

## Variations des éléments traces dans des archives sédimentaires fluviales du haut et moyen Rhône

### Variations of trace elements in sediment cores of the upper and middle Rhône river

J.P. Bedell, Liber Y., Dabrin A.\*, Hamada M., and Mourier B

All LEHNA-IPE UMR 5023 ENTPE Vaulx-en velin except \* LAMA-IRSTEA Lyon

#### RÉSUMÉ

L'utilisation de carottes de sédiments fluviales comme archives sédimentaires avec un modèle âge-profondeur a permis de regarder la contamination, notamment en éléments traces métalliques (ETMs). Cinq sites ont été retenus, tous répartis de part et d'autre du Rhône avec de l'amont à l'aval: La Gravière des Etournels (ETL), La Morte (MTE), L'île du Beurre (BRE), Arras (ARS) et la Lône de la Grange Ecrasée (GEC). Les distributions de plusieurs éléments traces (Zn, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Hg) en fonction de la distribution temporelle ont montré globalement que pour la majorité d'entre eux les concentrations ont été diminuées ces dernières années. Plusieurs tendances semblent émerger: premièrement, le zinc et le cuivre, avec une augmentation continue à un maximum de 250 mg/kg MS dans les années 1990 pour diminuer par la suite. Deuxièmement, pour le chrome et le plomb, les tendances semblent identiques et montrent une diminution constante dans le temps. Enfin, les valeurs inférieures et relativement stables pour les deux premières archives amont (ETL et MTE) sont souvent notées; à l'exception de Cu pour MTE. Pour le zinc, presque toutes les valeurs ont un facteur d'enrichissement (EF) <1,5 pour tous les échantillons d'ETL, MTE et BRE. Pour les sites « aval » (ARS et GEC), toutes les valeurs sont supérieures à 1,5 avec des valeurs élevées (>10) pour certains ETM à certaines périodes. Les résultats de l'ACP mettent en évidence que, le chrome, le nickel et le plomb apparaissent comme des éléments corrélés entre eux (coeff. Cr/Pb=0.82 ; Pb/Ni=0.79 ; Cr/Ni=0.69) dont la période de dépôt caractéristique serait située entre les années 1975 et 1982. Nous observons des valeurs supérieures au PEC dans plusieurs points chauds de ces archives sédimentaires fluviales. Plusieurs de nos résultats sont en faveur des précédentes observations qui montraient déjà une diminution des concentrations des différents métaux sur ces périodes de temps.

#### ABSTRACT

The use of stream sediment cores as a sedimentary archive with an age-depth model made it possible to look at contamination, especially in metallic trace elements (HMEs). Five sites were selected, all located on both sides of the Rhone from upstream to downstream: La Gravière des Etournels (ETL), La Morte (MTE), Ile du Beurre (BRE), Arras (ARS) and the Lone of the Crushed Barn (GEC). The distributions of several trace elements (Zn, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Hg) as a function of the time distribution globally showed that for the majority of them, the concentrations have decreased in recent years. Several trends seem to emerge: firstly, zinc and copper, with a continuous increase up to a maximum of 250 mg / kg DM in the 1990s to decrease thereafter. Secondly, for chromium and lead, the trends seem identical and show a constant decrease over time. Finally, the lower and relatively stable values for the first two upstream archives (ETL and MTE) are often noted; with the exception of Cu for MTE. For zinc, almost all values have an Enrichment Factor (EF) <1.5 for all ETL, MTE and BRE samples. For "downstream" sites (ARS and GEC), all values are greater than 1.5 with high values (> 10) for some ETMs at certain times. The results of the PCA show that chromium, nickel and lead appear as correlated elements between them (Cr / Pb coefficient = 0.82, Pb / Ni = 0.79, Cr / Ni = 0.69) which Typical deposition period would be between 1975 and 1982. We observe values higher than PEC in several hot spots in this stream sedimentary record. Several of our results are in favor of previous observations which already showed a decrease in the concentrations of different metals over these periods of time.

#### MOTS CLES

Archive sédimentaire fluviale, contexte écotoxicologique, éléments traces métalliques, facteur d'enrichissement anthropique, variations spatiales et temporelles

