997; Desboeufs et al., 2018; Guerzoni et al., 1999; Guieu et al., 1997; Martin et al., 1989; TERNON and Guieu, 2010).

La problématique du Cu est également marquée dans les retombées atmosphériques de notre région d'étude. En effet, le trafic routier intense dans les zones côtières est une source importante de Cu dans les dépôts atmosphériques (freinage des véhicules) (Birmili et al.,

2006) au même titre que la remobilisation des sols locaux impactés par la viticulture. De plus, il est reconnu que les traitements au sulfate de Cu sont particulièrement volatiles et se fixent sur les aérosols (Messing, 2014). Cet élément en particulier est l'un des plus solubles dans les retombées atmosphériques (Morselli et al., 2003) et présente donc potentiellement un risque accru pour l'environnement.

Le Golfe du Lion se présente donc comme une zone idéale pour étudier la complexité de ces phénomènes sur les flux de cuivre soumis à un impact anthropique marqué par les activités viticoles sur une grande partie de son bassin versant. L'étude de la variabilité temporelle des dépôts atmosphériques des composés naturels et anthropogéniques issu de l'atmosphère méditerranéenne est donc cruciale pour comprendre les changements de composition des retombées dans un contexte de changements globaux (Heimbürger et al., 2010). De plus, la finalité d'établir un bilan global des flux de Cu, nécessite de quantifier, sur le long terme, ces apports atmosphériques qui jouent de manière générale un rôle important dans les bilans particuliers métalliques, au même titre que les apports fluviaux, dans le bassin Méditerranéen (Angelidis et al., 2011; Bethoux et al., 1999; Migon, 1993).

Ces travaux de thèse permettront de mettre en lumière le fonctionnement complexe des retombées atmosphériques dans cette région. Jusqu'à présent, la plupart des études se sont focalisées sur des stations isolées et sur un laps de temps relativement faible. Aussi, aucune étude récente n'a réalisé un bilan des apports de métaux particulière et dissous par les retombées atmosphériques sèches et humides sur une période continue d'une dizaine d'années.

L'utilisation de la base de données « MOOSE atmosphère » et des données publiques satellitaires permettront de poursuivre les objectifs suivants dans ce chapitre :

- Tout d'abord, nous réaliserons un bilan des apports particuliers spécifiques et globaux sur 2 stations localisées à Frioul et au Cap Béar. L'objectif est de déterminer la variabilité spatiale et temporelle de ces flux à l'échelle du Golfe du Lion sur une période de temps continue. Par ailleurs, il est nécessaire de déterminer l'importance relative des fractions sèches et humides ainsi que des événements extrêmes (sahariens) au bilan annuel. L'influence des facteurs météorologiques sur les retombées atmosphériques sera également étudiée.
- Le verrou scientifique de la majorité des études dans la région Nord-Ouest de la Méditerranée concerne la résolution spatiale avec l'emploi d'un réseau de stations très peu dense. Un des objectifs de ce chapitre sera d'apporter une première estimation de la variabilité spatiale avec une résolution précise dans le Golfe du Lion. Cela sera réalisé à

l'aide de données satellites du modèle CAMS sur une période de cinq ans. Ces résultats novateurs seront par la suite comparés à la quantification réalisée sur la base des relevés sur nos stations pour juger de la viabilité des deux méthodes.

- Ce suivi long terme permettra de déterminer la variabilité temporelle des teneurs en Cu particulaire et dissous dans une région fortement influencée par les activités viticoles. Un des objectifs est de distinguer clairement la signature Saharienne de la signature locale et d'observer la variabilité saisonnière des niveaux de concentration en Cu en relation avec l'occurrence des évènements Sahariens.
- Enfin, une étude sera portée à l'échelle spatiale d'un bassin versant local afin de déterminer la variabilité spatiale des retombées de Cu atmosphérique en fonction du degré d'urbanisation sur une année de suivi.
- La combinaison de ces données permettra de réaliser un bilan des flux globaux et spécifiques annuels en Cu par voie atmosphérique au Golfe du Lion nécessitant également de déterminer l'importance de la fraction dissoute dans chacune des fractions (dépôts secs et humides) en fonction de l'origine des apports de Cu.

2 Traitements numériques des données satellites et météorologiques

2.1 Modèle CAMS

Depuis 2015, le service de surveillance de l'atmosphère Copernicus (CAMS) (qui fait partie du programme Copernicus a été mis en œuvre par la Commission européenne (CE)). Ce dernier est géré en partenariat avec les États membres, l'Agence spatiale européenne (ESA), l'Organisation européenne pour l'exploitation de satellites météorologiques (OESM), le Centre européen pour les prévisions météorologiques à moyen terme (CEPMET), les agences de l'UE et Mercator Océan. Le programme vise à développer un ensemble de services d'informations européens basés sur l'observation de la Terre par satellite et sur l'observation in situ (non spatiale). Le service permet de surveiller en permanence la composition de l'atmosphère terrestre à l'échelle mondiale et régionale. Ce programme comprend la description de la situation actuelle, la prévision de la situation à quelques jours d'échéance et la fourniture de données rétrospectives cohérentes pour les dernières années. L'intérêt principal du modèle CAMS est qu'il fournit un suivi continu quotidien du fonctionnement de l'atmosphère et couvre un nombre important de domaines et de

données associées telles que :

- La qualité de l'air et la composition de l'atmosphère
- Les radiations solaires
- Les forçages climatiques
- Les émissions et taux de dépôt de poussières

Dans ce chapitre, notre intérêt s'est porté sur ce dernier point qui nous permettra de réaliser, à partir d'images satellites, une estimation des taux de dépôts secs et humides à l'échelle du Golfe du Lion sur une période de cinq ans.

Les conditions initiales de chaque prévision sont obtenues en combinant une prévision précédente avec les observations satellitaires actuelles par un processus appelé assimilation de données. Cette meilleure estimation de l'état de l'atmosphère au moment de la prévision initiale, appelée analyse, fournit un ensemble de données complet et cohérent à l'échelle mondiale, ce qui permet d'effectuer des estimations à des endroits où la couverture des données d'observation est faible.

Le calcul des taux de dépôts atmosphériques à partir des imageries satellites et du modèle CAMS repose sur plusieurs étapes et principes scientifiques.

- Modélisation atmosphérique avec CAMS : Le modèle CAMS (Copernicus Atmosphere Monitoring Service) simule l'évolution des polluants dans l'atmosphère à l'échelle mondiale, à partir de données d'entrées telles que la météorologie, les émissions de polluants et les conditions de transport atmosphérique. CAMS utilise des modèles de transport et de dispersion pour prédire les concentrations de polluants dans l'air sur différents niveaux verticaux et pour différents types de substances (aérosols, ozone, dioxyde de soufre, etc.).
- Observation par satellite : Les satellites comme ceux de la mission Copernicus (Sentinel-5P notamment) mesurent les concentrations de gaz et d'aérosols dans l'atmosphère via des capteurs qui détectent la réflexion, l'absorption et l'émission des rayonnements électromagnétiques. Les instruments tels que le TROPOMI (TROPOspheric Monitoring Instrument) sur Sentinel-5P permettent de cartographier en temps réel la concentration de différents polluants.
- Estimation des dépôts : Le dépôt atmosphérique est le processus par lequel les polluants présents dans l'atmosphère se déposent à la surface terrestre (eau, sol,

végétation). Pour estimer ce taux, on combine les données satellitaires sur les concentrations de polluants avec les prévisions météorologiques locales (vitesse du vent, humidité, pluies). Le modèle CAMS intègre ces variables pour simuler les processus de transport, de diffusion, et de dépôt des polluants, qui peuvent être sec (par gravité ou par diffusion) ou humide (via les précipitations).

- Calcul du dépôt humide et sec :
- Dépôt humide : Ce type de dépôt se produit lorsque les polluants sont capturés par des gouttes d'eau dans les nuages et transportés vers la surface par les précipitations (pluie, neige). Le modèle CAMS intègre les informations sur les conditions météorologiques, telles que les zones de précipitations, pour estimer les dépôts dus aux pluies.
- Dépôt sec : Le dépôt sec se produit lorsque les particules ou gaz se déposent directement à la surface en raison de la gravité ou de la turbulence atmosphérique. CAMS prend en compte des paramètres comme la vitesse du vent et la turbulence pour modéliser ce type de dépôt.
- Validation et ajustement avec les données de terrain : Les résultats du modèle CAMS sont souvent comparés avec des observations au sol, telles que des mesures de dépôts réalisées par des stations de surveillance. Ces données permettent de valider et d'affiner les prévisions du modèle, ce qui améliore leur précision et leur capacité à prédire les dépôts dans différentes régions du monde.

Les taux de dépôts secs et humides sont donc à disposition avec deux valeurs quotidiennes mis à jour à respectivement à 00h UCC et 12H UCC. Trois classes de taille de respectivement $0.55 \mu\text{m}$, $9\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$ sont assemblées pour réaliser une estimation précise des flux de matière par voie atmosphérique. Les données brutes sont exprimées en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ avec une précision par pixel d'une dizaine de kilomètres (soit 0.4°). Cela divise notre zone d'étude en une trentaine de pixels avec des données entre juin 2018 et juillet 2024.

Les données ont été importées et traitées sur les logiciels PYTHON et QGIS. Les données brutes à disposition ont été moyennées et extrapolées sur 24 heures afin d'obtenir les flux secs et humides journaliers pour chaque pixel. A partir de ces derniers, les bilans spécifiques saisonniers, annuels et la variabilité de la contribution des fractions sèches et humides ont pu être analysés pour la première fois à l'échelle du Golfe du Lion.

Les flux spécifiques moyens annuels ont pu être importés dans le logiciel QGIS afin de réaliser un modèle numérique de terrain dans le but d'extrapoler et de lisser la variabilité des retombées atmosphériques à l'échelle du Golfe du Lion.

2.2 Données météorologiques au Cap Béar et au Frioul

Les données de vitesse moyenne et direction des vents à la station Météo France du Cap Béar ont été récupérées sur la bibliothèque Météo France afin de déterminer l'influence des facteurs météorologiques sur la dynamique des dépôts atmosphériques. Cette utilisation a été rendue possible par le fait que notre station de collecte n'est distante que de quelques centaines de mètres de cette station Météo France. Cependant, il s'agit de données horaires trop précises pour réaliser une comparaison avec notre protocole d'échantillonnage sur une échelle de temps plutôt journalière. Pour pallier cet inconvénient, les moyennes journalières des vitesses et directions des vents ont donc été calculées sur la période 2012-2022 à l'aide du logiciel Python. Néanmoins, un biais vis-à-vis des directions de vents, représentées sur un cadran de 360 degrés a été décelé rendant le calcul des moyennes complètement faussé. Ainsi, les directions et vitesses de vents ont dans un premier temps été calculées sous forme vectorielle à l'aide de formules empiriques. Une fois sous forme de vecteurs, les vents enregistrés ont pu être moyennés de façon journalière et confrontés aux données de taux de dépôt au Cap Béar.

Les valeurs de précipitations quotidiennes ont également été récupérées sur la bibliothèque Météo France dans le but de les comparer avec les quantités d'eau récoltées par le collecteur MOOSE à l'échelle événementielle et annuelle. L'objectif est de s'assurer de la viabilité des flux de matière estimés à l'aide de cette stratégie d'échantillonnage. Dans le cas de la station de Frioul, faute de station météorologique disponible sur l'île même, la comparaison des données pluviométriques a été réalisée à l'aide de la station côtière la plus proche, à Marseille.

3 Estimation des taux de dépôts atmosphériques dans le Golfe du Lion

3.1 Comparaison des données issues des collectes MOOSE et données Météo France

Les poussières atmosphériques peuvent être collectées via deux modes de dépôt (sec et humide). Il est donc primordial de s'assurer que les deux fractions sont collectées correctement, notamment avec un système d'échantillonnage dissociant les deux fractions, afin d'assurer la viabilité des taux de dépôt estimés.

Les systèmes de collecte sont opérationnels en continu tout au long de l'année et offrent une couverture totale. Sur notre période d'étude, 99% des jours recevant les dépôts secs continuellement ont ainsi été échantillonnés assurant ainsi une estimation viable des taux de déposition par cette fraction.

Les retombées humides sont tout aussi importantes dans le compartiment atmosphérique car les évènements Sahariens se font ressentir majoritairement sous cette forme. Le protocole d'échantillonnage doit être adapté au climat méditerranéen où les évènements de grande intensité sont prédominants et donc d'une importance primordiale pour le calcul des flux humides.

En moyenne, au niveau de la station de Frioul, 37% des quantités de pluies annuelles sont collectées sur la période 2007-2022 en comparaison des volumes d'eau observées à la station météo France (Figure IV. 1. A). Le pourcentage de collecte oscille entre 16% (2020, année COVID) et 78% (2015) mais, à l'exception de cette année 2015, demeure inférieur à 50% sur le reste de la période d'étude. Ces résultats pourraient remettre en question la viabilité du protocole de collecte des dépôts humides mais il est nécessaire de rappeler l'éloignement de la station météo France utilisée et le caractère particulier de la situation de l'île du Frioul. En effet Mutilod et al. (2023) suggèrent une variation climatique drastique entre le continent et l'île de Frioul qui serait plutôt soumise à un microclimat semi-aride pouvant expliquer des précipitations significativement plus faibles. A l'inverse, sur le site de Béar, les données de la station MétéoFrance et les données observées concordent relativement bien avec en moyenne 87% des pluies qui sont collectées annuellement avec des extrêmes variés entre 37% (2022) et 109% (2017) (Figure IV. 1. B). Les pourcentages de collecte les plus faibles sont observés pour les trois années où le dysfonctionnement du système de collecte a eu lieu.

La méthode de collecte des dépôts humides, du moins au Cap Béar, semble fiable à l'échelle annuelle. Cependant, l'importance des évènements isolés n'est pas négligeable en Méditerranée. La corrélation entre les données collectées et données Météo France à l'échelle événementielle à Béar est satisfaisante avec un R^2 significatif de 0.91 (Figure IV. 1. C). On observe également que les volumes estimés pour les évènements les plus importants sont également globalement cohérents et ont donc été collectés avec succès. Globalement, le système de collecte permet une estimation des dépôts humides fiable mais présente tout de même quelques biais à l'échelle événementielle. En effet, on observe des variabilités pour l'ensemble des quantités de pluies collectées avec une alternance entre sous-évaluation et surévaluation qui finissent par s'équilibrer sur le bilan annuel. Cela se matérialise par un RMSE de 10mm.

Pour les plus faibles évènements, un phénomène d'évaporation pourrait être à l'origine des variabilités observées. Une analyse affinée pour Frioul n'a pas été effectuée car les résultats à l'échelle annuelle ont déjà démontré que les différences climatiques entre le continent et l'île étaient trop importantes pour réaliser des comparaisons.

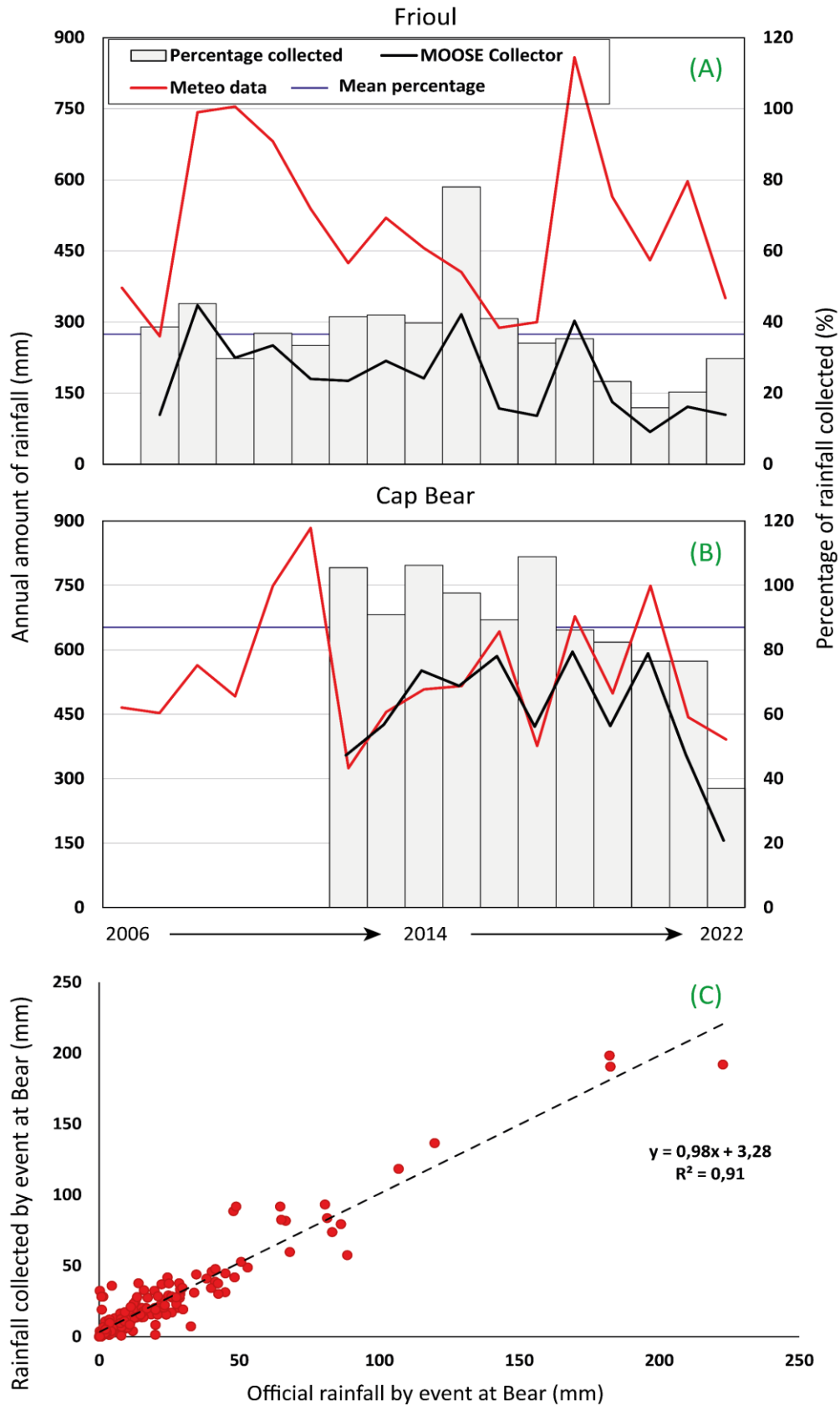


Figure IV. 1 : Quantités de pluies officielles (Météo France, courbe rouge) et récoltées par les collecteurs MOOSE annuellement à (A) Frioul. (B) Cap Béar. Les histogrammes représentent les pourcentages de pluies collectées. (C) Corrélation entre données MOOSE et officielles à l'échelle événementielle sur le site de Béar.

3.2 Flux de poussières estimés via les collecteurs MOOSE

Les résultats précédents nous ont permis d'affirmer que les protocoles de collecte étaient fiables pour l'estimation des apports de poussières atmosphériques. Cette section de résultats va donc se focaliser sur la dynamique des apports de particules par l'atmosphère via la fraction sèche et humide sur deux échelles de temps différentes (événementielle et annuelle). L'objectif étant de déterminer l'influence d'évènements majeurs sur le bilan global annuel.

3.2.1 Dynamique événementielle des retombées atmosphériques

3.2.1.1 Apports particulaires humides et secs

Les stations localisées à Frioul et Béar présentent des dynamiques similaires comme le montrent les valeurs statistiques de flux de matière échantillonnées par quinzaine ([Tableau IV. 1](#)).

En effet, à chacune des stations nous observons des comportements identiques entre la fraction sèche et humide. Les valeurs minimales, moyennes Q25, Q50 et Q75 sont systématiquement supérieures dans les dépôts secs. Cependant, les taux de dépôts de plus forte intensité sont observés dans la fraction humide. Ces observations sont en concordance avec les résultats de la littérature décrivant la région comme influencée par un flux de dépôts secs continus impacté sporadiquement par des événements Sahariens déposés par les pluies ([Bergametti et al., 1989](#); [Dulac et al., 1989](#); [Loÿe-Pilot et al., 1986](#)). Seuls les événements pluvieux ont été considéré pour la fraction humide. Ces résultats sont notamment visibles sur la [Figure IV. 2. A et B](#) où l'on observe bien un flux sec constamment dominant en comparaison aux apports humides, à l'exception de ces épisodes de haute intensité.

Si l'on compare les deux stations, nous n'observons pas de réelle variabilité spatiale sur la dynamique quotidienne des retombées atmosphériques aux deux extrémités du Golfe du Lion. Les apports secs sont en effet légèrement supérieurs au niveau du Cap Béar. Cette variation peut s'expliquer par la présence de nombreux vignobles autour du collecteur engendrant des sols dénudés qui peuvent augmenter les taux de remobilisation dans l'atmosphère ([Zghaid et al., 2009](#)). Également, le Cap Béar est reconnu comme un des sites français où le vent souffle le plus fort en comparaison de Frioul (voir chapitre II).

Tableau IV. 1 : Flux de particules ($mg.m^{-2}$) atmosphériques échantillonnés dans les dépôts secs et humides par les collecteurs atmosphériques de Frioul et Béar sur la période 2007-2022 et 2012-2022.

Station	Frioul		Bear	
	Sec	Humide	Sec	Humide
Min	30	3	20	4
Q25	147	43	208	44
Q50	278	107	348	100
Q75	491	300	526	216
Max	2127	3684	4333	10274
Moyenne	376	264	459	354

En revanche, on remarque un fort contraste sur l'intensité des événements Sahariens inhérent aux stations respectives. De manière générale, les taux de dépôts en provenance du Sahara sont nettement supérieurs à Béar et cela se remarque avec les flux maximum enregistrés dans le [Tableau IV. 1](#) où les flux maximaux sur un événement sont inférieurs d'un facteur supérieur à 2 en comparaison du Cap Béar. En effet, les conditions météorologiques particulières de la région, décrites par [Pey et al. \(2009\)](#), et le positionnement des centres dépressionnaires moyens favorisent le déplacement des poussières d'origines sahariennes vers l'ouest du Golfe du Lion sous l'influence des patterns de vents ([Moulin et al., 1997](#)). Cette configuration crée un « effet barrière » limitant la remontée des poussières vers le nord-est du Golfe du Lion.

3.2.1.2 Influence des facteurs météorologiques sur les taux de dépôt au Cap Béar

Ainsi, nous avons déjà pu identifier, à l'échelle globale, que des facteurs météorologiques tels que la vitesse du vent ou les pluies, pouvaient avoir une influence sur la dynamique atmosphérique. Il est également reconnu que ces derniers sont des facteurs environnementaux influençant les taux de déposition et les teneurs en éléments traces à l'échelle locale ([Feng et al., 2019](#); [Tasdemir et al., 2006](#)).

Les précipitations jouent un rôle clé dans le bilan particulaire atmosphérique car il s'agit du mode de dépôt principal des événements Sahariens dans la région comme évoqué en introduction. Nous pouvons voir que les retombées humides sont un processus plus complexe qu'il n'y paraît. En effet, les périodes de dépôts les plus importants ne correspondent pas forcément aux précipitations les plus élevées ([Figure IV. 2. A](#)). Des petites pluies peuvent s'avérer fortement chargées en particules. La charge en poussières des dépôts humides est extrêmement variable et dépend de l'alternance de périodes sèches et de l'occurrence d'événements Sahariens chargeant l'atmosphère en particules.

Ces dernières seront par la suite lessivées par le premier épisode de précipitations suivant l'évènement. Ce processus est communément appelé « washout » (Guth, 2015; Remoudaki et al., 1991; Wong et al., 2003).

Les patterns de vents sont également un facteur rendant d'autant plus complexe l'étude des retombées atmosphériques sèches (Sharma et al., 2008; Vithanage et al., 2022) en influençant notamment la dispersion et le transport des pollutions atmosphériques à différentes distances des sources de poussières (Galloway et al., 1982; Garnaud et al., 1999) ou en régulant directement les concentrations en poussières remobilisées dans l'atmosphère (Mahato and Singh, 2020).

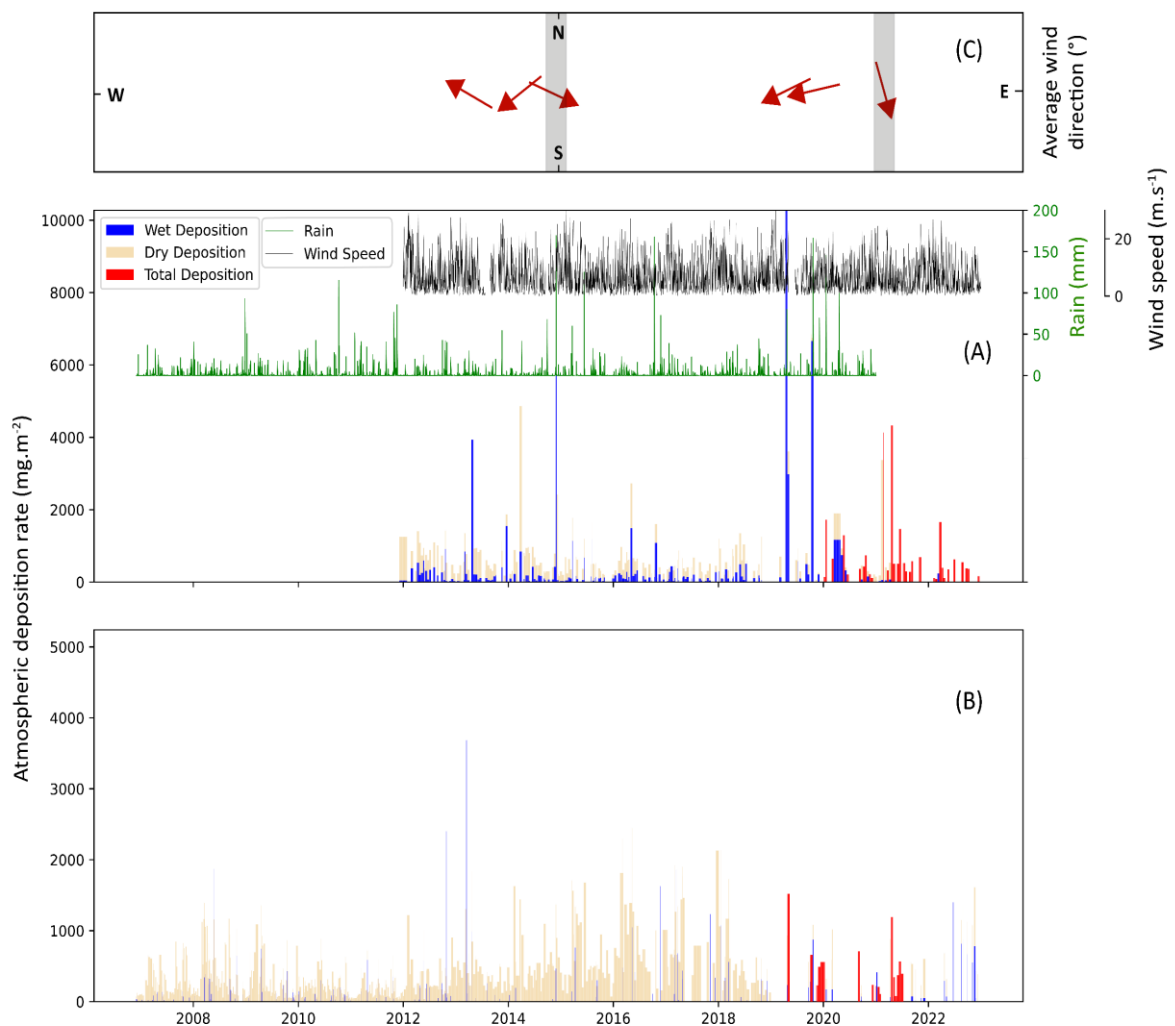


Figure IV. 2 : (A) Histogramme des taux de dépôt par voie atmosphérique (mg.m^{-2}) à l'échelle quotidienne dans la fraction sèche (beige), humide (bleu) et totale (rouge) au Cap Béar. Courbe des valeurs de précipitations (mm) quotidiennes (vert) et des vitesses de vents moyennes (m.s^{-1}) par jour enregistrées à la station Météo France à proximité. (B) Histogramme des taux de dépôt par voie atmosphérique (mg.m^{-2}) à l'échelle quotidienne dans la fraction sèche (beige), humide (bleu) et totale (rouge) sur l'île de Frioul. (C) Directions moyennes des vents ($^{\circ}$) enregistrées au Cap Béar lors des 6 périodes de collectes des évènements Sahariens les plus intenses sur la période d'étude.

L'importance du vent est d'autant plus prépondérante sur les côtes méditerranéennes françaises dominées par les activités viticoles et des régimes de vents violents (voir chapitre II). En effet différentes études ont mis en avant l'effet de l'intensité du vent sur la remise en suspension de sols contaminés à nu ou de particules urbaines dans l'atmosphère (Bonnet and Guieu, 2006; Dore et al., 2014; Sweet et al., 1993; Tasdemir et al., 2006). Ce processus est donc intéressant à étudier autour du Cap Béar au vu du contexte de la zone. Durant l'ensemble de l'année, le Cap Béar est majoritairement influencé par la tramontane, un vent venant du nord-est (voir chapitre II) et dans une moindre mesure par les vents marins. Ce vent impacte significativement les parcelles viticoles faiblement végétalisées et souvent asséchées situées aux alentours, favorisant la remobilisation de ces sols qui alimentent le collecteur régulièrement le long de l'année. Nous observons sur la période d'étude des vitesses moyennes allant jusqu'à 30 m.s^{-1} (Figure IV. 1. A). Nous ne sommes pas en mesure, avec les données à disposition de mettre en lumière une corrélation entre la force du vent et les taux de dépôts atmosphériques. Bien que l'intensité du vent soit irrégulière sporadiquement, les variabilités des flux atmosphériques, notamment secs, ne semblent pas, dans le cadre de notre étude, être dépendant de ce facteur. De plus, nous observons une tendance à une réduction de l'intensité de la tramontane (Thèse Camille René, communication personnelle, 2024) alors qu'aucune tendance quant à une diminution des apports atmosphériques n'est visible.

Person et al. (1993) ont mis en avant que la direction des vents n'avait pas d'impact direct sur les flux de particules atmosphériques et d'éléments associés. En revanche, il s'agit d'un facteur d'un intérêt particulier pour étudier et identifier les différentes origines des poussières (Siudek and Frankowski, 2017). Dans le cadre précis de notre étude, les apports sous le 'fond anthropique européen' sont dominants en période de tramontane (N / NW) et des variations de ces directions permettraient d'identifier l'occurrence des événements sahariens (Guieu et al., 1997). Ainsi, la direction moyenne des vents a été analysée pour les 6 événements sahariens de plus forte intensité (Figure IV. 2. C). Pour les deux épisodes inclus dans une période de collecte courte (2 à 3 jours) (identifiés par une bande grisée), nous observons bien une direction de vent drastiquement différente avec un flux d'origine sud / sud-est correspondant bien aux conditions nécessaires à la remontée de poussières africaines dans la région. En revanche, pour les autres épisodes, nous observons un vent moyen avec une direction sud-ouest qui n'est pas caractéristique de la région. Cela démontre un des biais du protocole d'échantillonnage par quinzaine pour identifier clairement un événement Saharien durant que quelques jours. En observant en détail, nous identifions bien, durant ces quinzaines, de courtes périodes avec un flux de sud qui devrait donc correspondre à l'occurrence de l'événement saharien. L'utilisation d'une direction de vent moyenne sur quinze jours masque la démarcation de cet épisode avec les directions de

vents typique de la tramontane. Il est également nécessaire de prendre en compte que les poussières Sahariennes voyagent à de très hautes altitudes. Ainsi, l'analyse des corrélations entre les flux atmosphériques et les directions de vents aux stations météo est à considérer avec modération.

3.2.2 Bilan global annuel

3.2.2.1 Importance des dépôts secs et humides au bilan global annuel

Actuellement, un désaccord existe encore sur la prédominance de la fraction humide sur le bilan global des retombées atmosphériques. Diverses études supposent qu'il s'agit du mode de dépôt principal (Dore et al., 2014) tandis que certaines estiment que les deux fractions peuvent être dominantes alternativement selon les années (Mijić et al., 2010).

Parmi les études précédemment citées, nombreuses sont celles réalisées sur un laps de temps court. L'objectif de cette section est d'observer les variabilités de la contribution des deux fractions aux extrémités du Golfe du Lion sur une période d'une dizaine d'années afin de dresser un bilan global récent et des premières tendances dans un contexte de changement climatique global.

Sur la période 2012-2022, au Cap Béar, les flux de particules atmosphériques oscillent entre 10.4 et 31.1 T.km⁻².an⁻¹ pour un apport moyen spécifique de 17.7 T.km⁻².an⁻¹ ± 37% (Figure IV. 3). Ce taux de dépôt minimum est du même ordre de grandeur que l'estimation moyenne de Guieu et al. (2010) en 2002 (10.6 T.km⁻².an⁻¹). En moyenne, les apports secs représentent 62% des flux totaux au Cap Béar avec une contribution comprise entre 30% en 2019 (une année marquée par un évènement Saharien extrême supérieur à 10 g.m⁻² dans les dépôts humides) et 74% en 2017. Ces résultats tendent à confirmer les estimations de Galloway et al. (1982) sur la variabilité relative de la contribution des fractions sèches et humides au bilan atmosphérique (entre 30 et 60%).

Sur la période 2007-2022, nous observons un flux de poussières moyen de 16.1 T.km⁻².an⁻¹ ± 35% sur l'île de Frioul avec des extrêmes compris entre 6.6 et 31.0 T.km⁻².an⁻¹ (Figure IV. 3). Ces valeurs sont également nettement supérieures aux résultats de la littérature pour la même station (Vincent et al., 2016) démontrant la nécessité d'un suivi pluri annuel pour une estimation pertinente des flux atmosphériques. Une telle différence pourrait également s'expliquer par des divergences dans les protocoles expérimentaux de collecte. En moyenne, les apports secs représentent 75% des flux totaux enregistrés à Frioul avec des pourcentages oscillants entre 92% en 2014 et 52% en 2013 (une année marquée par l'évènement Saharien le plus significatif enregistré dans les dépôts humides sur la période d'étude) (Tableau IV. 2). L'importance de la fraction humide est inférieure en comparaison du site de Cap Béar, symptomatique du climat semi-aride caractéristique de l'île de Frioul. L'ensemble de ces résultats vont à l'encontre du consensus général quant à la prépondérance

des apports humides dans le compartiment atmosphérique caractérisé par des courts évènements de forte intensité (Garnaud et al., 1999; Guerzoni et al., 1997; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Morselli et al., 2003; Remoudaki et al., 1991; Ridame and Guieu, 2002 ; Ternon and Guieu, 2010).

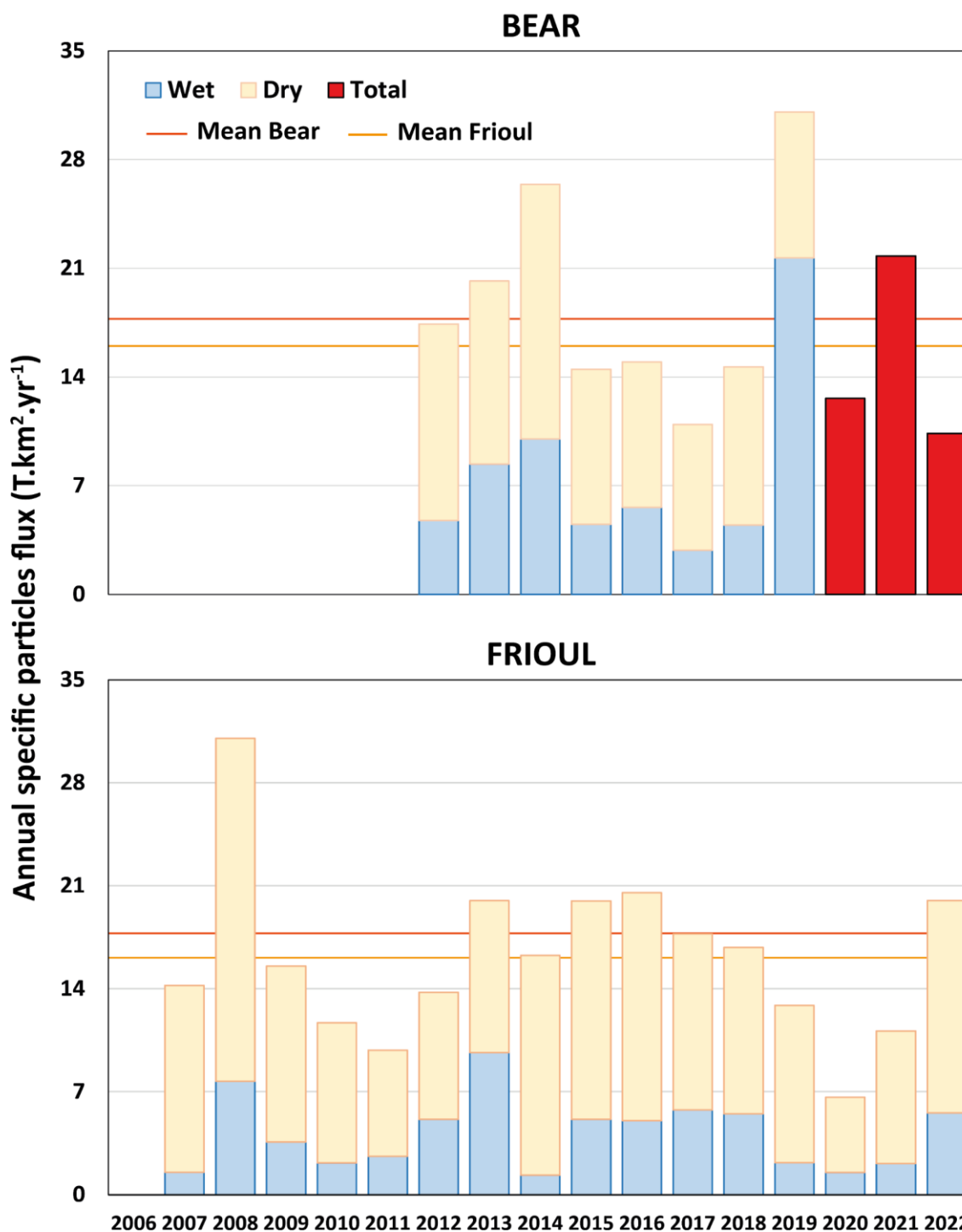


Figure IV. 3 : Histogramme des taux de dépôts spécifiques annuels dans la fraction sèche (beige), humide (bleu) et totale (rouge) à Béar et Frioul. Les flux moyens sont représentés par les lignes rouge et orange.

Si l'on dissocie les deux fractions, en moyenne $12.0 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1} \pm 35\%$ sont déposés par les apports secs à Frioul contre $11.0 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1} \pm 24\%$ au Cap Béar. Les faibles variabilités interannuelles démontrent le caractère plutôt constant des retombées sèches comme déjà démontré par [Dulac et al. \(1989\)](#). De plus, nous observons une faible variabilité spatiale des apports secs entre les deux extrémités du Golfe du Lion (8%). Les apports humides sont bien inférieurs avec des flux moyens de $4.2 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1} \pm 58\%$ à Frioul et $7.8 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1} \pm 78\%$ au Cap Béar. La variabilité interannuelle est largement supérieure dans les apports humides sous l'influence des épisodes sahariens. Ces observations confirment que la variabilité spatiale des retombées atmosphériques dans le Golfe du Lion est attribuée aux fluctuations des précipitations et des apports particuliers humides associés ([Guieu et al., 1991](#)).

La comparaison des flux totaux avec les résultats de la littérature passée démontre des flux moyens du même ordre de grandeur avec les autres stations du Golfe du Lion mais unanimement supérieurs (entre 2 et $26 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) ([Guerzoni et al., 1999](#); [Loÿe-Pilot and Martin, 1996](#); [Ternon et al., 2010](#); [Vincent et al. 2016](#)). Ces résultats variés de la littérature permettent dans un premier temps d'observer une forte variabilité interannuelle dans le Golfe du Lion mais des flux moyens sensiblement identiques pour l'ensemble des stations étudiées. Cela met en lumière une certaine homogénéité globale des retombées atmosphériques dans le Golfe du Lion et l'impact sporadique local des événements sahariens à l'échelle annuelle. Cela laisse également supposer une tendance à l'augmentation des apports atmosphériques en Méditerranée occidentale, ne suivant pas le pattern des précipitations ([Guieu et al., 1991](#)) qui tendent à diminuer dans un contexte de réchauffement climatique.

3.2.2.2 Contribution des événements Sahariens au bilan annuel

La section précédente nous a permis d'identifier l'importance des fractions sèches et humides dans la variabilité spatiale des apports atmosphériques dans la région du Golfe du Lion. L'objectif est désormais de quantifier le rôle des événements sahariens et la variabilité spatiale de leur intensité dans les dépôts secs et humides. En effet, il a été démontré que ces événements peuvent, en l'espace de quelques jours, représenter la majorité des flux particuliers annuels ([Loÿe-Pilot and Martin, 1996](#); [Ternon et al., 2010](#)) et sont donc d'une importance capitale. Les différentes études dans le Golfe du Lion ont ainsi estimé que les épisodes sahariens pouvaient représenter entre 40 et 80% du flux total annuel notamment dans les dépôts humides (jusqu'à 95%) ([Loÿe-Pilot and Martin, 1996](#); [Ternon et al., 2010](#)). Un épisode extrême de 22 g.m^{-2} a été enregistré au Cap Ferrat en 2004 soit une intensité deux fois supérieure à l'évènement le plus intense identifié sur notre période d'étude.

Dans le cadre de notre étude l'identification des épisodes sahariens s'est avérée difficile

notamment pour la station de Frioul. Ainsi, cela a été réalisé dans un premier temps en considérant le taux de dépôt seuil pour des événements importants de 1 g.m^{-2} comme déjà évoqué dans diverses études (Desboeufs et al., 2018; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Vincent et al., 2016). L'origine de ces flux importants a par la suite été confirmée par une analyse de leur signature géochimique (concentrations en Al supérieur et ratio Cu/Al largement dilué).

Tableau IV. 2 : Apports spécifiques annuels de poussières ($\text{T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) dans les dépôts secs et humides au Cap Béar et sur l'île de Frioul. Les pourcentages en rouge représentent la contribution des événements sahariens aux apports annuels dans chacune des fractions. Le flux global moyen au Golfe du Lion est calculé à en considérant une surface de 15000 km^2 et des apports homogènes dans la région.

Année	Bear ($\text{T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$)		Frioul ($\text{T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$)	
	Sec	Humide	Sec	Humide
2007			12.7	1.5
2008			23.3 (19%)	7.7 (24%)
2009			11.9 (9%)	3.6
2010			9.5	2.2
2011			7.2	2.6
2012	12.6	4.8	8.6 (14%)	5.1 (47%)
2013	11.8 (9%)	8.4 (47%)	10.3 (13%)	9.7 (63%)
2014	16.4 (39%)	10.0 (65%)	14.9 (28%)	1.3
2015	10.0 (13%)	4.5 (51%)	14.8 (45%)	5.1
2016	9.4 (13%)	5.6 (27%)	15.5 (51%)	5.0 (53%)
2017	8.1	2.9	12.0 (38%)	5.8 (54%)
2018	10.2 (12%)	4.5 (25%)	11.3 (41%)	5.5 (20%)
2019	9.4 (15%)	21.7 (92%)	10.7 (27%)	2.2
2020	12.6 (30%)		5.1	1.5
2021	21.8 (55%)		9.0	2.1 (56%)
2022	10.4 (16%)		14.4 (29%)	5.6 (25%)
Flux GDL (MT.an^{-1})	0.27 ± 0.10		0.24 ± 0.09	

Comme déjà évoqué en introduction, les dépôts humides sont plus dépendants des événements sahariens représentant en moyenne 51% des flux humides à Béar et 43% à Frioul (Tableau IV. 2). Cela confirme les observations de la section 3.2.1.1 indiquant que la zone est du Golfe du Lion est soumise à des événements sahariens de plus faibles intensités. Les taux de dépôt maximum observés sont de 3.7 g.m^{-2} à Frioul et 10.2 g.m^{-2} à Béar. Ces événements de grande ampleur sont tout de même largement inférieurs à celui enregistré au Cap Ferrat en 2004 pourtant localisé dans la zone est du Golfe du Lion. Cela

démontre l'irrégularité de ces événements en fonction des conditions atmosphériques qui sortent parfois des conditions météorologiques « classiques » nécessaires à la remontée des poussières originaires d'Afrique.

Ces événements, bien que non négligeables, représentent une part moindre du bilan annuel des apports secs (17% à Béar et 29% à Frioul). La remobilisation de particules urbaines ou des sols est un processus récurrent et la source principale de poussières dans les dépôts secs de l'atmosphère.

Enfin, la compilation de ces flux spécifiques permet de réaliser une première estimation des flux globaux de poussières dans le Golfe du Lion en partant des postulats que les taux de dépôt moyens sont relativement homogènes dans le Golfe du Lion (ici nous n'avons que 2 sites de collecte) et que les flux observés en zone côtière peuvent être extrapolés aux zones marines proximales (Guerzoni et al., 1999). Ainsi, à partir des stations de Frioul et Béar nous sommes en mesure d'estimer qu'en moyenne, sur la période 2007-2022, entre 0.24 et 0.27 MT de poussières sont déposées annuellement à la surface du Golfe du Lion. Ces résultats sont en accord avec ceux de Roussiez, (2006) et Roussiez et al. (2012) calculés à partir des flux atmosphériques moyens observés dans l'ensemble du Golfe du Lion et confirmant notre hypothèse initiale que les taux de dépôts atmosphériques, à l'échelle globale, sont relativement homogènes à l'échelle du Lion. Les apports particuliers atmosphériques calculés ici seront par la suite comparés aux apports fluviaux dans le chapitre V afin d'établir le bilan global des apports au GDL.

3.2.3 Saisonnalité des apports particuliers au Cap Béar et sur l'île de Frioul

Comme évoqué en introduction, et en raison de la complexité des processus de déposition des poussières atmosphériques, l'étude de la saisonnalité des apports particuliers, influencés par l'occurrence des événements Sahariens, fait débat. En effet, dans la région de la Méditerranée Occidentale, ces épisodes venus d'Afrique ont généralement lieu au printemps et en été (Heimbürger et al., 2010; Israelevich et al., 2002; Moulin et al., 1997; Pey et al., 2013). Cependant, ces événements peuvent également intervenir tout au long de l'année avec des fréquences et intensité variables (Bonnet and Guieu, 2006; Meloni et al., 2008).

Certains travaux observent ainsi des contributions maximales conformes aux tendances générales au printemps et en automne (Desboeufs et al., 2018; Guerzoni et al., 1997; Loje-Pilot and Martin, 1996) ou durant l'été (Guerzoni et al., 1999; Moulin et al., 1997). Au contraire, certaines études ont démontré des résultats sortant des schémas attendus avec des apports maximaux en et Février (Ternon et al., 2010) ou en hiver (Bonnet and Guieu, 2006). Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas de tendance saisonnière claire quant aux apports atmosphériques mais qu'ils sont dépendant des événements Sahariens. Aucune

étude n'a encore évalué, sur le long terme, les tendances saisonnières au Cap Béar. En revanche, les résultats de [Laurent et al. \(2015\)](#) et [Vincent et al. \(2016\)](#) ont observé des apports maximaux des épisodes Sahariens en avril sur l'île de Frioul. L'objectif de cette section est d'observer les variabilités saisonnières des apports atmosphériques aux 2 extrémités du Golfe du Lion sur une période d'étude étendue contrairement aux études plus restreintes réalisées et évoquées précédemment.

Les résultats sur la station de collecte du Cap Béar sur la période 2012-2022 montrent des contributions mensuelles maximales sur la période printanière ([Figure IV. 4. A](#)). On observe également la plus forte variabilité interannuelle sur cette période en raison de l'occurrence combinée des épisodes sahariens et des pluies de forte intensité typiques du climat méditerranéen. Le mois d'Avril représente en moyenne 16% des apports annuels avec un flux spécifique moyen de $3.3 \text{ T.km}^{-2}.\text{mois}^{-1}$. En 2019, une année marquée par un événement Saharien d'une intensité rare, ce mois, a représenté un maximum de 38% des apports annuels. Les contributions minimales sont observées en été et en hiver particulièrement pour les mois de Septembre, Décembre et Janvier représentant respectivement 6, 5 et 5% des flux particuliers annuels. Enfin, nous pouvons identifier un pic de contribution pour le mois d'Octobre (9%) qui pourrait s'expliquer par des précipitations importantes courantes en cette période en Méditerranée occidentale.

Pour la station de l'île du Frioul, de manière générale, on observe les mêmes tendances avec une variabilité intra annuelle plus faible démontrant que la zone ouest du Golfe du Lion est plus influencée par les événements de forte intensité. En moyenne, sur la période 2007-2022, les contributions mensuelles maximales sont également observées sur la période printanière ; le mois de Mars représentant en moyenne 14% des apports annuels avec un flux moyen de $2.3 \text{ T.km}^{-2}.\text{mois}^{-1}$ ([Figure IV. 4. B](#)). Ces valeurs sont particulièrement élevées en comparaison des résultats de [Laurent et al. \(2015\)](#) qui ont établi des flux cumulés sur l'île de l'ordre de 2.4 et 3.2 t.km^{-2} , respectivement de Février à Décembre 2011 et Janvier à Octobre 2012. Cependant, ces deux années présentent tout de même des taux annuels parmi les faibles sur la période d'étude avec aucun événement Saharien enregistré. Les flux moyens les plus faibles sont observés pour les mois d'Août et de Décembre (6% des apports annuels). Les apports au Frioul sont globalement plus homogènes tout au long de l'année que sur le site de Béar.

Ces résultats, en comparaison avec la littérature, démontrent bien la forte variabilité temporelle et spatiale des taux de dépôt atmosphérique dans le Golfe du Lion ([Bonnet and Guieu, 2006](#)) en raison de l'occurrence variable des événements sporadiques Sahariens dans différentes zones du bassin méditerranéen et du Golfe du Lion ([Bouchlaghem et al., 2009](#); [Laurent et al., 2015](#); [Loÿe-Pilot and Martin, 1996](#); [Ternon and Guieu, 2010](#)).

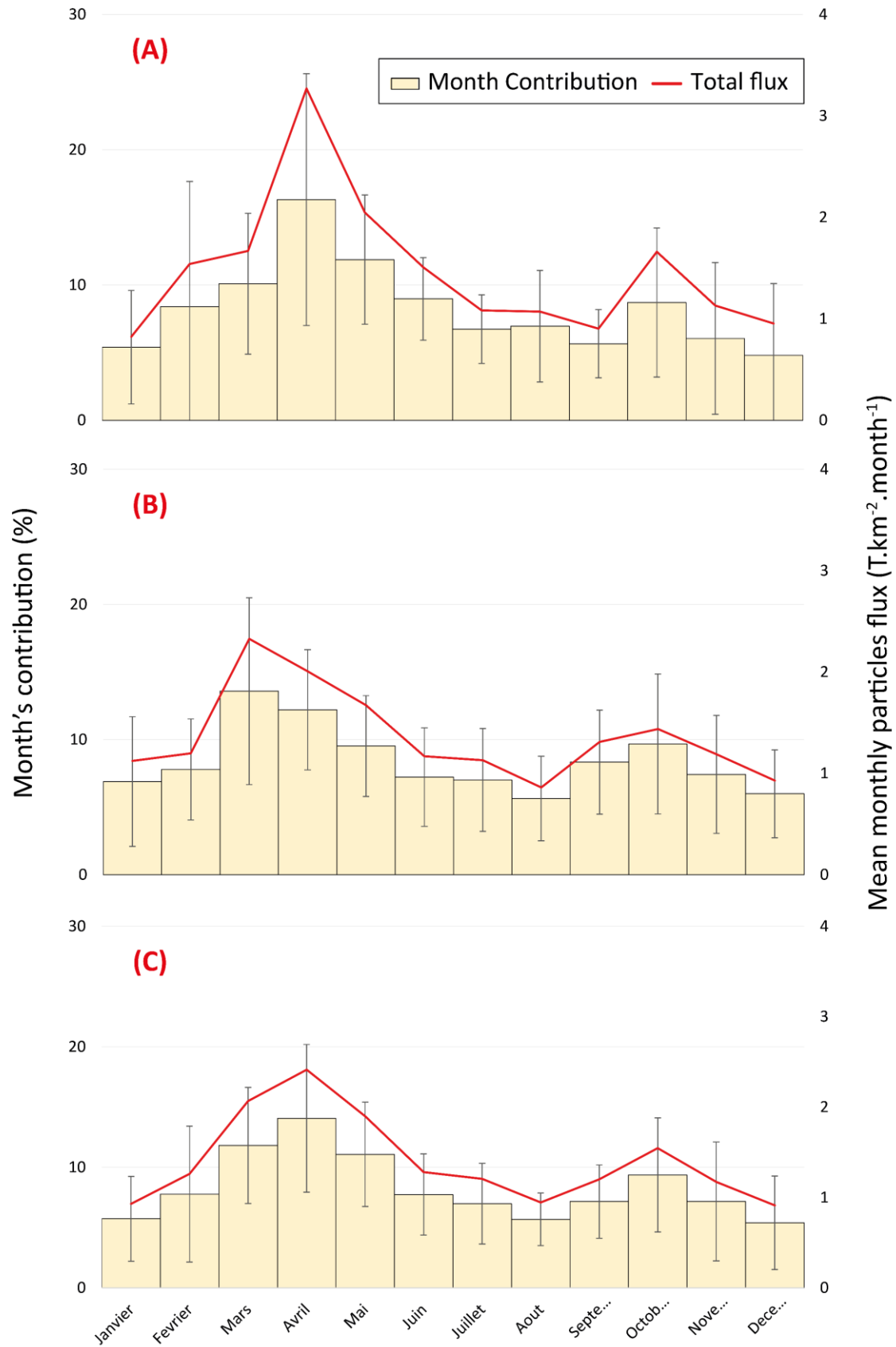


Figure IV. 4 : Histogramme de la contribution mensuelle moyenne des apports particuliers et flux spécifiques moyens (courbe rouge) sur la période d'étude à (A) Bêar, (B) Frioul, (C) sur l'ensemble du Golfe du Lion en utilisant la moyenne des 2 stations MOOSE.

Ainsi, si l'on considère que ces 2 stations sont représentatives de la variabilité spatiale des apports atmosphériques au Golfe du Lion, on peut définir une saisonnalité moyenne des flux de particules sur cette zone (Figure IV. 4. C). Ce système se distingue donc par des apports secs continus tout au long de l'année et des dépôts humides rares notamment en été et en hiver où les contributions mensuelles et flux spécifiques sont les plus faibles. Au printemps et en octobre, l'occurrence des événements extrêmes se fait ressentir en raison de plus fortes précipitations avec des flux, une variabilité inter annuelle et des contributions mensuelles plus importantes.

3.3 Flux de poussières estimés via le modèle CAMS

Les observations précédentes nous ont permis de mieux appréhender la dynamique des retombées atmosphériques dans le Golfe du Lion sur le long terme avec la comparaison de deux stations aux caractéristiques variées. Cependant, un manque demeure quant à la résolution complète à l'échelle du Golfe du Lion d'autant plus qu'une variabilité saisonnière spatiale est reconnue à l'échelle de la Méditerranée (Pey et al., 2013). Le Golfe du Lion est en l'occurrence une des régions de la méditerranée la moins impactée par les événements Sahariens (Figure IV. 5). Cette variabilité n'a pour le moment pas encore été exploré à l'échelle du Golfe du Lion. L'utilisation d'images satellites CAMS permet de réaliser un premier travail exploratoire et novateur quant à la quantification précise des apports atmosphériques au Golfe du Lion à partir d'une trentaine de pixels analysés quotidiennement.

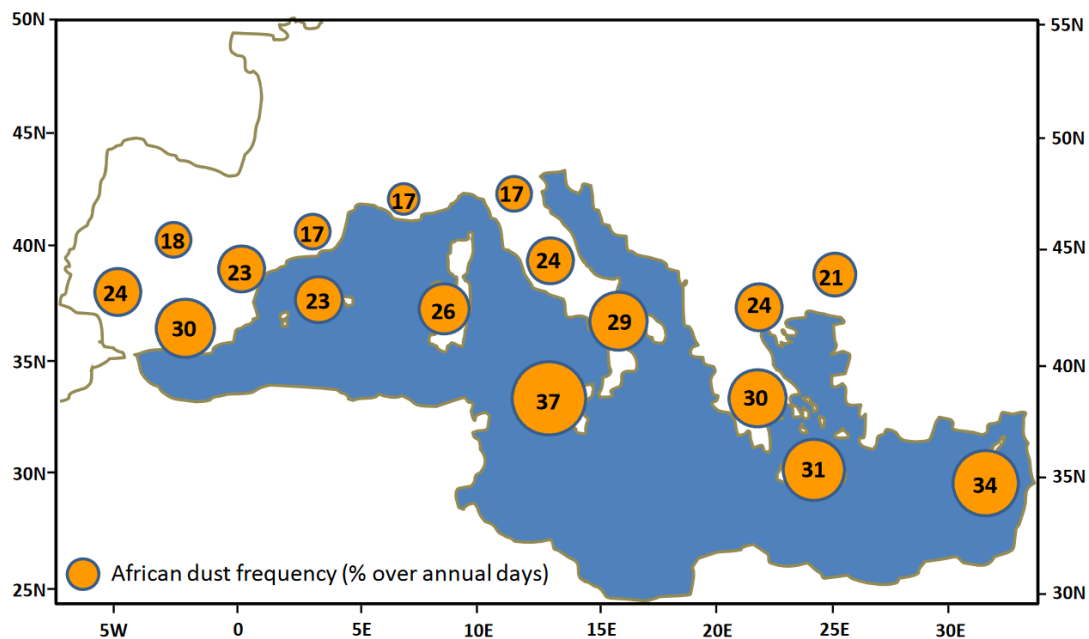


Figure IV. 5 : Fréquence d'occurrence des épisodes Sahariens dans le bassin méditerranéen sur la période 2001-2011. D'après Pey et al. (2013).

3.3.1 Flux de poussières atmosphériques moyens

Les flux atmosphériques estimés par le modèle CAMS sur la zone du Golfe du Lion et son bassin versant varient entre 4.3 et 25.1 T.km⁻².an⁻¹ sur la période 2018-2024 (Figure IV. 6). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que l'intégralité des flux spécifiques estimés dans la zone depuis les années 90. Cela démontre que les estimations des retombées atmosphériques par imagerie satellite est un procédé intéressant et novateur permettant une amélioration des connaissances sur la variabilité spatiale des flux de poussières dans le monde.

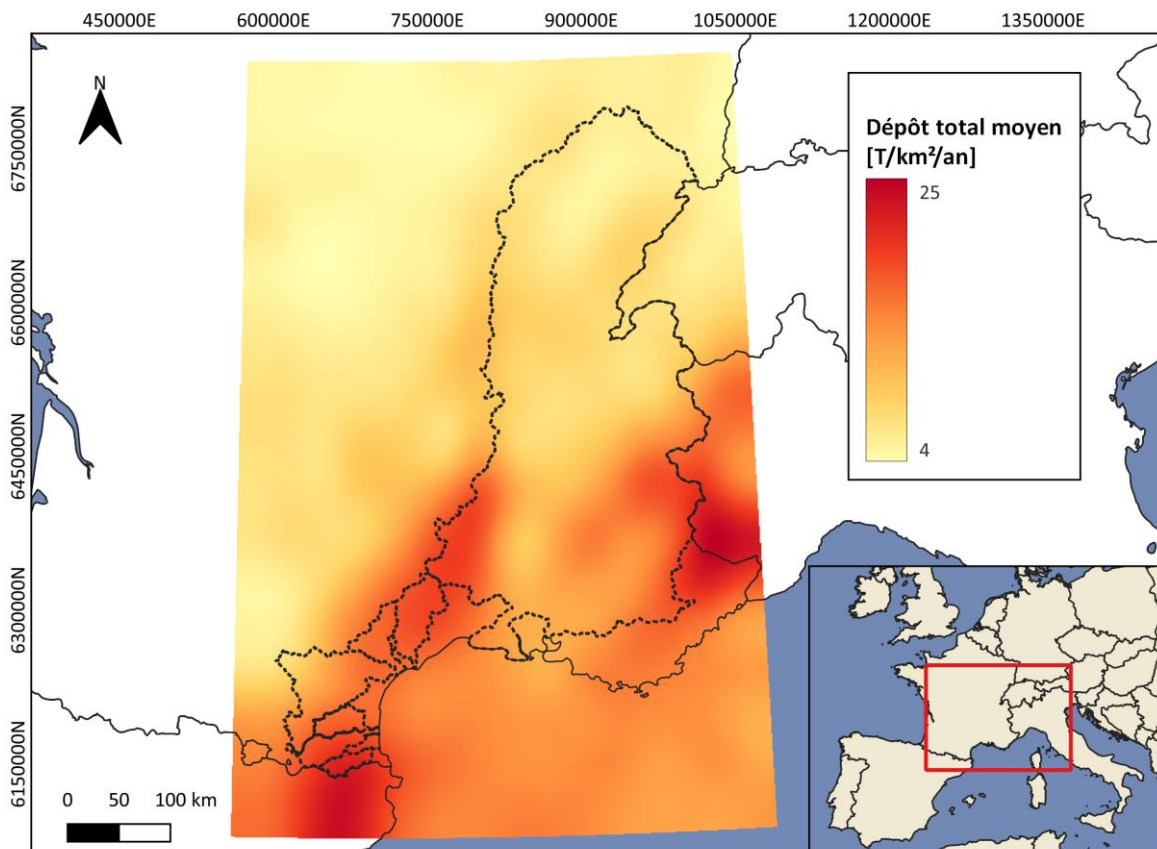


Figure IV. 6 : Flux spécifiques annuels moyens de retombées atmosphériques particulaires (T.km⁻².an⁻¹) estimés via le modèle CAMS dans le Golfe du Lion et son bassin versant sur la période 2018-2024.

Les résultats du modèle confirment les observations des sections précédentes avec, en moyenne, une faible variabilité spatiale des retombées atmosphériques dans le Golfe du Lion à l'échelle globale. De manière générale les flux les plus importants sont observés sur la zone côtière et plus particulièrement au niveau de trois reliefs (bordure est des Pyrénées, Cévennes et Alpes du Sud) constituant une barrière orographique générant les précipitations les plus intenses par flux de Sud ou d'Est qui lessivent régulièrement l'atmosphère des poussières sahariennes. En revanche, nous observons une atténuation

très importante dans les terres avec les taux de dépôts les plus faibles retrouvés dans les zones plus septentrionales et en particulier la zone amont du bassin versant du Rhône. La résolution de l'imagerie satellite octroie également la possibilité de réaliser les bilans de poussières sur une surface délimitée telle que le Golfe du Lion ou un bassin versant. Ainsi, en moyenne sur cette même période, 0.26 MT de particules atmosphériques se sont déposées annuellement dans le Golfe du Lion. Ces résultats sont en adéquation avec nos estimations réalisées à partir des collectes réalisées sur le terrain (voir [Tableau IV. 2](#)). Ainsi, ceci valide la possibilité d'utiliser ces flux spécifiques mesurés sur les 2 stations MOOSE pour établir le bilan global de retombées de particules atmosphériques à l'échelle du Golfe du Lion. A l'échelle des différents bassins versants les apports atmosphériques particuliers estimés sont respectivement de 0.016 MT.an⁻¹ pour le Tech, 0.027 MT.an⁻¹ pour la Têt, 0.019 MT.an⁻¹ pour l'Agly, 0.074 MT.an⁻¹ pour l'Aude, 0.027 MT.an⁻¹ pour l'Orb, 0.048 MT.an⁻¹ pour l'Hérault et 0.96 MT.an⁻¹ pour le Rhône. Par unité de surface, cela représente des flux spécifiques moyens respectifs de 22, 20, 18, 14, 18, 19, 10 T.km⁻².an⁻¹. Les bassins versants méditerranéens reçoivent donc des quantités supérieures de poussières atmosphériques par unité de surface notamment dans le cas du Tech et de la Têt en raison de leur localisation géographique. Ces derniers sont en effet localisés dans l'Est du Golfe du Lion, une zone plus influencée par les événements Sahariens, mais également à proximité du relief montagneux des Pyrénées.

3.3.2 Variabilité internannuelle des apports atmosphériques dans le Golfe du Lion

A l'échelle globale, le modèle CAMS semble être un outil permettant d'estimer avec précision les retombées atmosphériques à l'échelle du Golfe du Lion. Cependant, des divergences sont observées entre les données collectées à Béar et Frioul ([Figure IV. 3](#)) et les flux annuels estimés par imagerie satellite ([Figure IV. 7](#)).

Les taux de dépôts varient entre 2 T.km⁻².an⁻¹ et 40T.km⁻².an⁻¹ en 2023 et 2020 dans la région autour du Cap Béar alors que de tels résultats n'ont pas observés avec le suivi MOOSE pour ces années. En revanche, pour les trois autres estimations annuelles au niveau de la côte Vermeille (Cap Béar), les estimations du modèle CAMS sont globalement proches des valeurs du suivi MOOSE. De telles divergences sont également observées au niveau de l'île de Frioul avec pour l'année 2022, des estimations CAMS 2 fois inférieures aux données MOOSE alors qu'elles sont 2 fois supérieures pour l'année 2020.

Il est également intéressant d'observer que les zones recevant les taux de dépôts les plus élevés sont variables dans le temps ([Figure IV.7](#)). Ainsi, la compréhension de l'outil CAMS doit encore être affinée notamment pour des périodes plus précises. Il n'en demeure pas moins très utile pour la compréhension des processus à large échelle.

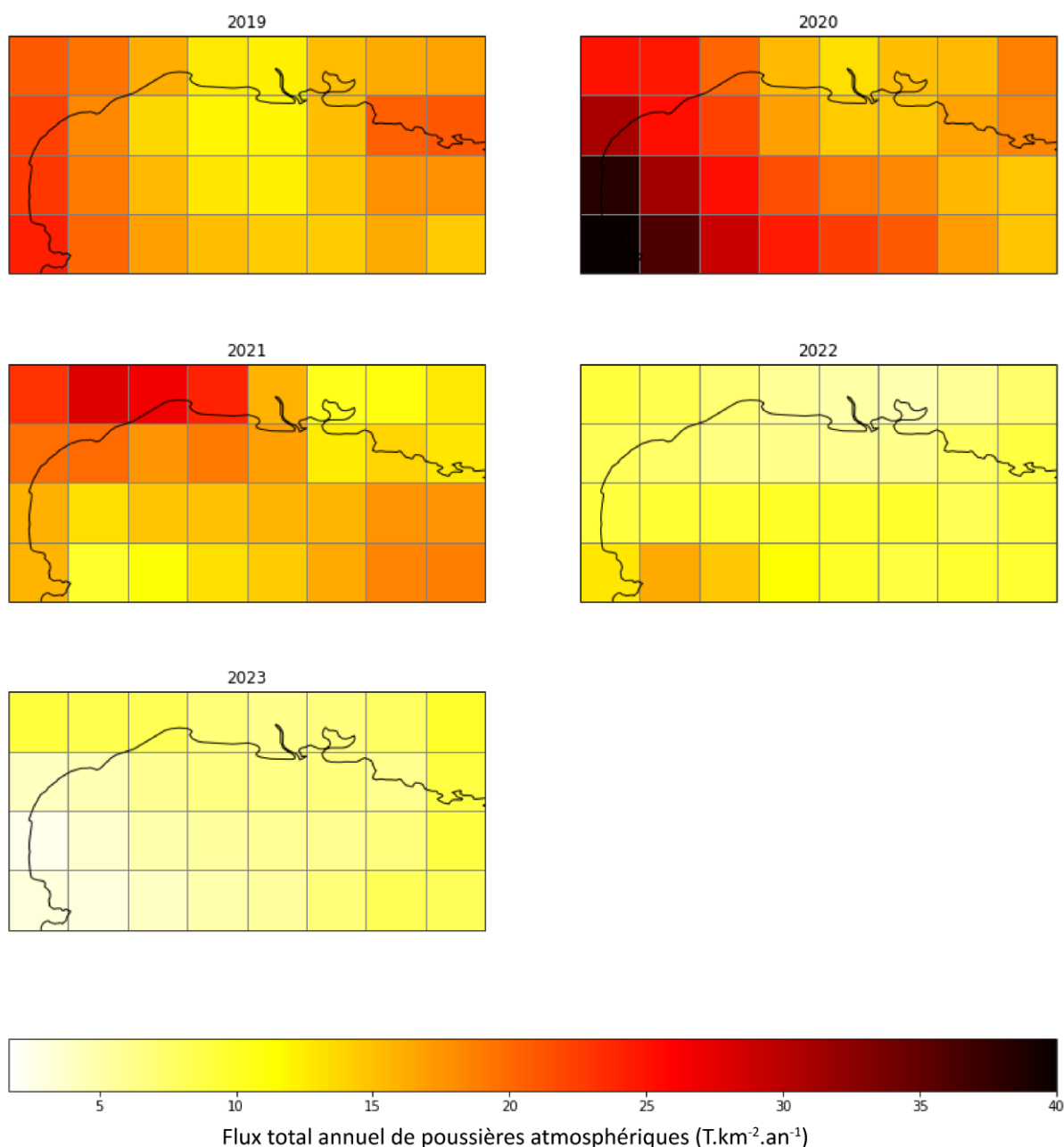


Figure IV. 7 : Variabilité annuelle des apports atmosphériques dans le Golfe du Lion estimée via l'imagerie satellite et le modèle CAMS sur les cinq années complètes de la période d'étude (2019 à 2023).

3.3.3 Variabilité saisonnière des apports atmosphériques à l'échelle du Golfe du Lion

A l'instar des observations à l'échelle annuelle, les variabilités saisonnières observées dans le Golfe du Lion via le modèle CAMS suivent les mêmes tendances que les collecteurs sur les sites du réseau MOOSE. En effet, les apports sont à leur paroxysme au cours du printemps (mars-mai), saison d'occurrence préférentielle des évènements sahariens, et cela globalement pour l'ensemble du Golfe du Lion (Figure IV. 8). Ces résultats sont en adéquation avec les observations de la section 3.2.3. On observe des taux allant jusqu'à 7

T.km⁻² pour cette période sur le pixel situé à l'extrémité sud est du Golfe du Lion qui correspond approximativement à l'emplacement du site de Béar

Au contraire, les apports de poussières sont les plus faibles durant l'été, saison pendant laquelle les précipitations sont quasi inexistantes dans la région. Le modèle indique des faibles retombées de particules sur toute la surface du GDL.

Une forte variabilité spatiale est en revanche observée durant l'automne (septembre-novembre) et l'hiver (décembre-février). Durant la période hivernale, les flux spécifiques sont nettement supérieurs dans la région Ouest du Golfe du Lion avec un gradient décroissant clairement marqué en direction de l'Est. Durant l'automne, à l'inverse, la zone Est est influencée par des taux de dépôt plus importants. Ces disparités saisonnières peuvent être expliquées par les régimes de précipitations variables dans la région.

Pour résumer, l'imagerie satellite couplée à un modèle de dépôt se présente comme une nouvelle méthode novatrice pour estimer les flux de retombées atmosphériques. Le modèle CAMS semble reproduire idéalement les caractéristiques générales des apports de poussières dans le Golfe du Lion en comparaison des résultats des collecteurs MOOSE tout en augmentant drastiquement la résolution spatiale. La comparaison des données par CAMS et observées sur des échelles de temps plus courtes doit encore être améliorée.

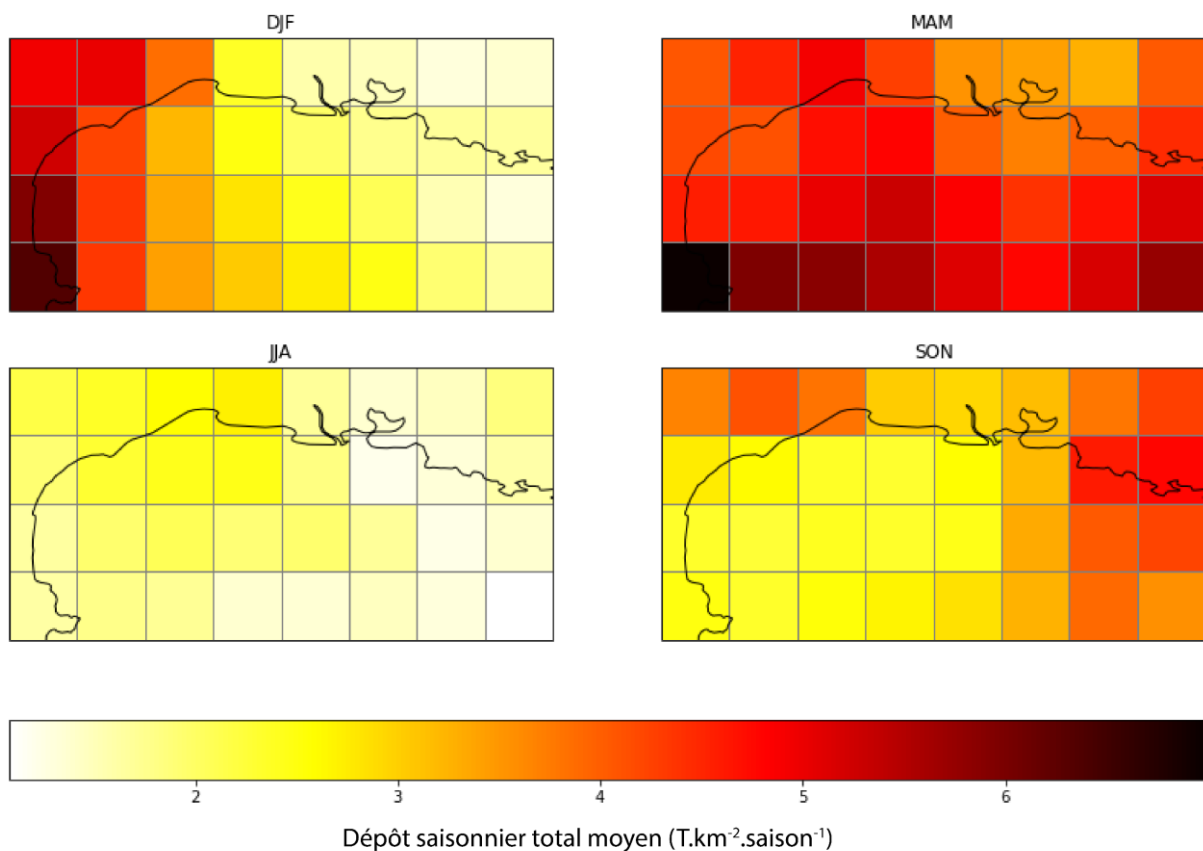


Figure IV. 8 : Variabilité saisonnière des apports atmosphériques dans le Golfe du Lion estimée via l'imagerie satellite et le modèle CAMS. Hiver : DJF ; Printemps : MAM ; Été : JJA ; Automne : SON.

4 Concentrations en Cu et Al dans les dépôts atmosphériques du Cap Béar

Les flux particuliers ont été estimés dans les sections précédentes. L'objectif des sections à suivre est de caractériser les teneurs en Cu particulaire et dissous dans les dépôts atmosphériques du Cap Béar. Le manque de données ainsi que les incertitudes sur celles à disposition rendent inexploitable les concentrations en Cu dans les dépôts atmosphériques collectés sur l'île de Frioul. Le suivi long terme en continu mené dans le cadre du SNO MOOSE permet de déterminer les variabilités saisonnières et annuelles ainsi que les facteurs impactant les variations des teneurs en Cu. La fraction particulaire se réfère aux particules insolubles récoltées sur les filtres dans la fraction humide et sèche. La fraction dissoute correspond au filtrat de l'échantillon de pluie filtré 0.45 μm (taille de pore du filtre utilisé). Pour les dépôts secs, la fraction soluble est identifiée comme la part de l'aérosol qui est facilement remise en solution en entrant en contact avec l'eau (Elbaz-Poulichet et al., 2001; Morselli et al., 2003), soit des aérosols portant des éléments extrêmement labiles dans l'environnement.

Comme indiqué précédemment dans le chapitre II et dans le chapitre III consacré aux fleuves, les teneurs en aluminium sont nécessaires dans l'objectif de calculer les facteurs d'enrichissement (voir chapitre II pour la définition) dans le matériel particulaire atmosphérique exporté vers le Golfe du Lion.

4.1 Concentrations en Cu moyennes annuelles et rapports Cu/Al moyens

Les concentrations moyennes annuelles en Cu (particulaire et dissous) et les concentrations en Al particulaire ainsi que la variabilité intra annuelle sont décrites dans le [Tableau IV. 3](#). Les teneurs moyennes en Cu particulaire sont agrégées pour la fraction humide et sèche pour les années 2020, 2021 et 2022 en raison du dysfonctionnement du système de collecte. Les concentrations particulières moyennes globales sont du même ordre de grandeur dans les dépôts humides et secs. Des résultats identiques ont été observés par [Garnaud et al. \(1999\)](#) dans des poussières atmosphériques échantillonnées autour de l'agglomération de Paris.

Les concentrations moyennes en Cu particulaire, Al particulaire et Cu dissous sont respectivement de 113.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 49233 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et 1.4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La fraction dissoute présente une variabilité interannuelle relativement faible avec des moyennes annuelles comprises entre 0.6 et 2.2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. En revanche la variabilité intra-annuelle est extrêmement importante, de l'ordre de 128% et particulièrement dans les dépôts secs (voir section 4.2.2 où la variabilité saisonnière est discutée). En effet, nous avons évoqué précédemment que la fraction

soluble des apports secs correspond à des aérosols particulièrement réactifs et portant potentiellement des éléments issus des activités anthropiques (plus facilement solubles).

Tableau IV. 3 : Concentrations moyennes annuelles en Cu et Al particulaire ($\mu\text{g.g}^{-1}$) et Cu dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les retombées atmosphériques humides et sèches du Cap Béar avec le pourcentage de variabilité associé. Les concentrations moyennes ainsi que pour les années 2020,2021 et 2022 sont regroupées pour la fraction totale en raison du dysfonctionnement du dispositif de collecte.

Fraction	Humide (ou Total)			Sèche		
	Année	Cu Part	Al Part	Cu Dissous	Cu Part	Al Part
2012	177 ± 71%	64986 ± 54%	0.9 ± 36%	120 ± 35%	46914 ± 30%	1.0 ± 71%
2013	87.5 ± 54%	35952 ± 73%	1.2 ± 67%	160 ± 84%	62648 ± 71%	1.8 ± 64%
2014	134 ± 65%	53561 ± 49%	0.9 ± 64%	155 ± 62%	58554 ± 29%	1.5 ± 113%
2015	122 ± 105%	41399 ± 54%	0.6 ± 65%	133 ± 50%	49448 ± 34%	1.9 ± 64%
2016	84.8 ± 71%	38814 ± 54%	1.2 ± 61%	63.6 ± 42%	33588 ± 41%	2.2 ± 60%
2017	116 ± 76%	51459 ± 57%	0.4 ± 97%	101 ± 63%	44914 ± 46%	1.0 ± 158%
2018	86.9 ± 47%	47875 ± 37%	0.8 ± 162%	74.4 ± 46%	39748 ± 37%	2.6 ± 149%
2019	82.0 ± 50%	56615 ± 46%	1.6 ± 114%	106 ± 62%	48064 ± 49%	2.2 ± 102%
2020	126 ± 71%	54981 ± 63%	2.2 ± 99%			
2021	94.9 ± 46%	48551 ± 44%	1.5 ± 83%			
2022	104 ± 30%	45050 ± 34%	2.0 ± 113%			
Moyenne	113 ± 72%	49233 ± 53%	1.4 ± 128%			

La variabilité des teneurs en Cu particulaire avec des concentrations moyennes comprises entre 63.6 et 177 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Ces observations sont communes dans les retombées atmosphériques soumises à différents processus de transport et sources de contamination en éléments traces engendrant des teneurs fluctuantes dans l'environnement (Dulac et al., 1987; Tasdemir et al., 2006). Le phénomène est particulièrement prononcé en Méditerranée avec une variabilité élémentaire influencée par les changements entre les sources continentales locales et lointaines d'intensités variables (Bergametti et al., 1989; Chester et al., 1984; Dulac et al., 1987; Guieu et al., 1991; Heimbürger et al., 2010). Ainsi, dans cette logique, il est normal d'observer en moyenne, des variabilités intra annuelles plus importantes dans les retombées humides, notamment pour l'aluminium, plus influencées par les événements Sahariens, source de matériel crustal. Cela renforce l'argument de la nécessité d'un suivi continu et sur le long terme afin d'appréhender dans les meilleures conditions les variabilités saisonnières des sources de contamination en Méditerranée occidentale.

4.2 Variabilité saisonnière des teneurs en Cu

4.2.1 Fraction particulaire

Les teneurs en Cu particulaire dans les dépôts atmosphériques varient d'un facteur 20 avec des concentrations comprises entre 20 et 460 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Il a été démontré par le passé que les concentrations totales en éléments traces ont tendance à dépendre de l'origine des masses d'air (Guieu et al., 1991; Loÿe-Pilot and Martin, 1996). De fortes divergences saisonnières des teneurs en Cu peuvent être identifiées dans les dépôts secs et humides (Figure IV. 9. A). Les concentrations les plus faibles sont observées durant les mois de Mars et Avril en concordance avec les flux de poussières les plus importants sous l'influence des événements sahariens. En l'occurrence, en cette saison, la signature géochimique est considérablement influencée par les poussières en provenance d'Afrique avec une forte composante crustale (Bergametti et al., 1989; Heimbürger et al., 2010; Herut et al., 2001). En comparaison, les teneurs moyennes en Cu dans les poussières Sahariennes sont relativement proches des teneurs dans la croûte continentale supérieure ou légèrement supérieures (Scheuven et al., 2013).

On observe ainsi une dilution des teneurs en métaux d'origine anthropique (Migon et al., 1997; Remoudaki et al., 1991). De nombreux outliers sont observés en général dans les dépôts humides et secs tout au long de l'année. Dans certains cas, des échantillons de précipitations présentent des concentrations particulières plus importantes. Ces échantillons sont souvent associés à des événements de faible volume. Les concentrations de polluants ont tendance à être élevées dans les petits épisodes pluvieux car la plupart des particules sont déposées dans les premiers stades d'un événement quand les précipitations ultérieures lors d'un événement plus important tendent à diluer l'échantillon (Sweet et al., 1998; Vermette et al., 1995) notamment dans le cas d'un épisode Saharien.

Durant l'été, la sécheresse ambiante et les plus faibles précipitations induisent une augmentation des teneurs en poussières dans l'atmosphère (Amodio et al., 2014; Tasdemir et al., 2006). Ainsi, les teneurs en métaux sont plus importantes dans les dépôts secs en été majoritairement composés de poussières urbaines locales (Dulac et al., 1987; Fernández-Olmo et al., 2014; Sweet et al., 1993, 1998). On observe donc une saisonnalité des teneurs en Cu plus élevées sur la période estivale sous l'influence du trafic routier accru sur la côte et de la remobilisation des sols viticoles à proximité (Figure IV. 9. A). Des observations identiques ont été décrites par Azimi et al. (2005) démontrant une augmentation des flux de Cu sur la période entre le printemps et l'été en raison des activités viticoles.

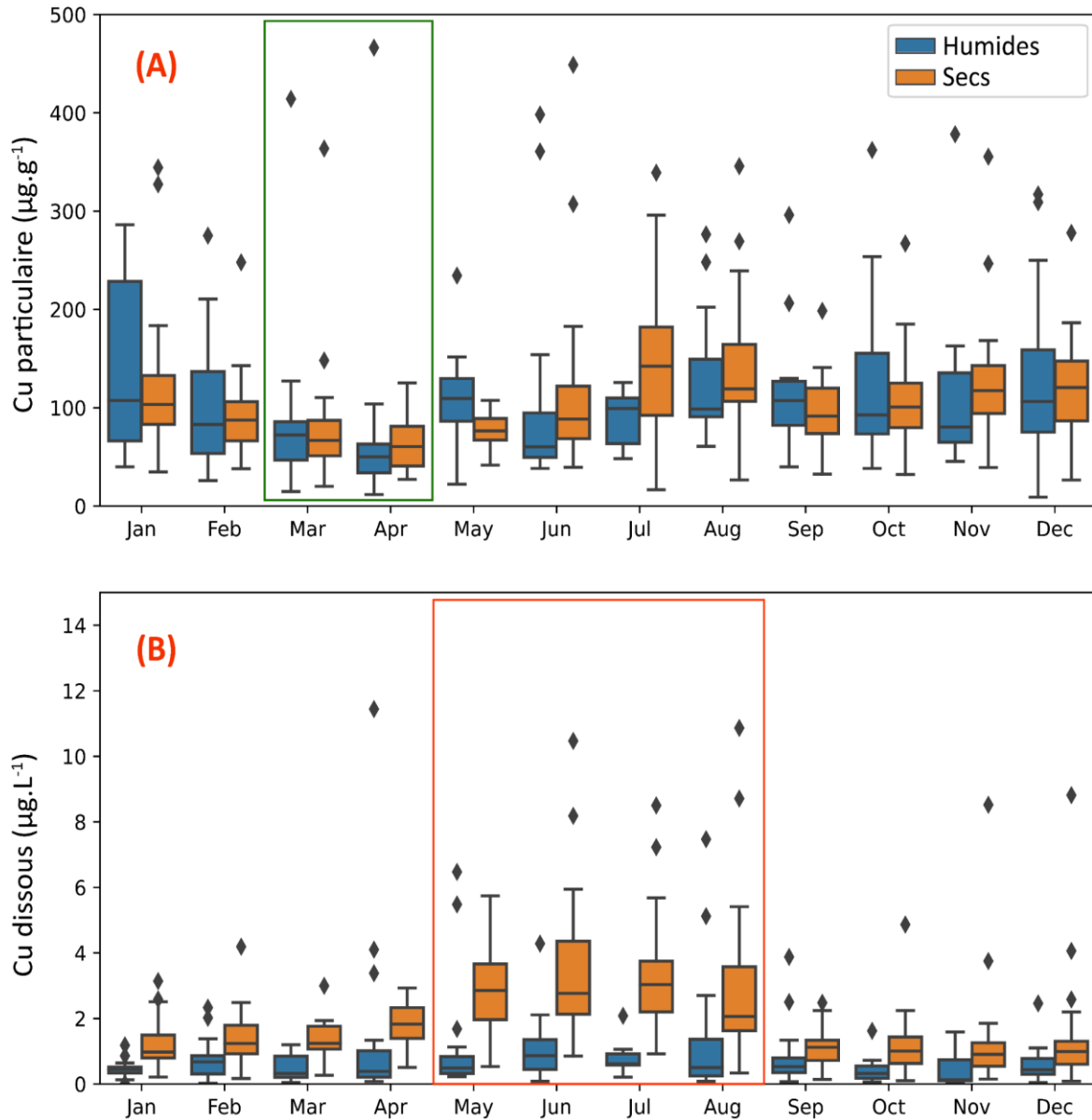


Figure IV. 9 : Boxplot de la variabilité saisonnière des concentrations en Cu (A) particulaire ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et (B) dissous ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) dans les dépôts secs (orange) et humides (bleu) du Cap Béar. Le rectangle vert correspond à la période où l'on observe les plus faibles teneurs en Cu particulaire. Le rectangle rouge correspond à la période estivale où l'on observe les teneurs en Cu les plus élevées dans les dépôts secs.

4.2.2 Fraction dissoute

Les teneurs en Cu dissous dans les pluies ne montrent pas de variabilité saisonnière particulière et sont largement inférieures à celles de la fraction soluble des dépôts secs (Figure IV. 9. B). En effet, nous avons observé que les événements de précipitations les plus intenses étaient souvent liés à du transport de poussières sahariennes avec une signature crustale dont les métaux sont donc majoritairement sous forme réfractaire et peu solubles.

Au contraire les variations des teneurs en Cu dissous dans les dépôts secs suivent les mêmes tendances que la fraction particulaire avec des teneurs maximales sur la période estivale de Mai à Août. Sur cette période, l'impact anthropique est dominant dans la région comme évoqué précédemment. Or, la solubilité des métaux augmente dans les dépôts atmosphériques sous l'influence des activités humaines (Guerzoni et al., 1999; Guerzoni and Chester, 1996; Rossini et al., 2003). Il est fort probable qu'à cette période de l'année, les aérosols soient impactés par l'utilisation du sulfate de Cu pour traiter les vignes contre le mildiou. Le Cu issu de ce produit peut, soit se fixer sur les particules présentes dans l'air ambiant (Messing, 2014) lors de la pulvérisation, soit retomber au sol. La remobilisation par le vent des particules des sols superficiels enrichies lors de ces traitements peut également être une source de Cu soluble dans les retombées atmosphériques. Le compartiment atmosphérique s'avère donc être une source de contamination en Cu importante en Méditerranée et notamment durant la période estivale avec des sources de pollution ponctuelles.

4.3 Rapports Cu/Al et enrichissement crustal (CEF)

Les rapports élémentaires sont utilisés dans les études environnementales pour distinguer les périodes avec une prédominance géogénique ou anthropique étant donné que certains éléments ont une origine crustale quand d'autres sont également influencés par les activités humaines comme c'est le cas pour le Cu dans la région (Schleicher et al., 2010). Dans le cadre de notre étude cela s'avère utile pour caractériser les événements sahariens comme proposé par Guieu et al. (2002). L'aluminium est un élément normalisateur fréquemment utilisé comme référence crustale avec des teneurs importantes lors des épisodes intenses de poussières (Bergametti et al., 1989; Chester et al., 1997; Wedepohl, 1995). Ainsi, les concentrations de ces éléments indicateurs d'origine de la matière et des rapports élémentaires associés peuvent aider à appréhender les variations saisonnières des sources de poussières (Schleicher et al., 2010) et particulièrement dans la région du Golfe du Lion. La signature des deux sources est donc drastiquement différente comme observé par Theodosi et al. (2010) avec des concentrations élevées en métaux d'origine anthropique en conditions « normales » et faibles durant les événements sahariens qui sont donc caractérisés par des rapports Cu/Al plus faibles. Cette méthodologie est également intéressante pour identifier l'importance de la géologie locale sur la signature géochimique des dépôts atmosphériques. Par exemple, dans le cadre de notre étude, les rapports Cu/Al enregistrés au niveau de l'île de Frioul (Fu et al., 2017) sont quatre fois supérieurs à ceux relevés au Cap Béar ($2.6E^{-03} \pm 60\%$). L'influence anthropique n'est pas pour autant supérieure sur l'île mais cette dernière est caractérisée par un substrat

géologique carbonaté avec des teneurs en Al largement inférieures. Aussi, la remobilisation locale de particules peut avoir une influence directe sur la signature géochimique globale des particules collectées.

A partir des rapports élémentaires, différents indices peuvent être utilisés pour quantifier les niveaux de contamination comme le facteur d'enrichissement. Cette analyse sera réalisée en détail dans le chapitre V en utilisant un fond géochimique adapté. Cependant, des perturbations locales majeures peuvent se produire lorsque les composants dérivés de la croûte ou les composants polluants dominant largement la population totale de particules. L'ampleur de ces perturbations peut être provisoirement évaluée à l'aide de diagrammes de facteurs d'enrichissement appropriés. Nous proposons de réaliser cela à l'aide des facteurs d'enrichissement crustaux (CEF) (Birmili et al., 2006; Chester et al., 1999, 1981; Steinnes and Friedland, 2006) permettant, comme son nom l'indique, de déterminer un seuil pour lequel les particules sont enrichies en métaux d'origine anthropique. Des valeurs de CEF inférieures à 10 sont considérées comme représentatives d'un enrichissement crustal dans la norme. En Méditerranée différentes études ont estimé les enrichissements crustaux des dépôts atmosphériques avec des valeurs comprises entre 6 et 100 pour le Cu (Chester et al., 1997; Herut et al., 2001; Rossini et al., 2003; Tasdemir et al., 2006) ; ces CEF sont plus importants en Méditerranée orientale.

Durant les conditions dites « normales », les valeurs de CEF moyennes sont comprises entre 13.0 et 17.1 indiquant des sources différentes de poussières que celle saharienne dans la région (Tableau IV. 4). Ces résultats sont en accord avec les observations de Chester et al. (1993) qui avait estimé un enrichissement crustal moyen de 14.5 en Mer Méditerranée. Pendant les événements sahariens les valeurs de CEF sont inférieures d'un facteur trois confirmant bien que le matériel échantillonné soit majoritairement d'origine crustale.

L'influence crustale sur les concentrations en Cu dans les dépôts atmosphériques est une particularité typique de notre zone d'étude comme synthétisé dans les études effectuées au niveau du Cap Ferrat (Heimbürger et al., 2010; Migon and Caccia, 1990). Nos travaux viennent donc appuyer ces résultats et confirmer que ce processus impacte le Golfe du Lion dans son intégralité.

Diverses méthodes telles que les Matrice de Factorisation Positive (PMF) peuvent être utilisées pour dissocier précisément les différentes sources influençant les retombées atmosphériques dans la méditerranée Occidentale comme dans l'étude de Desboeufs et al. (2018). Ce genre de protocole n'a pas été mené lors de ces travaux de thèse mais peut faire l'objet de futures perspectives.

Tableau IV. 4 : Facteurs d'enrichissement crustaux dans les dépôts atmosphériques du Cap Béar durant les évènements Sahariens et en conditions normales.

Années	Nb évènements	CEF	
		Saharien	Normal
2012	0		16.0
2013	2	2.1	17.1
2014	3	3.5	15.9
2015	3	6.3	17.0
2016	2	4.3	13.0
2017	0		13.1
2018	2	2.8	13.7
2019	4	3.3	14.4
2020	2	3.9	16.8
2021	3	3.2	14.7
2022	1	3.5	15.3

4.4 Matrice de corrélation des retombées atmosphériques au Cap Béar

Les différents paramètres étudiés et cités précédemment ont été compilés dans une matrice de corrélation permettant de synthétiser le mode de fonctionnement des retombées atmosphériques (Figure IV. 10).

Les concentrations en Cu et Al dans les particules présentent un coefficient de corrélation moyen de 0.49 justifiant l'emploi de l'Al comme élément normalisateur. Cependant, cela confirme également la mixité des influences impactant les teneurs en Cu dans les dépôts atmosphériques. Ainsi, une partie du Cu apporté est d'origine naturelle (géogénique) en corrélation étroite avec Al tandis qu'une contribution non négligeable des activités humaines est responsable de la divergence de corrélation observée entre les deux éléments.

Les flux élémentaires sont majoritairement contrôlés par les taux de dépôt atmosphérique notamment pour l'aluminium, élément crustal, particulièrement impacté par les épisodes sahariens (Chou and Wollast, 1997). Sweet et al. (1998) avaient déjà démontré que les dépôts humides particuliers de métaux étaient étroitement corrélés aux précipitations et non aux concentrations métalliques observées dans les particules. Cependant, la forte variabilité des teneurs en Cu au cours du temps sous l'influence de sources multiples explique la légère divergence de corrélation entre les flux particuliers et les apports de Cu (0.75). Au contraire, les flux d'aluminium les plus importants correspondent aux apports

particulaires de grande ampleur en la présence des évènements Sahariens (corrélation : 0.96). Les teneurs en Cu sont le facteur majoritaire contrôlant les rapports Cu/Al dans les dépôts atmosphériques avec des coefficients de corrélation supérieurs en comparaison de l'Al (0.49 vs -0.38). Les activités anthropiques sont donc, comme pour les fleuves, le facteur prépondérant des niveaux de contamination observés dans les dépôts atmosphériques du Cap Béar. Cependant, l'influence des épisodes de plus haute intensité dans la région contribue à une diminution drastique des ratios élémentaires symbolisé par un coefficient de corrélation négatif (-0.28).