## 1 CONTEXTE, METHODES ET OBJECTIFS

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de carottes de sédiments fluviaux comme archives sédimentaires avec un modèle âge-profondeur a permis de regarder la contamination, notamment en éléments traces métalliques (ETMs), a posteriori et d'évaluer les changements temporels afin de reconstruire les tendances de contamination. Cela a été développé avec succès notamment en France pour la Loire (Dhivert et al., 2015), le Rhône (Mourier et al., 2014) et la Seine (Lorgeoux et al., 2016). Dans cette étude, des carottes de sédiments préalablement collectées, caractérisées et datées à partir d'annexes fluviales (Mourier et al., 2014) ont été utilisées comme une collection d'échantillons constituée dans le cadre de l'Observatoire de Sédiments du Rhône et du programme PCB-Axelera. Bien que les sites aient été choisis avec précaution, une grande hétérogénéité a pu être observée vis-à-vis de la qualité de l'archivage sédimentaire, liée notamment à la profondeur des forages (*i.e.* la taille des carottes). Notre choix s'est donc porté d'une part sur les échantillons dont la chronologie des dépôts sédimentaires a pu être établie sur une période de temps suffisamment longue, et d'autre part sur les échantillons où certains indices (granulométrie) témoignaient de la survenue d'événements hydrologiques particuliers et susceptibles de charrier de grandes quantités de polluants. Ainsi, cinq sites ont été retenus, tous répartis de part et d'autre du Rhône. De l'amont à l'aval on retrouve : La Gravière des Etournels (ETL), La Morte (MTE), L'Île du Beurre (BRE), Arras (ARS) et la Lone de la Grange Ecrasée (GEC). Nos objectifs étaient (i) d'évaluer les patrons de distribution de plusieurs éléments traces (Zn, Cd, Cu, Cr, Fe, Ni, Hg) en fonction de la distribution temporelle au niveau du site central étudié, (ii) d'identifier et de discuter les corrélations possibles entre les éléments traces en fonction de l'évolution temporelle et (iii) caractériser la distribution spatiale le long du Rhône des éléments traces étudiés. Une attention particulière a été accordée sur l'évaluation écotoxicologique au travers de la comparaison aux seuils TEC (= Concentrations d'Effet Seuil ; c'est-à-dire en dessous desquelles les effets nocifs sont peu susceptibles d'être observés) et à la PEC (= Concentration probable d'effet du polluant ; c'est-à-dire au-dessus de laquelle les effets sont susceptibles d'être observés) en fonction du niveau d'ETM étudié, ainsi qu'une comparaison avec les valeurs mesurées dans les SPM (=matière particulaire en suspension) au cours des 5 dernières années.

## 2 MISE EN EVIDENCE DE PLUSIEURS PROFILS DE DÉPÔT ETM AU FIL DU TEMPS

Les distributions de métaux ont montré globalement que pour la majorité d'entre eux les concentrations ont été diminuées ces dernières années. Plusieurs tendances semblent émerger: premièrement, le zinc et le cuivre, avec une augmentation continue de quelques dizaines de milligrammes par kilogramme de matière sèche (MS) dans les années 1965 à un maximum de 250 mg /kg MS dans les années 1990. Une diminution continue est observée à partir des années 1990, conduisant à des niveaux actuels dans les sédiments de l'ordre de 40-70 mg / kg MS. Deuxièmement, pour le chrome et le plomb, les tendances semblent identiques et montrent une diminution constante dans le temps, mais sans fluctuations significatives dans les concentrations qui restent entre 15-25 mg /kg MS pour le plomb et entre 65-95 mg/kg de MS pour le chrome. Dans les deux cas, les concentrations les plus élevées ont été atteintes dans les années 1970-1975. Pour les autres métaux, les tendances sont moins évidentes en fonction d'une plus grande variabilité de la distribution des concentrations. Enfin, les valeurs inférieures et relativement stables pour les deux premières archives amont (ETL et MTE) sont souvent notées; à l'exception de Cu pour MTE. Les résultats illustrent fréquemment des valeurs plus élevées pour les carottes sédimentaires les plus en aval tels que ARS et GEC.

## 3 EVALUATION DE L'ANTHROPISATION: APPROCHE PAR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT

L'impact de la pollution anthropique dans les compartiments environnementaux a été estimé à l'aide du calcul des facteurs d'enrichissement (EF). Dans cette étude, nous choisissons la normalisation à Al qui est largement utilisée car cet élément est considéré comme un «proxy» de la teneur en argile, généralement représentatif de la fraction la plus fine et la plus efficace pour la sorption des éléments. Pour le zinc, presque toutes les valeurs ont un EF <1,5 pour tous les échantillons d'ETL, MTE et BRE illustrant l'absence d'enrichissement anthropique pour ce métal dans nos échantillons. Pour les sites « aval » (ARS et GEC), toutes les valeurs sont supérieures à 1,5. Des échantillons de GEC ont montré pour la plupart d'entre eux des valeurs comprises entre 5 > EF > 1,5. Pour les échantillons de la carotte ARS, les EF calculés dans une période allant de 1977 à 1987 sont supérieures à EF = 5 notamment

avec une valeur EF autour de 10 en 1978. Ces 10 années semblent être une période où la contribution anthropique était significative. Après 1987, les valeurs sont dans le même ordre de grandeur que GEC et sont entre  $5 > EF > 1.5$ . Pour ces deux derniers carottes, la tendance après 1987 a été de baisser régulièrement et d'atteindre un  $EF = 3$  illustrant toujours une petite contribution anthropique du zinc dans ces sites.