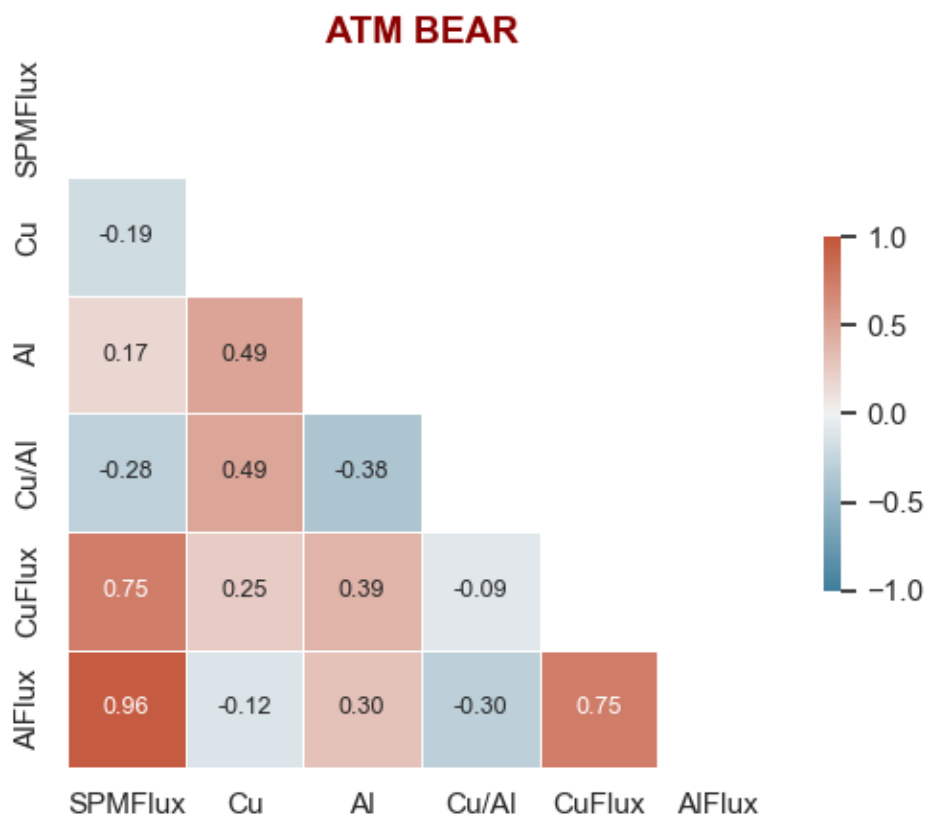


Figure IV. 10 : Matrice de corrélation des différents paramètres des retombées atmosphériques au Cap Béar.

5 Estimation des apports de Cu au Golfe du Lion

Les collectes réalisées au Cap Béar dans le cadre du SNO MOOSE nous ont permis de quantifier les taux de dépôts atmosphériques et les processus les contrôlant. De la même manière, nous avons été en mesure d'analyser la variabilité temporelle des teneurs en Cu particulaire et dissous. Les flux spécifiques de Cu à la station du Cap Béar sont estimés par la combinaison des deux facteurs précédemment cités.

5.1 Flux secs de Cu

Il est à noter que pour les 3 dernières années, un dysfonctionnement du système de collecte n'a pas permis de différencier la fraction humide de la fraction sèche. Afin de ne pas perdre complètement l'information, il a été décidé de regrouper les flux totaux sur 2020-2022 avec les flux secs.

En moyenne, sur la période 2012-2019, 1.5 kg.km⁻².an⁻¹ de Cu (min : 1.0 ; max : 2.1) se déposent annuellement au Cap Béar via la fraction sèche avec une faible variabilité interannuelle de l'ordre de 26% (Figure IV. 11).

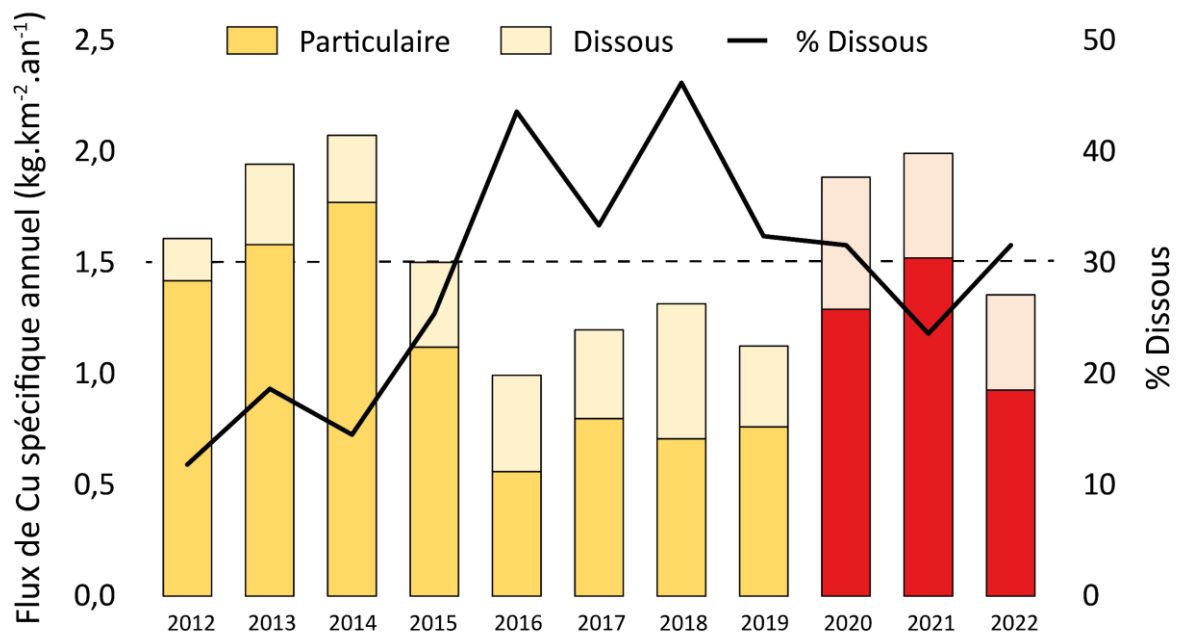


Figure IV. 11 : Histogramme des flux spécifiques annuels de Cu (kg.km⁻².an⁻¹) particulaire et solubles via les apports atmosphériques secs au Cap Béar. La courbe noire représente la contribution de la fraction dissoute au bilan total annuel. Les histogrammes en rouge représentent la fraction totale (flux secs + humides). La ligne pointillée symbolise le flux spécifique moyen.

Ces observations sont en adéquation avec les observations réalisées précédemment au sein des dépôts secs caractérisés par des apports continus et peu influencés par les événements extrêmes. La fraction soluble représente en moyenne 28% des apports secs totaux avec une contribution annuelle comprise entre 12 et 46%. Desboeufs et al. (2005) avaient justement déterminé que les apports particuliers dominent les apports secs. Ces observations sont également en accord avec les résultats de Morselli et al. (2003) sur les côtes italiennes où en moyenne 30% des apports de Cu dans les dépôts secs sont sous forme soluble. A l'échelle événementielle, l'importance de cette part soluble peut s'avérer très variable, représentant entre 2 et 88% des apports de Cu dans la fraction sèche. En

effet, nous avons observé précédemment que les concentrations en Cu désorbable étaient particulièrement variables sous l'influence des activités anthropiques (Tableau IV. 3 et Figure IV. 9). Néanmoins, les processus contrôlant l'importance de la fraction soluble par rapport aux apports secs totaux sont assez complexes. En effet, cela dépend non seulement d'une diminution des apports particuliers, matérialisé par un coefficient de corrélation négatif (-0.44) mais également d'une importance croissante des apports solubles (coefficient de corrélation de 0.40) (Figure IV. 12). De manière générale, lors des évènements les plus empoussiérés, la contribution des apports dissous est minimale expliquant que leur importance au bilan annuel soit inférieure et limitée par les épisodes extrêmes en provenance du Sahara qui contribuent grandement aux taux de dépôt annuels.

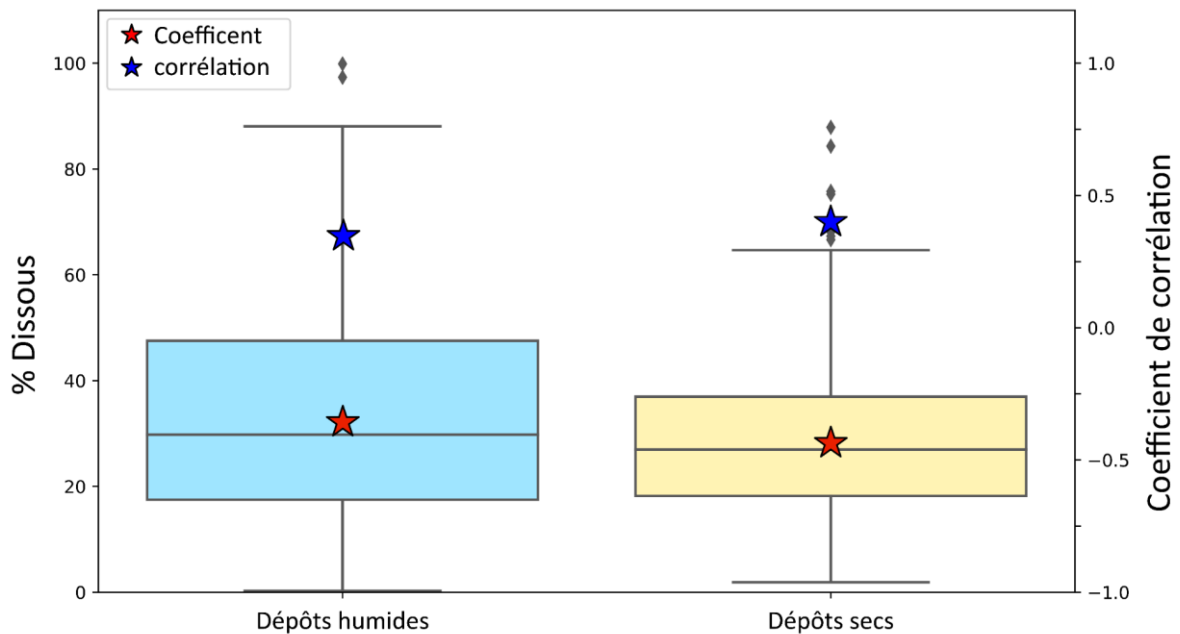


Figure IV. 12 : Boxplot de la contribution de la fraction dissoute au flux total de Cu à l'échelle événementielle dans les dépôts secs et humides au Cap Béar. Les étoiles bleues représentent le coefficient de corrélation entre la contribution de la fraction soluble et les flux dissous bruts. Les étoiles rouges représentent le coefficient de corrélation entre la contribution de la fraction soluble et les flux particuliers bruts.

Sur la période 2020 à 2022, pour laquelle les deux fractions n'ont pas été dissociées, la tendance pour cette fraction totale est similaire à celle des apports secs, les apports dissous représentant en moyenne 29% des flux totaux.

5.2 Flux humides de Cu

En moyenne, sur la période 2012-2019, $0.7 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ de Cu se déposent annuellement au Cap Béar via les pluies avec une variabilité interannuelle légèrement plus élevée que pour les flux secs, de l'ordre de 35% (Figure IV. 13). Ainsi, les taux enregistrés varient entre $0.4 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ en 2017 et $1.2 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ en 2019, une année marquée par l'évènement de plus forte intensité au cours de notre période d'étude (du 20 au 23 octobre, 190 mm cumulés sur 35h de pluie effective). Ces flux observés sont du même ordre de grandeur que ceux compilés dans l'étude de Guieu et al. (1991). Les travaux publiés jusqu'à présent indiquent que la fraction dissoute est majoritaire dans les apports humides de Cu (Desboeufs et al., 2005) avec des contributions au bilan global comprises entre 57 et 70% en France et dans notre zone d'étude (Garnaud et al., 1999; Guerzoni et al., 1997; Guieu et al., 1997; Morselli et al., 2003). Les résultats de notre étude vont à l'encontre de ces observations. En effet, en moyenne, 31% des apports humides de Cu sur la période 2012-2019 sont sous forme dissoute. La fraction particulaire est toujours majoritaire durant l'ensemble des années étudiées (Figure IV. 13). Les apports dissous de Cu représentent ainsi entre 17 et 48% des apports totaux humides. Ce maximum est observé en 2018, l'année marquée par les précipitations les plus importantes sur notre période d'étude (Figure IV. 1. B). Ce processus est d'autant plus marqué à l'échelle événementielle pour

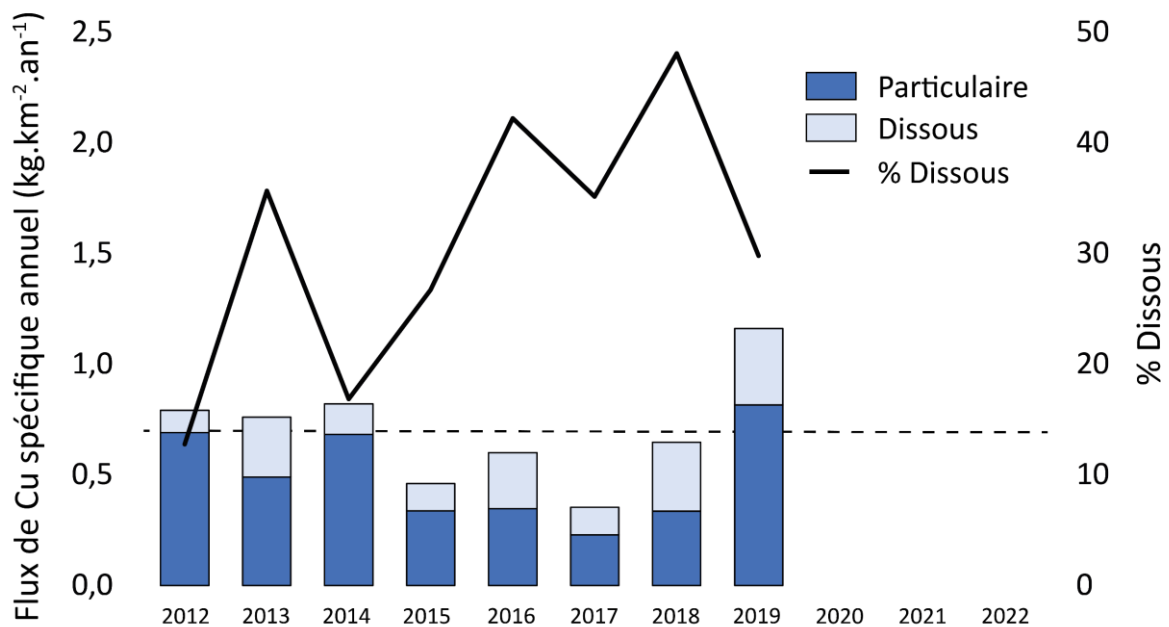


Figure IV. 13 : Histogramme des flux spécifiques annuels de Cu ($\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) particulaire et dissous via les apports atmosphériques humides au Cap Béar. La courbe noire représente la contribution de la fraction dissoute au bilan total annuel. La ligne pointillée symbolise le flux spécifique moyen.

laquelle la contribution des apports dissous oscille entre 0 et 100% (Figure IV. 12). Cette dernière est maximale lors des fortes pluies peu chargées en poussières et minimale lors des évènements chargés en poussières en raison d'une solubilité décroissante des éléments d'origine crustale (Theodosi et al., 2010).

Globalement, à l'instar des apports secs, la prédominance des apports dissous dans la fraction humide est dépendante d'une augmentation des flux de Cu dissous (Figure IV. 12) survenant, par exemple, lors des épisodes méditerranéens avec des évènements de pluies intenses et faiblement chargés en particules. L'importance de la fraction dissoute est également liée à une diminution des apports particulaires de grande ampleur tels que les épisodes Sahariens correspondant à des évènements de pluies fortement chargés en particules.

5.3 Bilan global annuel des apports de Cu par voie atmosphérique

5.3.1 Bilan spécifique au Cap Béar

A l'échelle annuelle, peu de variabilité existe entre les apports secs et humides. Ainsi, les apports dissous et soluble de Cu représentent en moyenne 29% des apports totaux au niveau du Cap Béar. Ces observations sont en adéquation avec les résultats de Rossini et al. (2003) où 25% des apports de Cu atmosphérique dans la lagune de Venise étaient sous forme dissoute. L'objectif de cette section est de déterminer l'importance des apports secs et humides dans une région qui porte à débat dans la littérature. En effet, les résultats de Guieu et al. (1997), Migon et al. (1997) ou Azimi et al. (2003) supportent une domination claire des apports de Cu particulaires représentant 60 à 73% des apports totaux en France ou dans la région de la Méditerranée occidentale.

Depuis les années 1990, les flux spécifiques annuels de Cu atmosphérique ont été estimés sur différents sites dans et autour du Golfe du Lion. Ainsi, les flux observés sont du même ordre de grandeur dans la région avec des valeurs moyennes comprises entre 0.5 et 4.3 kg.km⁻².an⁻¹ (Guieu et al., 1997, 1991; Martin et al., 1989; Migon, 1993; Migon et al., 1997; Ridame et al., 1999; Rossini et al., 2005).

Au cours de notre période d'étude, entre 1.4 et 2.9 kg.km⁻².an⁻¹ de Cu se déposent annuellement au Cap Béar par voie atmosphérique avec un flux moyen de 2.1 kg.km⁻².an⁻¹ ± 23% (Figure IV. 14). Les valeurs extrêmes observées respectivement en 2014 et 2022 ne correspondent pas respectivement aux années avec les taux de déposition de poussières les plus importants et plus faibles. En revanche, l'année 2014 est marquée par des teneurs en Cu particulièrement élevées. Cela confirme les observations de la matrice de corrélation (Figure IV. 10) démontrant que la variation des concentrations en Cu est un facteur jouant un rôle non négligeable dans l'intensité des apports de Cu au Golfe du Lion par le

compartiment atmosphérique. Ces flux sont s'englobent dans les tranches de valeurs moyennes estimées dans différentes zones de la région du Golfe du Lion indiquant une certaine homogénéité spatiale des retombées de Cu dans le Golfe du Lion.

En moyenne, 68% des apports de Cu se font via les apports secs qui représentent, sur la période d'étude, entre 49% des apports totaux (en 2019, l'année marquée par l'épisode saharien d'une rare intensité dans les dépôts humides) et 77% (en 2017). Ces résultats sont en adéquation avec les observations générales de la littérature suggérant que les apports secs, déposés en continu, sont la composante principale des dépôts de Cu au Golfe du Lion. L'importance relative de la fraction humide est dépendante de l'occurrence et de l'intensité d'épisodes sahariens expliquant sa forte variabilité. A l'inverse, [Desboeufs et al. \(2018\)](#) ont estimé que 68% des apports de Cu totaux se déposent via la fraction humide.

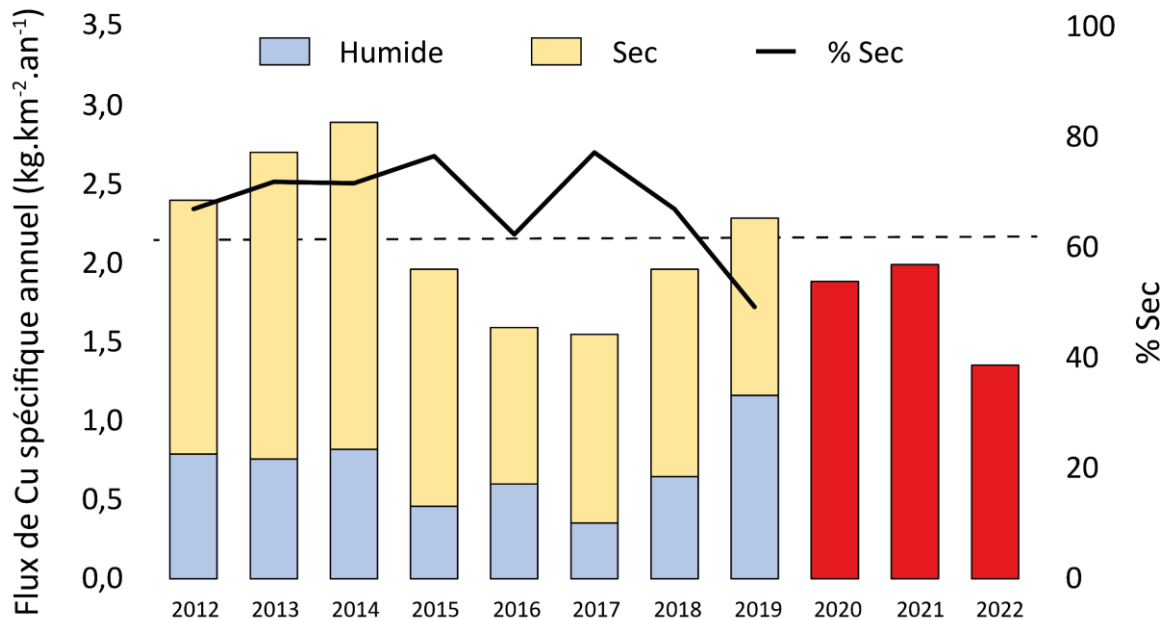


Figure IV. 14 : Histogramme des flux spécifiques annuels de Cu ($\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) via les apports atmosphériques au Cap Béar. La courbe noire représente la contribution de la fraction sèche au bilan total annuel. La ligne pointillée symbolise le flux spécifique moyen.

La région est caractérisée par des teneurs en Cu importantes résultant des influences anthropiques. Cependant les flux observés en milieux côtiers sont nettement inférieurs aux apports estimés dans les grandes agglomérations françaises (2.8 à $9.4 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) ([Azimi et al., 2005a, 2005b](#); [Motelay-Massei et al., 2005](#)). Des flux spécifiques dix fois supérieurs ont également été observés dans une zone industrielle de la zone Est de la méditerranée ([Kara et al., 2014](#)). Cependant, les taux de dépôt de poussières sont également largement supérieurs dans cette région.

5.3.2 Bilan total à l'échelle du Golfe du Lion

Dans le but de comparer ultérieurement les apports atmosphériques aux apports fluviaux, il est nécessaire d'exprimer les flux spécifiques en flux totaux apportés au Golfe du Lion. Nos résultats, comparés à ceux de la littérature dans cette zone, confirment que les taux de déposition et concentrations en Cu sont relativement homogènes dans l'ensemble du Golfe du Lion (Guerzoni et al., 1999; Guieu et al., 1997; Ridame et al., 1999) et ce en dépit de la variabilité relative des conditions climatiques et météorologiques (Heimbürger et al., 2011). Il a également été démontré que les signatures géochimiques des aérosols récoltés en mer étaient similaires à celles des échantillons côtiers (Chester et al., 1993; Guerzoni et al., 1999, 1997; Martin et al., 1989). A partir de ce postulat, les flux en zone côtière ont été extrapolés à l'échelle du bassin entier comme réalisé dans différentes études (Heimbürger et al., 2011; Jickells, 1995; Migon et al., 1991). Ainsi, sur la période 2012-2022, 30.8 T de Cu sont déposés annuellement dans le Golfe du Lion par voie atmosphérique. Ces observations sont en adéquation avec les précédentes estimations de Roussiez et al. (2012) réalisées pour la fraction particulaire à partir des flux spécifiques moyens dans la région. Ce genre d'estimations à partir d'une seule station est acceptable pour des flux moyens à l'échelle globale qui sont relativement homogènes (Figure IV. 6). Cependant, cette méthodologie omet la variabilité interannuelle des flux particuliers observée entre les différentes zones du Golfe du Lion à l'échelle annuelle (Figure IV. 7).

6 Variabilité des apports de Cu sur un bassin versant : cas de la Têt

Les apports atmosphériques sont désormais reconnus comme une source importante de contamination dans les mers ouvertes. Cependant, ils se sont également révélés être une source majoritaire de pollution dans les sols (Feng et al., 2019; Jiang et al., 2024; Sharma et al., 2008) et les zones urbanisées (Azimi et al., 2005b, 2003; Le Gall et al., 2018; Liu et al., 2021). Ainsi, les retombées atmosphériques s'avèrent d'une importance primordiale et une source importante de Cu dans les bassins versants et les fleuves les drainant. Une estimation précise des apports atmosphériques sur un bassin versant n'a encore jamais été réalisée et semble pourtant nécessaire pour la compréhension de la dynamique des retombées atmosphériques en fonction du degré d'urbanisation dans la région. De plus, les estimations dans le milieu hauturier se font souvent à partir des zones côtières comme réalisé dans cette étude. Une observation réalisée à plus large échelle permet d'appréhender l'évolution des niveaux de contaminations dans les apports atmosphériques continentaux qui influencent également les retombées en Méditerranée Occidentale.

6.1 Variabilité des teneurs en Cu et flux spécifiques particulaires en fonction du degré d'urbanisation

Les activités viticoles sont responsables des teneurs en Cu importantes dans les sols européens (Panagos et al., 2018) en raison de l'usage de traitements anti fongiques dans les vignes (Flemming and Trevors, 1989). Cette activité est particulièrement développée dans les bassins versants du Golfe du Lion mais celui de la Têt est également très rural dans sa partie amont. Ainsi, les flux spécifiques de Cu ont été estimés sur une année tout le long du bassin versant sur des sites variés, intégrant 2 parcelles viticoles (Banyuls et Baixas), 2 zones urbaines (Perpignan et Prades) et une zone rurale de montagne (Sauto). Les flux de particules ne suivent pas de tendances claires en fonction des régimes de précipitations variables sur le bassin versant. Les taux estimés à la station de Banyuls sont du même ordre de grandeur que ceux du Cap Béar localisé à proximité et maximaux sur le bassin versant (Tableau IV. 5). En effet, la côte Vermeille est particulièrement impactée par des vents forts remobilisant des sols à nu en raison des activités viticoles. Les flux particulaires sont en revanche minimaux sur l'autre parcelle viticole localisée à Baixas. Les flux observés à Perpignan sont les deuxièmes plus élevés sur le bassin versant sous l'influence des particules urbaines générées en continu. Enfin les apports en amont du bassin versant sont légèrement inférieurs avec des échantillons contaminés faussant les estimations à Prades. Ces deux stations sont caractérisées par des taux de précipitations annuels plus importants et faiblement chargées en poussières.

Tableau IV. 5 : Flux spécifiques annuels de particules, concentrations moyennes en Cu particulaire, concentrations moyennes en Cu dissous, flux spécifiques annuels de Cu, contribution de la fraction dissoute/soluble aux flux de Cu estimés et volume d'eau récoltée pour les cinq stations localisées sur le bassin versant de la Têt et alentours.

Station	Flux particules (T.km ⁻² .an ⁻¹)	Cu part moyen (µg.g ⁻¹)	Cu dissous moyen (µg.L ⁻¹)	Flux Cu annuel (kg.km ⁻² .an ⁻¹)	% dissous	Volume d'eau (mm)
Perpignan	11.2	112 ± 38%	4.2 ± 67%	1.9	37	69
Baixas	6.0	157 ± 115%	10.3 ± 216%	2.9	58	51
Banyuls	17.6	119 ± 32%	7.2 ± 72%	3.2	35	97
Prades	11.0	72.8 ± 32%	3.9 ± 69%	1.4	47	135
Sauto	7.5	50.2 ± 37%	2.6 ± 92%	1.0	63	268

Globalement nous observons un gradient décroissant des concentrations en Cu dissous et particulaire et des flux de Cu en se dirigeant vers l'amont du bassin versant à distance des activités anthropiques (Tableau IV. 5). Les concentrations les plus importantes sont

observés localement à proximité des parcelles viticoles qui se présentent donc également comme une source de Cu prépondérante généralisée dans les dépôts atmosphériques particuliers et dissous. Les teneurs et flux spécifiques observés en agglomération sont également conséquents. Ce genre de pattern a déjà été observé dans différentes études avec des concentrations en lien direct avec les occupations des terres diminuant avec l'éloignement des sources anthropiques (Azimi et al., 2005b, 2003; Chen et al., 2019; Sharma et al., 2008). Dans l'ensemble, l'ordre des flux de dépôts de métaux lourds dans l'espace et l'utilisation des terres est le suivant : urbain > suburbain > rural > forestier (Chen et al., 2019). Les activités anthropiques se présentent donc comme une source généralisée de Cu dans l'atmosphère. Le test de t-Student est une méthode statistique utilisée pour comparer les moyennes de deux échantillons afin de déterminer s'il existe une différence significative entre elles (p -value < 0.05). Aussi, les concentrations en Cu particulaire observées dans les trois stations sous influence anthropique ne sont pas significativement différentes pour les trois stations concernées (Tableau IV. 6). En revanche, les teneurs observées en milieu rural sont significativement variables des zones urbaines et entre elles (p -value < 0.05). Les degrés d'anthropisation sont donc un critère important pour l'estimation des flux de Cu sur un bassin versant.

Tableau IV. 6 : Résultats des p -values pour le test statistique t-student de comparaison de moyennes des concentrations en Cu particulières dans les dépôts atmosphériques aux différentes stations sur le bassin versant de la Têt.

p - value Student test	Perpignan	Baixas	Banyuls	Sauto	Prades
Perpignan					
Baixas	0.27				
Banyuls	0.62	0.33			
Sauto	0.00	0.02	0.00		
Prades	0.00	0.05	0.00	0.01	

6.2 Variabilité des concentrations en Cu dans les retombées atmosphériques sur le bassin versant

Les concentrations en Cu particulaire dans les dépôts atmosphériques sur le bassin versant de la Têt sont relativement stables au cours du temps avec une variabilité annuelle de l'ordre de 30% pour l'ensemble des stations à l'exception de Baixas (Figure IV. 15). Sur cette parcelle viticole, un énorme pic de contamination ($800 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) en période de traitements a été observé. Ces processus ne sont pas retrouvés dans la station de Banyuls.

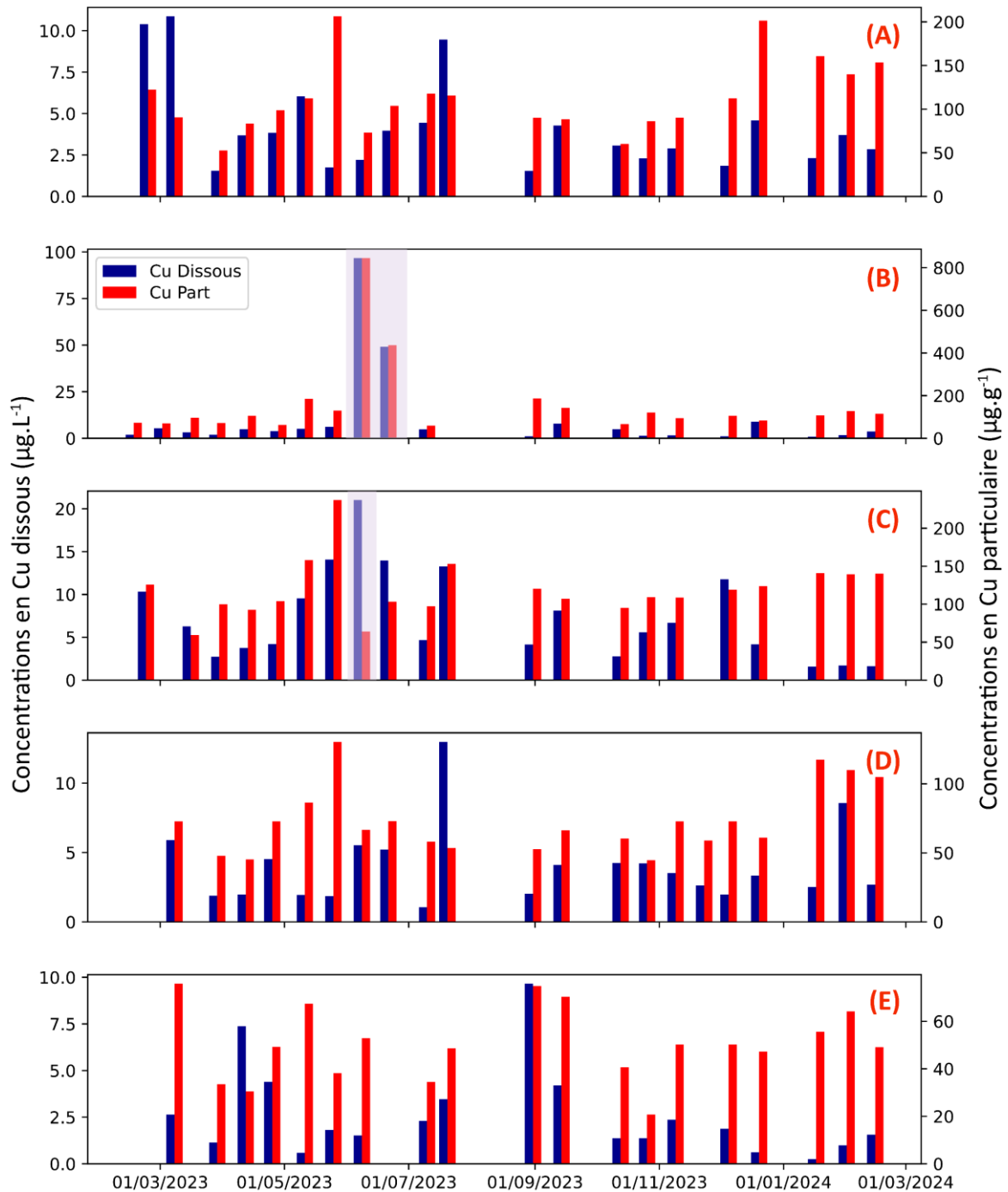


Figure IV. 15 : Concentrations en Cu particulaire ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et dissous ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) au cours de l'année à (A) Perpignan. (B) Baixas. (C) Banyuls. (D) Prades. (E) Sauto. Les zones grises correspondent aux périodes durant lesquelles des traitements au sulfate de Cu ont été appliqués sur les parcelles viticoles.

Les sols analysés à proximité des parcelles viticoles ne démontrent également aucune variabilité temporelle au cours de l'année de suivi. Ces résultats rejoignent les observations du chapitre III sur l'évolution des contaminations dans les sols qui se font sur des échelles de temps bien plus longues. Ainsi, la remobilisation de ces derniers par le vent ne semble

pas expliquer les hautes teneurs en Cu que l'on peut sporadiquement observées dans les dépôts atmosphériques.

L'influence des traitements aux sulfates de Cu se fait également ressentir dans la fraction dissoute sur les deux parcelles viticoles avec des teneurs extrêmes atteignant $96.6 \mu\text{g.L}^{-1}$ à Baixas. De manière générale, la variabilité des teneurs en Cu dissous est largement supérieure en comparaison de la fraction particulaire (en moyenne de l'ordre de 100%). En effet, il est désormais reconnu que les formes de métaux résultant des activités anthropiques, présentes sur la majorité du bassin versant, sont relativement labiles dans l'environnement et l'atmosphère.

6.3 Influence des activités anthropiques sur l'importance de la fraction dissoute

A l'échelle événementielle (par quinzaine), nous sommes en mesure d'observer des variabilités quant à l'importance de la fraction dissoute qui diffère en fonction de la zone de collecte (Figure IV. 16).

Dans l'agglomération de Perpignan, les apports de Cu spécifiques sont majoritairement sous forme particulaire (63%) (Figure IV. 16. A). En zone urbaine, la remobilisation de particules d'origine anthropique, notamment via le trafic routier, peut considérablement impacter la fraction particulaire des retombées atmosphériques (Fernández-Olmo et al., 2014). Les apports particuliers sont également dominants à Banyuls (65%). La côte Vermeille est caractérisée par une activité touristique importante et des sols à nu remobilisés par des vents puissants. Lors des périodes d'application de traitements au sulfate de Cu, extrêmement volatile, les teneurs en Cu dissous à Banyuls ont considérablement augmenté (Figure IV. 15. C). Ce genre d'évènement est également observé à Baixas avec une intensité largement supérieure (Figure IV. 15. B). Les flux dissous estimés sur les deux périodes de traitement représentent 70% des apports annuels, de sorte que la fraction dissoute est finalement majoritaire à l'échelle annuelle (58%) (Figure IV. 16. B et C). La tendance temporelle sur ces 2 sites ressemble fortement à celle observée sur la station du Cap Béar (Figure IV. 9. B). Ainsi, les traitements en utilisés en viticulture se présentent comme une source de contamination ponctuelle et locale dans les retombées atmosphériques. Dans une région majoritairement impactée par la viticulture, cette contamination des aérosols est probablement généralisée sur l'ensemble des côtes du Golfe du Lion. Les apports atmosphériques en milieu rural montagneux montrent également la prépondérance de la fraction dissoute à Sauto (63%). A Prades, au centre du bassin versant, les contributions dissoutes et particulières sont sensiblement équivalentes sur l'année (47%) (Figure IV. 16. D et E). Cependant, à l'opposé de la situation des parcelles viticoles, cela est à mettre en relation directe avec des épisodes de précipitations modérées peu chargées en poussières.

Les concentrations en Cu sont considérablement diluées lors de ces évènements qui ne peuvent pas être considérées comme des pics de contamination.

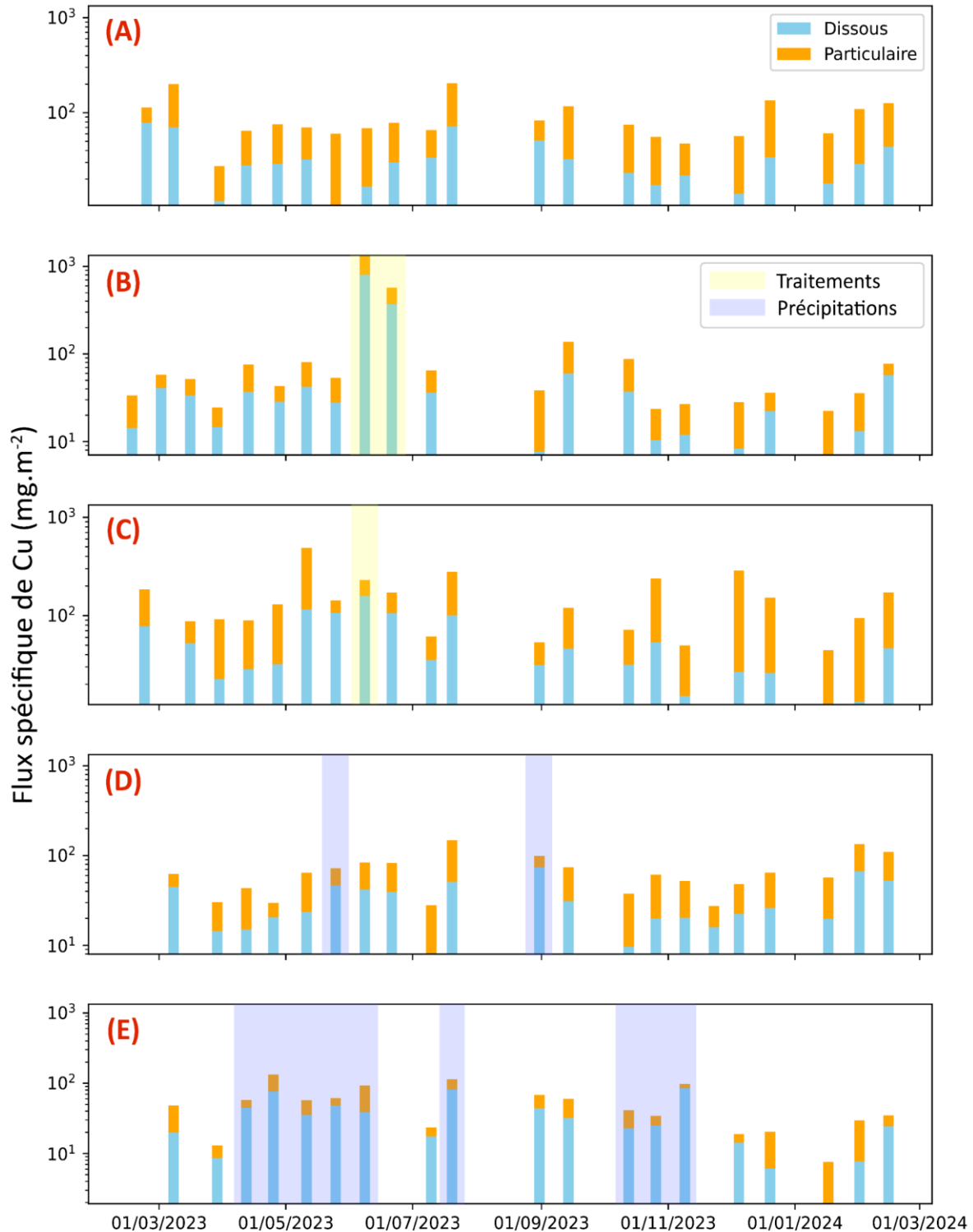


Figure IV. 16 : Flux spécifiques de Cu (sur 14 jours) (mg.m⁻²) dissous et particulaire au cours de l'année 2023-2024 à (A) Perpignan. (B) Baixas. (C) Banyuls. (D) Prades. (E) Sauto. Les zones jaunies correspondent aux périodes durant lesquels des traitements au sulfate de Cu ont été appliqués sur les parcelles viticoles. Les zones bleutées correspondent aux épisodes de précipitations les plus importants dans les stations rurales.

Ainsi, à l'échelle d'un bassin versant, les processus de dépôts atmosphériques sont très variables et dépendent d'une combinaison de facteurs anthropiques et météorologiques.

6.4 Estimation des retombées atmosphériques sur le bassin versant de la Têt

Ce protocole réalisé sur un an nous a permis de déterminer un gradient décroissant des flux spécifiques de Cu ainsi que des concentrations particulaires en fonction du degré d'urbanisation et de l'occupation des terres d'un bassin versant. Les concentrations particulières de Cu ne montrent en revanche pas de variabilité saisonnière flagrante et sont en accord avec les observations de la littérature permettant ainsi une extrapolation à l'ensemble du bassin versant. A l'échelle annuelle, nous avons pu observer que les taux de dépôt atmosphériques sont dépendant de multiples facteurs engendrant une variabilité spatiale importante. Ainsi, une extrapolation à partir de six stations serait peu viable scientifiquement. Nous avons ainsi utilisé les données satellites CAMS permettant de déterminer les flux de particules sur le bassin versant avec une résolution accrue et ensuite d'estimer les flux de Cu particulaire correspondant.

6.4.1 Modèle numérique de terrain (MNT) des teneurs moyennes en Cu particulaire

Les concentrations en Cu particulaire dans les apports atmosphériques ont été estimées sur les six stations dans les alentours du bassin versant de la Têt. Les teneurs moyennes ont ensuite été interpolées (par krigeage) et lissées via le logiciel QGIS avec une précision par pixel de l'ordre de la dizaine de kilomètres (Figure IV. 17. A) afin de prendre en compte l'ensemble des stations étudiées dans la région du Languedoc-Roussillon. Le raster obtenu a ensuite été vectorisé en fonction des limites du bassin versant pour réaliser la cartographie des concentrations en Cu (Figure IV. 17. B) dans les retombées atmosphériques à l'échelle du bassin versant. Cette étape permet d'affiner le gradient de concentrations en fonction de l'occupation des sols et des activités anthropiques de la zone d'étude.

Les concentrations ainsi numérisées à l'échelle du bassin versant varient entre 52 et 154 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ et rendent bien compte d'un gradient décroissant vers l'amont du bassin versant (Figure IV. 17. A et B). Les concentrations maximales sont situées en bordure Nord-Est (site de Baixas) alors que les concentrations les plus faibles sont réparties de manière homogène dans toute la partie montagneuse du bassin versant. Les teneurs importantes observées sur ce MNT sont probablement majoritairement influencés par les données de Baixas ayant servi à l'interpolation. Cependant, il est probable que les plus fortes teneurs en Cu dans les dépôts atmosphériques soient tout de même observées dans cette zone du bassin versant car il s'agit de la localisation de multiples parcelles viticoles (Figure II. 5).

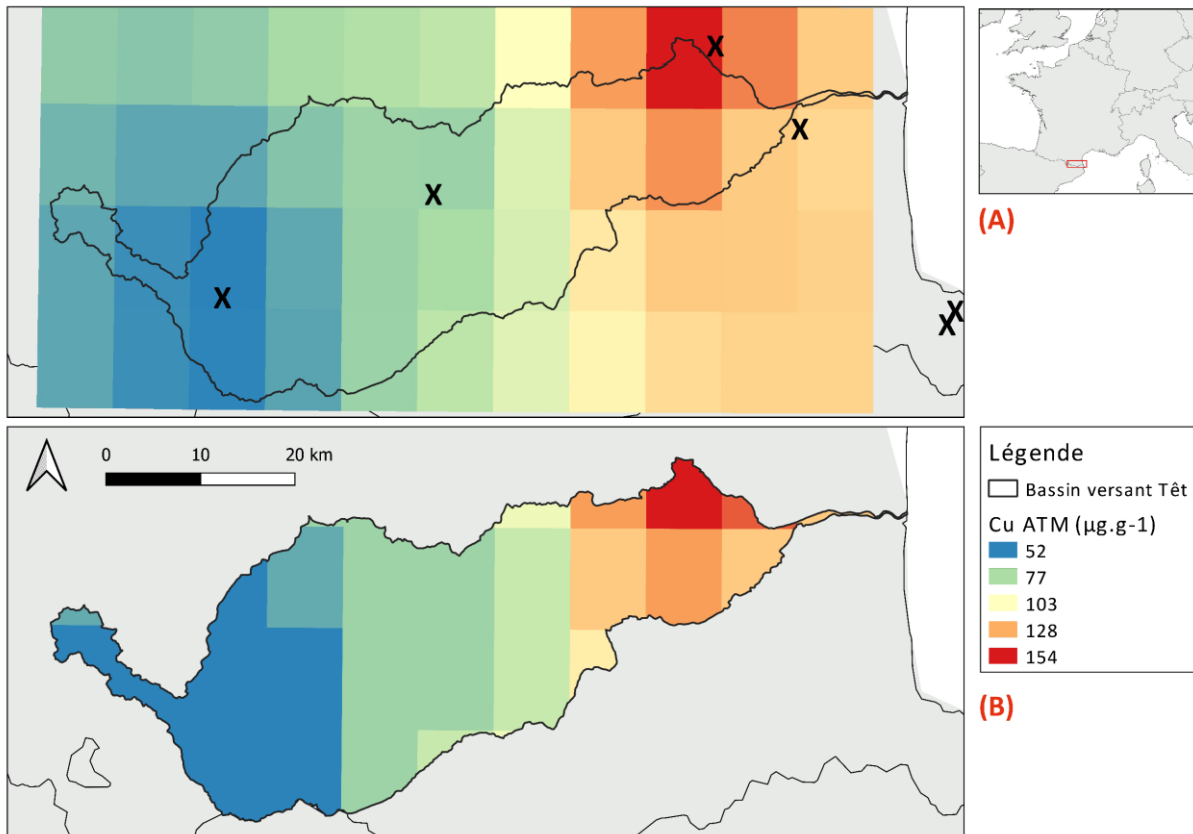


Figure IV. 17 : Concentrations moyennes en Cu particulaire dans les dépôts atmosphériques interpolés à partir des résultats de six stations (A) Dans la plaine du Roussillon. (B) Délimitées au bassin versant de la Têt. Les croix noires représentent la localisation des stations utilisées pour la réalisation du MNT.

6.4.2 MNT des flux de poussières atmosphériques et Cu particulaire associé sur le bassin versant de la Têt

Les taux de déposition de poussières atmosphériques modélisés par CAMS (et initialement présentés en Figure IV. 6 à l'échelle de l'ensemble de la zone d'étude) oscillent dans le bassin versant de la Têt entre 14.7 et $22.6 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Figure IV. 18. A). Le bassin versant de la Têt étant localisé à l'extrême Sud-Ouest de la zone côtière du Golfe du Lion, cette zone correspond aux flux modélisés par CAMS parmi les plus importants de la région (Figure IV. 6). La zone sud du bassin versant, présente les flux spécifiques les plus élevés en opposition à l'amont du bassin versant. Les rasters des apports atmosphériques et des concentrations en Cu particulaire ont été combinés afin de réaliser une estimation des flux spécifiques de Cu sur le bassin versant de la Têt. Les résultats sont du même ordre de grandeur que pour Cap Béar et les flux spécifiques annuels estimés en section 6.1 avec des taux compris entre 0.94 et $2.82 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Figure IV. 18. B). Cependant, des divergences subsistent en comparaison des flux spécifiques observés (Tableau IV. 5). Les taux modélisés pour les stations de Perpignan et Prades correspondent aux flux estimés précédemment

avec notre protocole de collecte laissant supposer une estimation relativement précise sur une année de suivi. Cependant, les valeurs pour Sauto et Baixas sont sous estimées de moitié en considérant que plus de 60% des apports estimés initialement (1.0 et $2.9 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) sont déposés via la fraction dissoute. Cette divergence s'explique par la sous estimation des flux particulaire de poussières par notre système de collecte (7.5 et $6.0 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ contre 16 et $17 \text{ T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$).

A l'instar des résultats préliminaires évoqués en section 6.1, les flux de Cu suivent un gradient décroissant selon l'anthropisation du bassin versant avec une influence directe des activités viticoles sur la partie nord est.

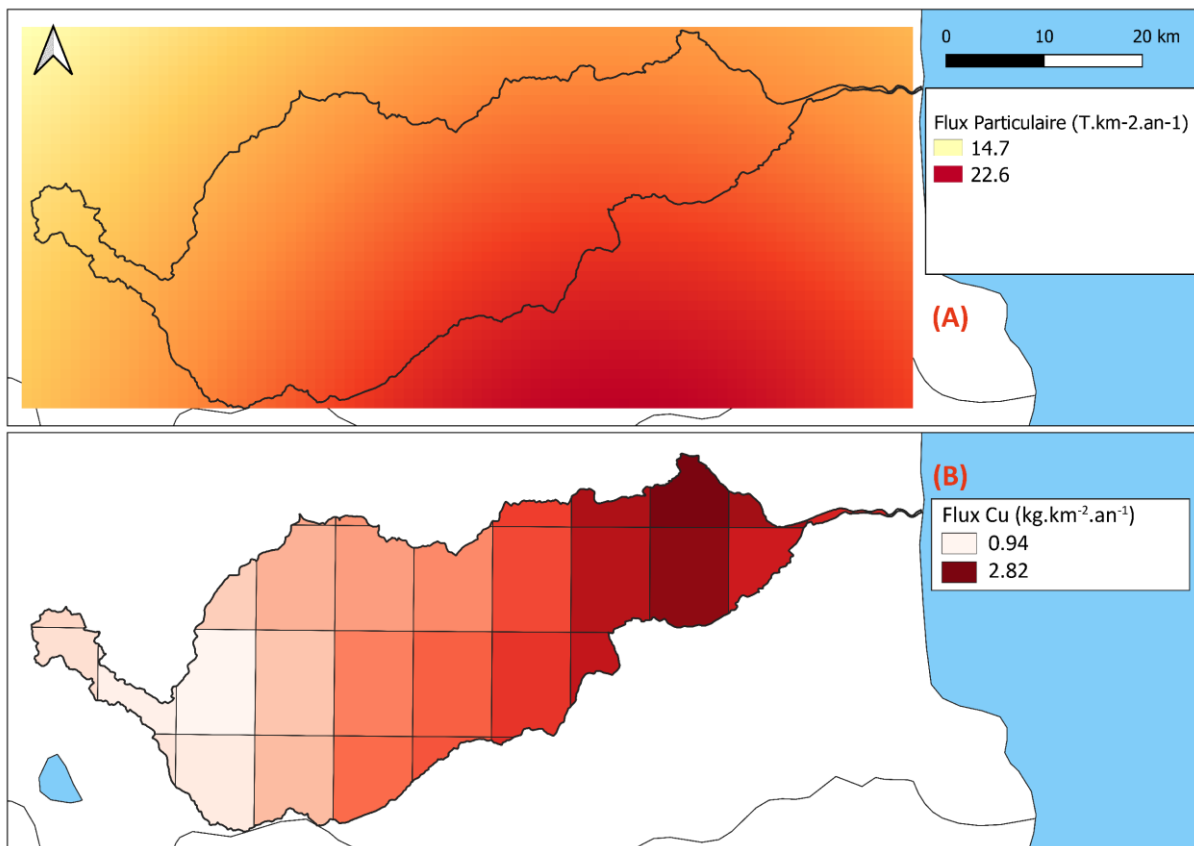


Figure IV. 18 : (A) Modèle numérique de terrain des apports atmosphériques particulaires spécifiques ($\text{T.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) sur le bassin versant de la Têt à partir du modèle CAMS. (B) Modèle numérique de terrain des flux spécifiques de Cu particulaire ($\text{kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) sur le bassin versant de la Têt.

La spatialisation des flux spécifiques de particules et des concentrations en Cu permet pour la première fois grâce au modèle CAMS, de réaliser une estimation initiale des retombées atmosphériques de Cu particulaire sur le bassin versant de la Têt. Sur cette année test, 2.2 T de Cu se sont déposés en moyenne sur la surface du bassin versant. En comparaison, cela représente en moyenne 68% des flux de Cu exportés chaque année au Golfe du Lion par le fleuve. Ainsi, ce travail préliminaire novateur indique que le compartiment atmosphérique

pourrait être identifié comme une source majeure du matériel transporté par les fleuves via l'érosion des sols du bassin versant.

7 Conclusions

Les travaux réalisés dans ce chapitre nous ont permis d'appréhender les apports atmosphériques sur le long terme et deux échelles spatiales. Les conclusions que nous pouvons en tirer sont multiples :

- Les apports particuliers sont majoritairement contrôlés par des flux secs continus au cours de l'année. Ceux-ci sont sporadiquement superposés aux évènements intenses et sous forme de pulsations en provenance du Sahara dans les dépôts humides. Ces épisodes ont généralement lieu au printemps et leur intensité varie spatialement dans le Golfe du Lion.
- Les données satellites sont un élément novateur dans l'estimation des flux de poussières avec une résolution spatiale accrue. Les flux estimés sont semblables aux résultats de la littérature et démontrent, malgré une variabilité temporelle et spatiale non négligeable, une homogénéité des taux de dépôt globaux à l'échelle du Golfe du Lion.
- Les teneurs en Cu dans les dépôts atmosphériques sont largement supérieures aux teneurs observées dans les fleuves et présentent une forte variabilité. Les niveaux de contamination sont importants tout au long de l'année sous l'influence d'un fond géochimique anthropique généralisé. Les évènements Sahariens sont une source importante de Cu d'origine crustale. Les activités anthropiques et notamment la viticulture se présentent comme une source majeure de Cu particulaire et soluble notamment lors de la saison estivale impactant majoritairement les dépôts secs. Les flux spécifiques de Cu sont homogènes dans l'ensemble du Golfe du Lion indiquant des niveaux de contamination généralisés et permettant une estimation des flux globaux à partir des stations côtières.
- A l'échelle du bassin versant de la Têt, les flux spécifiques et teneurs en Cu suivent un gradient décroissant de contamination en amont du bassin versant en lien avec l'occupation des terres. La fraction dissoute prend une part prépondérante des flux en milieu rural montagneux via des épisodes de précipitations intenses peu chargés en poussières. Il en est de même à proximité des parcelles viticoles influencées par les traitements à base de sulfate de Cu principalement au printemps et début d'été et qui se caractérisent par des pics de contamination locaux dans la fraction soluble

CHAPITRE V

Evaluation du bilan global des flux de Cu
particulaire au Golfe du Lion : Dissociation des
apports naturels et anthropiques

1 Introduction

Les apports fluviaux ont longtemps été considérés comme la principale source d'éléments chimiques dans le système océanique. Toutefois, ces dernières années, il est devenu de plus en plus évident que le transport atmosphérique joue un rôle central dans l'apport de matières à l'océan en tant que source directe ou indirecte en alimentant les sols des bassins versants par la suite lessivés (Dinescu et al., 2004; Lesven et al., 2009; Matsunaga, 2000; Matsunaga et al., 2014; Meybeck, 1983; Tang et al., 2010). Cet apport atmosphérique est particulièrement important dans les mers épicontinentales et les mers semi-fermées telles que la Méditerranée où des quantités considérables de poussières atmosphériques se déposent dans un système extrêmement réactif. Dans ce contexte, les bilans des apports de Cu totaux ont été réalisés pour ces deux compartiments majeurs dans les chapitres précédents.

Un des objectifs de ce chapitre est donc de réaliser un bilan global comparatif des apports de Cu au Golfe du Lion par voie atmosphérique et fluviale sur le long terme dans une région aux multiples influences afin d'en dissocier l'origine, naturelle ou anthropique.

L'influence des fleuves, en terme d'apports solides et liquides, est limitée aux zones côtières (Guieu et al., 1997; Martin et al., 1989; Migon, 1993) sous la forme de courtes impulsions irrégulières en relation avec des événements de crues majeurs (Dumas et al., 2015). Ces processus sont particulièrement exprimés dans les bassins versants du Golfe du Lion anthropisés où les contaminants, notamment le Cu, s'accumulent durant les périodes sèches avant d'être exportés pendant les crues (Martínez-Santos et al., 2015; Resongles et al., 2015; Roussiez et al., 2013). Ainsi, ils peuvent avoir un impact écologique élevé en apportant rapidement à la mer les flux de polluants en provenance du continent (Oursel et al., 2014). Les apports fluviaux et atmosphériques sont également caractérisés par des apports importants de matériel naturel notamment lors des événements de haute intensité (Béthoux et al., 2002; Grousset et al., 1995; Heimbürger et al., 2010).

Globalement, la grande majorité des métaux lourds accumulés dans les sédiments, notamment le Cu (García-García et al., 2019), à proximité des zones industrialisées sont d'origine anthropique (Ahdy and Youssef, 2011; Brady et al., 2014) et dépendent donc directement des activités humaines (Viers et al., 2009). La situation dans la zone d'étude est donc assez complexe car les influences anthropiques et naturelles sont mélangées (Grousset et al., 1994).

Il n'est pas toujours aisé de faire la différence entre les concentrations naturelles et anthropiques de métaux lourds (Dung et al., 2013). Cette distinction est pourtant nécessaire (Zhang et al., 2012) et nécessite l'utilisation d'indices de contamination permettant également d'évaluer leur impact environnemental. Le facteur

d'enrichissement se présente comme le meilleur indice (Martínez-Guijarro et al., 2019). L'influence des différents processus anthropiques et naturels affectant la chimie des sédiments peut être quantifiée à l'aide de ce dernier (Meybeck et al., 2007; Thévenot et al., 2007; Viers et al., 2009) qui implique une double normalisation des concentrations en Cu (Chen et al., 2014) (voir chapitre II). La séparation des concentrations actuelles de celles du fond géochimique naturel constitue une question clé dans l'évaluation des risques environnementaux (Bábek et al., 2015).

Une bonne définition du fond géochimique est donc essentielle pour fournir des informations sur la distribution des anomalies géochimiques (Gałuszka and Migaszewski, 2011).

Dans le cadre de notre étude le problème se pose lorsque les deux compartiments étudiés (atmosphère et fleuves) sont soumis à des processus distincts et ont souvent été considérés séparément. Différentes méthodes ont été employées dans la littérature pour définir la signature naturelle dans les fleuves ou les retombées atmosphériques. La façon la plus simple de calculer l'enrichissement d'un élément est de réaliser une normalisation à partir d'une référence globale utilisant les teneurs moyennes dans la croûte continentale supérieure comme réalisé dans de nombreuses études (Bábek et al., 2015; Chen et al., 2014; Fernández-Olmo et al., 2014; Guieu et al., 1997; Odabasi et al., 2002; Okubo et al., 2013; Schleicher et al., 2020; Tasdemir et al., 2006; Viers et al., 2009; Zghaid et al., 2009). Cependant, cette méthode omet la variabilité géologique qui peut jouer un rôle fondamental dans les teneurs en métaux dans l'atmosphère (Vithanage et al., 2022) et les sols. Dans le même registre, l'étude de Lesven et al. (2009) avait considéré les teneurs moyennes dans les fleuves mondiaux comme référence naturelle présentant les mêmes limites (variabilité géologique régionale). Une autre méthode consiste en la comparaison des teneurs observées dans les échantillons avec les concentrations datant d'une époque préindustrielle via l'utilisation de carottes sédimentaires datées (Bábek et al., 2011; Daesslé et al., 2009; Dendievel et al., 2020; Dhivert et al., 2015; Ferrand et al., 2012; Nguyen et al., 2009; Strady et al., 2011; Thevenon et al., 2013; Wiklund et al., 2014). Ces données ne sont pas toujours à disposition dans les fleuves étudiés. Il est aussi difficile, pour le compartiment atmosphérique, de définir la signature géochimique naturelle passée. Enfin, diverses études ont utilisé un fond géochimique local (ou régional) estimé à partir des sols ou des caractéristiques géologiques des sites étudiés (Audry et al., 2004b; Bur et al., 2009; Coynel et al., 2016; Garcia et al., 2022; Hayzoun et al., 2014; Hu et al., 2015; Lantzy and Mackenzie, 1979; Petit et al., 2013; Zeng and Han, 2020). Cela pose néanmoins la question de la représentativité du background ainsi estimé, d'autant plus pour une surface de bassin versant qui peut être très vaste. En effet, il est démontré que le fond géochimique naturel peut rapidement varier au sein d'une même région (Austruy et al., 2016; Reimann and Garrett, 2005). L'estimation du fond géochimique précis d'une région est donc prioritaire

pour par la suite pouvoir dissocier les apports de Cu naturel et anthropique.

Les objectifs de ce chapitre sont donc multiples :

- Réaliser un bilan global des apports particulaire et de Cu associé au Golfe du Lion sur la période 2006-2022.
- Déterminer le fond géochimique naturel des bassins versants alimentant le Golfe du Lion qui sera appliqué pour déterminer les niveaux de contamination et la part de Cu d'origine anthropique dans les dépôts atmosphériques et les fleuves. Cela permettra de dissocier les flux de Cu naturels et anthropiques.
- Réaliser le bilan à l'échelle annuelle et saisonnière des apports de Cu anthropique et naturel au Golfe du Lion. L'objectif secondaire est de déterminer la variabilité de la contribution des compartiments minoritaires aux exports de Cu anthropique dans un système globalement dominé par le Rhône.
- Evaluer la dynamique des transferts de Cu anthropique et naturel dans un contexte de réchauffement climatique sur une période étendue (1977-2023).

La majorité des résultats de ce chapitre font l'objet d'une publication publiée dans le journal « Science Of The Total Environment » à la date du 7 Novembre 2024.

2 Global budget assessment of natural and anthropogenic particulate copper fluxes to the Gulf of Lion (Article)

Yann Machu ^a, Dominique Aubert ^a, Wolfgang Ludwig ^a, Bruno Charrière ^{a,b}, Jennifer Sola ^{a,b},
Christine Sotin ^a, Manuel Henry ^{a,b}

^a Université de Perpignan Via Domitia, Centre de Formation et de Recherche sur les Environnements Méditerranéens, UMR 5110, 52 Avenue Paul Alduy, F-66860 Perpignan cedex, France

^b CNRS, Centre de Formation et de Recherche sur les Environnements Méditerranéens, UMR 5110, 52 Avenue Paul Alduy, F-66860 Perpignan cedex, France

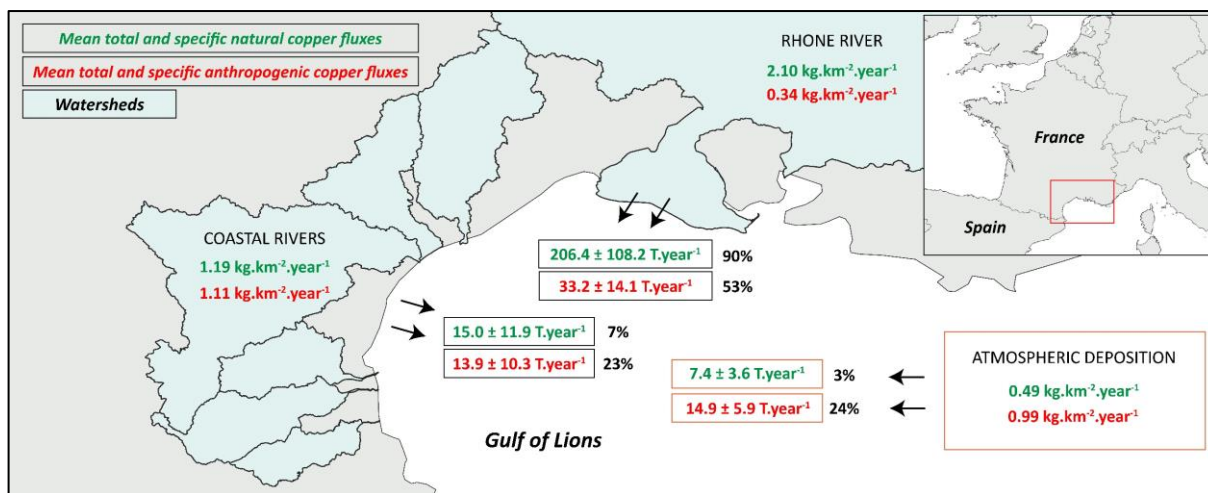
Keywords: Gulf of Lions; Rivers; Atmospheric deposition; Anthropogenic copper; Natural background

Abstract:

Drainage basin of the Gulf of Lions is largely dominated by vineyards which require the extensive use of Cu fungicides, leading to continuous copper accumulation in surface soils. In this area, soils depict nowadays among the highest Cu pollution levels in Europe.

In order to draw up a global budget of Cu fluxes to the Gulf of Lions, our approach is based on long-term monitoring of Cu levels in riverine suspended sediments of the Rhone river and coastal Mediterranean river as well as atmospheric deposits. These compartments have the particularity to be strongly influenced by extreme events typical of the region in the form of floods and Saharan dust episodes. In coastal rivers, Cu originates mainly from anthropogenic activities linked to viticulture while in the Rhone, calculated enrichment factors show weak anthropogenic influences. Atmospheric deposition often shows high Cu concentration and is both influenced by natural and anthropogenic sources. A main objective was also to decipher the overall Cu fluxes into their natural and anthropogenic components. Thus, a prerequisite was to determine natural backgrounds in the different compartments which surprisingly converge to very similar values representative of both geological nature of rocks in the area and the Saharan dust signature.

Our study suggests that the Rhone River accounts on average for about 88% of both SPM fluxes and natural Cu fluxes to the Gulf of Lions. The contribution of the atmosphere and coastal rivers increases however to about 47% for anthropogenic Cu fluxes. They act as strong sources of contamination during more than a half of the year, from spring to fall, as they dominate the transfer of anthropogenic Cu to the sea. This represents a more continuous exposure for ecosystems whereas natural copper is generally delivered in the form of short pulses in relation to flood events and Saharan dust deposition during autumn and winter.

Graphical abstract:

2.1 Introduction

Soils of the Languedoc-Roussillon region exhibit among the highest copper (Cu) levels in Europe (Ballabio et al., 2018) and specifically in vineyards soils with an average concentration of 95 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Panagos et al., 2018). Winegrowing is highly developed in France and particularly in the Gulf of Lions region (El Azzi et al., 2013), where high Cu concentrations in soils are primarily attributed to this type of land use (Fernández-Calviño et al., 2008a). Excessive application of copper sulphates for decades have led to Cu accumulation (Komárek et al., 2010; Pietrzak and McPhail, 2004) and this is still the case despite recent EU regulation on treatment use (max of 4 $\text{kg.ha}^{-1}\text{.year}^{-1}$). This resulted in increasing concentrations in cultivated soils and particularly in surface horizons (Fernández-Calviño et al., 2009; Ribolzi et al., 2002; Shoty, 2020). Cu has now become a marker of local pollution in southern France (Panagos et al., 2013, 2018). Soil erosion is known as the main source of particles in rivers (Dumas et al., 2015; Lawson et al., 2001). Cultivation practices that leave bare soils are common in winegrowing. This exacerbates erosion in this type of crop (Fernández-Calviño et al., 2008b; Kosmas et al., 1997; Martínez-Casasnovas et al., 2002) together with climate change (Blavet et al., 2009). Thus, local contamination in vineyards could impact pollutant fluxes in rivers within their whole watersheds (Fernández-Calviño et al., 2008a; Xue et al., 2000.). Also the marine ecosystems may be impacted (Windom, 1992), notably because Cu of anthropogenic origin is often transported in a more labile form compared to Cu of natural origins (Roussiez et al., 2011). The Mediterranean Sea evolves rapidly, with high interannual to decadal variability and abrupt fluctuations of fluxes and water flows. Its semi-enclosed nature, as well as its lower inertia compared to the major oceans, makes it more sensitive to climatic changes (Durrieu De Madron et al., 2011). Thus, this basin and its rivers drainage basins are known as a "hot

spot" region for global warming (Bethoux et al., 1999; Giorgi, 2006; Giorgi and Lionello, 2008; Ludwig et al., 2009) and are therefore a critical place to study the anthropogenic impact on ecosystems within the context of global change. In many places, a general decrease in freshwater and sediment discharge is expected to occur during the forthcoming decades (Labrousse et al., 2020; Ludwig et al., 2009; Sadaoui et al., 2018).

The erosive and sporadic nature of rainfall also called "Mediterranean" episodes (González-Hidalgo et al., 2007; Martínez-Casasnovas et al., 2002; Oursel et al., 2014; Serrat and Depaetere, 1997) typical of the Mediterranean climate, favours the transfer of contaminants in the form of "pollution pulses" (Ciszewski and Grygar, 2016), from soils to rivers and then to the sea. The process particularly affects rivers like the coastal rivers in the drainage basin of the Gulf of Lions that have a typical "Mediterranean" functioning (Lespinas et al., 2010). Metal contaminants are mainly transported in particulate form (Audry et al., 2004; Phillips et al., 2000; Roussiez et al., 2013). Numerous studies have already detailed the inputs of suspended particulate matter (SPM) and particulate trace metals (PTM) from rivers into the Gulf of Lion with a focus on these flooding events (Dumas et al., 2015; Ollivier et al., 2011; Roussiez et al., 2011). In the Western Mediterranean Sea, rivers are the main sources of sediment and associated PTM with the Rhone River being the major provider (Ludwig et al., 2009; Raimbault and Durrieu De Madron, 2003; Sadaoui et al., 2016). Other works give insights on specific SPM and PTM inputs also from other drainage basins of the Gulf of Lions (Nicolau et al., 2012, 2006; Petelet-Giraud and Negrel, 2007; Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2012; Serrat, 1999) but only with short term monitoring excluding most of time the interannual variability. Dry and wet atmospheric deposition is generally considered to represent a minor source of particles and metals to the Gulf of Lions (Roussiez et al., 2006) but only a few studies tried to give an estimation of atmospheric deposition budget (Elbaz-Poulichet et al., 2001; Guieu et al., 1991; Laurent et al., 2015; Martin et al., 1989). A general comparison of natural and anthropogenic inputs from both riverine and atmospheric compartments to the Gulf of Lions has never been done.

As for flooding in rivers, also the atmospheric compartment is impacted by heavy deposition episodes in relation to Saharan dust pulses (Bethoux et al., 2002; Pey et al., 2013; Remoudaki et al., 1991) especially in the Gulf of Lions region (Guieu et al., 1997; Roussiez et al., 2012). Thus, extreme events are crucial for particulate matter transfers and it is essential to continuously monitor both compartments for a comprehensive and refined understanding of variations of PTM fluxes over the years in order to better assess also the influence of these events. For this reason, a continuous monitoring strategy has been implemented by the French observation initiative MOOSE (Mediterranean Ocean Observing System for the Environment), a multi-site observation system designed to

monitor synoptically the north-western Mediterranean basin.

This study is based on a representative 17 years dataset on rivers and atmospheric particulate fluxes with a special focus on Cu dynamics. It aims at i) estimating, on a regional scale, material and particulate Cu inputs to the Gulf of Lions and to characterize their interannual variations. We further propose ii) to estimate the levels of contamination in the various compartments studied which can subsequently be used to calculate and dissociate natural and anthropogenic copper fluxes. Enrichment factors are commonly used for this, but there is a methodological hurdle to apply generic contamination indexes to a specific study region. Thus, we also aimed at (iii) determining specifically the natural geochemical backgrounds that exist in the various riverine and atmospheric compartments impacting the Gulf of Lions using a common methodology. This makes it possible, for the first time, to fully assess the respective contributions of major (Rhône River) and minor (coastal rivers, atmospheric deposition) particulate source compartments to the anthropogenic Cu budgets in this key environment of the Mediterranean Sea.

2.2 Material and methods

2.2.1 Study area and sampling

The Gulf of Lions is a large crescent-shape area of approximately 15,000 km² located in the Northwestern Mediterranean Sea and is fed by numerous rivers ([Durrieu De Madron et al., 2023](#)) ([Figure V. 1a](#)). Seven major rivers discharge from south to north in this area: the Tech, Tet, Agly, Aude, Orb, Herault and Rhône, respectively. The first six are considered as “small coastal rivers” with catchment areas ranging from 729 to 5,292 km² and dominated by Mediterranean Climate conditions ([Labrousse et al., 2020](#)). The Rhône, with a more developed drainage basin (98,400 km²), has contrasted influences dominated by Oceanic or Cevenol conditions ([Antonelli et al., 2008](#)).

Corine Land Cover data ([CLC, 2012](#)) provide information on French land use and allows to determine the areas occupied by vineyards. They are highly developed in the studied watersheds ([Figure V. 1b](#)) especially in the Agly, Aude, Orb and Herault where they represent 20% of total land use. Although Tech and Tet watersheds are rather rural too, they have steeper morphologies and wine growing (6% of land use) is less developed to the benefit of other agricultural activities. Land use is more contrasted in the Rhône catchment area with vineyards counting for only 3%.

The Soil Quality Measurement Network (SQMN) has set up more than 73500 geochemical analyses between 1998 and 2009 using 2200 sampling sites on a regular 16-km grid ([Saby et al., 2011](#)). This provides a robust database to establish a geostatistical prediction of Cu levels in surface soils (0-30cm) across France. Total Cu concentrations have been vectorised

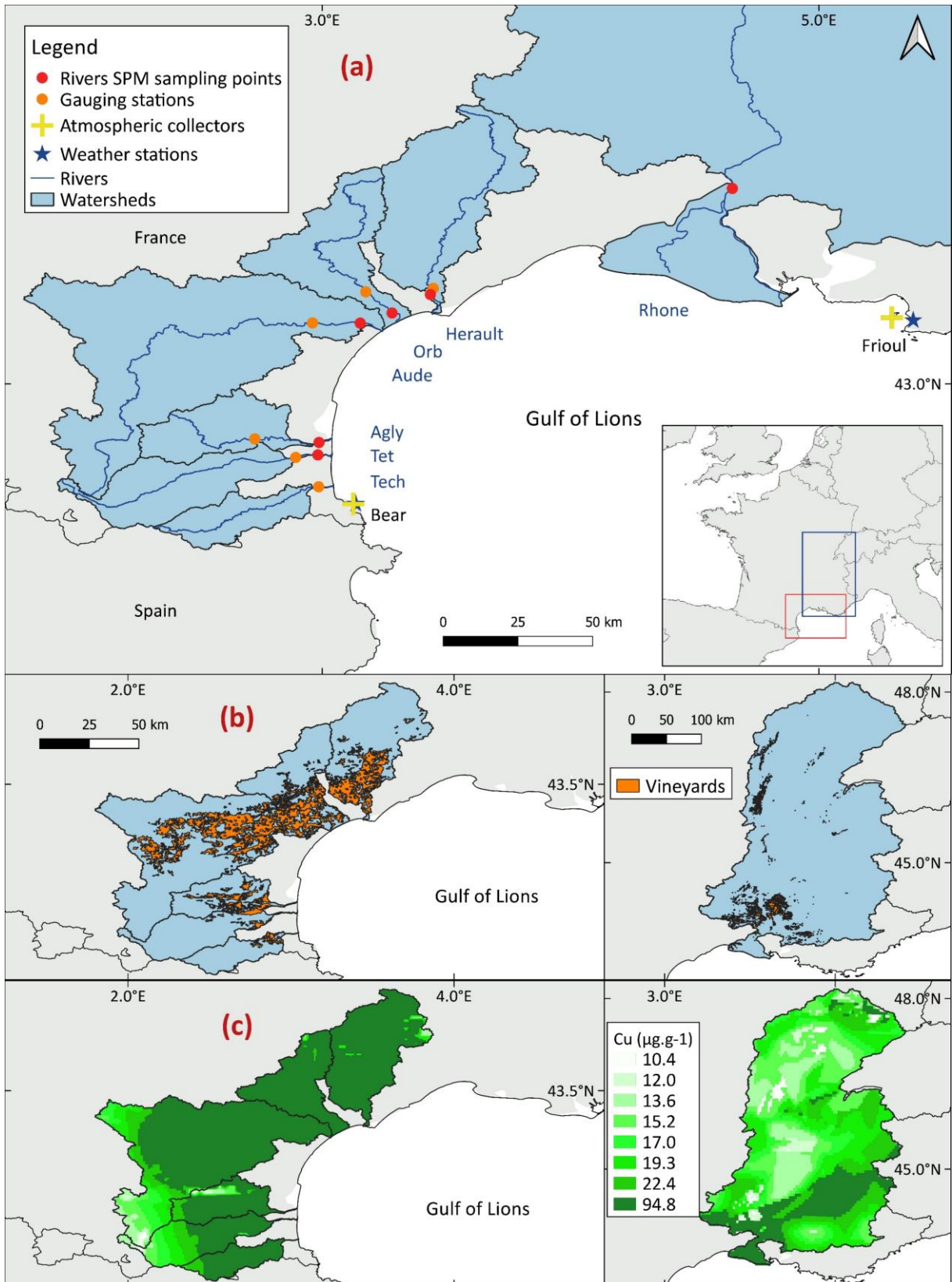


Figure V. 1. (a) Location of the study area with studied compartments and location of sampling points. (b) Land occupied by vineyards from Corine Land Cover data (2023). (c) Total copper concentrations mapped in watershed soils with Gis Sol data.

into raster layers to obtain an approximation of average copper content in the different studied catchment areas. Confirming the European scale observations, the watersheds of the coastal rivers exhibit rather high copper concentrations, up to $94.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Figure V. 1c). They are coarsely correlated to vineyard occupation. Cu levels in the Rhone catchment are more heterogeneous. Here, the highest concentrations are found in shale derived soils (Alps, Durance river) and also near the mouth of the river (Figure V. 1c).

Since 2006, monthly river sampling campaigns covering contrasting discharge conditions have been organized. In 2011, the MOOSE network then permanently implemented a monitoring system for rivers and atmospheric deposition. Six of the main rivers bordering the Gulf of Lions (all except the Tech river) are sampled near the most downstream gauging stations (Figure V. 1a) at monthly intervals in order to determine their respective SPM and PTM concentrations. Daily water discharge data and the corresponding drainage basin areas were recovered from the HYDROPORTAIL database (HYDRO, 2023). This is needed to convert our SPM fluxes into specific daily material fluxes (see 2.3 section) allowing comparison between compartments. Sampling points are located close to the river's mouth to have a representativeness of the entire watershed. Up to now, 1,004 samples on monthly riverine metal concentrations with corresponding flow rates and SPM loads extend from 2006 to 2022 included.

Two sites for collecting atmospheric deposition are available on the Gulf of Lion's coast at Cap Bear and on Frioul island since 2012 and 2007, respectively (Figure V. 1a). These stations are surrounded by varied geologies, mainly carbonate rocks near Frioul and metamorphic rocks such as schists and gneisses at the Bear site. Dry (dust and aerosol) and wet (rain) atmospheric deposition is collected throughout the year with 1000 ARS device automated collectors (MTX-Italia SPA samplers, Modane, Italy) dissociating both fractions thanks to a water sensor. The collection period was fixed to 14 days for dry deposition. Wet deposition was sampled after each significant rainfall events. In some cases, it was impossible to collect both fractions separately, and composite samples (dry + wet) called "total" were taken over the 14-day periods. At Frioul Island, a weekly sampling period was implemented during the first years (2007 to 2011) before lining up with current protocol.

Atmospheric deposition is collected in buckets with a surface of 0.064m^2 . Trace metal concentrations are analyzed in these samples and considered as representative of the 14-days period or the rainfall event. The database combining 429 samples of wet and dry atmospheric deposition both for metals concentrations and corresponding specific material fluxes extend from 2012 to 2022 for Bear. However, trace metal concentrations from Frioul could not be used due to serious data lacks and uncertainties regarding the analytical protocol. Here, only the SPM fluxes were considered in our study.

2.2.2 Laboratory analysis

To recover suspended solids, river water samples are filtered immediately through pre-weighed 0.45µm cellulose acetate filters, previously washed with 1M HCl (Merck trace metals Grade) solution and rinsed three times with Milli-Q water. Filters are then dried at 40°C in an oven before weighing and stored in the dark in petri slides until mineralisation. Prior to ICP-MS analysis, particulate matter was digested. Briefly, mineralization of the samples was performed in Teflon beakers with successive mixtures of high-quality (TraceSELECT) nitric and hydrofluoric acids (HNO₃–HF) and nitric acid and oxygen peroxide (HNO₃–H₂O₂) according to the protocol adapted from [Dumas et al. \(2014\)](#). After evaporation, the dried residue is dissolved in a 2% HNO₃ solution prior to analysis.

For atmospheric dry samples, 500ml of ultrapure water are added to rinse the bucket's sides and collect particles. Regarding wet samples, rainwater is used to rinse the bucket. Then, the filtration protocol is the same as defined for rivers made just after the sampling.

Major and trace element concentrations were measured by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Agilent 7700X). Analytical blanks filters were analysed under the same conditions as samples and provided suitable recoveries and no sign of contamination by cellulose filters was noticed. To ensure the effectiveness of the protocol, a certified reference material (estuarine sediment, NIST 1646a) has been systematically mineralized together with each set of rivers or atmospheric samples digestion. Respective mean concentrations of 11.0 ± 1.1 and $21,284 \pm 1,255 \mu\text{g.g}^{-1}$ were recovered for Cu and Al with an analytical uncertainty of 4%.

2.2.3 Data bases and models

Daily and annual rainfall data were retrieved from the METEO France data base (<https://publitheque.meteo.fr>). Bear site is fortunate to have a METEO France station located nearby, enabling comparison of the rainfall amounts collected with official data.

Average daily river discharge, which will be used to estimate SPM fluxes, is retrieved from the HYDROPORTAIL database at the selected gauging stations ([Figure V. 1a](#)). The SiRCA method ([Sadaoui et al., 2016](#)), a sediment flux model, is applied to these data to estimate daily and annual riverine sediment budgets. This model proposes a double regression assuming a greater increase in SPM content for higher flow rates. Flood conditions have been determined using a water discharge threshold value with a return period of 1.4 years ([Dumas et al., 2015](#); [Sadaoui et al., 2016](#)). For the Tet river, it represent 10 times the average discharge and it is commonly considered as threshold for floods ([Serrat et al., 2001](#)).

2.2.4 Anthropogenic Cu levels

The enrichment factor (EF) (Sutherland, 2000) is an index that can be applied to determine contamination levels in different matrices. It is also employed to avoid biases that may affect metals concentrations like grain size or local geology (Kolak et al., 1998; Roussiez et al., 2005). It is expressed as follows in Equation (1).

$$EF = \frac{[(Cu/Al)_{sample}]}{[(Cu/Al)_{background}]} \quad (1)$$

Therefore, a double normalization is applied, firstly with an element of non-anthropogenic origin representative of grain-size variations and secondly with a geochemical background representative of the natural geological signature of the considered region. The element we selected for grain-size correction is Al as it matches best the criteria (Matsunaga et al., 2014). It is representative of continental inputs (Din, 1992) and is most frequently selected in environmental studies (Fernández-Olmo et al., 2014; Heimbürger et al., 2010). Moreover, as it can be expected for samples with moderate pollution levels, Cu-Al correlation coefficients in the studied matrices are generally significant (Figure V. 2), with the exception of the Tet River samples ($r = 0.16$) (Herauld river is taken as a random example of rivers where same trends are observed. Correlation matrices for all rivers are given in the supplementary material).

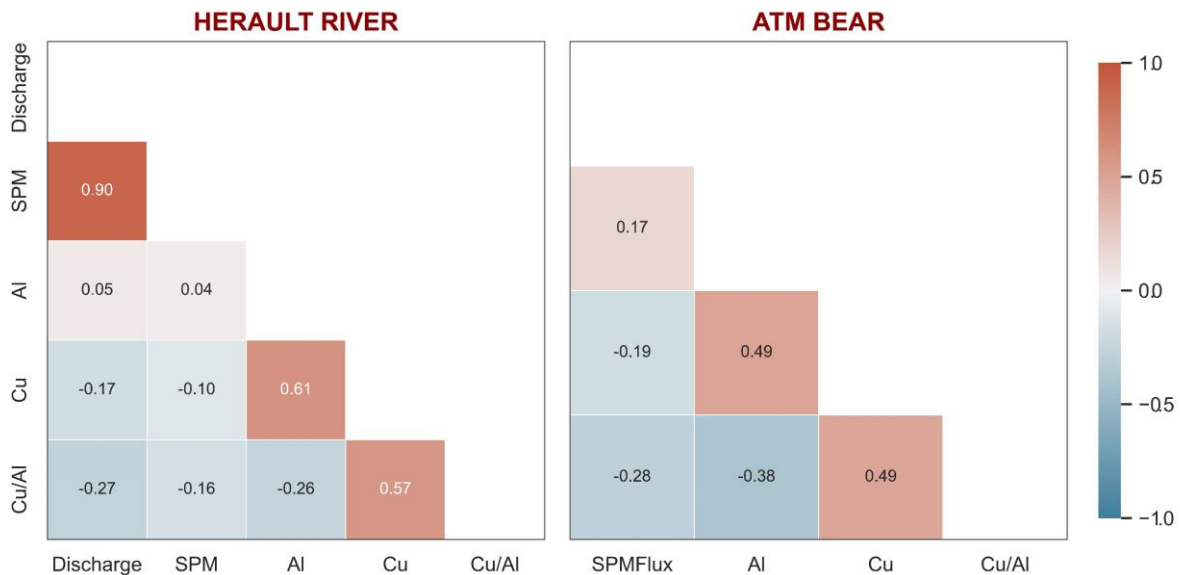


Figure V. 2. Correlation matrices of parameters used in studied compartments. Herauld river is taken as a random example of rivers where same trends are observed. Correlation matrices for all rivers are given in the supplementary material.

The background determination will be carried out using an approach adapted to our studied region and will be presented in a dedicated section (section III.3). Once enrichment factors are calculated, it is possible to roughly deduce the proportion of copper from anthropogenic origin (Dumas et al., 2015) and subsequently fluxes. The formula for calculation is consequently as follows in Equation (2).

$$P_{\text{anthro}} = (100/EF) * (EF - 1) \quad (2)$$

2.3 Results and discussion

2.3.1 Variability of SPM, Al and Cu levels in major compartments

2.3.1.1 Rivers

2.3.1.1.1 Coastal rivers

Three compartments show different characteristics and behaviour (Rhône river, coastal rivers and atmosphere). Coastal rivers, more heavily impacted by viticulture, show high levels of Cu both in soils of their catchments (respectively 87.9, 58.0, 79.5, 75.2, 93.6 and 92.1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ for the Tech, Tet, Agly, Aude, Orb and Herault rivers) and in riverine suspended matter (NA, 81.0, 58.5, 76.6, 87.9, 85.6 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) (Table V. 1). Erosion of wine-growing soils, contaminated by various treatments, is likely to be the major source of SPM and associated Cu in the Aude, Orb and Herault rivers which have watersheds largely dedicated to viticulture and widespread Cu contamination (Figure V. 1b and c). Average soil and SPM concentrations closely match as low divergences between Cu levels in these compartments (-4%) are observed. Agly river catchment is also significantly impacted by viticulture (18%) and depicts elevated Cu levels in soils. But its hydrological regime is drastically different compared to these three rivers, with extended dry periods and episodic entries of marine waters upstream its mouth (because of infiltrations into its karst grounds, water discharge can be interrupted), which might explain the greater divergence between Cu levels in soils and river SPM (-26%) with a strong dilution observed. An opposite trend is observed in the Tet, with higher levels in SPM than in soils (40%). A dam on the upstream part of the river disrupts the transit of particles (Serrat et al., 2001) with the lowest Cu concentrations. As a consequence, downstream of the dam, there is an increased contribution of SPM from the more contaminated soils in this area.

Mean Cu/Al ratio values in small coastal rivers are homogeneous with medium values around 1.4E^{-03} . These ratios are more closely correlated with Cu than with Al (Figure V. 2), suggesting that the various pollution sources control this ratio. Compared to the data of Dumas et al. (2015), Q25, Q50 and Q75 statistics in the Tet are relatively identical suggesting that the contamination source is constant over time. Standard deviations of the

Cu/Al ratios are generally lower in the watersheds impacted by viticulture (Aude, Orb, Herault) (37% on average) and higher in the Tet and Agly rivers (55% and 52%).

2.3.1.1.2 Rhone river

The Rhone river, with an extensive catchment area and numerous anthropogenic activities throughout its territory, operates in a very different way compared to the small Mediterranean rivers. Here, Cu concentrations in SPM and soils (36.0 and $43.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) are about 2 times lower than in other rivers. As wine-growing is less widespread in the catchment area, Cu contents are probably diluted by all anthropogenic activities and geological signatures.

The Rhone exhibits Cu/Al ratios 2 times lower than the small coastal rivers while the average Al contents are relatively similar in all rivers (Table V. 1). On the whole, there is little inter- or intra-annual variation in Al levels, particularly in the Rhone. The same applies to copper concentrations, which remain fairly low throughout the study period, with a maximum of $69.6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in 2007. As for the Tet, Q25, Q50 and Q75 statistics for Cu/Al ratios in the Rhone are identical to those of Dumas et al. (2015) confirming a constant source of contamination. In all the rivers monitored by MOOSE Cu concentrations are similar to what has been found in previous studies (Dumas et al., 2015; Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2012, 2006) with the exception of the Orb river justifying a long term monitoring. Variations in Cu levels are, on average, low (38%).

2.3.1.2 Atmosphere

The atmospheric compartment is clearly different from the rivers one. The study area is bordered to the north by industrialized areas, which might results in aerosols with an anthropogenic dominated background that can have an influence throughout the year (Bonnet and Guieu, 2006; Chester et al., 1993; Guerzoni et al., 1997). In certain climatic conditions (southerly flow) discontinuous Saharan inflows referred as "pulses" deliver dust particles with a crustal signature (Loÿe-Pilot and Martin, 1996; Ternon et al., 2010) in the northern part of the Mediterranean. Thus, this atmospheric compartment is difficult to apprehend due to its multiple influences. It is essential to dissociate the distant Saharan source from local sources impacted by anthropogenic activities. These observations are reflected in the correlation matrix, where no direct link can be observed between Cu levels and the various parameters studied (Figure V. 2), underlining the importance of continuous monitoring for this compartment.

As observed by Zhang et al. (1992) dry and wet atmospheric deposition exhibit the highest Cu levels compared to regional rivers, with a maximum of $146 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in 2012. The intra-annual variability of Cu concentrations is also more pronounced.

Generally speaking, Cu/Al ratios are very high in atmospheric deposition, with an average

value twice as high as the values in the small coastal rivers ($2.6E^{-03}$). This compartment present higher standard deviation (58%) already observed by [Dulac et al. \(1987\)](#) and [Guieu et al. \(1991\)](#). This variability can be explained by multiple factors and sources ([Ridame et al., 1999](#)) influencing both fractions. According to CITEPA, which carries out atmospheric emissions inventories at the French scale ([CITEPA, 2023](#)), the main anthropogenic source of Cu is due to automobile traffic (brake pad wear), particularly intense during the summer months on the French coast. The remobilization of local vineyards soils can also be a significant source of Cu in summer. Wet deposits are more influenced by Saharan episodes occurring most of the time during spring ([Heimbürger et al., 2010](#); [Moulin et al., 1997](#)) where lower Cu/Al value are found. Unlike rivers, Al concentrations in atmosphere are highly variable throughout the year. As an element of crustal origin, its content tends to increase drastically in dust originating from the Sahara ([Heimbürger et al., 2010](#)). These trends are reflected in correlation matrices ([Figure V. 2](#)).

2.3.2 . Average SPM and Cu fluxes to the Gulf of Lions

The SPM fluxes calculated using the MOOSE samples are discontinuous and do not cover all the specific flow ranges, particularly during flood periods. It is therefore necessary to use a hydro-sedimentary model (SiRCA) to assess particulate material exports to the Gulf of Lions. It will then be possible to draw up a balance sheet for Cu fluxes.

2.3.2.1 *Annual particles fluxes*

Using a sedimentary model allows to bypass one of the shortcomings of MOOSE sampling protocol. This enables to determine, with a good accuracy, total SPM inputs to the Gulf of Lions in the form of continuous daily material fluxes. Assessing atmospheric deposition budget was easier, given that monitoring is continuous throughout the year. By summing up fortnightly flows, annual specific fluxes are obtained for Bear and Frioul stations. They are multiplied by the surface area of the Gulf of Lions in order to calculate an overall flux comparable to the river inputs. It can be done considering that deposition rates on coast can be extrapolated to proximal marine zones ([Guerzoni et al., 1999](#)). As an average, the collector collected 96% of the annual rainfall (compared to METEO France values) and 99% of dry deposition, ensuring that calculated fluxes are representative.

During our study period (2006-2022), the Rhone river exported an average of $5.89 \text{ MT} \pm 57\%$ of SPM per year contributing for 89% to the total particulate budget over the 2006-2022 period ([Table V. 2](#)). Also, specifically, the Rhone remains the main contributor, with the exception of a few years such as 2011 or 2020, when coastal rivers exhibit higher specific SPM fluxes.

Chapitre V Evaluation du bilan global des flux de Cu particulaire au Golfe du Lion

Table V. 1 : Average annual copper and aluminium concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) with respective relative standard deviation (RSD) expressed in percentage in rivers suspended matter and in wet and dry atmospheric deposition (ATM) at Bear site on the 2006-2022 period. Global mean values and RSD considering all data available are also expressed. NA: Not Available.