#### 4. RECHERCHE DES CORRÉLATIONS DANS LA DISTRIBUTION DES MÉTAUX AU COURS DU TEMPS

Les résultats de l'ACP mettent en évidence plusieurs groupes bien distincts structurant selon le cas l'axe 1 ou l'axe 2 (Figure 1). Ainsi, le chrome, le nickel et le plomb apparaissent comme des éléments corrélés entre eux (coeff. Cr/Pb=0.82 ; Pb/Ni=0.79 ; Cr/Ni=0.69) dont la période de dépôt caractéristique serait située entre les années 1975 et 1982. Ces éléments structurent l'axe 1 qui explique à lui seul 40% des variations observées. Ce pourcentage trouve en grande partie son explication dans les événements hydrologiques survenus sur ce secteur au cours de cette période. En effet, la crue de 1978 (Mourier et al. 2014) serait la cause d'une telle structure de dépôt. La faible corrélation entre cet ensemble de métaux et les particules fines est une preuve supplémentaire (Figure 1): les crues charrient de grandes quantités de polluants mais emportent également les particules fines qui n'ont pas le temps de se déposer. A l'opposé, l'analyse nous révèle que la période de temps correspondant à la fin des années 1990 et aux années 2000 a été peu favorable au dépôt des éléments traces métalliques.

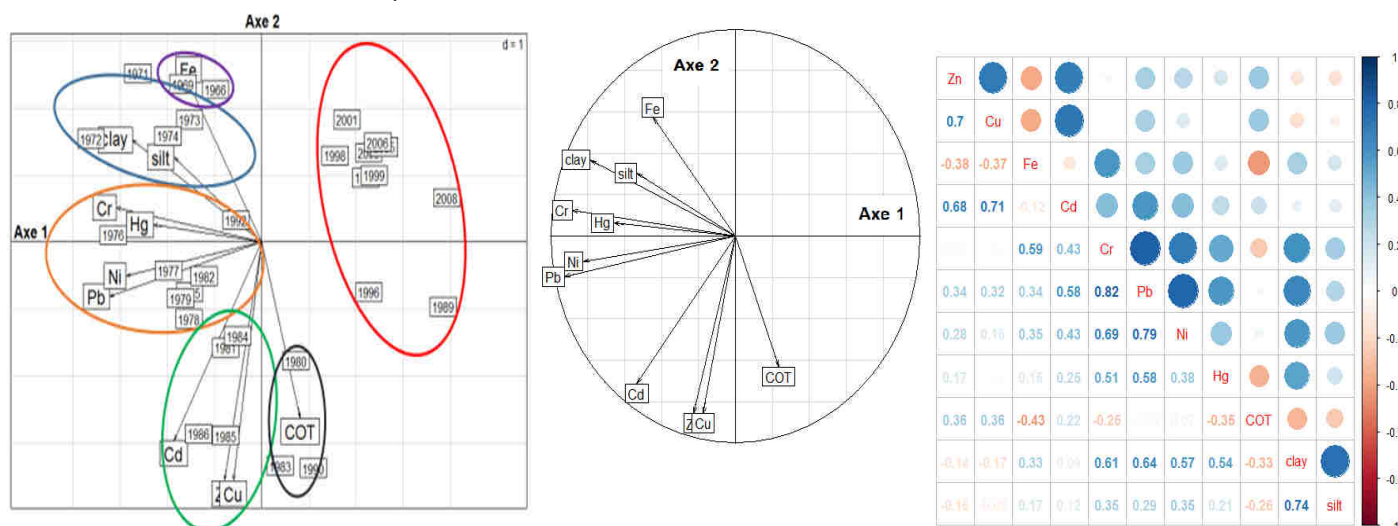


Figure 1 : Analyse par ACP : cercle des corrélations, projection des métaux par rapport aux composantes temporelles et matrice de corrélation.

#### 4. CONTEXTE ECOTOXICOLOGIQUE ET CONCLUSIONS

Nous observons des valeurs supérieures au PEC dans plusieurs points chauds de ces archives. Ainsi, des valeurs élevées en Cu pour MTE et en Cr et Ni pour ARS et GEC. Il convient de noter aussi une problématique liée au Hg vers 1994 dans la lône de GEC. Plusieurs de nos résultats sont des arguments en faveur des précédentes observations qui montraient déjà une diminution des concentrations des différents métaux sur ces périodes de temps et une tendance actuelle à un niveau moins élevé que celui des années 1970/1980.

#### BIBLIOGRAPHIE

- Dhivert, E., Grosbois C., Riordrigues, S. and Desmet, M. (2015). Influence of fluvial environments on sediment archiving processes and temporal pollutant dynamics (Upper Loire River, France). *STOTEN*, 505, 121-136.
- Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I. and Tassin, B. (2016). Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores : chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. *STOTEN*, 541, 1355-1363.
- Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, Peter C., Mahler, B.J., Perrodin, Y., Roux G., Bedell, J.P., Lefèvre, I. and Babut M. (2014). Historical Records, Sources, and Spatial Trends of PCBs along the Rhône River (France). *STOTEN*, 476/477, 568-576.