Year	Tet		Agly		Aude		Orb		Herault		Rhone		ATM Bear	
	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al	Cu	Al
2006	94.3 ± 21%	49,688 ± 25%	60.3 ± 74%	49,733 ± 10%	83.8 ± 61%	91,889 ± 65%	67.7 ± 31%	63,596 ± 50%	85.6 ± 42%	59973 ± 33%	54.2 ± 11%	72,034 ± 10%	NA	NA
2007	100 ± 48%	67,083 ± 28%	50.6 ± 56%	39,893 ± 33%	83.3 ± 16%	74,210 ± 12%	103 ± 31%	63,235 ± 20%	130 ± 39%	67,893 ± 23%	69.6 ± 50%	69,211 ± 11%	NA	NA
2008	77.3 ± 47%	56,985 ± 29%	29.7 ± 69%	25,344 ± 85%	92.4 ± 28%	72,652 ± 23%	88.7 ± 46%	67,360 ± 35%	86.1 ± 48%	65,859 ± 19%	44.3 ± 33%	62,650 ± 23%	NA	NA
2009	83.4 ± 22%	66,212 ± 22%	75.8 ± 54%	32,708 ± 38%	77.6 ± 14%	59,049 ± 21%	89.4 ± 59%	47,096 ± 50%	97.8 ± 22%	52,305 ± 22%	53.5 ± 28%	63,167 ± 10%	NA	NA
2010	77.0 ± 44%	63,509 ± 29%	76.6 ± 30%	43,792 ± 36%	78.8 ± 28%	65,433 ± 46%	95.1 ± 37%	46,216 ± 34%	93.8 ± 23%	54,195 ± 24%	35.2 ± 55%	64,487 ± 34%	NA	NA
2011	78.2 ± 26%	62,868 ± 27%	63.8 ± 46%	52,916 ± 32%	74.9 ± 35%	67,172 ± 24%	87.3 ± 39%	64,719 ± 31%	64.0 ± 37%	46,020 ± 28%	42.6 ± 23%	57,661 ± 25%	NA	NA
2012	94.4 ± 30%	64,292 ± 40%	74.7 ± 47%	70,721 ± 49%	77.1 ± 26%	67,216 ± 26%	96.4 ± 53%	55,335 ± 37%	91.6 ± 76%	47,843 ± 51%	42.7 ± 37%	55,041 ± 28%	146 ± 65%	56,195 ± 49%
2013	71.7 ± 29%	83,009 ± 33%	52.0 ± 30%	54,566 ± 29%	65.4 ± 28%	87,133 ± 31%	73.6 ± 25%	69,971 ± 19%	68.6 ± 39%	63,154 ± 21%	33.6 ± 22%	60,950 ± 14%	130 ± 86%	51,211 ± 78%
2014	64.7 ± 31%	79,846 ± 31%	45.6 ± 45%	55,682 ± 50%	71.5 ± 31%	77,015 ± 23%	99.7 ± 71%	75,155 ± 58%	101 ± 91%	79,923 ± 80%	41.7 ± 26%	65,757 ± 15%	145 ± 63%	57,612 ± 38%
2015	61.8 ± 15%	64,902 ± 20%	38.8 ± 30%	43,505 ± 30%	69.0 ± 19%	76,150 ± 10%	82.1 ± 35%	68,266 ± 32%	64.6 ± 24%	58,179 ± 38%	37.0 ± 21%	64,278 ± 20%	128 ± 76%	46,215 ± 44%
2016	68.6 ± 18%	63,272 ± 12%	63.9 ± 33%	57,939 ± 40%	85.9 ± 15%	78,122 ± 28%	129 ± 48%	68,076 ± 15%	101 ± 48%	59,935 ± 16%	42.7 ± 32%	64,162 ± 12%	72.5 ± 62%	35,005 ± 53%
2017	110 ± 65%	87,853 ± 86%	44.9 ± 40%	42,264 ± 37%	75.9 ± 36%	78,040 ± 24%	67.8 ± 17%	57,448 ± 45%	51.6 ± 35%	41,103 ± 40%	44.2 ± 57%	70,436 ± 59%	108 ± 70%	48,661 ± 55%
2018	57.8 ± 29%	73,626 ± 20%	53.6 ± 25%	55,631 ± 27%	69.1 ± 35%	68,345 ± 15%	65.7 ± 29%	52,435 ± 25%	69.5 ± 19%	56,412 ± 22%	32.9 ± 30%	61,524 ± 15%	78.5 ± 46%	45,440 ± 40%
2019	83.1 ± 41%	69,170 ± 27%	53.9 ± 42%	42,931 ± 28%	70.6 ± 25%	72,709 ± 26%	85.3 ± 38%	47,749 ± 42%	80.6 ± 52%	50,405 ± 33%	30.7 ± 21%	59,477 ± 24%	98.3 ± 61%	51,232 ± 47%
2020	61.4 ± 17%	84,827 ± 24%	82.5 ± 61%	53,859 ± 43%	67.6 ± 13%	72,338 ± 15%	96.1 ± 18%	48,689 ± 24%	108 ± 62%	85,319 ± 47%	44.3 ± 7%	77,613 ± 10%	126 ± 71%	54,981 ± 63%
2021	77.7 ± 20%	66,028 ± 20%	55.5 ± 32%	55,324 ± 32%	85.8 ± 19%	87,174 ± 18%	73.2 ± 40%	46,994 ± 63%	65.7 ± 17%	53,934 ± 23%	38.4 ± 23%	63,363 ± 19%	94.9 ± 46%	48,551 ± 44%
2022	84.3 ± 62%	50,377 ± 30%	67.7 ± 28%	52,861 ± 26%	67.4 ± 24%	64,827 ± 16%	59.5 ± 27%	34,757 ± 56%	71.3 ± 14%	47,971 ± 32%	38.7 ± 22%	58,793 ± 17%	104 ± 30%	45,050 ± 34%
Mean	81.0 ± 43%	69,336 ± 35%	58.5 ± 50%	48,509 ± 44%	76.6 ± 29%	73,344 ± 29%	87.9 ± 47%	58,295 ± 41%	85.6 ± 52%	58,213 ± 41%	43.0 ± 39%	63,230 ± 23%	113 ± 72%	49,233 ± 53%

As the whole, coastal rivers represent a minor source of sediment exporting on average 0.40 MT \pm 83% of SPM per year. However, their contribution to the overall budget is extremely fluctuating (118% RSD), ranging, between 2007 and 2022, from 1% (2012) to 28% (2011), a year marked by numerous floods. They are dependent on these events, which govern their SPM exports notably for torrential rivers such as the Agly or the Tet. The latter experienced a flood event with a 50-year return period in 2020 (Meslard et al., 2022), a year in which 86% of the annual sediment budget was exported in 11 days.

Table V. 2 : Annual specific particles fluxes ($T.km^{-2}.yr^{-1}$) calculated for atmospheric deposition at Bear and Frioul (ATM), coastal rivers (CR) and Rhone river. The relative contribution (%) of minor compartments (Atmosphere and coastal rivers) to the global budget is given. Global inputs ($MT.year^{-1}$) on the 2006-2022 period is expressed. NA : not available.

Year	Bear	Frioul	Coastal Rivers	Rhone	ATM %	CM %
2006	NA	NA	40.3	47.7	NA	NA
2007	NA	14.2	4.19	32.1	6	2
2008	NA	31.0	13.6	75.2	6	2
2009	NA	15.5	17.7	40.0	5	5
2010	NA	11.7	38.8	60.8	3	7
2011	NA	9.82	88.3	27.3	4	28
2012	17.4	13.8	5.73	74.1	3	1
2013	20.2	20.0	42.0	127	2	4
2014	26.4	16.3	52.1	119	3	5
2015	14.5	20.0	14.5	34.7	7	5
2016	15.0	20.5	13.3	80.3	3	2
2017	11.0	17.7	18.9	12.0	13	15
2018	14.7	16.8	45.4	96.2	2	6
2019	31.0	12.9	13.8	69.2	5	2
2020	12.6	6.62	75.0	27.9	4	25
2021	21.8	11.1	9.29	79.6	3	1
2022	10.4	20.0	21.6	15.3	2	3
MEAN	17.7 \pm 37%	16.1 \pm 35%	30.3 \pm 81%	59.9 \pm 57%	4 \pm 63%	7 \pm 118%
Global inputs ($MT.year^{-1}$)	0.27	0.24	0.40	5.89	-	-

Based on the average between Frioul and Bear stations, an estimation of 0.25 $MT.year^{-1} \pm 31\%$ of particles are deposited in the Gulf of Lions through atmospheric deposition. An assessment of African dust deposition indicates that atmospheric input to the northwest Mediterranean contributes significantly to sedimentation in the region (Loÿe-Pilot et al., 1986). Regarding specific fluxes, it represents a less important but not negligible source than fluvial inputs. On a global scale, particle deposition is homogeneous, with relatively identical mean values at Bear ($17.7 T.km^{-2}.yr^{-1}$) and Frioul ($16.1 T.km^{-2}.yr^{-1}$) despite annual

regional variability. These are of a similar order of magnitude with observations from previous studies, where material fluxes ranged from 10.6 to 12.5 T.km⁻².yr⁻¹ (Guieu et al., 2010; TERNON et al., 2010; Vincent et al., 2016) but are slightly higher than previously estimated fluxes at Bear site (Guieu et al., 2010). This could suggest a regional increase in atmospheric deposition rates, or simply reflect the need of high-resolution monitoring in order to estimate reliable fluxes.

The atmospheric contribution to overall budgets is surprisingly uncorrelated with atmospheric deposition in general, but shows an inverse exponential relationship with rivers inputs (particularly the Rhone). Atmospheric contribution is the highest (13% in 2017) (Table V. 2) when Rhone inputs are the lowest. In a context of global change where river inputs are tending to decrease (Masseroni et al., 2021; Pérez-Cutillas et al., 2020; Sadaoui et al., 2018), it is likely that the atmospheric compartment relative contribution will increase in the future.

In contrast to coastal rivers, atmospheric inputs are fairly constant over the years (36% RSD). Dust inputs follow the same trend while the wet fraction is way more heterogeneous with stronger variations (68% RSD) as it is dependant of rainfall and impacted by Saharan episodes (Guerzoni et al., 1997; Loÿe-Pilot and Martin, 1996; TERNON et al., 2010). Contrary to previous studies (Migon, 1993; Vincent et al., 2016) in the western Mediterranean, we found that dry inputs represent on average 62% ± 23% of total inputs at Bear and 75% ± 13% of the total budget at Frioul.

2.3.2.2 Annual Cu fluxes

Riverine Cu fluxes have been estimated by multiplying annual SPM fluxes by the mean annual Cu concentration. Other studies used monthly values as representative of the sampling month (Audry et al., 2004; Delile et al., 2020). However, in our study, a lot of outliers were present and a significant number of months were not sampled. Thus, the use of the mean annual concentration is the best choice considering that particulate Cu concentrations are not influenced by water discharge or SPM concentrations (Figure V. 2) and that the intra-annual variability are on average low (Table V. 1).

For Bear atmospheric deposition, Cu fluxes were calculated by multiplying fortnightly particles fluxes by corresponding Cu concentrations. Specific Cu fluxes at this station can then be extrapolated to the entire Gulf of Lions for global calculations. Indeed, Cu contamination is widespread over the entire coastal zone. Being large-scale events, Saharan episodes also impact the entire region. These methods make it possible to draw up an annual budget of global Cu exports (Figure V. 3).

As the whole, over the 2006-2022 period, 28.9 T ± 76% of Cu was delivered annually by coastal rivers (CR) with a maximum of 79.1 T in 2011 and a minimum of 5.5 T in 2007. High

interannual variability is still observed and can exceeds 100% in certain rivers. Over the same period, an average of $240 \text{ T} \pm 51\%$ of Cu was exported by the Rhone river, with extremes values ranging from 52.2 T in 2017 to 486 T in 2014. Rhone inflows are more homogeneous, with an interannual variability of around 51%.

Over the 2012-2022 period, an average of $22.3\text{T} \pm 35\%$ of Cu was deposited annually through atmospheric deposition (ATM) matching well with previous estimations (Guieu et al., 1991; Martin et al., 1989; Migon, 1993; Ridame et al., 1999). Extremes values ranges from 13.6T in 2016 to 36.8T in 2014, a year marked by intense Saharan episodes in both dry and wet fractions. Although this was not the year of maximum particle deposition (Table V. 2), it was the one with the highest average Cu content (Table V. 1). This confirms the observations that atmospheric copper inputs variability is way more complex than riverine inputs.

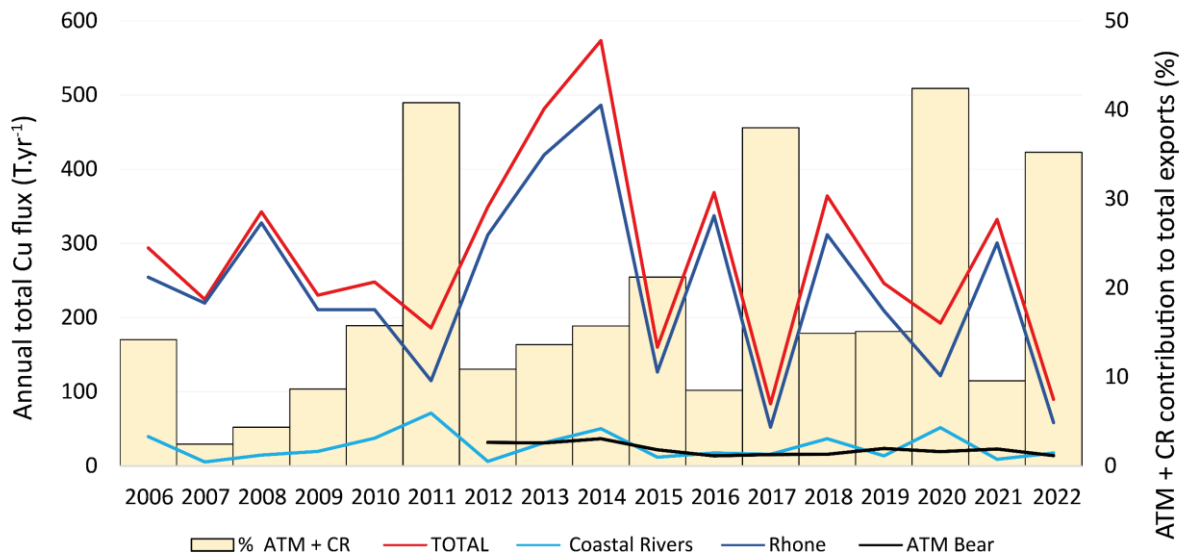


Figure V. 3. Total copper inputs to the Gulf of Lions (red) through coastal rivers (lightblue), Rhone river (dark blue) and atmospheric deposition (black) (T.year^{-1}) over the 2006-2022 period. Contribution of minor compartments to global budget are represented by histograms.

Annually, an average of $291 \text{ T} \pm 52\%$ Cu is exported to the Gulf of Lions, with extremes ranging from 84.2 T in 2017 to 577 T in 2014, the year for which the Rhone exports were the greatest. Interannual variability is also of the same order of magnitude as the Rhone, which controls overall Cu exports accounting on average for 82% of Cu inputs to the Gulf of Lions. The contribution of minority compartments to Cu fluxes is non-negligible (18% as a whole) and greater than that for SPM fluxes (Table V. 2). Coastal rivers and atmospheric deposition are more subject to anthropogenic pressures and show higher Cu concentrations compared to the Rhone river. Their contribution is therefore dependent on the combined occurrence

of Saharan events and floods in all rivers. In 2020, the atmospheric compartment and small coastal rivers accounted for 43% of Cu inputs to the Gulf of Lions. This year was characterised by high-intensity floods in the Roussillon plain and low-intensity Saharan events.

In a context of increasing anthropogenic pressure and global warming, the study of Cu fluxes, particularly those of anthropogenic origin, becomes critical. As minority compartments are extreme events dependent, it is also necessary to study their dynamics on a seasonal scale.

2.3.3 Natural versus anthropogenic Cu fluxes

2.3.3.1 *Previous background estimates*

Several methods are used to determine the value of a background. It is necessary, as both atmospheric and river samples should be compared, to use a common methodology adapted to all the specifics of the studied region.

Upper continental crust (UCC) (Wedepohl, 1995) is often used as a global geochemical background reference in order to calculate enrichment factors in atmospheric dust (Chen et al., 2019; Matsunaga et al., 2014; Schleicher et al., 2020). It can be considered representative of the crustal signature especially during Saharan events (Bonnet and Guieu, 2006; Chester et al., 1993) but cannot take into account the potential impact of local geologies. In fact, geochemical background of elements is influenced by many factors; however, assuming that landscape characteristics remain relatively constant, the underlying geology is a key factor influencing the geochemical background (Hao et al., 2014). A combined signature of different schists samples around Bear atmospheric collector's location is defined as local reference (Table V. 3). A background both representative of local and distant natural signal needs to be found.

Sedimentary cores taken from alluvial paleo-sediments of the Tet and the Rhone valleys (Ferrand et al., 2012) were also considered. Minimum Cu/Al values are from pre-anthropogenic levels and are thus representative of the natural signal of the watersheds like proposed in the study of Grosbois et al. (2012). Results from the study of Dumas et al. (2015) showed that minimum Cu/Al ratios in the Tet and Rhone SPM were similar to natural signatures determined from paleo-sediments. The method was updated with new data and the assumption that minimum ratios could be used as a geochemical background was applied to all studied rivers. Furthermore, a theoretical estimate was also established based on the simplified geology of catchment areas (Sadaoui, 2016) with typical Cu/Al values for each type of rock (Wedepohl, 1995).

We established statistical relationships between either trace metal (Cu, Al) and SPM concentrations ($\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) or trace metal and SPM fluxes ($\text{T}\cdot\text{d}^{-1}$) that were applied to the SIRCA model to simulate Cu/Al ratios as a function of specific material flux in all rivers. Threshold values around 5.0E^{-04} seems to stand out for all rivers except the Aude and Agly (Table V.3).

Table V. 3 : Cu/Al ratios used as geochemical background in the studied compartments in previous and current studies.

Background Reference	Tet	Agly	Aude	Orb	Herault	Rhone	ATM Bear
Min Alluvials (Ferrand et al., 2012)	4.6E^{-04}					4.4E^{-04}	
Min River's SPM - 2006/2011 (Dumas et al., 2015)	4.6E^{-04}					3.5E^{-04}	
Min River's SPM - 2006/2022 (This study)	4.2E^{-04}	4.4E^{-04}	6.4E^{-04}	6.6E^{-04}	4.9E^{-04}	3.2E^{-04}	
Watershed 's geology (Wedepohl, 1995)	3.1E^{-04}	4.0E^{-04}	3.9E^{-04}	4.1E^{-04}	4.6E^{-04}	5.2E^{-04}	
UCC Reference (Wedepohl, 1995)							1.8E^{-04}
Schist composite (Machu, 2021)							5.1E^{-04}
Modelling treshold (Annexe 3)	4.5E^{-04}	7.0E^{-04}	9.5E^{-04}	5.0E^{-04}	5.0E^{-04}	5.0E^{-04}	

2.3.3.2 A new approach for estimating natural background in rivers

However, minimum Cu/Al ratios in the Tet and Rhone river SPM during the 2006-2022 period are not exactly identical to pre-anthropogenic levels in alluvial sediments (Table V. 3) and the use of a single value holds the risk that these values could be impacted by outliers or artefacts. We therefore developed a new method in this study to estimate the natural backgrounds based on the observation that the natural signature of a watershed is approached in riverine SPM especially during heavy erosion periods (Ollivier et al., 2011; Turner et al., 2002). It is known that enrichment factors tends to decrease during these periods (Dhivert et al., 2015; Dumas et al., 2015) particularly in agricultural soils with deeper horizons, with a natural signature, being eroded (Nicolau et al., 2012; Rabiet et al., 2015). Naturally, also this approach holds the risk of potential biases mainly because our sampling protocol did not allow extensive monitoring during flood periods for all rivers (Figure V. 4) coupled with the fact that, in some catchments, contamination of the soils is widespread (Figure V. 1c). The natural background will possibly never be reached.

To develop our approach, Cu/Al ratios are expressed as a function of specific SPM fluxes in Fig. 5a. Ratios tend indeed to decrease with increasing water discharge according to correlation factors (Figure V. 2) but dispersion of the data points is important.

To facilitate data interpretation, SPM fluxes were expressed in log-scale and averaged by ranges for each river (Figure V. 5b). It confirms the trend for all rivers, with increasingly lower average Cu/Al ratios for higher specific flux ranges. The Tet, Orb and Herault rivers

depict rather similar averages and trends, whereas the Agly and Aude rivers are characterized by lower Cu/Al ratios in the lower ranges of specific SPM fluxes. The latter almost remains at constant values over the entire SPM flux range (see also Table V. 1). The Rhone also shows decreasing Cu/Al ratios, but the values are throughout lower compared to the other rivers. Interestingly, the Agly and the Aude rivers, the only rivers which could not be sampled during flood conditions (Figure V. 4), have other outstanding features, such as a less torrential flow regime (Aude) in relation to a more temperate-like climate type (Lespinas et al., 2010), and/ or marine entries upstream the mouth (Agly). This might explain why in these two rivers, discrimination of contaminated and non-contaminated particulates is less evident than in the other studied rivers.

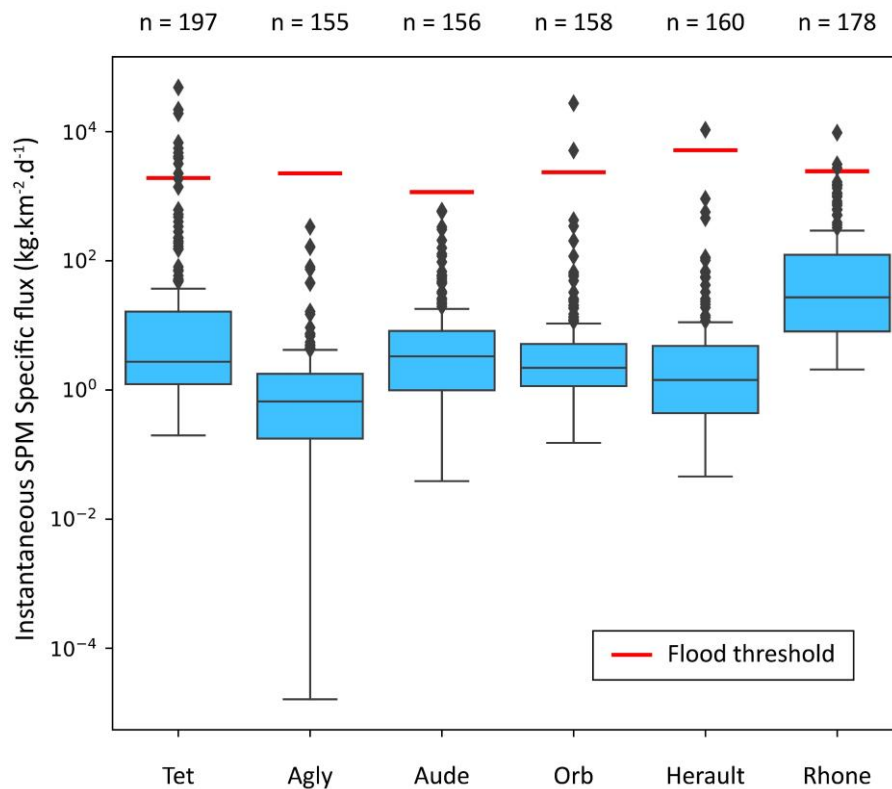


Figure V. 4. Boxplot of the instantaneous SPM specific fluxes ($\text{kg.km}^{-2}.\text{day}^{-1}$) corresponding to all SPM sampled in rivers by MOOSE network on the 2006-2022 period. Red lines symbolise threshold for flood in the corresponding river.

On the other hand, the Rhone and the Tet are the two rivers for which sampling during periods of enhanced erosion, was the most frequent. Although both rivers depict rather different average Cu/Al ratios (Figure V. 5b), they converge to very similar ratios if only the Q25 values are considered (Figure V. 5c). These values are likely better estimators for natural

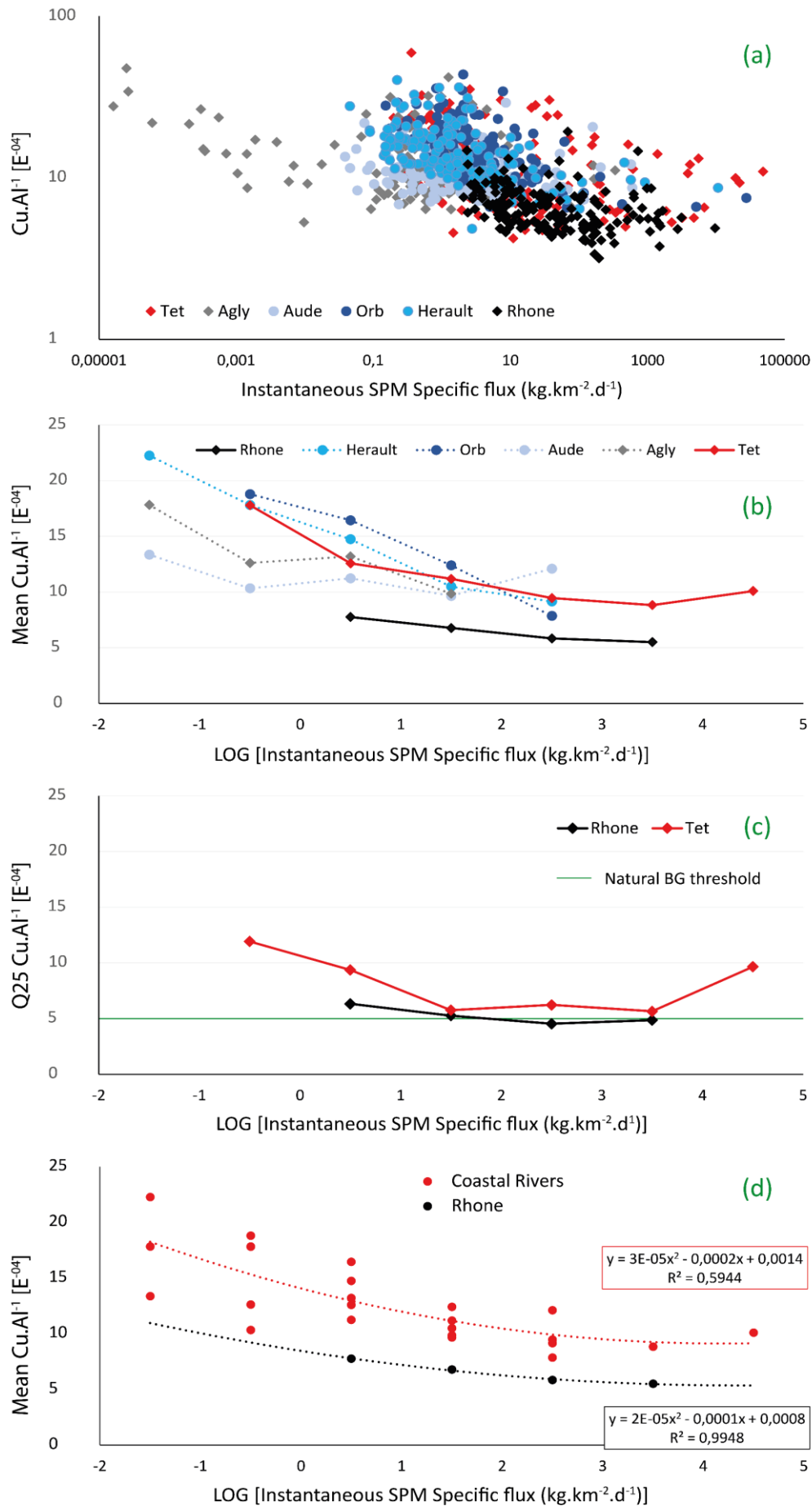


Figure V. 5. (a) Cu/Al ratios in rivers as a function of SPM specific flux ($\text{kg.km}^{-2}.\text{day}^{-1}$). (b) Average Cu/Al ratios sorted by specific flux ranges expressed in log-scale. (c) Quartile 25 of Cu/Al ratios in the Tet and Rhone rivers sorted by specific flux ranges expressed in log-scale. (d) Average Cu/Al ratios in Small coastal rivers and Rhone sorted by specific flux ranges expressed in log-scale with corresponding polynomial equations.

backgrounds than selecting only a single minimum value which naturally could be influenced by outlier values. Moreover, in both rivers, the lowest Cu/Al ratios during high erosion conditions reach the threshold of $5.0E^{-04}$, in good agreement with the estimates of natural backgrounds that have been presented in [Table V. 3](#) based on other methods. The fact that for very high specific SPM fluxes, the Q25 Cu/Al ratios tend to increase again ([Figure V. 5c](#)) might be surprising. Mobilization of particulates can be restricted to the more polluted downstream basin part because of the river damming further upstream, which can in some cases increase the anthropogenic contribution even during high erosion events.

To assess the variability of Cu/Al ratios as a function of discharge, average ratios of each coastal river were grouped ([Figure V. 5d](#)) as a single compartment since they globally behave quite similar. The same procedure was used for the Rhone. This produces equations with satisfactory R^2 values, which will be applied to the SiRCA model to then estimate daily enrichment factors (Equation (1)) by dividing by the background value we defined previously. This finally allows discriminating the Cu fluxes into their respective natural and anthropogenic contribution (Equation (2)). Given all the elements discussed in this study, this equation will also be used for the Tech.

2.3.3.3 Natural background in Bear atmospheric deposition

Similarly to rivers, atmospheric particle fluxes were split into specific material flux ranges ([Figure V. 6](#)) and Cu/Al ratios also tend to decrease with increasing particles fluxes. This is in line with the correlation matrix of [Figure V. 2](#). Lowest values are observed during fortnights of deposits greater than $1,000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-2}$ corresponding to Saharan events ([Desboeufs et al., 2018](#)). This observation seems consistent with our expectation that Saharan episodes, with a crustal signature, tend to dilute the anthropogenic signal ([Chester et al., 1981](#); [Schleicher et al., 2020](#)).

A comparison between the riverine Cu/Al background value of $5.0E^{-04}$ and the ratios observed in atmospheric deposits shows that it fits to the first quartile of highest material fluxes. This value therefore seems to be also representative of the natural signal from distant sources such as Saharan events and will be used as a background in this compartment too. In fact, this signature is of the same order of magnitude as various backgrounds tested in the Mediterranean ([Ridame et al., 1999](#)) and close to that of a Saharan episode sampled in the western Mediterranean ([Guieu et al., 1991](#)). It also fits well with the estimated local geological signatures ([Table V. 3](#)). This is primordial as atmospheric aerosols derived from the physical and chemical weathering of continental rocks ultimately reflects the chemical composition of parent rock forming minerals ([Moreno et al., 2009](#)). At first sight, it might

be surprising that atmospheric and riverine background estimates converge, but it is not excluded that both are connected to each other. It is possible that atmospheric deposition, and in particular Saharan dust, which has been deposited on watersheds for millions of years, has also contributed to the natural background signatures in the drainage basins of the Gulf of Lions region.

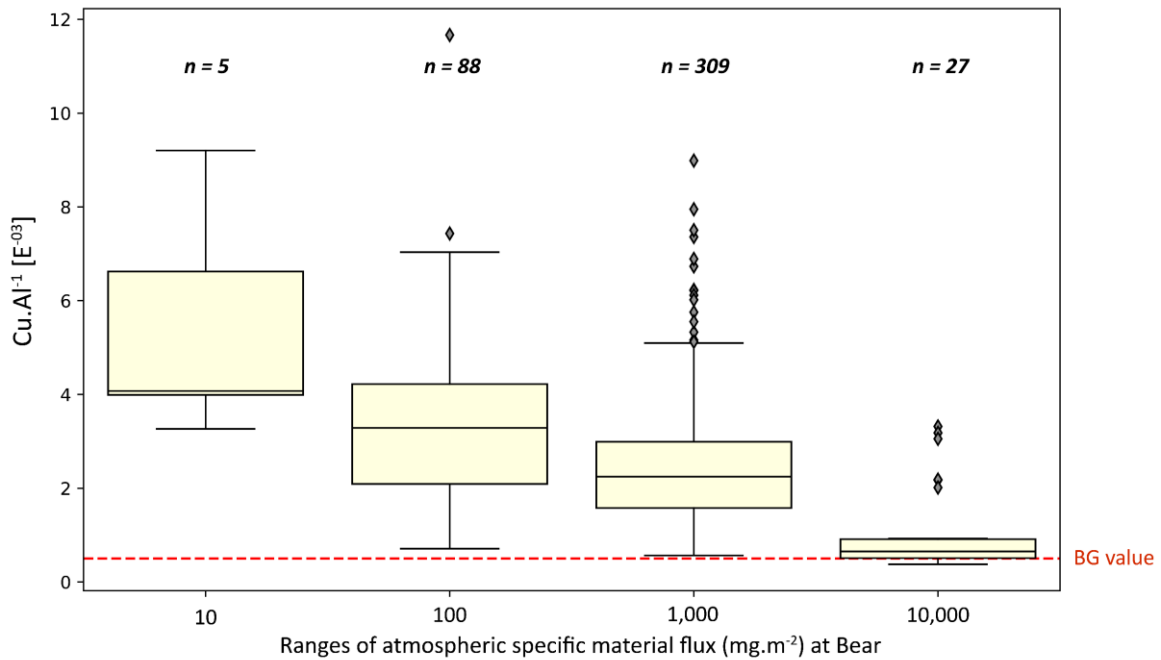


Figure V. 6. Cu/Al ratios in Bear wet and dry atmospheric deposits as a function of particles specific fluxes (mg.m^{-2}) sorted by ranges during the 2012-2022 period. Specific fluxes correspond to each sample per fortnight.

2.3.4 Spatial and temporal variability of natural and anthropogenic copper fluxes

2.3.4.1 Importance of extreme events on annual budgets

According to calculated enrichment factors (Table V. 4), coastal rivers are hence slightly polluted in the study region while atmospheric deposition is moderately contaminated supporting the results of Migon and Caccia, (1990) and Roussiez et al. (2005) who concluded that metals in atmospheric deposition were mainly from anthropogenic origin in the region. High EF Cu in suspended sediments from rivers draining vineyard areas are commonly interpreted as reflecting anthropogenic contamination by runoff from soils amended with Cu fungicides (Brun et al., 1998; Masson et al., 2006; Petit et al., 2013; Pietrzak and McPhail, 2004) and our results are in the range of previous studies for coastal rivers (Dumas et al., 2015; Roussiez et al., 2011, 2006). Enrichment factors found in the Rhone river are within the range of natural variations (Sutherland, 2000), indicating that

this compartment is most of the time uncontaminated. Annual natural and anthropogenic copper fluxes through atmospheric and fluvial pathways are merged in [Table V. 5](#).

Table V. 4 : Mean total Cu flux (T.year⁻¹) calculated individually for all rivers and Bear atmospheric deposition. Mean, minimum and maximum enrichment factors calculated for all compartments.

Compartments	Mean Cu flux	Mean EF	EF MIN	EF Max
Tech	2.6 ± 4.6	2.7 ± 0.3	1.8	4.7
Tet	3.3 ± 5.5	2.5 ± 0.2	1.8	3.4
Agly	3.8 ± 7.4	3.0 ± 0.6	1.8	7.4
Aude	6.6 ± 4.8	2.5 ± 0.3	1.8	3.6
Orb	4.1 ± 3.2	2.4 ± 0.2	1.8	3.2
Herault	8.6 ± 6.2	2.5 ± 0.3	1.8	3.3
Rhone	234 ± 122	1.4 ± 0.1	1.1	2.0
ATM	22.3 ± 7.9	5.3 ± 3.1	1.0	23.3

Overall, the average annual fluxes of natural and anthropogenic Cu exported to the Gulf of Lions are respectively $229 \text{ T.year}^{-1} \pm 57\%$ and $62.0 \text{ T.year}^{-1} \pm 40\%$. The system is thus dominated by the Rhone in terms of natural Cu, which on average account for 88.1% of total natural Cu inputs. As the Rhone is a rather uncontaminated compartment, it is not surprising to find here similar values compared to the total SPM inputs ([Table V. 2](#)). The anthropogenic fraction only represents 21% of global Cu inputs to the Gulf of Lions. It represents respectively 15%, 49% and 67% in the Rhone, coastal rivers and atmospheric deposition matching rough estimations of [Roussiez et al. \(2012\)](#). These results for the Rhone are at odds with the findings of [Dumas et al. \(2015\)](#) who estimated that 42% of the copper in the Rhone was from anthropogenic origin. The latter assumed a much lower Cu/Al background value as we did. Their estimate for the Tet is however in the same order of magnitude than ours. For the atmospheric compartment, [Heimbürger et al. \(2010\)](#) indicated a low anthropogenic contribution to particulate Cu fluxes. Minor compartments account for 47% of anthropogenic copper exports, and are a main source of copper contamination in the Gulf of Lion. During 29% of years ([Table V. 5](#)), their contribution even exceeds 50% and they become the main contributor of anthropogenic particulate copper inputs.

As an average, 52% of anthropogenic Cu is exported during floods in coastal rivers, compared with 13% for the Rhone. A strong dilution effect is observed during floods where the majority of Cu exported is of natural origin. The trend is less pronounced in coastal rivers, more subject to anthropogenic pressure. Indeed, on average, 46% of the Cu exported by

coastal rivers during floods is of anthropogenic origin, compared with 8% for the Rhone (Table V. 5). In contrast, under "normal" conditions, the anthropogenic contribution is dominant in coastal rivers, representing an average of 53% of copper fluxes in this compartment. The study of Chen et al. (2014) also showed that Cu was enriched during low water and natural during high water in the Seine. In the Rhone, the anthropogenic contribution is almost 2 times greater (15%) under normal conditions but remains in the minority. Nevertheless, the anthropogenic contribution to total river exports is low because coastal rivers inputs, outside flooding periods, are negligible compared to those of the Rhone.

Table V. 5 : Annual natural and anthropogenic copper fluxes ($T \cdot year^{-1}$) through Rhone river, coastal rivers and Bear atmospheric deposition over the 2006-2022 period. Contribution of minor compartments (MC): Atmosphere (ATM) + Coastal rivers (CR) to global budgets are also calculated. In red is the percentage of Cu exported during extreme events each year (flood or Saharan episode). NA : not available.

Year	Rhone		Coastal Rivers		Total Rivers		ATM		MC Contrib	
	Ant Cu	Nat Cu	Ant Cu	Nat Cu	Ant Cu	Nat Cu	Ant Cu	Nat Cu	Ant Cu (%)	Nat Cu (%)
2006	38.2 (0)	216 (0)	19.8 (77)	22.3 (82)	58.1 (26)	238 (8)	NA	NA	NA	NA
2007	38.3 (0)	181 (0)	2.93 (0)	2.56 (0)	41.2 (0)	184 (0)	NA	NA	NA	NA
2008	45.3 (9)	282 (15)	7.43 (12)	7.48 (14)	52.7 (9)	290 (15)	NA	NA	NA	NA
2009	30.4 (13)	180 (24)	9.85 (38)	10.0 (44)	40.3 (19)	190 (25)	NA	NA	NA	NA
2010	31.2 (4)	180 (8)	19.0 (67)	20.4 (71)	50.2 (28)	200 (14)	NA	NA	NA	NA
2011	16.5 (19)	98.2 (37)	36.8 (89)	42.2 (91)	53.3 (67)	140 (53)	NA	NA	NA	NA
2012	42.6 (3)	271 (4)	3.41 (0)	2.93 (0)	46.0 (2)	274 (4)	24.7 (0)	6.96 (0)	40	4
2013	53.0 (15)	365 (23)	17.0 (53)	18.2 (58)	69.9 (24)	383 (25)	22.4 (2)	8.70 (31)	43	7
2014	58.2 (18)	429 (28)	25.4 (72)	28.4 (77)	83.6 (35)	457 (31)	23.4 (5)	13.4 (56)	46	9
2015	20.4 (0)	106 (0)	6.13 (34)	6.06 (41)	26.6 (8)	112 (2)	16.3 (11)	5.61 (33)	52	10
2016	43.7 (19)	294 (34)	8.78 (43)	8.92 (49)	52.5 (23)	302 (34)	9.33 (4)	4.27 (20)	29	4
2017	10.6 (0)	41.7 (0)	8.05 (50)	8.55 (56)	18.6 (22)	50.2 (10)	11.7 (0)	3.68 (0)	65	23
2018	40.8 (13)	271 (19)	18.8 (54)	20.0 (60)	59.6 (26)	291 (22)	10.1 (1)	5.62 (22)	41	9
2019	25.5 (20)	184 (31)	6.75 (45)	6.86 (52)	32.3 (25)	190 (32)	10.2 (5)	13.4 (76)	40	10
2020	21.0 (0)	101 (0)	33.1 (77)	37.1 (80)	54.1 (47)	138 (22)	14.0 (7)	5.35 (44)	69	30
2021	38.5 (9)	262 (15)	4.53 (5)	4.19 (7)	43.0 (9)	266 (25)	12.3 (9)	10.5 (67)	30	5
2022	10.5 (0)	47.8 (0)	8.39 (65)	9.08 (71)	18.9 (29)	56.9 (11)	9.90 (2)	4.01 (24)	63	22
MEAN	33.2 (13)	206 (22)	13.9 (52)	15.0 (57)	47.1 (25)	221 (20)	14.9 (5)	7.41 (41)	47	12
Std Dev	14.1	108	10.3	11.9	17.0	109	5.9	3.6	14	9

Atmospheric deposition is subject to similar variations, with even greater fluctuations between normal conditions and extreme episodes. Over the whole period, Saharan events are responsible for only 5% of total anthropogenic Cu inputs (Table V. 5) as during these

episodes, 80% of copper is of natural origin underlining the dilution effect of geogenic material (Heimbürger et al., 2010; Schleicher et al., 2010). In normal conditions 82% of Cu derives from anthropogenic activities, in agreement with the results of Guieu et al. (1997). These results confirm the differentiation of local and distant sources impacting atmospheric deposition.

All in all, on an annual scale, the influence of extreme events on the global Cu budget is significant, particularly for natural Cu exports. We observed a considerable inter-annual variability driven by extreme events, while anthropogenic fluxes are relatively constant overtime. In coastal rivers, the anthropogenic contribution is dominant during 23% of years, compared with 91% of time for atmospheric deposition.

2.3.4.2 Seasonal variability of anthropogenic contribution

The seasonal variability of anthropogenic contribution to monthly copper fluxes is observed in all compartments (Figure V. 7) and is much more marked than on an annual scale, where extreme events can mask the trends. On these various figures are shown the variability of anthropogenic Cu fluxes (boxplot) as well as the frequency (green dash), over the entire study period, for which anthropogenic fluxes are in the majority (>50%).

In coastal rivers (Figure V. 7a), the anthropogenic contribution exceeds 50% during more than 77% of the time when water discharges are low. During the summer period (July to September), 60% of exported Cu is of anthropogenic origin with absolute inputs clearly prevailing on natural Cu fluxes. Conversely, during autumn (October to November), there is a greater variability due to the occurrence of flooding events leading to the predominance of the natural Cu fraction with mean monthly inputs slightly superior to anthropogenic fluxes.

For the Rhone river, the anthropogenic contribution to monthly Cu exports never exceeds 50% (Figure V. 7b) as absolute monthly natural Cu inputs are always higher than anthropogenic fluxes. However, as for coastal rivers, the proportion of anthropogenic Cu is higher during the summer period, when water discharges are the lowest. On average, during this period, 29% of copper is of anthropogenic origin. During the winter-autumn flood season (November to March), the anthropogenic contribution is minimal, representing, on average, 17% of Cu exports.

Regarding atmospheric deposition, the behaviour is significantly different, since the anthropogenic fraction is dominant whatever the season (92% of the time) (Figure V. 7c). Seasonality is less marked, with no significant change within copper deposits excepted in spring (March to May), likely when Saharan events occur. Especially for April months, the natural component, originating mainly from extreme events in wet deposits, is predominant 36% of time. This is in fact the only month where absolute natural copper

inputs exceed anthropogenic fluxes. Over the summer period, an average of 76% of Cu fluxes are of anthropogenic origin and always contribute to more than half of total Cu fluxes. This can be explained as atmospheric inputs are dominated by local anthropogenic dry deposition during summer period.

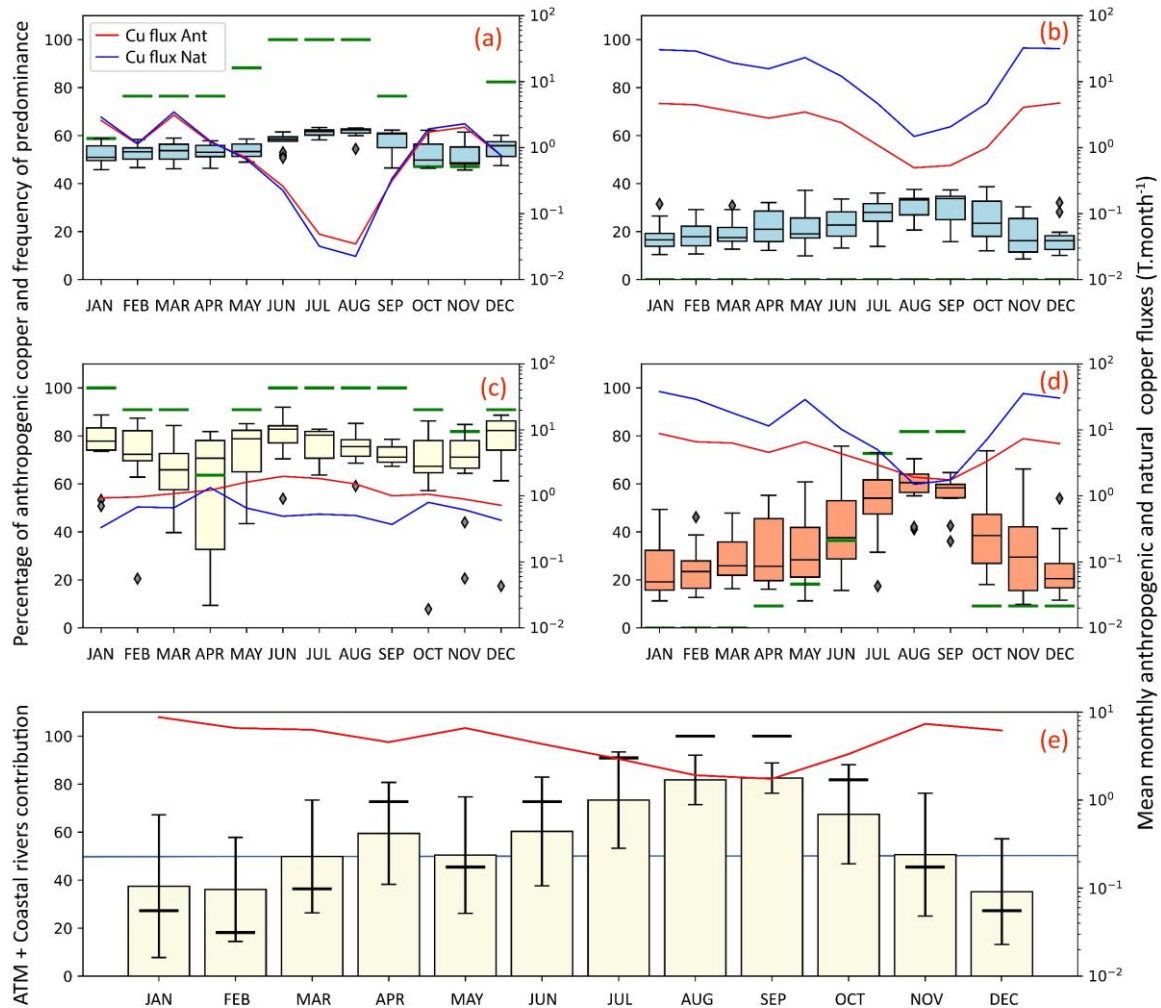


Figure V. 7. Boxplot of seasonal variability of anthropogenic contribution (%) in the various compartments studied. In red, average monthly anthropogenic Cu fluxes, in dark blue average monthly natural Cu fluxes and in green the percentage of months when the anthropogenic contribution exceeds 50% over the studied period. (a) Coastal rivers. (b) Rhone river. (c) Atmospheric deposition. (d) Total inputs. (e) Histogram of the average seasonal contribution of the atmosphere and coastal rivers to anthropogenic copper inputs to the Gulf of Lions. In black, the proportion of years where their contribution exceeds 50%. The redline correspond to the threshold of an even contribution between compartments.

Compartments have been combined to draw up a seasonal balance of anthropogenic contribution to Cu fluxes in the Gulf of Lions (Figure V. 7d). In contrast to the compartments treated individually, where anthropogenic and natural Cu flows follow broadly the same dynamics, in the overall balance we observe dissociations in the forms of Cu contributed

according to the season. Absolute anthropogenic Cu inputs are relatively constant throughout the year, while natural Cu fluxes decrease sharply during summer. Thus, at the annual scale, anthropogenic fraction is never predominant, due to the influence of extreme events which deliver mainly natural Cu. If one takes into an account the monthly trends, we observe a most intense seasonal contrast. Over the whole year, the anthropogenic contribution is predominant 27% of the time. In autumn and winter 29% of Cu inputs are of anthropogenic origin as an average highlighting the importance of extreme events. By contrast, over the summer period, which is much less influenced by flooding or Saharan episodes, the anthropogenic fraction is largely dominant (79% of the time), representing an average of 55% of total Cu inputs. Inter-annual variability is relatively low, indicating the summer pattern has not changed drastically over the years.

A closer look at the contribution of the minority compartments to the overall anthropogenic Cu balance reveals that this contribution is the greatest in the summer season (Figure V. 7e). Indeed, although the Rhone River exports little anthropogenic Cu, its significant SPM fluxes in winter minimize the influence of the atmosphere and coastal rivers. Thus, the average threshold of 50% of anthropogenic Cu exports by minority compartments is not reached in January, February and December.

To summarize, inputs from the Rhone are at their highest in the winter period between December and February. During this period, the atmosphere and small coastal rivers account for an average 36% of anthropogenic Cu inputs. However, a quarter of the time, their contribution can increase, and become predominant, in the case of flash floods, as it was the situation in January 2020 in the Roussillon plain (92%). Conversely, coastal rivers and atmosphere represent the main input of anthropogenic Cu to the Gulf of Lions over the period from March to November (64%) (Figure V. 7e). Their contribution is greatest during the summer period, when 79% of anthropogenic Cu is delivered by coastal rivers, and particularly the atmospheric compartment (73%). They consistently dominate the system over this period, with a contribution exceeding 50% for 97% of the time. Over the whole year, for 60% of the time, contributions from the Rhone are lower than those from coastal rivers and the atmosphere, which are therefore the compartments that dominate anthropogenic Cu inputs to the Gulf of Lions. This represents a drastic paradigm shift for a system whose sediment supply is controlled by the Rhone River. It is even likely that these seasonal boundaries will become more pronounced in the future in a context of global warming, with decreasing flows and increasing anthropogenic pressure.

2.4 Conclusion

Our approach, based on long-term monitoring of Cu levels, made it possible to better understand the dynamic of natural and anthropogenic particulate copper transfer to the Gulf of Lions, one of the most productive ecosystems in the Mediterranean Sea.

Atmospheric fallout and coastal rivers show Cu concentrations and contamination levels well above those of the Rhone and are mainly influenced by human activity related to viticulture, contrasting with the impact of natural processes.

Interestingly, in all compartments, natural Cu/Al ratios converge to very similar values also representative of the Saharan dust signature. The natural geochemical background of the region is probably strongly influenced by Saharan episodes that have delivered windborne particles in watersheds for millions of years.

Nowadays, on an annual scale, the Rhone River is the largest Mediterranean river in terms of freshwater discharge, accounting for about 89% of particles fluxes in this area. Regarding total copper fluxes export, the contribution of the minor compartments increases however to about 18%, and for anthropogenic Cu to about 47%. Their contribution to the natural Cu budget is similar to the particulate balance (12%). On a seasonal scale, during more than half of the year, from March to November, the minor compartments dominate the transfer of anthropogenic Cu to the Gulf of Lions. This represents a more continuous exposure for ecosystems whereas natural copper is generally delivered in the form of short pulses in relation to floods and Saharan dust deposits. As anthropogenic Cu generally exist in a more labile form than the natural one, the evaluation of the potential impacts of Cu transfers on local ecosystems may become essential.

3 Dynamique des apports de Cu naturel et anthropique dans un contexte de réchauffement climatique

3.1 Evolution des apports fluviaux

La combinaison des données de débits des fleuves (récupérés sur la banque hydro) et des équations déterminées dans la section 2.3.3.2 permettent la dissociation des apports de Cu anthropique et naturel depuis 1977. L'objectif de cette section est donc d'observer la dynamique des formes de Cu exportées au Golfe du Lion lors d'une période sèche et dans un contexte de réchauffement climatique généralisé dans l'ensemble des bassins versants. En moyenne, sur la période 1977-2004, correspondant à une phase d'alternance entre les années sèches et humides, 410 T.an⁻¹ de Cu naturel sont exportés par le Rhône et 53.3 T.an⁻¹ de Cu anthropique (Figure V. 8. A) . Cela signifie qu'environ 12% du Cu exporté sur la période est d'origine anthropique. Depuis 2005, les flux exportés ont grandement diminué avec, en moyenne, 216 T.an⁻¹ de Cu naturel exportés au Golfe du Lion et 34.2 T.an⁻¹ de Cu d'origine anthropique, soit 14% des exports totaux. Cela représente une diminution de 36% des apports de Cu anthropique et 47% des apports de Cu naturel par le Rhône dans un contexte de sécheresse.

Pour les fleuves côtiers, sur la période 1977-2004, 22.1 T.an⁻¹ de Cu naturel sont exportés annuellement et 20.3 T.an⁻¹ de Cu anthropique (Figure V. 8. B) . Depuis 2005, les flux exportés ont également diminué avec, en moyenne, 14.8 T.an⁻¹ de Cu naturel exportés au Golfe du Lion et 13.8 T.an⁻¹ de Cu d'origine anthropique, soit 48% des exports totaux. Cela représente une diminution de 32% des apports de Cu anthropique et 33% des apports de Cu naturel par les fleuves côtiers entre 1977 et 2023. Ces derniers semblent donc légèrement moins sensibles aux changements globaux impactant la région. A l'instar du Rhône, nous observons une légère tendance constante à l'augmentation de la contribution anthropique aux exports de Cu au Golfe du Lion. Cela est symptomatique d'une pression grandissante des activités anthropiques dans les bassins versants. De plus, la diminution des précipitations et des débits entraîne un ruissellement de surface qui érode les horizons superficiels plus contaminés emportant des particules plus chargées en Cu vers les fleuves. Il est probable que cette tendance se poursuive et s'accroisse dans le futur.

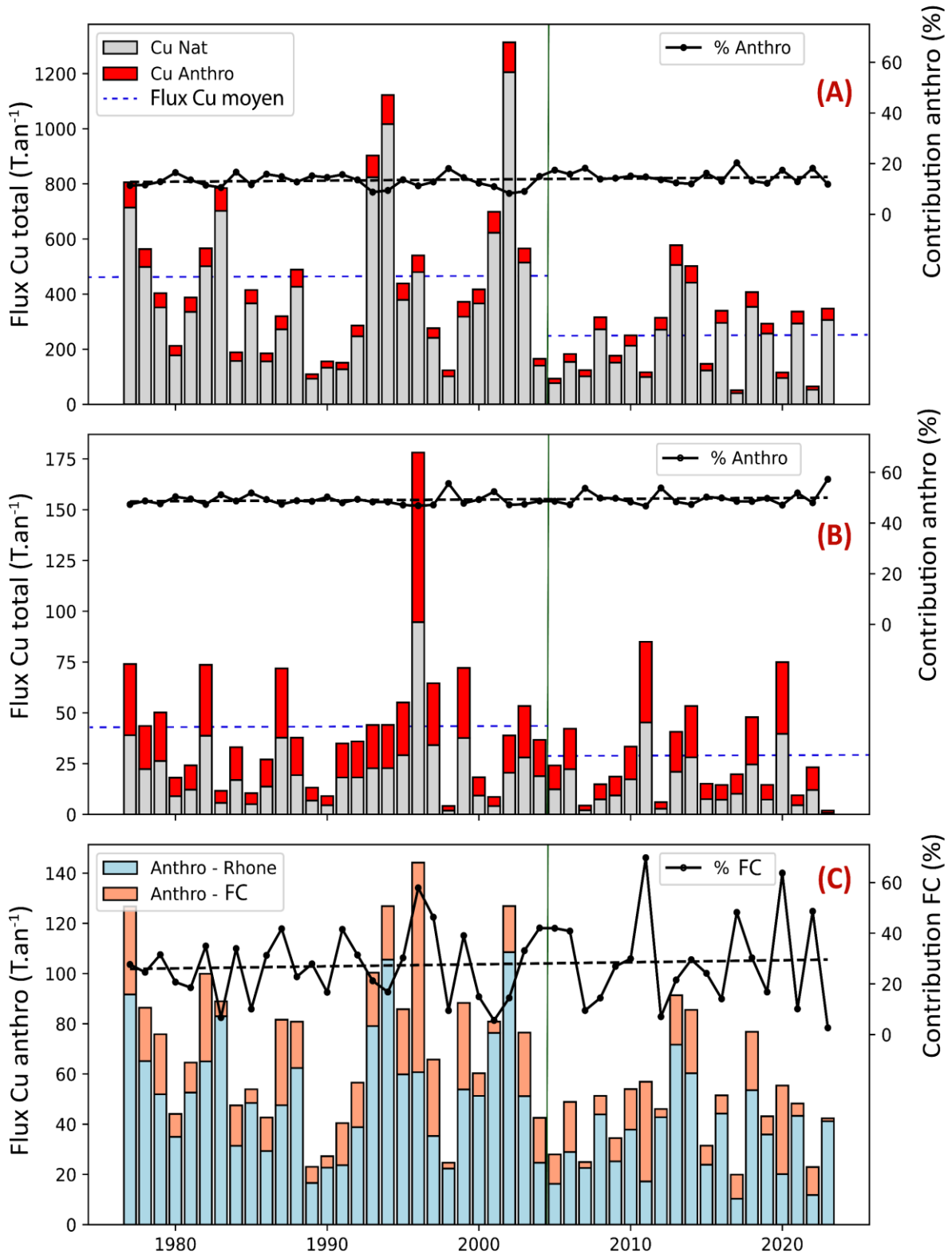


Figure V. 8 : Histogramme des apports annuels de Cu naturel et anthropique (T.an⁻¹) sur la période 1977-2023 dans (A) le Rhône. (B) les fleuves côtiers (SM). La courbe noire représente la contribution anthropique aux apports totaux. Les pointillés bleus représentent les flux moyens totaux de Cu sur les périodes 1977-2004 et 2005-2023. La scission des deux périodes est symbolisée par la ligne verte. (C) Histogramme des apports annuels de Cu anthropique (T.an⁻¹) par le Rhône et les fleuves côtiers. La courbe noire représente la contribution des fleuves méditerranéens aux exports totaux de Cu anthropique au Golfe du Lion.

Les fleuves côtiers sont caractérisés par des concentrations en Cu dans leurs particules supérieures à celles du Rhône en raison des activités viticoles dans leurs bassins versants. Ces derniers sont également moins affectés par la diminution des débits engendrés par l'augmentation des températures et la baisse des précipitations dans la région. Dans ce contexte, la contribution des fleuves méditerranéens aux exports de Cu anthropique tend à croître au cours des années (Figure V. 8. C). En effet, entre la période 1977-2004 et la période 2005-2023, nous observons une augmentation de 8% de la contribution des fleuves côtiers. Cela pourrait donc se matérialiser par un impact local d'autant plus conséquent sur la signature chimique des sédiments marins (Grousset et al., 1995; Radakovitch et al., 2008; Roussiez et al., 2012). Cette tendance devrait s'accroître dans un contexte où les débits moyens diminuent. Parallèlement, l'occurrence des événements extrêmes méditerranéens, typiques du fonctionnement des fleuves côtiers, devrait influencer d'autant plus la dynamique du système côtier.

3.2 Evolution des apports atmosphériques

Les données à disposition pour le compartiment atmosphérique ne permettent pas d'évaluer les tendances des apports de Cu anthropique et naturel sur une longue période.

Les retombées atmosphériques sont reconnues comme prédominantes dans les régions semi-arides entourés de petits fleuves et où les apports fluviaux sont limités (Bettiol et al., 2005; Migon, 1993; Sabin et al., 2005; Theodosi et al., 2010). En effet, la contribution atmosphérique aux apports totaux de Cu anthropique au Golfe du Lion est inversement dépendante des apports fluviaux notamment du Rhône (Figure V. 9). Ainsi, si la tendance à la diminution des débits des fleuves en Méditerranée nord occidentale se confirme, les apports atmosphériques devraient voir leur contribution augmenter dans les années futures. De plus, les épisodes de poussières sahariennes en provenance de l'Afrique du Nord et leur transport associé au-dessus des régions méditerranéennes occidentales sont devenus plus fréquents (Antoine and Nobileau, 2006; Ounissi et al., 2021) et devraient s'accroître dans le futur. Les retombées atmosphériques ne sont en effet pas corrélées à la réduction généralisée des précipitations attendue dans le Golfe du Lion (Guieu et al., 1991) notamment car la région est dominée par les apports secs (Ridame et al., 1999) et l'occurrence sporadique d'épisodes intenses dans les dépôts humides. En raison d'une pression démographique croissante, les apports atmosphériques d'origine anthropique devraient également augmenter rapidement à l'avenir (Lionello et al., 2006)

Ainsi, de manière générale, l'importance des compartiments considérés comme minoritaires dans la dynamique des transferts de Cu au Golfe du Lion tend à croître dans ce contexte de changements globaux.

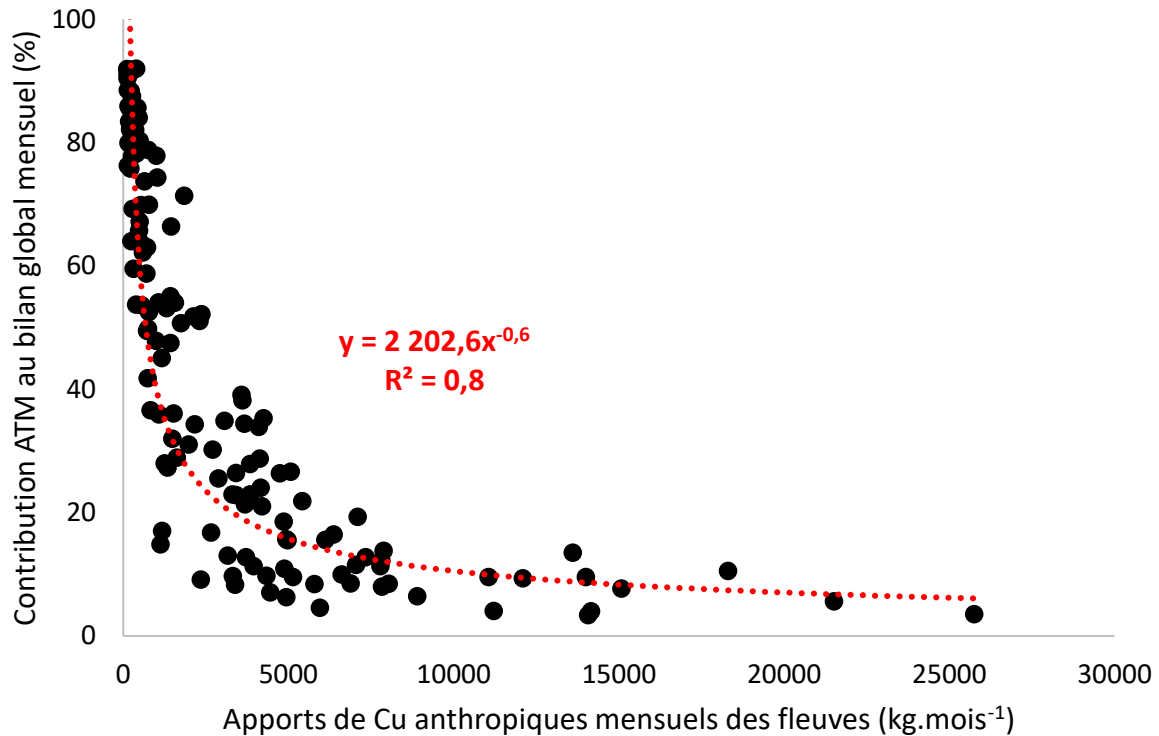


Figure V. 9 : Diagramme de la contribution des apports atmosphériques (%) au bilan global de Cu anthropique au Golfe du Lion en fonction des apports fluviaux (Kg.mois⁻¹).

D'un point de vue environnemental, ces observations sont préoccupantes. En effet, au même titre que la fraction dissoute, les métaux d'origine anthropique attachés aux particules dans les dépôts atmosphériques sont reconnus comme étant relativement plus labiles et plus toxiques dans l'environnement (Guerzoni et al., 1999; Klee and Graedel, 2004; Nystrand et al., 2012; Okubo et al., 2013; Roussiez et al., 2011). Cette tendance à l'augmentation de l'importance des formes de Cu labile dans les écosystèmes est un sujet de préoccupation majeure pour les décennies à venir en relation avec l'intensification des impacts du changement climatique en France. En effet, Chauveau et al. (2013), par exemple, prévoient une augmentation des températures et une diminution des débits des fleuves en France métropolitaine pour l'horizon 2070.

4 Conclusion

Les résultats de ce chapitre de thèse ont permis pour la première fois de réaliser un bilan global des flux de Cu au GDL et d'en dissocier les apports naturels et anthropiques dans une région impactée non seulement par les activités anthropiques mais également par des événements naturels extrêmes via les dépôts atmosphériques (apports sahariens) et les fleuves (épisodes cévenols). Les conclusions sont donc multiples :

- Le compartiment atmosphérique, sous l'influence des activités anthropiques présente des niveaux de contamination nettement supérieurs aux fleuves côtiers et au Rhône. Les facteurs d'enrichissement dans ce dernier suggèrent des variations des teneurs en Cu proches de la variabilité naturelle.
- La variabilité temporelle des signatures en Cu dans les bassins versants ont été établies sous la forme de rapports Cu/Al. Lors d'événements de transport massif (crues), ces rapports indiquent le fond géochimique naturel des bassins.
- Dans tous les compartiments fluviaux, ces ratios convergent vers une valeur unique ($5E^{-04}$) également représentative de la signature des apports sahariens. Il est ainsi envisageable que les événements en provenance du Nord de l'Afrique depuis des millions d'années aient homogénéisé le fond géochimique naturel du Golfe du Lion et de ses bassins versants.
- Le Rhône est le plus grand fleuve méditerranéen en termes de débit d'eau douce, représentant environ 95 % des flux de SPM dans cette région. Cependant, dans le cas des flux fluviaux totaux de Cu, la contribution des fleuves côtiers s'élève à environ 11 %, et à environ 30 % pour les apports de Cu anthropique. La contribution combinée des compartiments minoritaires (fleuves côtiers + atmosphère) au bilan des apports de Cu anthropique est de l'ordre de 47% soit équivalente au Rhône.
- A l'échelle saisonnière, pendant plus de la moitié de l'année, de mars à novembre, les compartiments mineurs dominent le transfert de Cu anthropique dans le Golfe du Lion. Cela représente une exposition plus continue pour les écosystèmes, alors que le Cu naturel est généralement délivré sous la forme de courtes impulsions liées aux crues et aux dépôts de poussière saharienne.
- L'analyse des tendances sur le long terme démontre une augmentation de la contribution anthropique et de l'importance des compartiments minoritaires notamment des apports atmosphériques dans un contexte de changement climatique. Comme le Cu anthropique existe généralement sous une forme plus labile, l'évaluation des impacts potentiels des transferts de cuivre sur les écosystèmes locaux pourrait s'avérer plus dommageable que par le passé.

CHAPITRE VI

Conclusion générale

1 Conclusions et discussions générales

1.1 Le Golfe du Lion : Une zone complexe sous influences contrastées

L'objectif de ces travaux de thèse était de réaliser un bilan des transferts terre-mer de Cu dans le Golfe du Lion, l'un des écosystèmes les plus productifs de la mer Méditerranée. Cette région est d'un intérêt particulier car elle est impactée par des processus naturels de grande ampleur tels que les évènements Sahariens dans les retombées atmosphériques et les crues caractéristiques du fonctionnement des fleuves méditerranéens. Ces épisodes extrêmes souvent liés à des précipitations intenses viennent contraster le climat général de la région, caractérisé par de longues périodes sèches. Le bassin versant du Golfe du Lion est également sujet à une pression croissante des activités anthropiques, en particulier sur la zone côtière, ayant des répercussions sur le compartiment atmosphérique et les fleuves drainant les bassins versants. En effet, l'utilisation des terres agricoles dans le sud de la France (et particulièrement le Languedoc Roussillon) est largement dominée par les vignobles qui nécessitent l'utilisation de traitements fongicides à base de Cu, entraînant des accumulations continues de ce métal potentiellement toxique dans les sols de surface depuis des décennies. Dans la région, les sols présentent aujourd'hui des niveaux de contamination en Cu parmi les plus élevés d'Europe. L'érosion des sols étant reconnue comme la source majeure de particules dans les fleuves, cela soulève la question d'un potentiel transfert du Cu vers le domaine marin et de son impact sur l'écosystème. La mer Méditerranée se présente comme une zone idéale pour étudier les effets potentiels de l'anthropisation sur les écosystèmes côtiers et marins dans un contexte de changements globaux.

Notre approche est basée sur la surveillance à long terme des niveaux de Cu réalisé par le SNO MOOSE dans les matières en suspension fluviales, provenant à la fois des fleuves côtiers locaux et du bassin hydrographique beaucoup plus large du Rhône, ainsi que dans les dépôts humides et secs de retombées atmosphériques. Des études antérieures se sont déjà concentrées sur le transfert fluvial de métaux traces particulières dans cette région, mais la comparaison directe avec les apports atmosphériques sur une décennie est tout à fait nouvelle au même titre que la réalisation d'un bilan complet tenant compte des apports dissous. En Méditerranée occidentale, le Cu peut provenir de sources naturelles, notamment via les déserts Nord Africains, ou en lien avec des activités humaines sous l'influence d'un fond géochimique anthropisé généralisé en Europe. Ainsi, la détermination des niveaux de fond naturels dans la région du Golfe du Lion est particulièrement complexe mais primordiale pour réaliser la discrimination quantitative du Cu en provenance des sources respectives (naturelles et anthropiques) dans les sédiments fluviales et les dépôts

atmosphériques.

Nos résultats démontrent que les concentrations en Cu particulaire ou dissous dans les fleuves présentent une variabilité temporelle relativement faible au cours des 17 années de surveillance. Les flux totaux de Cu sont principalement déterminés par la variabilité temporelle des flux de matières en suspension. Aucune tendance à long terme n'a pu être détectée et les concentrations moyennes sont proches des concentrations dans les sols de surface des bassins versants drainés. Cela confirme l'idée générale selon laquelle l'enrichissement anthropique en Cu des sols, induit par les activités viticoles, est un facteur prépondérant des flux de Cu dans les fleuves côtiers locaux. Dans les retombées atmosphériques, collectées sous forme de dépôts secs (entre 30 et 75% du bilan annuel particulaire) ou lors d'événements pluvieux les teneurs en Cu dans les particules sont en moyenne supérieures à, celles des matières en suspension exportées par les fleuves et présentent une variabilité saisonnière supérieure. La remobilisation des sols viticoles se présente comme une source majoritaire de Cu particulaire et dissous lors de la saison estivale impactant notamment les dépôts secs. Les traitements des vignes au sulfate de Cu se caractérisent par de violents pics de contamination locaux dans la fraction soluble. Au contraire, des niveaux de contamination inférieurs sont observés dans les dépôts humides au printemps lors de l'occurrence des événements Sahariens, source de Cu d'origine crustale. Ces processus sont probablement généralisés sur l'ensemble de la côte méditerranéenne française et démontrent une alternance de l'influence des sources naturelles et anthropiques dans les compartiments étudiés.

1.2 Une signature géochimique naturelle homogène dans la région

Une nouvelle méthode a été développée dans cette étude afin de déterminer la signature naturelle des apports particuliers fluviaux et atmosphériques dans le Golfe du Lion. Les fonds naturels ont été abordés sous la forme de rapports Cu/Al représentatifs, en considérant que des rapports élevés devraient traduire une contamination accrue. Dans nos échantillons, la variabilité des rapports Cu/Al est en effet plus étroitement liée à la variabilité des concentrations de Cu qu'à celle des concentrations d'Al, ce qui confirme notre hypothèse. Il est toutefois difficile de fixer les fonds naturels à une valeur représentative unique, car les rapports peuvent également être influencés par les lithologies locales. Nous avons surmonté ce problème en considérant que, lors d'événements de transport massif comme les crues, les rapports Cu/Al devraient s'approcher des valeurs naturelles puisque les particules de surface des sols viticoles pollués sont significativement diluées par des particules d'origine naturelle provenant de l'érosion des horizons profonds des sols. La diminution des facteurs d'enrichissement en

métaux traces pendant les périodes de crues a été largement documentée dans d'autres études validant notre postulat. Un processus identique a été réalisé pour les dépôts atmosphériques en considérant les signatures naturelles locales et lointaines (apports de poussières sahariennes). La grande quantité de données que nous avons pu rassembler nous a permis d'établir une relation statistique de la variabilité des rapports Cu/Al dans tous les grands compartiments que nous avons étudiés (fleuves côtiers, Rhône, dépôts atmosphériques) et d'identifier les ratios de fond naturel représentatifs. Il est intéressant de noter que dans tous les compartiments, ces rapports convergent vers des valeurs très similaires ($5E^{-04}$) indiquant une signature naturelle homogène des poussières sahariennes et des sols « naturels » de la région. Il est possible que les événements en provenance du Nord de l'Afrique depuis des millions d'années aient homogénéisé le fond géochimique naturel du Golfe du Lion et de ses bassins versants. Nous avons donc pu décomposer les flux globaux de Cu en leurs composantes naturelle et anthropique et proposer, probablement pour la première fois, une estimation des contributions atmosphériques et fluviales en tant que sources potentielles de pollution en Méditerranée occidentale (Figure VI. 1).

1.3 Une région dominée par les apports du Rhône et les événements extrêmes

Le monitoring des concentrations en Cu particulaire dans cette zone est particulièrement intéressant car il démontre que les flux de matières en suspension totaux ne sont pas toujours représentatifs des diverses formes de Cu naturel et anthropogénique qui peuvent être introduits dans le domaine marin. Les résultats de notre étude, en adéquation avec la littérature, démontrent bien que le Rhône, qui est aujourd'hui le plus grand fleuve méditerranéen en termes de débit liquide, est le contributeur majoritaire de particules et contaminants associés au Golfe du Lion (Figure VI. 1). Ce dernier est responsable, en moyenne, d'environ 89 % des flux de particules fines au Golfe du Lion, alors que 7% sont imputables aux fleuves côtiers et seulement 4% pour le compartiment atmosphérique. Les apports particuliers atmosphériques sont majoritairement contrôlés par des flux secs plus ou moins continuellement déposés au cours de l'année. Ceux-ci sont sporadiquement superposés aux événements intenses en provenance du Sahara, survenant principalement dans les dépôts humides. Ces épisodes ont généralement lieu au printemps et leur intensité varie spatialement dans le Golfe du Lion. L'apport novateur des données satellites a démontré que les taux de dépôts atmosphériques moyens globaux étaient relativement homogènes dans la zone d'étude permettant une estimation globale à l'échelle du Golfe du Lion. Cependant, des divergences entre les estimations à l'échelle saisonnière et annuelle subsistent. De manière générale, les compartiments minoritaires (ATM + Fleuves

côtiers en opposition au Rhône) sont dépendants de ces épisodes de grande ampleur caractéristiques en Méditerranée occidentale et peuvent représenter individuellement jusqu'à 90% des apports mensuels de matières et Cu associé. La superposition des évènements Sahariens et des crues rend donc la contribution des compartiments minoritaires aux bilans globaux annuels extrêmement fluctuante. Certaines années, leur contribution peut s'approcher de celle du Rhône sans l'outrepasser.

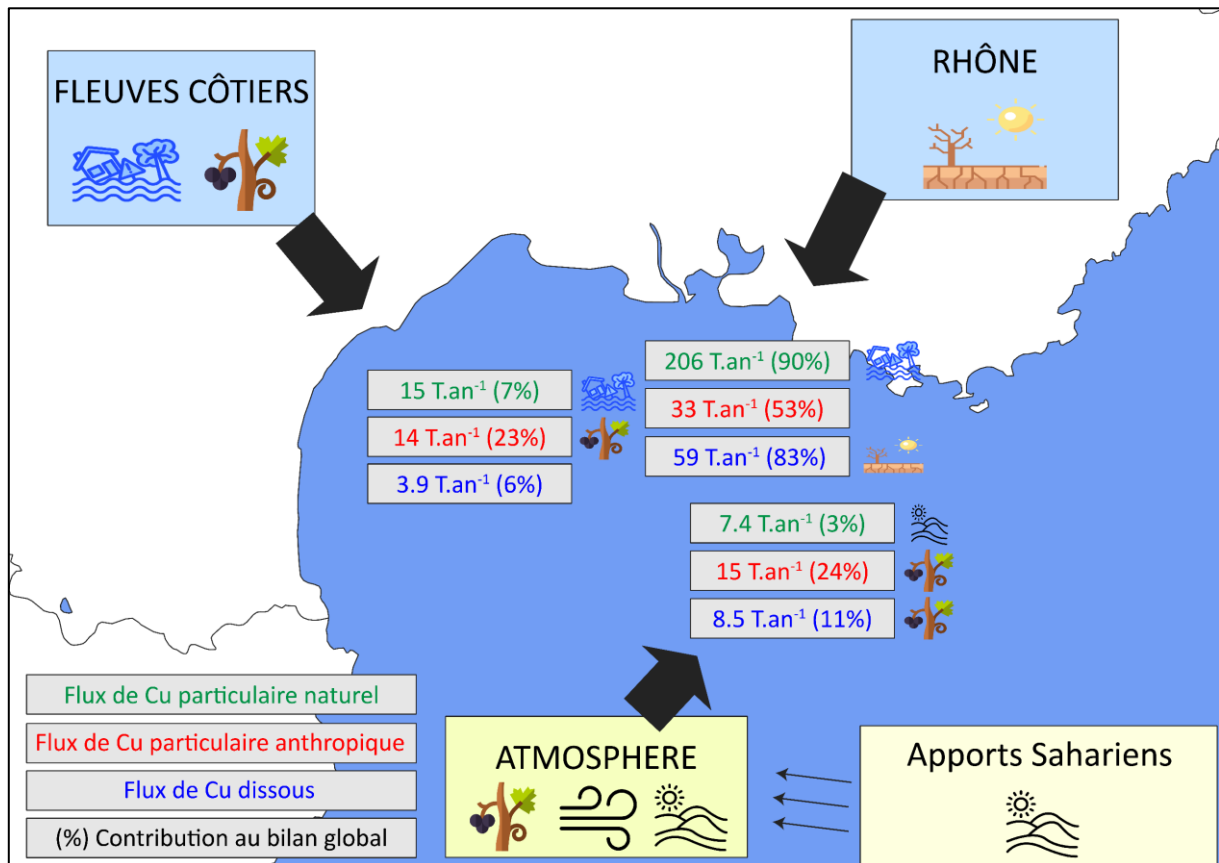


Figure VI. 1 : Schéma bilan des apports de Cu et facteurs principaux influençant les formes de Cu transférées au Golfe du Lion sur la période 2006-2022. Les pictogrammes caractérisant les fleuves côtiers définissent les activités viticoles (développées sur les bassins versants) et les crues caractéristiques du fonctionnement méditerranéen. Les pictogrammes caractérisant le Rhône représentent la sécheresse et la réduction des débits impactant particulièrement ce compartiment. Les pictogrammes caractérisant le compartiment atmosphérique représentent les activités viticoles, les conditions météorologiques ainsi que les apports en provenance du Sahara. Les apports de Cu naturel sont liés aux évènements extrêmes tandis que le Cu anthropique et dissous est induit par les activités viticoles dans la région. Les changements climatiques (sécheresse) induisent une augmentation de la contribution des formes de Cu labiles.

Au même titre que pour les apports de particules fines, le Rhône domine unanimement les flux de Cu naturel au Golfe du Lion (90%). Dans le cas des flux totaux de cuivre, la contribution des fleuves côtiers et de l'atmosphère, avec des niveaux de concentrations plus importants, représente, en moyenne, environ 17 % des apports au Golfe du Lion. Cette

contribution s'élève jusqu'à 47% pour les apports de Cu particulaire anthropique moyens. Cependant, certaines années, les apports de Cu anthropique des compartiments minoritaires peuvent largement dépasser ceux du Rhône devenant le compartiment dominant dans le Golfe du Lion (jusqu'à 69% du bilan annuel en 2020). Ainsi, malgré une prépondérance claire du Rhône, à l'échelle annuelle, sur le bilan particulaire de Cu au Golfe du Lion, la pression anthropique marquée dans l'atmosphère et les fleuves côtiers les présente comme une source de contamination régulièrement croissante dans la région. La réduction généralisée des débits accentue cette tendance car le Rhône est le compartiment le plus impacté par ces phénomènes climatiques (Figure VI. 1).

1.4 Les compartiments minoritaires : Une source de contamination majeure

Le Cu d'origine anthropique porté par les particules est généralement plus labile que le Cu naturel le rendant plus facilement disponible pour les organismes. A l'échelle saisonnière, pendant plus de la moitié de l'année (60%) et durant les périodes de plus faibles débits (du printemps au début de l'automne), la majorité du Cu exporté est sous forme anthropique et dissoute. Sur cette même période, les compartiments mineurs, particulièrement les apports atmosphériques, pouvant représenter jusqu'à 91% des apports mensuels au Golfe du Lion, dominent le transfert de Cu anthropique particulaire dans les eaux de surface en Méditerranée occidentale. Cela représente une exposition continue pour les écosystèmes, en lien direct avec les activités anthropiques côtières, tandis que le Cu naturel est généralement délivré sous la forme de courtes impulsions intenses liées aux crues et aux épisodes Sahariens (Figure VI. 1).

Nos données sur les taux de dépôts atmosphériques sont particulièrement intéressantes dans ce contexte car elles permettent pour la première fois une comparaison directe de cette voie de transport par rapport aux exports fluviaux. Les facteurs d'enrichissement en Cu sont les plus élevés dans ce compartiment considérablement influencé par les activités viticoles (Figure VI. 1). Cela indique que le transport atmosphérique pourrait jouer un rôle majeur dans la dissémination de la pollution en Cu dans cette région. Les taux de dépôts spécifiques de Cu anthropique particulaire sont en moyenne de $1.0 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ et semblent relativement constants dans l'ensemble du Golfe du Lion. Cette valeur représente deux fois celle du Cu naturel ($0.5 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Il est intéressant de noter que les taux de dépôts atmosphériques de Cu anthropique sont presque identiques aux taux d'exportation spécifique de Cu par les fleuves côtiers ($1.1 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$). Cela suggère qu'à l'intérieur des bassins fluviaux côtiers, une part de Cu, qu'il reste à quantifier, a pour origine les dépôts atmosphériques. Ces dépôts sont ensuite remobilisés avec les écoulements de surface et sont comptabilisés dans les apports par les fleuves. Cette hypothèse semble se

vérifier par la modélisation des apports de Cu totaux atmosphériques sur le bassin versant de la Têt qui sont équivalents aux quantités de Cu exportées par le fleuve. Cela pourrait être une clé permettant d'expliquer pourquoi la pollution par le cuivre est répartie de manière assez uniforme dans les bassins versants étudiés, malgré les différences existantes dans les types d'utilisation des sols et les lithologies. Dans le bassin versant du Rhône, les taux d'exportation spécifiques de Cu anthropique ne représentent qu'environ un tiers de cette valeur ($0.35 \text{ kg.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$), symptomatique de niveaux de contamination de l'ordre des variations naturelles pour un compartiment qui, spécifiquement, s'avère être une source de contamination nettement inférieure dans la région.

1.5 Risques environnementaux dans un contexte de réchauffement climatique

L'utilisation d'indices de sécheresse nous a permis de déterminer que l'ensemble du bassin versant du Golfe du Lion est entré dans une période de sécheresse généralisée depuis 2005. Cette période, engendrée par une augmentation des températures et une diminution des précipitations, semble s'intensifier et se répercute par une diminution des débits. En revanche, aucune tendance sur l'occurrence des épisodes méditerranéens n'est pour le moment décelée. Les observations de la littérature tendent à évoquer une augmentation de la fréquence et de l'intensité des événements Sahariens dans le futur.

Les résultats de la littérature couplée aux bases de données publiques nous ont permis de modéliser l'évolution des apports de Cu au Golfe du Lion sur une cinquantaine d'années et d'en déduire la dynamique du transfert des formes de Cu depuis cette période sèche. Le Rhône est le fleuve le plus impacté par la diminution des débits dans le Golfe du Lion (Figure VI. 1). Ainsi, les compartiments minoritaires prennent de plus en plus d'importance et l'occurrence des événements extrêmes risque de devenir un facteur encore plus prépondérant des transferts de Cu au Golfe du Lion. De plus, la diminution des débits couplée à l'influence grandissante des activités anthropiques favorise le transfert du Cu sous forme anthropique et dissoute. On risque donc d'observer un contraste d'autant plus marqué entre les apports anthropiques continus lors des périodes sèches et les apports naturels en période de crue. Les formes dissoute et anthropique de Cu sont généralement plus labiles induisant des impacts environnementaux sur les écosystèmes locaux.

Les retombées atmosphériques ont souvent été négligées en comparaison des exports fluviaux. Ces travaux de thèse ont permis de démontrer que ce compartiment se démarquait comme une source de contamination majeure en Cu dans le Golfe du Lion et potentiellement dans les bassins versants. Les apports atmosphériques tendent à augmenter en Méditerranée occidentale et prennent une importance particulière dans les zones avec des apports fluviaux limités. Ainsi, dans ce contexte de réchauffement

climatique il est crucial d'apporter plus d'attention à l'étude des dépôts atmosphériques qui se présentent comme une source de Cu à grande échelle dans l'ensemble du bassin méditerranéen quand l'influence des fleuves se limite aux zones côtières.

2 Perspectives de recherches

Ce travail doctoral a permis de répondre à des questions scientifiques multiples et novatrices dans une région d'intérêt majeur. Les analyses des données utilisées ont mis en évidence des clés de compréhension du système complexe qu'est le Golfe du Lion en soulevant également de nouvelles questions scientifiques qui feront l'objet de futures recherches dans cette zone d'étude.

2.1 Dynamique des concentrations en Cu particulaire et dissous en période de crue

Les bilans des apports de Cu au Golfe du Lion par voie fluviale ont, après mûre réflexion et analyse du jeu de données, été calculés en utilisant la moyenne annuelle des concentrations en Cu. Ce postulat a été favorisé en considérant une influence minimale du débit sur les teneurs en Cu dans les MES qui jouent finalement un rôle négligeable sur les flux de Cu annuels contrôlés en très grande partie par les exports de MES. Cette méthodologie omet les variations des teneurs en Cu en période de crue mais semblait la plus appropriée au protocole d'échantillonnage mensuel réalisé dans le cadre du SNO MOOSE. À l'exception de la Têt, une gamme limitée de flux spécifiques de matières en suspension a pu être échantillonnée dans l'ensemble des fleuves. Une subdivision des flux spécifiques via une échelle logarithmique a tout de même démontré que, de manière générale, nous observons une diminution des niveaux de contamination et de la part anthropique lors des événements érosifs importants.

Or, il est reconnu dans la littérature que le comportement des espèces chimiques est extrêmement complexe durant l'évolution d'une crue en suivant un cycle d'hystérésis. Ce genre de données à haute résolution temporelle est un manque cruel du protocole actuel. Il serait donc intéressant de compléter ce dernier et de réaliser un suivi à l'échelle horaire de crues dans les différents bassins versant afin de pouvoir réaliser une modélisation du comportement du Cu particulaire et dissous durant ces épisodes extrêmes. Il est probable que la première phase de la crue corresponde à un pic de contamination de Cu d'origine anthropique accumulé dans les sols durant les périodes sèches. Des sources anthropiques domestiques ont également été identifiées (déversoirs d'orage). Cela permettrait de réaliser une estimation affinée des flux de Cu au Golfe du Lion. Réaliser un tel échantillonnage est complexe car il nécessite d'anticiper l'occurrence des crues et ce

potentiellement pour plusieurs fleuves lors de conditions climatiques propices généralisées sur le bassin versant. Cette stratégie est limitée par les moyens humains. Dans un même temps, il serait intéressant de déterminer, avec un échantillonnage sur différentes zones des bassins versants, les zones les plus contributives. En effet, il a été démontré sur la Têt que les ouvrages jouaient un rôle prépondérant dans la distribution de la contribution des zones du bassin versant. Les zones les plus contributive du bassin versant généralement localisées en aval du barrage en raison du blocage sédimentaire induit par ce dernier. Un lien clair existe donc entre l'origine de la crue et la signature géochimique identifiée dans les MES du fleuve.

Globalement, différentes analyses complémentaires sont nécessaires pour caractériser les différents paramètres impactant les teneurs en Cu particulaire tels que les concentrations en carbone organique ou la variabilité granulométrique. Dans ce mémoire, il a été évoqué le fait que le Cu anthropique porté par les particules serait plus labile que le Cu naturel. Ainsi, il serait également important de réaliser des extractions (leaching) afin de déterminer la part de Cu disponible dans les particules fluviales et le lien avec les activités viticoles ou lors d'évènements extrêmes pour lesquels on s'attend à avoir une part naturelle plus réfractaire. L'ensemble de ces propositions tendent à améliorer la compréhension du fonctionnement des fleuves qui semble complexe dans une région avec des influences variées.

Enfin, une estimation du fond géochimique de la région a été estimée dans le cadre de travaux précédent ([Dumas et al., 2015](#), [Ferrand et al., 2012](#)) en utilisant notamment les signatures de niveaux préindustriels dans des carottes sédimentaires réalisées dans le Rhône et la Têt. Les rapports Cu/Al pré anthropiques dans ces carottes sont très similaires aux rapports naturels déterminés avec notre méthodologie lors des évènements érosifs intenses. La réalisation de carottes dans les bassins versants manquants permettrait de confirmer notre hypothèse d'un fond géochimique relativement homogène dans la région du Golfe du Lion.

2.2 Contribution des apports atmosphériques dans les apports fluviaux

Le calcul des apports atmosphériques de Cu à l'échelle du Golfe du Lion a été effectué à partir de la station du Cap Béar. Naturellement, l'extrapolation des taux de dépôts atmosphériques à partir d'une seule station de mesure sur des zones plus vastes, à la fois en mer et sur terre, doit être effectuée avec prudence ; leur représentativité devant d'abord être démontrée. Cependant, le modèle CAMS, un outil novateur, a mis en avant la justesse de nos hypothèses sur des taux de dépôts atmosphériques relativement homogènes à l'échelle annuelle dans le Golfe du Lion. Réaliser une modélisation des teneurs en Cu dans l'atmosphère au-dessus du domaine marin à l'échelle du Golfe du Lion

permettrait, comme pour les bassins versants, de réaliser une estimation précise des apports atmosphériques en Méditerranée Occidentale. Il est probable qu'un gradient décroissant des teneurs en Cu soit observé en s'éloignant des côtes. En effet, la remobilisation des sols viticoles et les traitements phytosanitaires au sulfate de Cu sont clairement identifiés comme des sources locales de contamination dans les dépôts atmosphériques. L'intérêt serait également d'évaluer la portée de contamination des activités humaines dans des milieux éloignés de ces sources.

Un premier travail novateur sur le bassin versant de la Têt à l'aide du modèle CAMS a mis en lumière des clés de compréhension du compartiment atmosphérique comme source potentielle de Cu au sein même des sols des bassins versants. Ainsi, il est très probable qu'une partie des exports de Cu par les fleuves soit initialement d'origine atmosphérique et que la contribution de ce compartiment au bilan global soit d'autant plus importante. Il est donc nécessaire de déterminer la part de poussières atmosphériques remobilisée par les fleuves via une identification des signatures géochimiques. A l'heure actuelle, l'utilisation d'un élément unique tel que le cuivre n'est pas suffisant pour ce genre de protocole d'autant plus que des études ont démontré qu'il était difficile de différencier les différentes sources de contamination à partir des données isotopiques de cet élément. Ainsi, il serait intéressant voire primordial de réaliser une analyse multi-élémentaire et de comparer les ratios élémentaires dans les compartiments pour en identifier les signatures respectives et déterminer, avec précision, la contribution atmosphérique aux exports de Cu fluviaux.

2.3 Bilan multi-élémentaire

Nous avons été en mesure d'identifier que la région est influencée par différents processus d'origine naturelle et anthropique. A partir de cela, nous avons formulé plusieurs hypothèses de travail afin de déterminer le fond géochimique naturel du Golfe du Lion pour l'élément Cu. Il semble que la signature élémentaire du Golfe du Lion soit globalement homogénéisée par les épisodes en provenance du Sahara.

Ainsi, à partir des données de concentrations métalliques déjà à disposition, il serait intéressant de reproduire les protocoles proposés au sein de cette étude pour différents métaux traces d'origine anthropique tels que le plomb ou le zinc. L'objectif serait de valider nos différentes hypothèses observées pour le cuivre et de déterminer les fonds géochimiques élémentaires du Golfe du Lion. Par la suite, il serait possible de réaliser, pour la première fois un bilan des apports métalliques au Golfe du Lion et de réaliser une comparaison de la contribution des différents compartiments pour chaque élément. Il est probable que la contribution des apports anthropiques soit considérablement variable

entre les compartiments selon les activités humaines.

L'évaluation des impacts potentiels des transferts de Cu sur les écosystèmes locaux dépassait bien sûr le cadre de notre étude mais il semble important par la suite, de se concentrer sur les spéciations de Cu et des autres éléments dans la colonne d'eau tout en les mettant en relation avec les conditions écologiques du milieu.

La pression anthropique grandissante dans la région couplée au réchauffement climatique a considérablement perturbé le cycle géochimique des éléments. Il est donc primordial de réaliser des bilans élémentaires complets et actualisés régulièrement dans cette zone d'étude particulièrement réactive et d'intérêt écologique majeur. Ainsi, nos différentes perspectives de recherches visent à accroître la précision des bilans élémentaires et la compréhension des interactions entre les différents compartiments étudiés dans un contexte de changements globaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ahdy, H.H.H., Youssef, D.H., 2011. Fractionation analysis of some heavy metals in sediments of the north-western part of the Red Sea, Egypt. *Chem. Ecol.* 27, 427–443. <https://doi.org/10.1080/02757540.2010.547488>
- Ali, M. M., Hossain, D., Al-Imran, A., Khan, M. S., Begum, M., & Osman, M. H., 2021. Environmental pollution with heavy metals: A public health concern. *Heavy metals-their environmental impacts and mitigation*, 771-783.
- Al-Lami, A. M. A., Khudhaier, S. R., Aswad, O. A., & Al-Lami, A. M. A., 2020. Effects of heavy metals pollution on human health. *Ann Trop Med Public Health*, 23, 1-4.
- Alfieri, L., Bisselink, B., Dottori, F., Naumann, G., De Roo, A., Salamon, P., Wyser, K., Feyen, L., 2017. Global projections of river flood risk in a warmer world. *Earths Future* 5, 171–182. <https://doi.org/10.1002/2016EF000485>
- Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P.R., de Gennaro, G., Di Gilio, A., Giungato, P., Laiola, E., Marzocca, A., Mazzone, A., Sardaro, A., Tutino, M., 2014. Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature. *Adv. Meteorol.* 2014, 1–27. <https://doi.org/10.1155/2014/161730>
- Andrison, D., Savini, I., 2019. Peut-on se passer du cuivre en protection des cultures biologiques ? éditions Quae. <https://doi.org/10.35690/978-2-7592-2998-7>
- Angelidis, M.O., Radakovitch, O., Veron, A., Aloupi, M., Heussner, S., Price, B., 2011. Anthropogenic metal contamination and sapropel imprints in deep Mediterranean sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1041–1052. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.02.030>
- Antoine, D., Nobileau, D., 2006. Recent increase of Saharan dust transport over the Mediterranean Sea, as revealed from ocean color satellite (SeaWiFS) observations. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 111, 2005JD006795. <https://doi.org/10.1029/2005JD006795>
- Antonelli, C., Eyrolle, F., Rolland, B., Provansal, M., Sabatier, F., 2008. Suspended sediment and ¹³⁷Cs fluxes during the exceptional December 2003 flood in the Rhone River, southeast France. *Geomorphology* 95, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2007.06.007>
- Antonelli, C., & Provansal, M., 2003. Impact des crues méditerranéennes dans le bilan sédimentaire du Rhône aval. *IAHS PUBLICATION*, 243-250.
- Arnaud-Fassetta, G., Quisserne, D., Antonelli, C., 2003. Downstream grain-size distribution of surficial bed material and its hydro-geomorphological significance in a large and

- regulated river: the Rhône River in its delta area (France) / Distribution granulométrique longitudinale des dépôts de fond superficiels et sa signification hydro-géomorphologique dans un grand fleuve chenalisé : le Rhône dans son aire deltaïque (France). *Géomorphologie Relief Process. Environ.* 9, 33–49. <https://doi.org/10.3406/morfo.2003.1164>
- Arnell, N.W., Gosling, S.N., 2016. The impacts of climate change on river flood risk at the global scale. *Clim. Change* 134, 387–401. <https://doi.org/10.1007/s10584-014-1084-5>
- Attané, I., & MAP. (2016). Projections démographiques des pays Méditerranées et de leurs zones côtières 2000 - 2025: Provisoire. PNUF/PAM/CAR/PB.
- Attia Shreadah, M., Abdel-Mohsen Mohamed El-Sayed, A., Abdel Samea Taha, A., Mohamed Ahmed, A.-M., Hamam Abdel Rahman, H., 2019. Evaluation of Different Anthropogenic Effluents Impacts on the Water Quality Using Principal Component Analysis: A Case Study of Abu-Qir Bay-Alexandria-Egypt. *Int. J. Environ. Monit. Anal.* 7, 56. <https://doi.org/10.11648/j.ijema.20190703.11>
- 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>
- Austruy, A., Dron, J., Charbonnier, E., Babaguella, N., Miche, H., Keller, C., & Chamaret, P., 2016. Teneurs naturelles et apports anthropiques en éléments traces dans les sols à l'ouest de l'étang de Berre. *Étude et gestion des sols*, 23, 125-142.
- Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.-L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci. Total Environ.* 308, 247–256. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00678-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00678-2)
- Azimi, S., Rocher, V., Garnaud, S., Varrault, G., Thevenot, D.R., 2005a. Decrease of atmospheric deposition of heavy metals in an urban area from 1994 to 2002 (Paris, France). *Chemosphere* 61, 645–651. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.03.022>
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., 2005b. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Sci. Total Environ.* 337, 223–239. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.020>
- Babcsányi, I., Chabaux, F., Granet, M., Meite, F., Payraudeau, S., Duplay, J., Imfeld, G., 2016. Copper in soil fractions and runoff in a vineyard catchment: Insights from copper stable isotopes. *Sci. Total Environ.* 557–558, 154–162. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.037>

- Babcsányi, I., Imfeld, G., Granet, M., Chabaux, F., 2014. Copper Stable Isotopes To Trace Copper Behavior in Wetland Systems. *Environ. Sci. Technol.* 48, 5520–5529. <https://doi.org/10.1021/es405688v>
- Bábek, O., Faměra, M., Hilscherová, K., Kalvoda, J., Dobrovolný, P., Sedláček, J., Machát, J., Holoubek, I., 2011. Geochemical traces of flood layers in the fluvial sedimentary archive; implications for contamination history analyses. *CATENA* 87, 281–290. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2011.06.014>
- Bábek, O., Grygar, T.M., Faměra, M., Hron, K., Nováková, T., 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>
- Balabanova, B., Stafilov, T., Šajn, R., Bačeva, K., 2011. Distribution of Chemical Elements in Attic Dust as Reflection of Their Geogenic and Anthropogenic Sources in the Vicinity of the Copper Mine and Flotation Plant. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 61, 173–184. <https://doi.org/10.1007/s00244-010-9603-5>
- Ballabio, C., Borrelli, P., Spinoni, J., Meusburger, K., Michaelides, S., Beguería, S., Klik, A., Petan, S., Janeček, M., Olsen, P., Aalto, J., Lakatos, M., Rymaszewicz, A., Dumitrescu, A., Tadić, M.P., Diodato, N., Kostalova, J., Rousseva, S., Banasik, K., Alewell, C., Panagos, P., 2017. Mapping monthly rainfall erosivity in Europe. *Sci. Total Environ.* 579, 1298–1315. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.123>
- Ballabio, C., Panagos, P., Lugato, E., Huang, J.-H., Orgiazzi, A., Jones, A., Fernández-Ugalde, O., Borrelli, P., Montanarella, L., 2018. Copper distribution in European topsoils: An assessment based on LUCAS soil survey. *Sci. Total Environ.* 636, 282–298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.268>
- Banas, D., Marin, B., Skraber, S., Chopin, E.I.B., Zanella, A., 2010. Copper mobilization affected by weather conditions in a stormwater detention system receiving runoff waters from vineyard soils (Champagne, France). *Environ. Pollut.* 158, 476–482. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.08.034>
- Bégorre, C., Dabrin, A., Masson, M., Mourier, B., Eyrolle, F., Lepage, H., Morereau, A., Coquery, M., 2022. Reconstruction of historical suspended particulate matter contributions of Rhône River tributaries to the Mediterranean Sea. *Geomorphology* 417, 108445. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2022.108445>
- Bergametti, G., Dutot, A.-L., Buat-Ménard, P., Losno, R., Remoudaki, E., 1989. Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean. *Tellus B* 41B, 353–361. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1989.tb00314.x>
- Best, J., 2019. Anthropogenic stresses on the world's big rivers. *Nat. Geosci.* 12, 7–21. <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0262-x>

- Bethoux, J. P., Courau, P., Nicolas, E., & Ruizpino, D., 1990. Trace-metal pollution in the mediterranean-sea. *Oceanologica acta*, 13(4), 481-488.
- Bethoux, J.P., Gentili, B., Morin, P., Nicolas, E., Pierre, C., Ruiz-Pino, D., 1999. The Mediterranean Sea: a miniature ocean for climatic and environmental studies and a key for the climatic functioning of the North Atlantic. *Prog. Oceanogr.* 44, 131–146. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(99\)00023-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(99)00023-3)
- Béthoux, J.P., Morin, P., Ruiz-Pino, D.P., 2002. Temporal trends in nutrient ratios: chemical evidence of Mediterranean ecosystem changes driven by human activity. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 49, 2007–2016. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(02\)00024-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(02)00024-3)
- Bettiol, C., Collavini, F., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rossini, P., Zaggia, L., Zonta, R., 2005. Atmospheric and riverine inputs of metals, nutrients and persistent organic pollutants into the lagoon of Venice. *Hydrobiologia* 550, 151–165. <https://doi.org/10.1007/s10750-005-4372-2>
- Bianchi, C.N., Morri, C., 2000. Marine biodiversity of the Mediterranean Sea: Situation, Problems and Prospects for Future Research. *Marine pollution bulletin*, 40(5), 367-376.
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1144–1153. <https://doi.org/10.1021/es0486925>
- Blavet, D., De Noni, G., Le Bissonais, Y., Leonard, M., Maillo, L., Laurent, J.Y., Asseline, J., Leprun, J.C., Arshad, M.A., Roose, E., 2009. Effect of land use and management on the early stages of soil water erosion in French Mediterranean vineyards. *Soil Tillage Res.* 106, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.still.2009.04.010>
- Bonnet, S., Guieu, C., 2006. Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey. *J. Geophys. Res. Oceans* 111, 2005JC003213. <https://doi.org/10.1029/2005JC003213>
- Bosse, A., Coppola, L., Testor, P., Aubert, D., Carlotti, F., Conan, P., ... & Raimbault, P., 2021. A decade of observations and achievements of the MOOSE observatory in the Northwestern Mediterranean Sea. In 9th EuroGOOS International conference.
- Bouchlaghem, K., Nsom, B., Latrache, N., Haj Kacem, H., 2009. Impact of Saharan dust on PM10 concentration in the Mediterranean Tunisian coasts. *Atmospheric Res.* 92, 531–539. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.02.009>
- Brady, J.P., Ayoko, G.A., Martens, W.N., Goonetilleke, A., 2014. Enrichment, distribution and sources of heavy metals in the sediments of Deception Bay, Queensland, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 81, 248–255. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.01.031>
- Briant, N., Chiffolleau, J.-F., Knoery, J., Araújo, D.F., Ponzevera, E., Crochet, S., Thomas, B., Brach-Papa, C., 2021. Seasonal trace metal distribution, partition and fluxes in the temperate

- macrotidal Loire Estuary (France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 262, 107616. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2021.107616>
- Brun, L.A., Maillet, J., Richarte, J., Herrmann, P., Remy, J.C., 1998. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.* 102, 151–161. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(98\)00120-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(98)00120-1)
- Buat-Menard, P., Chesselet, R., 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet. Sci. Lett.* 42, 399–411. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(79\)90049-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(79)90049-9)
- Bur, T., Probst, J.L., N'guessan, M., Probst, A., 2009. Distribution and origin of lead in stream sediments from small agricultural catchments draining Miocene molassic deposits (SW France). *Appl. Geochem.* 24, 1324–1338. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.04.004>
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P., 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ. Pollut.* 123, 229–238. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(02\)00374-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(02)00374-3)
- Chauveau, M., Chazot, S., Perrin, C., Bourgin, P.-Y., Sauquet, E., Vidal, J.-P., Rouchy, N., Martin, E., David, J., Norotte, T., Maugis, P., De Lacaze, X., 2013. Quels impacts des changements climatiques sur les eaux de surface en France à l'horizon 2070 ? *Houille Blanche* 99, 5–15. <https://doi.org/10.1051/lhb/2013027>
- Chen, J.-B., Gaillardet, J., Bouchez, J., Louvat, P., Wang, Y.-N., 2014. Anthropophile elements in river sediments: Overview from the Seine River, France. *Geochem. Geophys. Geosystems* 15, 4526–4546. <https://doi.org/10.1002/2014GC005516>
- Chen, L., Zhou, S., Wu, S., Wang, C., He, D., 2019. Concentration, fluxes, risks, and sources of heavy metals in atmospheric deposition in the Lihe River watershed, Taihu region, eastern China. *Environ. Pollut.* 255, 113301. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113301>
- Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K. J. T., Sanders, G. S., & Corcoran, P., 1993. Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere of the Mediterranean-Sea and surrounding regions. *Oceanol. Acta*, 16, 231-246.
- Chester, R., Nimmo, M., Corcoran, P.A., 1997. Rain water-aerosol trace metal relationships at cap ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.* 58, 293–312. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00056-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00056-X)
- Chester, R., Nimmo, M., Preston, M.R., 1999. The trace metal chemistry of atmospheric dry deposition samples collected at Cap Ferrat: a coastal site in the Western Mediterranean. *Mar. Chem.* 68, 15–30. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00062-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00062-6)

- Chester, R., Saydam, A.C., Joanna Sharples, E., 1981. An approach to the assessment of local trace metal pollution in the Mediterranean marine atmosphere. *Mar. Pollut. Bull.* 12, 426–431. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(81\)90161-2](https://doi.org/10.1016/0025-326X(81)90161-2)
- Chester, R., Sharples, E.J., Sanders, G.S., Saydam, A.C., 1984. Saharan dust incursion over the Tyrrhenian Sea. *Atmospheric Environ.* 1967 18, 929–935. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90069-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90069-6)
- Chou, L., Wollast, R., 1997. Biogeochemical behavior and mass balance of dissolved aluminum in the western Mediterranean Sea. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 44, 741–768. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(96\)00092-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00092-6)
- Ciszewski, D., Grygar, T.M., 2016. A Review of Flood-Related Storage and Remobilization of Heavy Metal Pollutants in River Systems. *Water. Air. Soil Pollut.* 227, 239. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-2934-8>
- CITEPA, 2023. Gaz à effet de serre & polluants atmosphériques. Bilan des émissions en France de 1990 à 2022. Rapport d'inventaire Secten. 575p.
- CLC, 2012. CORINE Land Cover Hosted at the French Ministry of the Environment and of Sustainable Development. <<http://www.statistiques.developpementdurable.gouv.fr/>> (Consulted in 2023).
- Coclet, C., 2019. Impacts de la contamination multiple en éléments traces métalliques sur les communautés microbiennes dans un environnement côtier fortement anthropisé : la rade de Toulon. Thèse de Doctorat, Université de Toulon, 416p.
- Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schafer, 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>
- 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., Schafer, J., Hurtrez, J., Dumas, J., Etcheber, H., Blanc, G., 2004. Sampling frequency and accuracy of SPM flux estimates in two contrasted drainage basins. *Sci. Total Environ.* 330, 233–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.003>
- Dabrin, A., Bretier, M., Dugué, V., Masson, M., Le-Bescond, C., Panay, J., ... & Coquery, M., 2016. Assessing the origin of suspended particulate matter in the Rhône River from the geochemical signature of the particulate residual fraction and hydro-sedimentary numerical modelling. In *EGU General Assembly Conference Abstracts* (pp. EPSC2016-12244).

- Daesslé, L.W., Lugo-Ibarra, K.C., Tobschall, H.J., Melo, M., Gutiérrez-Galindo, E.A., García-Hernández, J., Álvarez, L.G., 2009. Accumulation of As, Pb, and Cu Associated with the Recent Sedimentary Processes in the Colorado Delta, South of the United States-Mexico Boundary. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 56, 680–692. <https://doi.org/10.1007/s00244-008-9218-2>
- Davide, V., Pardos, M., Diserens, J., Ugazio, G., Thomas, R., Dominik, J., 2003. Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and high flow conditions. *Water Res.* 37, 2847–2864. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00133-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00133-7)
- De Souza Machado, A.A., Spencer, K., Kloas, W., Toffolon, M., Zarfl, C., 2016. Metal fate and effects in estuaries: A review and conceptual model for better understanding of toxicity. *Sci. Total Environ.* 541, 268–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.09.045>
- Delile, H., Gruat, A., Coquery, M., Masson, M., Dabrin, A., Le Coz, J., ... & Radakovitch, O., 2021. Evaluation multi-échelle des flux de MES et de contaminants associés dans le bassin du Rhône (Doctoral dissertation, INRAE; IRSN).
- 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., 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). *Sci. Total Environ.* 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., Berger, J.-F., 2020a. Dataset of natural metal background levels inferred from pre-industrial palaeochannel sediment cores along the Rhône River (France). *Data 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., 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>
- Desboeufs, K., Bon Nguyen, E., Chevaillier, S., Triquet, S., Dulac, F., 2018. Fluxes and sources of nutrient and trace metal atmospheric deposition in the northwestern Mediterranean. *Atmospheric Chem. Phys.* 18, 14477–14492. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14477-2018>

- Desboeufs, K.V., Sofikitis, A., Losno, R., Colin, J.L., Ausset, P., 2005. Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter. *Chemosphere* 58, 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.025>
- Desenfant, F., Petrovský, E., Rochette, P., 2004. Magnetic Signature of Industrial Pollution of Stream Sediments and Correlation with Heavy Metals: Case Study from South France. *Water. Air. Soil Pollut.* 152, 297–312. <https://doi.org/10.1023/B:WATE.0000015356.88243.f0>
- Zuo, Z. Z., Eisma, D., & Berger, G. W., 1991. Determination of sediment accumulation and mixing rates in the Gulf of Lions, Mediterranean-sea. *Oceanologica Acta*, 14(3), 253-262.
- Dhivert, E., Dendievel, A.-M., Desmet, M., Devillers, B., 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., 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>
- Din, Z.B., 1992. Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Mar. Pollut. Bull.* 24, 484–491. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(92\)90472-I](https://doi.org/10.1016/0025-326X(92)90472-I)
- Dinescu, L.C., Steinnes, E., Dului, O.G., Ciortea, C., Sjobakk, T.E., Dumitriu, D.E., Gugiu, M.M., Haralambie, M., 2004. Distribution of some major and trace elements in Danube Delta lacustrine sediments and soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 262, 345–354. <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000046763.54750.32>
- Dore, A.J., Hallsworth, S., McDonald, A.G., Werner, M., Kryza, M., Abbot, J., Nemitz, E., Dore, C.J., Malcolm, H., Vieno, M., Reis, S., Fowler, D., 2014. Quantifying missing annual emission sources of heavy metals in the United Kingdom with an atmospheric transport model. *Sci. Total Environ.* 479–480, 171–180. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.001>
- Duan, J., Tan, J., 2013. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies. *Atmos. Environ.* 74, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.031>
- Duce, R.A., Liss, P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Buat-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 5, 193–259. <https://doi.org/10.1029/91GB01778>
- Dufois, F., Verney, R., Le Hir, P., Dumas, F., Charmasson, S., 2014. Impact of winter storms on sediment erosion in the Rhone River prodelta and fate of sediment in the Gulf of Lions

- (North Western Mediterranean Sea). *Cont. Shelf Res.* 72, 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2013.11.004>
- Dulac, F., Buat-Ménard, P., Arnold, M., Ezat, U., Martin, D., 1987. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean Sea: 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. *J. Geophys. Res.* 92, 8437. <https://doi.org/10.1029/JD092iD07p08437>
- Dulac, F., Buat-Ménard, P., Ezat, U., Melki, S., Bergametti, G., 1989. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean: uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus B* 41B, 362–378. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1989.tb00315.x>
- Dumas, C., 2014. Impact of extreme events on particulate trace metal transfer from the continent to the deep sea. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 242p.
- Dumas, C., Aubert, D., Durrieu de Madron, X., Ludwig, W., Heussner, S., Delsaut, N., Menniti, C., Sotin, C., Buscail, R., 2014. Storm-induced transfer of particulate trace metals to the deep-sea in the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea). *Environ. Geochem. Health* 36, 995–1014. <https://doi.org/10.1007/s10653-014-9614-7>
- Dumas, C., Ludwig, W., Aubert, D., Eyrolle, F., Raimbault, P., Gueneugues, A., Sotin, C., 2015. Riverine transfer of anthropogenic and natural trace metals to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Appl. Geochem.* 58, 14–25. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.017>
- Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phung, N.K., 2013. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 12, 335–353. <https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1>
- Durrieu de madron, X., Abassi, A., Heussner, S., Monaco, A., Aloisi, J.C., Radakovitch, O., Giresse, P., Buscail, R., Kerherve, P., 2000. Particulate matter and organic carbon budgets for the Gulf of Lions (NW Mediterranean). *Oceanol. Acta* 23, 717–730. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(00\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(00)00119-5)
- Durrieu De Madron, X., Aubert, D., Charrière, B., Kunesch, S., Menniti, C., Radakovitch, O., Sola, J., 2023. Impact of Dense Water Formation on the Transfer of Particles and Trace Metals from the Coast to the Deep in the Northwestern Mediterranean. *Water* 15, 301. <https://doi.org/10.3390/w15020301>
- Durrieu De Madron, X., Guieu, C., Sempéré, R., Conan, P., Cossa, D., D'Ortenzio, F., Estournel, C., Gazeau, F., Rabouille, C., Stemmann, L., Bonnet, S., Diaz, F., Koubbi, P., Radakovitch, O., Babin, M., Baklouti, M., Bancon-Montigny, C., Belviso, S., Bensoussan, N., Bonsang, B., Bouloubassi, I., Brunet, C., Cadiou, J.-F., Carlotti, F., Chami, M., Charmasson, S., Charrière, B., Dachs, J., Doxaran, D., Dutay, J.-C., Elbaz-Poulichet, F., Eléaume, M., Eyrolles, F., Fernandez, C., Fowler, S., Francour, P., Gaertner, J.C., Galzin, R., Gasparini, S., Ghiglione, J.-F., Gonzalez, J.-L., Goyet, C., Guidi, L., Guizien, K., Heimbürger, L.-E., Jacquet, S.H.M., Jeffrey, W.H., Joux, F., Le Hir, P., Leblanc, K., Lefèvre, D., Lejeusne, C., Lemé, R.,

- Loÿe-Pilot, M.-D., Mallet, M., Méjanelle, L., Mélin, F., Mellon, C., Mérigot, B., Merle, P.-L., Migon, C., Miller, W.L., Mortier, L., Mostajir, B., Mousseau, L., Moutin, T., Para, J., Pérez, T., Petrenko, A., Poggiale, J.-C., Prieur, L., Pujo-Pay, M., Pulido-Villena, Raimbault, P., Rees, A.P., Ridame, C., Rontani, J.-F., Ruiz Pino, D., Sicre, M.A., Taillandier, V., Tamburini, C., Tanaka, T., Taupier-Letage, I., Tedetti, M., Testor, P., Thébault, H., Thouvenin, B., Touratier, F., Tronczynski, J., Ulses, C., Van Wambeke, F., Vantrepotte, V., Vaz, S., Verney, R., 2011. Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Prog. Oceanogr.* 91, 97–166. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2011.02.003>
- El Azzi, D., Viers, J., Guiesse, M., Probst, A., Aubert, D., Caparros, J., Charles, F., Guizien, K., Probst, J.L., 2013. Origin and fate of copper in a small Mediterranean vineyard catchment: New insights from combined chemical extraction and $\delta^{65}\text{Cu}$ isotopic composition. *Sci. Total Environ.* 463–464, 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.058>
- Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Morley, N.H., 2001. A Reassessment of Trace Metal Budgets in the Western Mediterranean Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 623–627. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00065-0](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00065-0)
- Escudero, M., Stein, A.F., Draxler, R.R., Querol, X., Alastuey, A., Castillo, S., Avila, A., 2011. Source apportionment for African dust outbreaks over the Western Mediterranean using the HYSPLIT model. *Atmospheric Res.* 99, 518–527. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.12.002>
- Estèbe, A., Mouchel, J. M., & Thévenot, D. R., 1998. Urban runoff impacts on particulate metal concentrations in River Seine. *Water, Air, and Soil Pollution*, 108, 83-105.
- Estournel, C., Mikolajczak, G., Ulses, C., Bourrin, F., Canals, M., Charmasson, S., Doxaran, D., Duhaut, T., de Madron, X.D., Marsaleix, P., Palanques, A., Puig, P., Radakovitch, O., Sanchez-Vidal, A., Verney, R., 2023. Sediment dynamics in the Gulf of Lion (NW Mediterranean Sea) during two autumn–winter periods with contrasting meteorological conditions. *Prog. Oceanogr.* 210, 102942. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2022.102942>
- Eyrolle, F., Charmasson, S., Louvat, D., 2004. Plutonium isotopes in the lower reaches of the River Rhône over the period 1945–2000: fluxes towards the Mediterranean Sea and sedimentary inventories. *J. Environ. Radioact.* 74, 127–138. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.01.017>
- Feng, W., Guo, Z., Peng, C., Xiao, X., Shi, L., Zeng, P., Ran, H., Xue, Q., 2019. Atmospheric bulk deposition of heavy metal(loid)s in central south China: Fluxes, influencing factors and implication for paddy soils. *J. Hazard. Mater.* 371, 634–642. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.090>
- Fernández-Calviño, D., Nóvoa-Muñoz, J.C., Díaz-Raviña, M., Arias-Estévez, M., 2009. Copper accumulation and fractionation in vineyard soils from temperate humid zone (NW

- Iberian Peninsula). *Geoderma* 153, 119–129.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.07.024>
- Fernández-Calviño, D., Pateiro-Moure, M., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J.C., 2008a. Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain). *Eur. J. Soil Sci.* 59, 315–326.
<https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.01004.x>
- Fernández-Calviño, D., Rodríguez-Suárez, J.A., López-Periago, E., Arias-Estévez, M., Simal-Gándara, J., 2008b. Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. *Geoderma* 145, 91–97.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.02.011>
- Fernández-Olmo, I., Puente, M., Montecalvo, L., Irabien, A., 2014. Source contribution to the bulk atmospheric deposition of minor and trace elements in a Northern Spanish coastal urban area. *Atmospheric Res.* 145–146, 80–91.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.04.002>
- Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Raccasi, G., Gurriaran, R., 2012. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 82, 163–182.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.11.023>
- Flemming, C.A., Trevors, J.T., 1989. Copper toxicity and chemistry in the environment: a review. *Water. Air. Soil Pollut.* 44, 143–158. <https://doi.org/10.1007/BF00228784>
- Fonseca, A.R., Santos, J.A., 2019. Predicting hydrologic flows under climate change: The Tâmega Basin as an analog for the Mediterranean region. *Sci. Total Environ.* 668, 1013–1024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.435>
- Förstner, U., Wittmann, G. T., & Förstner, U., 1981. Metal pollution assessment from sediment analysis. *Metal pollution in the aquatic environment*, 110-196.
- Foster, I.D.L., Charlesworth, S.M., 1996. Heavy metals in the hydrological cycle: Trends and explanation. *Hydrol. Process.* 10, 227–261. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(199602\)10:2<227::AID-HYP357>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199602)10:2<227::AID-HYP357>3.0.CO;2-X)
- Fu, Y., Desboeufs, K., Vincent, J., Bon Nguyen, E., Laurent, B., Losno, R., & Dulac, F. 2017. Estimating chemical composition of atmospheric deposition fluxes from mineral insoluble particles deposition collected in the western Mediterranean region. *Atmospheric Measurement Techniques*, 10(11), 4389-4401.
- Gaillardet, J., Viers, J., & Dupré, B., 2003. Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry*, 5, 605.
- Galloway, J.N., Thornton, J.D., Norton, S.A., Volchok, H.L., McLean, R.A.N., 1982. Trace metals in atmospheric deposition: A review and assessment. *Atmospheric Environ.* 1967 16, 1677–1700. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(82\)90262-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(82)90262-1)

- Gałuszka, A., Migaszewski, Z., 2011. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia* 42, 7–17. <https://doi.org/10.2478/v10002-011-0002-y>
- García, E.M., Bastidas, C., Cruz-Motta, J.J., Farina, O., 2011. Metals in Waters and Sediments of the Morrocoy National Park, Venezuela: Increased Contamination Levels of Cadmium over Time. *Water. Air. Soil Pollut.* 214, 609–621. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0450-9>
- Garcia, M.G., Lecomte, K.L., Depetris, P.J., 2022. Natural and anthropogenic sources of solutes in the wet precipitation of a densely populated city of Southern South America. *Chemosphere* 287, 132307. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132307>
- Garcia-Esteves, J., Ludwig, W., Kerhervé, P., Probst, J.-L., Lespinas, F., 2007. Predicting the impact of land use on the major element and nutrient fluxes in coastal Mediterranean rivers: The case of the Têt River (Southern France). *Appl. Geochem.* 22, 230–248. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.013>
- García-García, J., Ruiz-Romera, E., Martínez-Santos, M., Antigüedad, I., 2019. Temporal variability of metallic properties during flood events in the Deba River urban catchment (Basque Country, Northern Spain) after the introduction of sewage treatment systems. *Environ. Earth Sci.* 78, 23. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-8014-1>
- 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., Portet-Koltalo, F., 2020a. 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>
- Gardes, T., Debret, M., Copard, Y., Patault, E., Winiarski, T., Develle, A.-L., Sabatier, P., Dendievel, A.-M., Mourier, B., Marcotte, S., Leroy, B., Portet-Koltalo, F., 2020b. 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>
- Garnaud, S., Mouchel, J.-M., Chebbo, G., Thévenot, D.R., 1999. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Total Environ.* 235, 235–245. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00199-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00199-0)
- Giorgi, F., 2006. Climate change hot-spots. *Geophys. Res. Lett.* 33, L08707. <https://doi.org/10.1029/2006GL025734>
- Giorgi, F., Lionello, P., 2008. Climate change projections for the Mediterranean region. *Glob. Planet. Change* 63, 90–104. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2007.09.005>
- Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Eiriksdottir, E.S., Kardjilov, M.I., Gisladottir, G., Sigfusson, B., Snorrason, A., Elefsen, S., Hardardottir, J., Torssander, P., Oskarsson, N., 2009. Direct evidence of the feedback between climate and weathering. *Earth Planet. Sci. Lett.* 277, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.10.018>

- González-Hidalgo, J.C., Peña-Monné, J.L., de Luis, M., 2007. A review of daily soil erosion in Western Mediterranean areas. *CATENA* 71, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2007.03.005>
- Graedel, T.E., van Beers, D., Bertram, M., Fuse, K., Gordon, R.B., Gritsinin, A., Kapur, A., Klee, R.J., Lifset, R.J., Memon, L., Rechberger, H., Spatari, S., Vexler, D., 2004. Multilevel Cycle of Anthropogenic Copper. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1242–1252. <https://doi.org/10.1021/es030433c>
- 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., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F., Monaco, A., 1995. Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 48, 291–310. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)00056-J](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)00056-J)
- Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, Bertrand., Buat-Menard, Patrick., Donard, O.F.X., Bucher, Alain., 1994. Transient Pb Isotopic Signatures in the Western European Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1605–1608. <https://doi.org/10.1021/es00058a011>
- Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), 1996. *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, Environmental Science and Technology Library. Springer Netherlands, Dordrecht. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-3354-0>
- Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loye-Pilot, M.-D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., Ziveri, P., 1999. The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.* 44.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 44, 631–654. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(96\)00096-3](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(96)00096-3)
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.-M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J., Keyse, S., 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 44, 655–674. [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(97\)88508-6](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(97)88508-6)
- Guieu, C., Loye-Pilot, M.-D., Benyahya, L., Dufour, A., 2010. Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications. *Mar. Chem.* 120, 164–178. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2009.02.004>
- Guieu, C., Loye-Pilot, M.-D., Ridame, C., Thomas, C., 2002. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western

- Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 107, ACH 5-1-ACH 5-11.
<https://doi.org/10.1029/2001JD000582>
- Guieu, C., Martin, J.M., Thomas, A.J., Elbaz-Poulichet, F., 1991. Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions: Total concentrations, partitioning and fluxes. *Mar. Pollut. Bull.* 22, 176–183. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(91\)90467-7](https://doi.org/10.1016/0025-326X(91)90467-7)
- Guinoiseau, D., Singh, S.P., Galer, S.J.G., Abouchami, W., Bhattacharyya, R., Kandler, K., Bristow, C., Andreae, M.O., 2022. Characterization of Saharan and Sahelian dust sources based on geochemical and radiogenic isotope signatures. *Quat. Sci. Rev.* 293, 107729. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2022.107729>
- Guizien, K., Charles, F., Lantoiné, F., Naudin, J.-J., 2007. Nearshore dynamics of nutrients and chlorophyll during Mediterranean-type flash-floods. *Aquat. Living Resour.* 20, 3–14. <https://doi.org/10.1051/alr:2007011>
- Gumbel, E.J., 1958. *Statistics of Extremes*. Columbia University Press, New York, 375p.
- Guth, J., 2015. *Modélisation des aérosols à l'aide du modèle de chimie transport MOCAGE : application à la qualité de l'air dans le bassin méditerranéen*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III, 243p.
- Hao, L., Zhao, X., Zhao, Y., Lu, J., Sun, L., 2014. Determination of the geochemical background and anomalies in areas with variable lithologies. *J. Geochem. Explor.* 139, 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.11.007>
- Hayzoun, H., Garnier, C., Durrieu, G., Lenoble, V., Bancon-Montigny, C., Ouammou, A., Mounier, S., 2014. Impact of rapid urbanisation and industrialisation on river sediment metal contamination. *Environ. Monit. Assess.* 186, 2851–2865. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3585-5>
- Heimbürger, L.-E., Migon, C., Cossa, D., 2011. Impact of atmospheric deposition of anthropogenic and natural trace metals on Northwestern Mediterranean surface waters: A box model assessment. *Environ. Pollut.* 159, 1629–1634. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.02.046>
- Heimbürger, L.-E., Migon, C., Dufour, A., Chiffolleau, J.-F., Cossa, D., 2010. Trace metal concentrations in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008: Seasonal patterns and decadal trends. *Sci. Total Environ.* 408, 2629–2638. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.02.042>
- Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R., Krom, M.D., 2001. Dry atmospheric inputs of trace metals at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. *Atmospheric Environment*, 35(4), 803-813.
- Hijmans, R.J., Cameron, S.E., Parra, J.L., Jones, P.G., Jarvis, A., 2005. Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. *Int. J. Climatol.* 25, 1965–1978. <https://doi.org/10.1002/joc.1276>

- Hodson, P. V., Borgmann, U., & Shear, H., 1979. Toxicity of copper to aquatic biota. *Copper in the Environment*, 2, 308-372.
- Hossain, M., & Rakkibu, M. G. (1999). Effects of copper on aquatic ecosystems-A review. *Khulna University Studies*, 259-266.
- Hu, B., Li, J., Bi, N., Wang, H., Yang, J., Wei, H., Zhao, J., Li, G., Yin, X., Liu, M., Zou, L., Li, S., 2015. Seasonal variability and flux of particulate trace elements from the Yellow River: Impacts of the anthropogenic flood event. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.030>
- Huneus, N., Schulz, M., Balkanski, Y., Griesfeller, J., Prospero, J., Kinne, S., Bauer, S., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Grini, A., Horowitz, L., Koch, D., Krol, M.C., Landing, W., Liu, X., Mahowald, N., Miller, R., Morcrette, J.-J., Myhre, G., Penner, J., Perlwitz, J., Stier, P., Takemura, T., Zender, C.S., 2011. Global dust model intercomparison in AeroCom phase I. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 7781–7816. <https://doi.org/10.5194/acp-11-7781-2011>
- HYDRO, 2023. Hydrological Data Bank Hosted at the French Ministry of the Environment and of Sustainable Development. <<http://www.hydro.eaufrance.fr/index.php>> (Consulted in 2023).
- IGN, 2015. Institut National de l'Information Géographique et Forestière. <<http://professionnels.ign.fr/bdalti>> (Consulted in January 2015).
- Israelevich, P.L., Levin, Z., Joseph, J.H., Ganor, E., 2002. Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 107. <https://doi.org/10.1029/2001JD002011>
- Jiang, S., Dong, X., Han, Z., Zhao, J., Zhang, Y., 2024. Emissions and Atmospheric Dry and Wet Deposition of Trace Metals from Natural and Anthropogenic Sources in Mainland China. *Atmosphere* 15, 402. <https://doi.org/10.3390/atmos15040402>
- Jickells, T., 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Mar. Chem.* 48, 199–214. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)92784-P](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)92784-P)
- Jickells, T., Moore, C.M., 2015. The Importance of Atmospheric Deposition for Ocean Productivity. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.* 46, 481–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-ecolsys-112414-054118>
- Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., laRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global Iron Connections Between Desert Dust, Ocean Biogeochemistry, and Climate. *Science* 308, 67–71. <https://doi.org/10.1126/science.1105959>
- Jorba, O., Pérez, C., Rocadenbosch, F., Baldasano, JoséM., 2004. Cluster Analysis of 4-Day Back Trajectories Arriving in the Barcelona Area, Spain, from 1997 to 2002. *J. Appl. Meteorol.* 43, 887–901. [https://doi.org/10.1175/1520-0450\(2004\)043<0887:CAODBT>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0450(2004)043<0887:CAODBT>2.0.CO;2)

- Heim Jr, R. R., 2002. A review of twentieth-century drought indices used in the United States. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 83(8), 1149-1166.
- Kara, M., Dumanoglu, Y., Altiok, H., Elbir, T., Odabasi, M., Bayram, A., 2014. Seasonal and spatial variations of atmospheric trace elemental deposition in the Aliaga industrial region, Turkey. *Atmospheric Res.* 149, 204–216. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.06.009>
- Karydas, C., Tzoraki, O., Panagos, P., 2015. A New Spatiotemporal Risk Index for Heavy Metals: Application in Cyprus. *Water* 7, 4323–4342. <https://doi.org/10.3390/w7084323>
- Kellogg, C.A., Griffin, D.W., 2006. Aerobiology and the global transport of desert dust. *Trends Ecol. Evol.* 21, 638–644. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2006.07.004>
- Klee, R.J., Graedel, T.E., 2004. ELEMENTAL CYCLES: A Status Report on Human or Natural Dominance. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 29, 69–107. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.29.042203.104034>
- Kolak, J.J., Long, D.T., Beals, T.M., Eisenrich, S.J., Swackhamer, D.L., 1998. Anthropogenic inventories and historical and present accumulation rates of copper in Great Lakes sediments. *Appl. Geochem.* 13, 59–75. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00054-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00054-1)
- Komárek, M., Čadková, E., Chrastný, V., Bordas, F., Bollinger, J.-C., 2010. Contamination of vineyard soils with fungicides: A review of environmental and toxicological aspects. *Environ. Int.* 36, 138–151. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.10.005>
- Köppen, W., 1900. Versuch einer Klassifikation der Klimate, vorzugsweise nach ihren Beziehungen zur Pflanzenwelt. *Geographische Zeitschrift* 6, 657–679.
- Kosmas, C., Danalatos, N., Cammeraat, L.H., Chabart, M., Diamantopoulos, J., Farand, R., Gutierrez, L., Jacob, A., Marques, H., Martinez-Fernandez, J., Mizara, A., Moustakas, N., Nicolau, J.M., Oliveros, C., Pinna, G., Puddu, R., Puigdefabregas, J., Roxo, M., Simao, A., Stamou, G., Tomasi, N., Usai, D., Vacca, A., 1997. The effect of land use on runoff and soil erosion rates under Mediterranean conditions. *CATENA* 29, 45–59. [https://doi.org/10.1016/S0341-8162\(96\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(96)00062-8)
- Kourgialas, N.N., Dokou, Z., Karatzas, G.P., 2015. Statistical analysis and ANN modeling for predicting hydrological extremes under climate change scenarios: The example of a small Mediterranean agro-watershed. *J. Environ. Manage.* 154, 86–101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.02.034>
- Labrousse, C., 2020. Changements climatiques et hydrologiques en Méditerranée nord-occidentale: évolutions au cours des 60 dernières années, pour le 21ème siècle, et impacts sur l'activité viticole. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 255p.

- Labrousse, C., Ludwig, W., Pinel, S., Sadaoui, M., Lacquement, G., 2020. Unravelling Climate and Anthropogenic Forcings on the Evolution of Surface Water Resources in Southern France. *Water* 12, 3581. <https://doi.org/10.3390/w12123581>
- Labrousse, C., Ludwig, W., Pinel, S., Sadaoui, M., Toreti, A., Lacquement, G., 2022. Declining water resources in response to global warming and changes in atmospheric circulation patterns over southern Mediterranean France. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 26, 6055–6071. <https://doi.org/10.5194/hess-26-6055-2022>
- Lamancusa, C., Wagstrom, K., 2019. Global transport of dust emitted from different regions of the Sahara. *Atmos. Environ.* 214, 116734. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.042>
- Lantzy, R.J., Mackenzie, F.T., 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 511–525. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90162-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90162-5)
- Laurent, B., Losno, R., Chevaillier, S., Vincent, J., Roulet, P., Bon Nguyen, E., Ouboulmane, N., Triquet, S., Fornier, M., Raimbault, P., Bergametti, G., 2015. An automatic collector to monitor insoluble atmospheric deposition: application for mineral dust deposition. *Atmospheric Meas. Tech.* 8, 2801–2811. <https://doi.org/10.5194/amt-8-2801-2015>
- Lawson, N.M., Mason, R.P., Laporte, J.-M., 2001. The fate and transport of mercury, methylmercury, and other trace metals in Chesapeake Bay tributaries. *Water Res.* 35, 501–515. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00267-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00267-0)
- Le Gall, M., Ayrault, S., Evrard, O., Laceby, 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>
- Lespinas, F., 2008. Impact du changement climatique sur l'hydrologie des fleuves côtiers en région Languedoc-Roussillon. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 339p.
- Lespinas, F., Ludwig, W., Heussner, S., 2014. Hydrological and climatic uncertainties associated with modeling the impact of climate change on water resources of small Mediterranean coastal rivers. *J. Hydrol.* 511, 403–422. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.01.033>
- Lespinas, F., Ludwig, W., Heussner, S., 2010. Impact of recent climate change on the hydrology of coastal Mediterranean rivers in Southern France. *Clim. Change* 99, 425–456. <https://doi.org/10.1007/s10584-009-9668-1>
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J.C., Boughriet, A., 2009. Water-Quality Diagnosis and Metal Distribution in a Strongly Polluted Zone of Deûle River (Northern France). *Water, Air, Soil Pollut.* 198, 31–44. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9823-8>

- Li, Y., Zhou, S., Jia, Z., Liu, K., Wang, G., 2021. Temporal and spatial distributions and sources of heavy metals in atmospheric deposition in western Taihu Lake, China. *Environ. Pollut.* 284, 117465. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117465>
- Lionello, P., Abrantes, F., Gacic, M., Planton, S., Trigo, R., Ulbrich, U., 2014. The climate of the Mediterranean region: research progress and climate change impacts. *Reg. Environ. Change* 14, 1679–1684. <https://doi.org/10.1007/s10113-014-0666-0>
- Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R., Alpert, P., Artale, V., Li, L., ... & Xoplaki, E., 2006. The Mediterranean climate: an overview of the main characteristics and issues. *Developments in earth and environmental sciences*, 4, 1-26.
- Lionello, P., Scarascia, L., 2020. The relation of climate extremes with global warming in the Mediterranean region and its north versus south contrast. *Reg. Environ. Change* 20, 31. <https://doi.org/10.1007/s10113-020-01610-z>
- Liu, H.-L., Zhou, Jun, Li, M., Obrist, D., Wang, X.-Z., Zhou, Jing, 2021. Chemical speciation of trace metals in atmospheric deposition and impacts on soil geochemistry and vegetable bioaccumulation near a large copper smelter in China. *J. Hazard. Mater.* 413, 125346. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125346>
- Llasat, M.C., Llasat-Botija, M., Petrucci, O., Pasqua, A.A., Rosselló, J., Vinet, F., Boissier, L., 2013. Towards a database on societal impact of Mediterranean floods within the framework of the HYMEX project. *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.* 13, 1337–1350. <https://doi.org/10.5194/nhess-13-1337-2013>
- Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., 1996. Saharan Dust Input to the Western Mediterranean: An Eleven Years Record in Corsica, in: Guerzoni, S., Chester, R. (Eds.), *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, Environmental Science and Technology Library. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 191–199. https://doi.org/10.1007/978-94-017-3354-0_18
- Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321, 427–428. <https://doi.org/10.1038/321427a0>
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Machu, Y., 2021. Pollution au Vanadium suspectée dans le périmètre de la Réserve Naturelle Marine de Cerbère-Banyuls. Rapport de stage de master 2, Université de Perpignan Via Domitia.
- Mahamoud Ahmed, A., Lyautey, E., Bonnineau, C., Dabrin, A., Pesce, S., 2018. Environmental Concentrations of Copper, Alone or in Mixture With Arsenic, Can Impact River Sediment Microbial Community Structure and Functions. *Front. Microbiol.* 9, 1852. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01852>

- Mahato, M.K., Singh, A.K., 2020. Evaluation of atmospheric dust deposition rates and their mineral characterization in copper and iron mining areas, Singhbhum, India. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 70, 1378–1389. <https://doi.org/10.1080/10962247.2020.1818647>
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean: ATMOSPHERIC IRON DEPOSITION. *Glob. Biogeochem. Cycles* 19, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2004GB002402>
- Marin, B., 1998. Répartition et fractionnement géochimique des éléments traces dans les sédiments marins. Application à la marge continentale du Golfe du Lion (Méditerranée nord-ouest, France). Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, pp. 393.
- Marina-Montes, C., Pérez-Arribas, L.V., Escudero, M., Anzano, J., Cáceres, J.O., 2020. Heavy metal transport and evolution of atmospheric aerosols in the Antarctic region. *Sci. Total Environ.* 721, 137702. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137702>
- Maring, H.B., Duce, R.A., 1989. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater: 2. Copper. *J. Geophys. Res. Oceans* 94, 1039–1045. <https://doi.org/10.1029/JC094iC01p01039>
- Martin, J.-M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Han, G., 1989. River versus atmospheric input of material to the mediterranean sea: an overview. *Mar. Chem.* 28, 159–182. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90193-X)
- Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* 7, 173–206. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(79\)90039-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90039-2)
- Martínez-Guijarro, R., Paches, M., Romero, I., Aguado, D., 2019. Enrichment and contamination level of trace metals in the Mediterranean marine sediments of Spain. *Sci. Total Environ.* 693, 133566. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.372>
- Martínez-Santos, M., Probst, A., García-García, J., Ruiz-Romera, E., 2015. Influence of anthropogenic inputs and a high-magnitude flood event on metal contamination pattern in surface bottom sediments from the Deba River urban catchment. *Sci. Total Environ.* 514, 10–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.078>
- Martínez-Casasnovas, J.A., Ramos, M.C., Ribes-Dasi, M., 2002. Soil erosion caused by extreme rainfall events: mapping and quantification in agricultural plots from very detailed digital elevation models. *Geoderma* 105, 125–140. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00096-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00096-9)
- Masseroni, D., Camici, S., Cislighi, A., Vacchiano, G., Massari, C., Brocca, L., 2021. The 63-year changes in annual streamflow volumes across Europe with a focus on the Mediterranean basin. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 25, 5589–5601. <https://doi.org/10.5194/hess-25-5589-2021>

- Masson, M., Blanc, G., Schäfer, J., 2006. Geochemical signals and source contributions to heavy metal (Cd, Zn, Pb, Cu) fluxes into the Gironde Estuary via its major tributaries. *Sci. Total Environ.* 370, 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.06.011>
- 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>
- Mateo-Sagasta, J., Zadeh, S. M., Turrall, H., & Burke, J., 2017. Water pollution from agriculture: a global review. Executive summary, 35.
- Matsunaga, T., 2000. Chapter 23 The fate of several radionuclides derived from atmospheric fallout in a river watershed, in: *Trace Metals in the Environment*. Elsevier, pp. 549–564. [https://doi.org/10.1016/S0927-5215\(00\)80026-0](https://doi.org/10.1016/S0927-5215(00)80026-0)
- Matsunaga, T., Tsuduki, K., Yanase, N., Kritsanawanuwat, R., Ueno, T., Hanzawa, Y., Naganawa, H., 2014. Temporal variations in metal enrichment in suspended particulate matter during rainfall events in a rural stream. *Limnology* 15, 13–25. <https://doi.org/10.1007/s10201-013-0409-9>
- McKee, T. B., Doesken, N. J., & Kleist, J., 1993. The relationship of drought frequency and duration to time scales. In *Proceedings of the 8th Conference on Applied Climatology* (Vol. 17, No. 22, pp. 179-183).
- Meloni, D., di Sarra, A., Monteleone, F., Pace, G., Piacentino, S., Sferlazzo, D.M., 2008. Seasonal transport patterns of intense Saharan dust events at the Mediterranean island of Lampedusa. *Atmospheric Res.* 88, 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2007.10.007>
- Meslard, F., Balouin, Y., Robin, N., Bourrin, F., 2022. Assessing the Role of Extreme Mediterranean Events on Coastal River Outlet Dynamics. *Water* 14, 2463. <https://doi.org/10.3390/w14162463>
- Messing, P.G., 2014. Pesticides in the Air, Atmospheric Deposits, and Surface Waters of Canada. Thèse de doctorat, Université de Manitoba, 135p.
- Meybeck, M., 2003. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 358, 1935–1955. <https://doi.org/10.1098/rstb.2003.1379>
- Meybeck, M., 2013. Heavy metal contamination in rivers across the globe: an indicator of complex interactions between societies and catchments. *Understanding freshwater quality problems in a changing world*. IAHS Publ, 361.
- Meybeck, M., 1983. Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. *Dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships*, 141, 173-192.
- Meybeck, M., Horowitz, A., Grosbois, C., 2004. The geochemistry of Seine River Basin particulate matter: distribution of an integrated metal pollution index. *Sci. Total Environ.* 328, 219–236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.01.024>

- 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). *Sci. Total Environ.* 375, 204–231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.017>
- Migon, C., 1993. Riverine and atmospheric inputs of heavy metals to the Ligurian sea. *Sci. Total Environ.* 138, 289–299. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(93\)90422-3](https://doi.org/10.1016/0048-9697(93)90422-3)
- Migon, C., Caccia, J.-L., 1990. Separation of anthropogenic and natural emissions of particulate heavy metals in the western Mediterranean atmosphere. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 24, 399–405. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90120-C](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90120-C)
- Migon, C., Journel, B., Nicolas, E., 1997. Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea. *Atmos. Environ.* 31, 889–896. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(96\)00242-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00242-7)
- Migon, C., Morelli, J., Nicolas, E., Copinmontegut, G., 1991. Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea. *Sci. Total Environ.* 105, 135–148. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90336-D](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90336-D)
- Mijić, Z., Stojić, A., Perišić, M., Rajšić, S., Tasić, M., Radenković, M., Joksić, J., 2010. Seasonal variability and source apportionment of metals in the atmospheric deposition in Belgrade. *Atmos. Environ.* 44, 3630–3637. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.045>
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., 2011. *River Discharge to the Coastal Ocean: A Global Synthesis*. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511781247>
- Milliman, J.D., Farnsworth, K.L., Jones, P.D., Xu, K.H., Smith, L.C., 2008. Climatic and anthropogenic factors affecting river discharge to the global ocean, 1951–2000. *Glob. Planet. Change* 62, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2008.03.001>
- Milliman, J.D., Meade, R.H., 1983. World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. *J. Geol.* 91, 1–21. <https://doi.org/10.1086/628741>
- Miramand, P., Fichet, D., Bentley, D., Guary, J. C., & Caurant, F., 1998. Concentrations en métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn) observées le long du gradient de salinité dans le réseau trophique pélagique de l'estuaire de la Seine. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 327(4), 259-264.
- Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Lidiavignol, M., Conceicao, R., Chemale, F., 2005. Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios. *Atmos. Environ.* 39, 6204–6212. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.002>
- Mirota, M.D., Veizer, J., 1994. Geochemistry of precambrian carbonates: VI. Aphebian albanell formations, Quebec, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 1735–1745. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90533-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90533-9)

- 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. *Mar. Pollut. Bull.* 48, 78–86. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(03\)00327-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(03)00327-8)
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Gibbons, W., 2009. Identification of chemical tracers in the characterisation and source apportionment of inhalable inorganic airborne particles: an overview. *Biomarkers* 14, 17–22. <https://doi.org/10.1080/13547500902965435>
- Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., Passarini, F., 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environ. Pollut.* 124, 457–469. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00013-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00013-7)
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Tiphagne, K., Garban, B., 2005. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river Basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris. *Water. Air. Soil Pollut.* 164, 119–135. <https://doi.org/10.1007/s11270-005-1659-x>
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y.J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G., Dulac, F., 1998. Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 13137–13144. <https://doi.org/10.1029/98JD00171>
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dulac, F., Dayan, U., 1997. Control of atmospheric export of dust from North Africa by the North Atlantic Oscillation. *Nature* 387, 691–694. <https://doi.org/10.1038/42679>
- Mutillod, C., Baumberger, T., Prudent, P., Saatkamp, A., Vidal, E., Le-Mire-Pecheux, L., Affre, L., 2023. Yellow-legged gull populations (*Larus michahellis*) link the history of landfills to soil eutrophication and time-related vegetation changes on small Mediterranean islands. *Sci. Total Environ.* 878, 162948. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162948>
- Myers, N., Mittermeier, R.A., Mittermeier, C.G., Da Fonseca, G.A.B., Kent, J., 2000. Biodiversity hotspots for conservation priorities. *Nature* 403, 853–858. <https://doi.org/10.1038/35002501>
- Nash, J.E., Sutcliffe, J.V., 1970. River flow forecasting through conceptual models part I — A discussion of principles. *J. Hydrol.* 10, 282–290. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
- Nguyen, H.L., Braun, M., Szaloki, I., Baeyens, W., Van Grieken, R., Leermakers, M., 2009. Tracing the Metal Pollution History of the Tisza River Through the Analysis of a Sediment Depth Profile. *Water. Air. Soil Pollut.* 200, 119–132. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9898-2>
- Nicolau, R., Galera-Cunha, A., Lucas, Y., 2006. Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river. *Chemosphere* 63, 469–476. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.08.025>

- Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M., 2012. Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river. *Water Res.* 46, 6625–6637. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.031>
- Nirel, P., & Pasquini, F., 2010. Differentiation of copper pollution origin: agricultural and urban sources. In *Novatech 2010-7ème Conférence internationale sur les techniques et stratégies durables pour la gestion des eaux urbaines par temps de pluie/7th International Conference on sustainable techniques and strategies for urban water management* (pp. 1-6). GRAIE, Lyon, France.
- Nriagu, J.O., 1989a. Natural Versus Anthropogenic Emissions of Trace Metals to the Atmosphere, in: Pacyna, J.M., Ottar, B. (Eds.), *Control and Fate of Atmospheric Trace Metals*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 3–13. https://doi.org/10.1007/978-94-009-2315-7_1
- Nriagu, J.O., 1989b. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* 338, 47–49. <https://doi.org/10.1038/338047a0>
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333, 134–139. <https://doi.org/10.1038/333134a0>
- Nystrand, M.I., Österholm, P., Nyberg, M.E., Gustafsson, J.P., 2012. Metal speciation in rivers affected by enhanced soil erosion and acidity. *Appl. Geochem.* 27, 906–916. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.01.009>
- Odabasi, M., Muezzinoglu, A., Bozlaker, A., 2002. Ambient concentrations and dry deposition fluxes of trace elements in Izmir, Turkey. *Atmos. Environ.* 36, 5841–5851. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00644-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00644-1)
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Eiriksdottir, E.S., Jones, M., Pearce, C.R., Jeandel, C., 2011. The role of riverine particulate material on the global cycles of the elements. *Appl. Geochem.* 26, S365–S369. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.062>
- Okubo, A., Takeda, S., Obata, H., 2013. Atmospheric deposition of trace metals to the western North Pacific Ocean observed at coastal station in Japan. *Atmospheric Res.* 129–130, 20–32. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.03.014>
- Ollivier, P., Hamelin, B., Radakovitch, O., 2010. Seasonal variations of physical and chemical erosion: A three-year survey of the Rhone River (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 907–927. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.037>
- Ollivier, P., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2011. Major and trace element partition and fluxes in the Rhône River. *Chem. Geol.* 285, 15–31. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.011>
- Ounissi, M., Laskri, H., Ziouch, O.R., Justić, D., 2021. Riverine and wet atmospheric nutrient inputs to the Southwestern Mediterranean region of North Africa. *Mar. Chem.* 228, 103915. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2020.103915>

- Oursel, B., Garnier, C., Durrieu, G., Mounier, S., Omanović, D., Lucas, Y., 2013. Dynamics and fates of trace metals chronically input in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area. *Mar. Pollut. Bull.* 69, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.01.023>
- Oursel, B., Garnier, C., Zebracki, M., Durrieu, G., Paireaud, I., Omanović, D., Cossa, D., Lucas, Y., 2014. Flood inputs in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area: Dynamic and fate of trace metals. *Mar. Chem.* 167, 44–56. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.08.005>
- Pacyna, J. M., 1984. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment* (1967), 18(1), 41-50.
- Panagos, P., Ballabio, C., Lugato, E., Jones, A., Borrelli, P., Scarpa, S., Orgiazzi, A., Montanarella, L., 2018. Potential Sources of Anthropogenic Copper Inputs to European Agricultural Soils. *Sustainability* 10, 2380. <https://doi.org/10.3390/su10072380>
- Panagos, P., Borrelli, P., Poesen, J., Meusburger, K., Ballabio, C., Lugato, E., Montanarella, L., Alewell, C., 2016. Reply to the comment on “The new assessment of soil loss by water erosion in Europe” by Fiener & Auerswald. *Environ. Sci. Policy* 57, 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2015.12.011>
- Panagos, P., Van Liedekerke, M., Yigini, Y., Montanarella, L., 2013. Contaminated Sites in Europe: Review of the Current Situation Based on Data Collected through a European Network. *J. Environ. Public Health* 2013, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2013/158764>
- Pandey, J., Shubhashish, K., & Pandey, R., 2010. Heavy metal contamination of Ganga river at Varanasi in relation to atmospheric deposition. *Tropical Ecology*, 51(2), 365-373.
- Pérez-Cutillas, P., Baños Páez, P., Banos-González, I., 2020. Variability of Water Balance under Climate Change Scenarios. Implications for Sustainability in the Rhône River Basin. *Sustainability* 12, 6402. <https://doi.org/10.3390/su12166402>
- Person, A., Petit-Coviaux, F., Le Moullec, Y., Festy, B., 1993. Contribution des principales sources en métaux et métalloïdes à la pollution particulaire dans l’agglomération parisienne. *Pollut. Atmos.* <https://doi.org/10.4267/pollution-atmospherique>.
- Petelet-Giraud, Emmanuelle, Negrel, P., 2007. Geochemical flood deconvolution in a Mediterranean catchment (Hérault, France) by Sr isotopes, major and trace elements. *J. Hydrol.* 337, 224–241. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.01.037>
- Petit, J.C.J., Schäfer, J., Coynel, A., Blanc, G., Deycard, V.N., Derriennic, H., Lancelleur, L., Dutruch, L., Bossy, C., Mattielli, N., 2013. Anthropogenic sources and biogeochemical reactivity of particulate and dissolved Cu isotopes in the turbidity gradient of the Garonne River (France). *Chem. Geol.* 359, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.019>
- Pey, J., Pérez, N., Castillo, S., Viana, M., Moreno, T., Pandolfi, M., López-Sebastián, J.M., Alastuey, A., Querol, X., 2009. Geochemistry of regional background aerosols in the

Western Mediterranean. Atmospheric Res. 94, 422–435.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.07.001>

- Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F., Stafoggia, M., 2013. African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001–2011: PM¹⁰ concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 1395–1410. <https://doi.org/10.5194/acp-13-1395-2013>
- Phillips, J.M., Russell, M.A., Walling, D.E., 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrol. Process.* 14, 2589–2602. [https://doi.org/10.1002/1099-1085\(20001015\)14:14<2589::AID-HYP94>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1099-1085(20001015)14:14<2589::AID-HYP94>3.0.CO;2-D)
- Pietrzak, U., McPhail, D.C., 2004. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma* 122, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.005>
- Pont, D., Simonnet, J.-P., Walter, A.V., 2002. Medium-term Changes in Suspended Sediment Delivery to the Ocean: Consequences of Catchment Heterogeneity and River Management (Rhône River, France). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 1–18. <https://doi.org/10.1006/ecss.2001.0829>
- 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>
- Poulier, G., Miege, C., & Coquery, M., 2018. Evaluation des sources de contaminants organiques dans les matières en suspension du bassin du Rhône (Doctoral dissertation, Inrae).
- Poulton, S.W., Raiswell, R., 2000. Solid phase associations, oceanic fluxes and the anthropogenic perturbation of transition metals in world river particulates. *Mar. Chem.* 72, 17–31. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00060-8](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00060-8)
- Prospero, J.M., Ginoux, P., Torres, O., Nicholson, S.E., Gill, T.E., 2002. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the nimbus 7 total ozone mapping spectrometer (toms) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.* 40. <https://doi.org/10.1029/2000RG000095>
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Perez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Kocak, M., 2009. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmos Chem Phys* 17.
- Rabiet, M., Coquery, M., Carlier, N., Gahou, J., Gouy, V., 2015. Transfer of metal(loid)s in a small vineyard catchment: contribution of dissolved and particulate fractions in river for contrasted hydrological conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 19224–19239. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5079-1>

- Radakovitch, O., Gattacecca, J., Ambrosi, J. P., Resongles, E., Véron, A., & Guilhou, A. 2017. Évaluation des sources de contaminants métalliques. OSR4| Action IV. 2 (Doctoral dissertation, Cerege).
- Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., Probst, J.-L., 2008. Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 77, 285–295. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.09.028>
- Raimbault, P., Durrieu De Madron, X., 2003. Research activities in the Gulf of Lion (NW Mediterranean) within the 1997–2001 PNEC project. *Oceanol. Acta* 26, 291–298. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(03\)00030-6](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(03)00030-6)
- Ranjard, L., Nowak, V., Echairi, A., Faloya, V., Chaussod, R., 2008. The dynamics of soil bacterial community structure in response to yearly repeated agricultural copper treatments. *Res. Microbiol.* 159, 251–254. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2008.02.004>
- Rauch, J.N., Pacyna, J.M., 2009. Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles: GLOBAL METAL CYCLES. *Glob. Biogeochem. Cycles* 23, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2008GB003376>
- Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background—concept and reality. *Sci. Total Environ.* 350, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>
- Remoudaki, E., Bergametti, G., Losno, R., 1991. On the dynamic of the atmospheric input of copper and manganese into the Western mediterranean sea. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 25, 733–744. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90072-F](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90072-F)
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Dezileau, L., Viers, J., Elbaz-Poulichet, F., 2014. Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Sci. Total Environ.* 481, 509–521. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.078>
- Resongles, E., Casiot, C., Freydier, R., Le Gall, M., Elbaz-Poulichet, F., 2015. Variation of dissolved and particulate metal(loid) (As, Cd, Pb, Sb, Tl, Zn) concentrations under varying discharge during a Mediterranean flood in a former mining watershed, the Gardon River (France). *J. Geochem. Explor.* 158, 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.07.010>
- Ribolzi, O., Valles, V., Gomez, L., Voltz, M., 2002. Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment. *Environ. Pollut.* 117, 261–271. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00274-3](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00274-3)
- Ridame, C., Guieu, C., 2002. Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.* 47, 856–869. <https://doi.org/10.4319/lo.2002.47.3.0856>
- Ridame, C., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., 1999. Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron, and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past

- decade (1985-1997). *J. Geophys. Res. Atmospheres* 104, 30127–30138. <https://doi.org/10.1029/1999JD900747>
- Ridame, C., Le Moal, M., Guieu, C., Ternon, E., Biegala, I.C., L'Helguen, S., Pujo-Pay, M., 2011. Nutrient control of N₂ fixation in the oligotrophic Mediterranean Sea and the impact of Saharan dust events. *Biogeosciences* 8, 2773–2783. <https://doi.org/10.5194/bg-8-2773-2011>
- Rodá, F., Bellot, J., Avila, A., Escarré, A., Piñol, J., Terradas, J., 1993. Saharan dust and the atmospheric inputs of elements and alkalinity to mediterranean ecosystems. *Water. Air. Soil Pollut.* 66, 277–288. <https://doi.org/10.1007/BF00479851>
- Rodríguez, S., Calzolari, G., Chiari, M., Nava, S., García, M.I., López-Solano, J., Marrero, C., López-Darias, J., Cuevas, E., Alonso-Pérez, S., Prats, N., Amato, F., Lucarelli, F., Querol, X., 2020. Rapid changes of dust geochemistry in the Saharan Air Layer linked to sources and meteorology. *Atmos. Environ.* 223, 117186. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117186>
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Kallos, G., Kakaliagou, O., 2001. Saharan dust contributions to PM₁₀ and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmos. Environ.* 35, 2433–2447. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00496-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00496-9)
- Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., Zancanaro, A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice. *Environ. Int.* 31, 959–974. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.05.006>
- Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Zancanaro, A., & Rampazzo, G., 2003. Inter-annual variability in atmospheric input and partitioning of heavy metals in the Lagoon of Venice. *Annali di chimica*, 93, 457-464.
- Roussiez, V., 2006. Les éléments métalliques. Traceurs de la pression anthropique et du fonctionnement hydro-sédimentaire du golfe du Lion. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 247p.
- Roussiez, V., Aloisi, J.-C., Monaco, A., Ludwig, W., 2005a. Early muddy deposits along the Gulf of Lions shoreline : A key for a better understanding of land-to-sea transfer of sediments and associated pollutant fluxes. *Mar. Geol.* 222–223, 345–358. <https://doi.org/10.1016/j.margeo.2005.06.023>
- Roussiez, V., Aubert, D., Heussner, S., 2013a. Continental sources of particles escaping the Gulf of Lion evidenced by rare earth elements: Flood vs. normal conditions. *Mar. Chem.* 153, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.04.010>
- Roussiez, V., Heussner, S., Ludwig, W., Radakovitch, O., Durrieu de Madron, X., Guieu, C., Probst, J.-L., Monaco, A., Delsaut, N., 2012. Impact of oceanic floods on particulate metal inputs to coastal and deep-sea environments: A case study in the NW Mediterranean Sea. *Cont. Shelf Res.* 45, 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2012.05.012>

- Roussiez, V., Ludwig, W., Monaco, A., Probst, J.-L., Bouloubassi, I., Buscail, R., Saragoni, G., 2006. Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): A multi-tracer approach. *Cont. Shelf Res.* 26, 1843–1857. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.04.010>
- Roussiez, V., Ludwig, W., Probst, J.-L., Monaco, A., 2005b. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Environ. Pollut.* 138, 167–177. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.02.004>
- Roussiez, V., Ludwig, W., Radakovitch, O., Probst, J.-L., Monaco, A., Charrière, B., Buscail, R., 2011. Fate of metals in coastal sediments of a Mediterranean flood-dominated system: An approach based on total and labile fractions. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 92, 486–495. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.02.009>
- Roussiez, V., Probst, A., Probst, J.-L., 2013b. Significance of floods in metal dynamics and export in a small agricultural catchment. *J. Hydrol.* 499, 71–81. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.06.013>
- Russell, M. A., Walling, D. E., & Hodgkinson, R. A., 2000. Appraisal of a simple sampling device for collecting time-integrated fluvial suspended sediment samples. *IAHS Publication (International Association of Hydrological Sciences)*, (263), 119-127.
- Ruyters, S., Salaets, P., Oorts, K., & Smolders, E., 2013. Copper toxicity in soils under established vineyards in Europe: a survey. *Science of the Total Environment*, 443, 470-477.
- Sabatier, P., Poulenard, J., Fanget, B., Reyss, J.-L., Develle, A.-L., Wilhelm, B., Ployon, E., Pignol, C., Naffrechoux, E., Dorioz, J.-M., Montuelle, B., Arnaud, F., 2014. Long-term relationships among pesticide applications, mobility, and soil erosion in a vineyard watershed. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 111, 15647–15652. <https://doi.org/10.1073/pnas.1411512111>
- Sabin, L.D., Lim, J.H., Stolzenbach, K.D., Schiff, K.C., 2005. Contribution of trace metals from atmospheric deposition to stormwater runoff in a small impervious urban catchment. *Water Res.* 39, 3929–3937. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.07.003>
- Saby, N.P.A., Marchant, B.P., Lark, R.M., Jolivet, C.C., Arrouays, D., 2011. Robust geostatistical prediction of trace elements across France. *Geoderma* 162, 303–311. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.03.001>
- Sadaoui, M., 2016. Variabilité et évolution des apports de matières en suspension dans la zone côtière : approche multi-échelle dans le bassin de la Méditerranée. Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, 338p.
- Sadaoui, M., Ludwig, W., Bourrin, F., Raimbault, P., 2016. Controls, budgets and variability of riverine sediment fluxes to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *J. Hydrol.* 540, 1002–1015. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.07.012>

- Sadaoui, M., Ludwig, W., Bourrin, F., Romero, E., 2018. The impact of reservoir construction on riverine sediment and carbon fluxes to the Mediterranean Sea. *Prog. Oceanogr.*, Special issue of MERMEX project: Recent advances in the oceanography of the Mediterranean Sea 163, 94–111. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2017.08.003>
- Salvador, P., Alonso-Pérez, S., Pey, J., Artíñano, B., De Bustos, J.J., Alastuey, A., Querol, X., 2014. African dust outbreaks over the western Mediterranean Basin: 11-year characterization of atmospheric circulation patterns and dust source areas. *Atmospheric Chem. Phys.* 14, 6759–6775. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6759-2014>
- Sánchez, E., Gallardo, C., Gaertner, M.A., Arribas, A., Castro, M., 2004. Future climate extreme events in the Mediterranean simulated by a regional climate model: a first approach. *Glob. Planet. Change* 44, 163–180. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2004.06.010>
- SANDRE, 2015. Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau. <<http://www.sandre.eaufrance.fr/>> (Consulted in January 2015).
- Santos-Echeandia, J., Laglera, L.M., Prego, R., Van Den Berg, C.M.G., 2008. Copper speciation in continental inputs to the Vigo Ria: Sewage discharges versus river fluxes. *Mar. Pollut. Bull.* 56, 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2007.10.021>
- Scheifinger, H., Kaiser, A., 2007. Validation of trajectory statistical methods. *Atmos. Environ.* 41, 8846–8856. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.08.034>
- Scheuvens, D., Schütz, L., Kandler, K., Ebert, M., & Weinbruch, S. 2013. Bulk composition of northern African dust and its source sediments—A compilation. *Earth-Science Reviews*, 116, 170-194.
- Schleicher, N., Norra, S., Chai, F., Chen, Y., Wang, S., Stüben, D., 2010. Anthropogenic versus geogenic contribution to total suspended atmospheric particulate matter and its variations during a two-year sampling period in Beijing, China. *J Env. Monit* 12, 434–441. <https://doi.org/10.1039/B914739J>
- Schleicher, N.J., Dong, S., Packman, H., Little, S.H., Ochoa Gonzalez, R., Najorka, J., Sun, Y., Weiss, D.J., 2020. A Global Assessment of Copper, Zinc, and Lead Isotopes in Mineral Dust Sources and Aerosols. *Front. Earth Sci.* 8, 167. <https://doi.org/10.3389/feart.2020.00167>
- Serrat, P., 1999. Dynamique sédimentaire actuelle d'un système fluvial méditerranéen: l'Agly (France): Present sediment yield from a Mediterranean fluvial system: the Agly river (France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 329(3), 189-196.
- Serrat, P., Depaetere, C., 1997. Incidences de facteurs géomorphologiques dans le fonctionnement d'un bassin en situation de crue: l'exemple de l'Agly (Pyrénées-Orientales)/Relationships between geomorphologic features and hydrological processes in a catchment area during storm events: the case of the Agly river catchment (Pyrénées-Orientales). *Géomorphologie Relief Process. Environ.* 3, 73–87. <https://doi.org/10.3406/morfo.1997.902>

- Serrat, P., Ludwig, W., Navarro, B., Blazi, J.-L., 2001. Variabilité spatio-temporelle des flux de matières en suspension d'un fleuve côtier méditerranéen : la Têt (France). *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIA - Earth Planet. Sci.* 333, 389–397. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(01\)01652-4](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(01)01652-4)
- Shao, Y., Wyrwoll, K.-H., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G.H., Mikami, M., Tanaka, T.Y., Wang, X., Yoon, S., 2011. Dust cycle: An emerging core theme in Earth system science. *Aeolian Res.* 2, 181–204. <https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2011.02.001>
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M., 2008. Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi City, India. *Environ. Monit. Assess.* 142, 269–278. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9924-7>
- Shotyk, W., 2020. Natural and anthropogenic sources of copper to organic soils: a global, geochemical perspective. *Can. J. Soil Sci.* 100, 516–536. <https://doi.org/10.1139/cjss-2019-0161>
- Siudek, P., & Frankowski, M., 2017. Atmospheric deposition of trace elements at urban and forest sites in central Poland—Insight into seasonal variability and sources. *Atmospheric Research*, 198, 123-131.
- Smriti, A. A., Lodhi, S., & Shukla, S., 2023. Copper toxicity in aquatic ecosystem: A Review. *Int J Fish Aquat Stud*, 11(4), 134-138.
- Steinnes, E., Friedland, A.J., 2006. Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: Existing and missing knowledge. *Environ. Rev.* 14, 169–186. <https://doi.org/10.1139/a06-002>
- Stohl, A., 1998. Computation, accuracy and applications of trajectories—A review and bibliography. *Atmos. Environ.* 32, 947–966. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00457-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00457-3)
- Strady, E., Kervella, S., Blanc, G., Robert, S., Yves Stanisière, J., Coynel, A., Schäfer, J., 2011. Spatial and temporal variations in trace metal concentrations in surface sediments of the Marennes Oléron Bay. Relation to hydrodynamic forcing. *Cont. Shelf Res.* 31, 997–1007. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2011.03.006>
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>
- Sweet, C.W., Vermette, S.J., Landsberger, S., 1993. Sources of toxic trace elements in urban air in Illinois. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2502–2510. <https://doi.org/10.1021/es00048a030>
- Sweet, C. W., Weiss, A., & Vermette, S. J., 1998. Atmospheric deposition of trace metals at three sites near the Great Lakes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 103, 423-439.
- Syvitski, J.P.M., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., Green, P., 2005. Impact of Humans on the Flux of Terrestrial Sediment to the Global Coastal Ocean. *Science* 308, 376–380. <https://doi.org/10.1126/science.1109454>

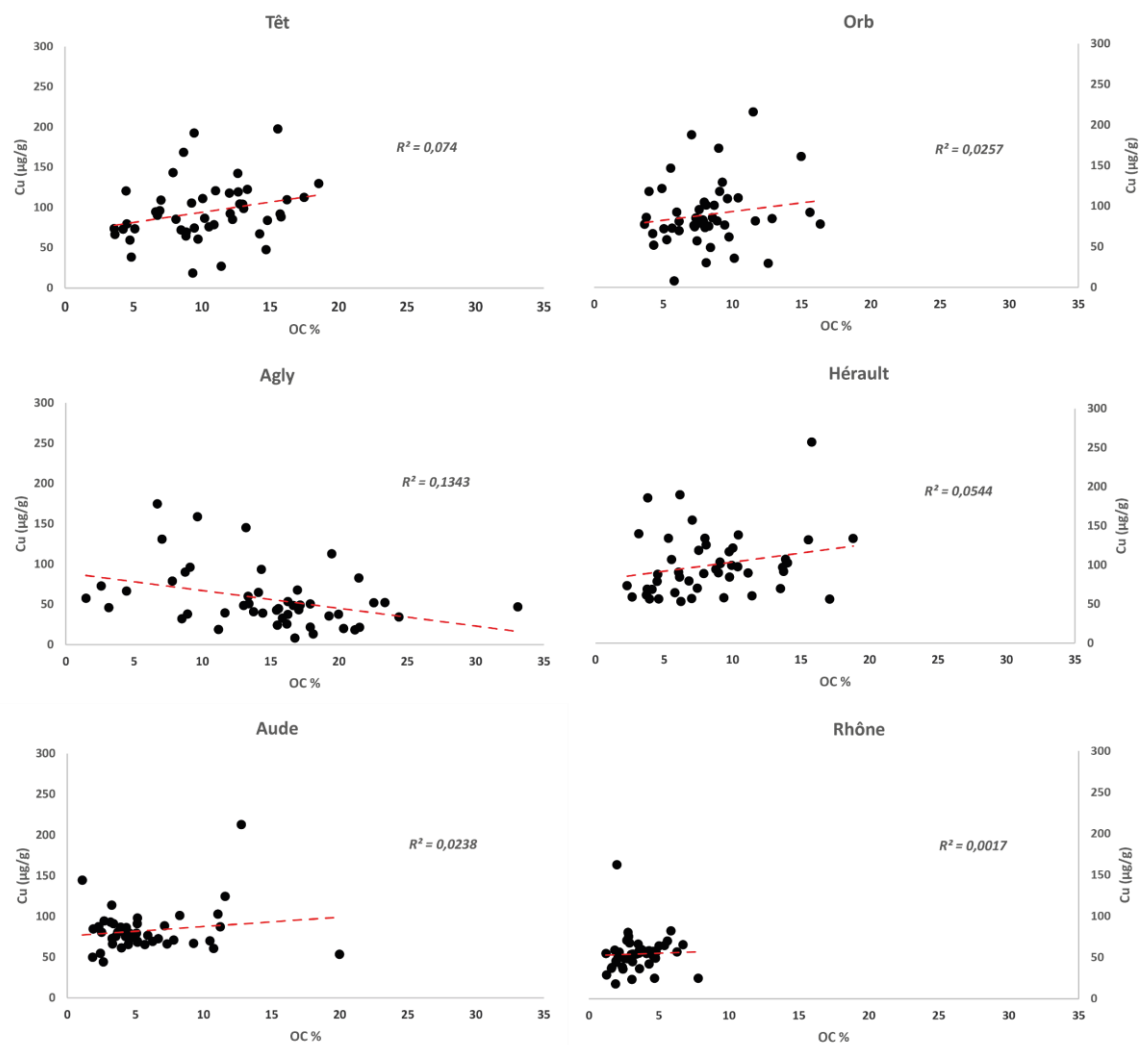
- Tang, A., Liu, R., Ling, M., Xu, L., Wang, J., 2010. Distribution Characteristics and Controlling Factors of Soluble Heavy Metals in the Yellow River Estuary and Adjacent Sea. *Procedia Environ. Sci.* 2, 1193–1198. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2010.10.129>
- Tasdemir, Y., Kural, C., Cindoruk, S.S., Vardar, N., 2006. Assessment of trace element concentrations and their estimated dry deposition fluxes in an urban atmosphere. *Atmospheric Res.* 81, 17–35. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2005.10.003>
- Ternon, E., Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.D., Leblond, N., Bosc, E., Gasser, E., Miquel, J.C., Martin J.M., 2010. The impact of Saharan dust on the particulate export in the water column of the North Western Mediterranean Sea. *Biogeosciences* 7, 3, 809-826. <https://doi.org/10.5194/bg-7-809-2010>
- Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepidis, A., Mihalopoulos, N., 2010. The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern Mediterranean seawater. *Mar. Chem., Aerosol chemistry and impacts on the ocean* 120, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.02.003>
- Thevenon, F., Wirth, S.B., Fujak, M., Poté, J., Girardclos, S., 2013. Human impact on the transport of terrigenous and anthropogenic elements to peri-alpine lakes (Switzerland) over the last decades. *Aquat. Sci.* 75, 413–424. <https://doi.org/10.1007/s00027-013-0287-6>
- 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>
- Tsakiris, G., & Vangelis, H. J. E. W., 2005. Establishing a drought index incorporating evapotranspiration. *European water*, 9(10), 3-11.
- Turley, C.M., 1999. The changing Mediterranean Sea — a sensitive ecosystem? *Prog. Oceanogr.* 44, 387–400. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(99\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(99)00033-6)
- Turner, J. N., Brewer, P. A., Macklin, M. G., Hudson-Edwards, K. A., Coulthard, T. J., Howard, A. J., & Jamieson, H. E. (2002). Heavy metals and As transport under low and high flows in the River Guadiamar three years after the Aznalcóllar tailings dam failure: implications for river recovery and management. *Cuadernos de Investigación Geográfica*, 28, 31-47.
- Vermette, S.J., Peden, M.E., Willoughby, T.C., Lindberg, S.E., Weiss, A.D., 1995. Methodology for the sampling of metals in precipitation: Results of the national atmospheric deposition program (NADP) pilot network. *Atmos. Environ.* 29, 1221–1229. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)00207-2](https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)00207-2)
- Vicente-Serrano, S.M., Beguería, S., López-Moreno, J.I., 2010. A Multiscalar Drought Index Sensitive to Global Warming: The Standardized Precipitation Evapotranspiration Index. *J. Clim.* 23, 1696–1718. <https://doi.org/10.1175/2009JCLI2909.1>

- Viers, J., Dupré, B., & Gaillardet, J. (2009). Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the total Environment*, 407(2), 853-868.
- Vincent, J., Laurent, B., Losno, R., Bon Nguyen, E., Roullet, P., Sauvage, S., Chevaillier, S., Coddeville, P., Ouboulmane, N., di Sarra, A.G., Tovar-Sánchez, A., Sferlazzo, D., Massanet, A., Triquet, S., Morales Baquero, R., Fornier, M., Coursier, C., Desboeufs, K., Dulac, F., Bergametti, G., 2016. Variability of mineral dust deposition in the western Mediterranean basin and south-east of France. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 8749–8766. <https://doi.org/10.5194/acp-16-8749-2016>
- Vithanage, M., Bandara, P.C., Novo, L.A.B., Kumar, A., Ambade, B., Naveendrakumar, G., Ranagalage, M., Magana-Arachchi, D.N., 2022. Deposition of trace metals associated with atmospheric particulate matter: Environmental fate and health risk assessment. *Chemosphere* 303, 135051. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135051>
- Wagener, T., Guieu, C., Leblond, N., 2010. Effects of dust deposition on iron cycle in the surface Mediterranean Sea: results from a mesocosm seeding experiment. *Biogeosciences* 7, 3769–3781. <https://doi.org/10.5194/bg-7-3769-2010>
- Wagener, T., Guieu, C., Losno, R., Bonnet, S., Mahowald, N., 2008. Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean: Biogeochemical implications. *Glob. Biogeochem. Cycles* 22. <https://doi.org/10.1029/2007GB002984>
- Walling, D.E., 2006. Human impact on land–ocean sediment transfer by the world’s rivers. *Geomorphology* 79, 192–216. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2006.06.019>
- Wang, F. J., Chen, Y., Guo, Z. G., Gao, H. W., Mackey, K. R., Yao, X. H., ... & Paytan, A., 2017. Combined effects of iron and copper from atmospheric dry deposition on ocean productivity. *Geophysical Research Letters*, 44(5), 2546-2555.
- Wedepohl, K. H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 59(7), 1217-1232.
- Wiklund, J.A., Hall, R.I., Wolfe, B.B., Edwards, T.W., Farwell, A.J., George Dixon, D., 2014. Use of pre-industrial floodplain lake sediments to establish baseline river metal concentrations downstream of Alberta oil sands: a new approach for detecting pollution of rivers. *Environ. Res. Lett.* 9, 124019. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/9/12/124019>
- Windom, H.L., 1992. Contamination of the marine environment from land-based sources. *Mar. Pollut. Bull.* 25, 32–36. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(92\)90180-E](https://doi.org/10.1016/0025-326X(92)90180-E)
- Winsemius, H.C., Aerts, J.C.J.H., Van Beek, L.P.H., Bierkens, M.F.P., Bouwman, A., Jongman, B., Kwadijk, J.C.J., Ligtoet, W., Lucas, P.L., van Vuuren, D.P., Ward, P.J., 2016. Global drivers of future river flood risk. *Nat. Clim. Change* 6, 381–385. <https://doi.org/10.1038/nclimate2893>

- Wong, C.S.C., Li, X.D., Zhang, G., Qi, S.H., Peng, X.Z., 2003. Atmospheric deposition of heavy metals in the Pearl River Delta, China. *Atmos. Environ.* 37, 767–776. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00929-9](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00929-9)
- Wright, P., Mason, C.F., 1999. Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England. *Sci. Total Environ.* 226, 139–156. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00383-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00383-0)
- Xue, H., Sigg, L., & Gächter, R., 2000. Transport of Cu, Zn and Cd in a small agricultural catchment. *Water Research*, 34(9), 2558-2568.
- Zeng, J., Han, G., 2020. Preliminary copper isotope study on particulate matter in Zhujiang River, southwest China: Application for source identification. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 198, 110663. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110663>
- Zghaid, M., Noack, Y., Bounakla, M., & Benyaich, F., 2009. Pollution atmosphérique particulaire dans la ville de Kenitra (Maroc)[Atmospheric particulate pollution in Kenitra (Morocco)]. *Poll. Atmos*, 51(203), 313-324.
- Zhang, C., Qiao, Q., Appel, E., Huang, B., 2012. Discriminating sources of anthropogenic heavy metals in urban street dusts using magnetic and chemical methods. *J. Geochem. Explor.* 119–120, 60–75. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.06.014>
- Zhang, J., Huang, W.W., Liu, S.M., Liu, M.G., Yu, Q., Wang, J.H., 1992. Transport of particulate heavy metals towards the China Sea: a preliminary study and comparison. *Mar. Chem.* 40, 161–178. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(92\)90021-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(92)90021-2)
- Zonta, R., Collavini, F., Zaggia, L., & Zuliani, A. (2005). The effect of floods on the transport of suspended sediments and contaminants: a case study from the estuary of the Dese River (Venice Lagoon, Italy). *Environment international*, 31(7), 948-958.
- Zuo, Z. Z., Eisma, D., & Berger, G. W. (1991). Determination of sediment accumulation and mixing rates in the Gulf of Lions, Mediterranean-sea. *Oceanologica Acta*, 14(3), 253-262.

ANNEXES

Annexe 1



Annexe 1 : Diagramme de corrélation entre les teneurs en Cu particulaire et le pourcentage de carbone organique dans les matières en suspension des fleuves.

Annexe 2

Têt				
Tests	MOOSE	MES	FluxMES	
R ² modèle		0,93	0,98	Validation Modèle
n valeurs	132	132	132	
Coeff puissance		0,99	0,98	
Cu moyen (µg.g ⁻¹)	81,9	75,9	76,2	Comparaison Data
Ecart-type	32,1	0,4	2,9	
Ecart Moyen MOOSE		6,9	7,0	Statistiques
RMSE		32,4	31,6	
Coeff Corrélation		0,30	0,35	
NSE		-0,03	0,02	

Annexe 2. A : Comparaison des données de concentrations en Cu prédites avec les données observées et validation statistique via l'utilisation d'index dans la Têt

Agly				
Tests	MOOSE	MES	FluxMES	
R ² modèle		0,56	0,96	Validation Modèle
n valeurs	105	105	105	
Coeff puissance		0,74	1,09	
Cu moyen (µg.g ⁻¹)	57,2	51,3	52,5	Comparaison Data
Ecart-type	29,7	7,2	14,1	
Ecart Moyen MOOSE		22,58	12,33	Statistiques
RMSE		33,53	28,55	
Coeff Corrélation		-0,33	0,36	
NSE		-0,26	0,09	

Annexe 2. B : Comparaison des données de concentrations en Cu prédites avec les données observées et validation statistique via l'utilisation d'index dans l'Agly

Aude				
Tests	MOOSE	MES	FluxMES	
R ² modèle		0,94	0,98	Validation Modèle
n valeurs	117	117	117	
Coeff puissance		0,97	0,97	Comparaison Data
Cu moyen (µg.g ⁻¹)	78,0	74,2	74,1	
Ecart-type	23,5	1,3	4,3	
Ecart Moyen MOOSE		1,6	1,2	Statistiques
RMSE		23,4	23,1	
Coeff Corrélation		0,25	0,24	
NSE		0,00	0,03	

Annexe 2. C : Comparaison des données de concentrations en Cu prédites avec les données observées et validation statistique via l'utilisation d'index dans l'Aude

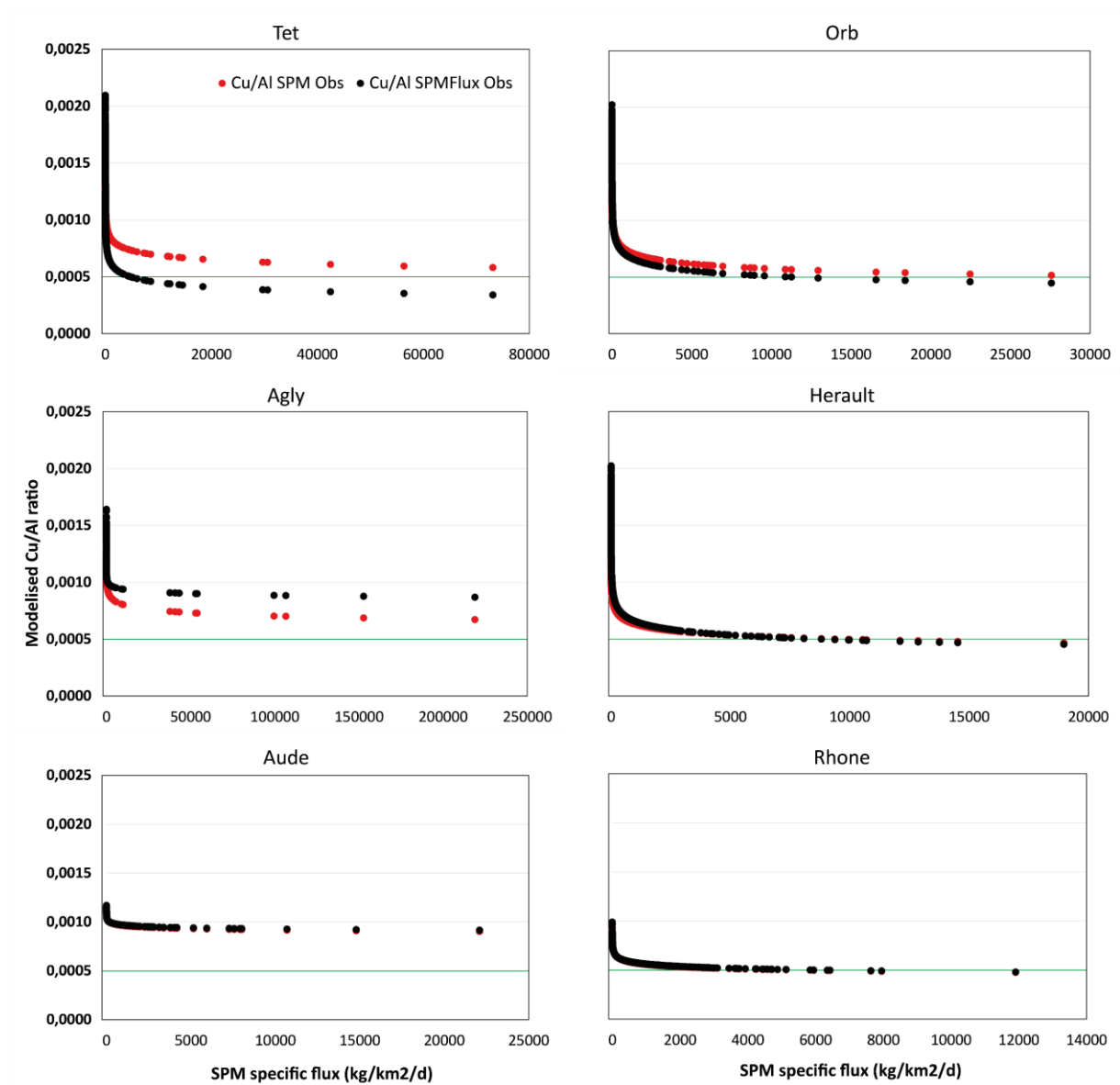
Hérault				
Tests	MOOSE	MES	FluxMES	
R ² modèle		0,73	0,92	Validation Modèle
n valeurs	119	119	119	
Coeff puissance		0,92	0,93	Comparaison Data
Cu moyen (µg.g ⁻¹)	88,7	67,9	69,5	
Ecart-type	47,7	3,3	9,0	
Ecart Moyen MOOSE		-4,0	-2,5	Statistiques
RMSE		51,1	49,6	
Coeff Corrélation		0,30	0,29	
NSE		-0,16	-0,09	

Annexe 2. d : Comparaison des données de concentrations en Cu prédites avec les données observées et validation statistique via l'utilisation d'index dans l'Hérault

Rhône				
Tests	MOOSE	MES	FluxMES	
R ² modèle		0,93	0,97	Validation Modèle
n valeurs	126	126	126	
Coeff puissance		0,87	0,91	
Cu moyen (µg.g ⁻¹)	45,13	42,31	42,56	Comparaison Data
Ecart-type	18,03	7,15	7,41	
Ecart Moyen MOOSE		4,6	5,2	
RMSE		17,1	17,1	Statistiques
Coeff Corrélation		0,35	0,34	
NSE		0,09	0,09	

Annexe 2. E : Comparaison des données de concentrations en Cu prédites avec les données observées et validation statistique via l'utilisation d'index dans le Rhône

Annexe 3



Annexe 3 : Rapports Cu/Al modélisés à partir des flux spécifiques de matières dans les fleuves bordant le Golfe du Lion

DROITS D'AUTEUR

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« Attribution-NonCommercial-Pas de modifications 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0) » disponible en ligne sur < <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/> >



Abstract (english version)

The North-Western Mediterranean, and in particular the Gulf of Lion (GoL), is one of the most productive regions of the Mediterranean, and is also considered a "hot spot" for global warming. This highly reactive zone is ideal for observing the impact of anthropogenic activities on coastal ecosystems in a context of global change. The GoL is characterized by the occurrence of extreme events (episodes of intense rainfall and Saharan wind inflow), typical of the Mediterranean climate, whose environmental consequences can be exacerbated by the high anthropogenic pressure in coastal areas. As a result, this region receives large quantities of particles and associated contaminants via rivers (notably the Rhône) and atmospheric deposits. The problem of copper is particularly acute in this region, where viticulture is highly developed and is responsible for high levels of this element in the soils. The input of large quantities of Cu into the marine environment poses an environmental threat to the entire ecosystem, as it is recognized that Cu of anthropogenic origin is more easily assimilated by organisms. Given the contrasting influences in this region, the aim of this work is to draw up a global balance sheet of Cu inputs to the GoL over the long term, in order to gain a better understanding of the dynamics of the system as a whole (rivers and atmosphere) and the potential impact on the marine realm in a context of global warming.

The monitoring of these compartments is essentially organized around SNO MOOSE, an observation system designed to synoptically track the evolution of the north-western Mediterranean basin. Metal levels were analyzed monthly in river suspended matter (SPM) and in dry and wet atmospheric deposits over the period 2006-2022. Overall, the minor compartments, i.e. the atmosphere and coastal rivers (excluding the Rhone), are more sensitive to anthropogenic activities, with higher Cu levels than the Rhône. In fact, erosion of vineyard soils controls contamination levels in river SPM, while wind-borne resuspension of contaminated particles, as well as fungal treatments with Cu sulphate, act as point sources of particulate and dissolved Cu in dry atmospheric deposits on a seasonal scale.

As the largest Mediterranean river in terms of freshwater discharge, the Rhone unequivocally dominates the annual exports of particulate matter as well as total and natural Cu. On the other hand, the combined contribution of the more contaminated minority compartments to the anthropogenic Cu balance is around 47%, equivalent to that of the Rhone. On a seasonal scale, for more than half the year, the minor compartments dominate the transfer of anthropogenic Cu into the GoL. This represents a more continuous exposure for ecosystems, whereas natural Cu is generally delivered in the form of short pulses linked to flooding and Saharan dust deposits.

Our study period took place against a backdrop of widespread drought throughout the GoL region, which appears to be intensifying. This is reflected in a reduction in discharges of the order of 30%, particularly affecting the Rhone. A study of the dynamics of fluvial Cu inputs over the study period indicates a trend towards an increase in the importance of labile forms of Cu and in the contribution of coastal rivers to the overall balance. In contrast, atmospheric Cu fluxes tend to remain constant over time. Thus, the importance of minority compartments is likely to grow considerably in a context of global change, signifying a major paradigm shift in GoL dynamics.

Résumé (version française)

La Méditerranée Nord-Occidentale, en particulier le Golfe du Lion (GdL), est l'une des régions les plus productives de la Méditerranée également considérée comme un « hot spot » du réchauffement climatique. Cette zone extrêmement réactive est idéale pour observer l'impact des activités anthropiques sur les écosystèmes côtiers dans un contexte de changements globaux. Le GdL est caractérisé par l'occurrence d'évènements extrêmes (épisodes de pluies intenses et d'apports éoliens sahariens), typique du climat méditerranéen, dont les conséquences environnementales peuvent être exacerbées par la forte pression anthropique dans les zones côtières. Cette région reçoit ainsi une quantité importante de particules et de contaminants associés par le biais des fleuves (notamment le Rhône) et des dépôts atmosphériques. La problématique du cuivre est particulièrement prégnante dans cette région où la viticulture est considérablement développée et est responsable des fortes teneurs de cet élément dans les sols. L'apport de grandes quantités de Cu vers le milieu marin est une menace environnementale pour l'ensemble de l'écosystème car il est notamment reconnu que le Cu d'origine anthropique est plus facilement assimilable par les organismes. Ainsi, face aux influences contrastées dans cette région, l'objectif de ce travail est de dresser un bilan global des apports de Cu au GdL sur le long terme afin de mieux appréhender la dynamique de l'ensemble du système (fleuves et atmosphère) et l'impact potentiel sur le domaine marin dans un contexte de réchauffement climatique.

Le suivi de ces compartiments est essentiellement organisé autour du SNO MOOSE, un système d'observations destiné à suivre de façon synoptique l'évolution du bassin nord-occidental de la Méditerranée. Les teneurs en métaux ont été analysées mensuellement dans les matières en suspension (MES) des fleuves et dans les dépôts atmosphériques secs et humides sur la période 2006-2022. Globalement, les compartiments minoritaires, c'est-à-dire l'atmosphère et les fleuves côtiers (Rhône exclu) sont plus sensibles aux activités anthropiques présentant des teneurs en Cu supérieures au Rhône. En effet, l'érosion des sols viticoles contrôlent les niveaux de contamination dans les MES des fleuves tandis que la remise en suspension éolienne de particules contaminées, ainsi que les traitements fongiques au sulfate de Cu, agissent comme des sources ponctuelles de Cu particulaire et dissous dans les dépôts atmosphériques secs à l'échelle saisonnière.

En tant que plus grand fleuve méditerranéen en termes de débit d'eau douce, le Rhône domine sans équivoque les exports annuels de particules ainsi que de Cu total et naturel. En revanche, la contribution combinée des compartiments minoritaires, plus contaminés, au bilan des apports de Cu anthropique est de l'ordre de 47% soit équivalente à celle du Rhône. A l'échelle saisonnière, pendant plus de la moitié de l'année, les compartiments mineurs dominent le transfert de Cu anthropique dans le GdL. Cela représente une exposition plus continue pour les écosystèmes, alors que le Cu naturel est généralement délivré sous la forme de courtes impulsions liées aux crues et aux dépôts de poussière saharienne.

Notre période d'étude s'intègre dans un contexte de sécheresse généralisée à l'ensemble du GdL qui semble s'intensifier. Cela se matérialise par une diminution des débits de l'ordre de 30% impactant notamment le Rhône. L'étude de la dynamique des apports de Cu fluviatile sur la période d'étude indique une tendance à l'augmentation de l'importance des formes labiles de Cu et de la contribution des fleuves côtiers au bilan global. En revanche, les flux atmosphériques de Cu tendent à rester constants au cours du temps. Ainsi, l'importance des compartiments minoritaires devrait considérablement croître dans un contexte de changements globaux signifiant un changement de paradigme majeur dans la dynamique du GdL.