

Eccorev - Projet Marhône – Caractérisation de la matière organique particulaire du Rhône et des contaminants inorganiques associés

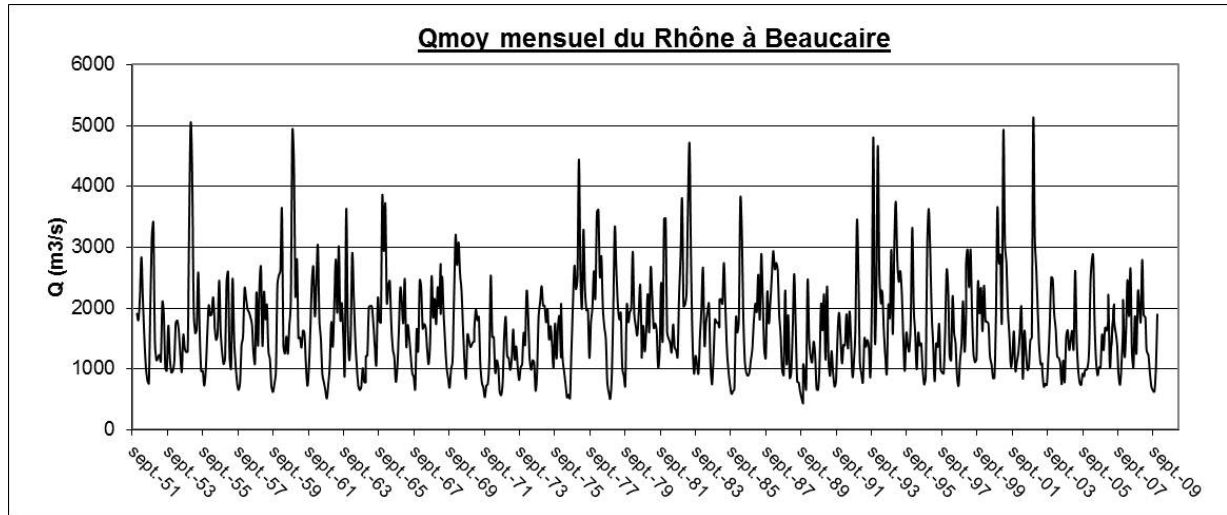
S. Gairoard, O. Radakovitch, A. Masion

F. Eyrolle-Boyer,

P. Kerhervé

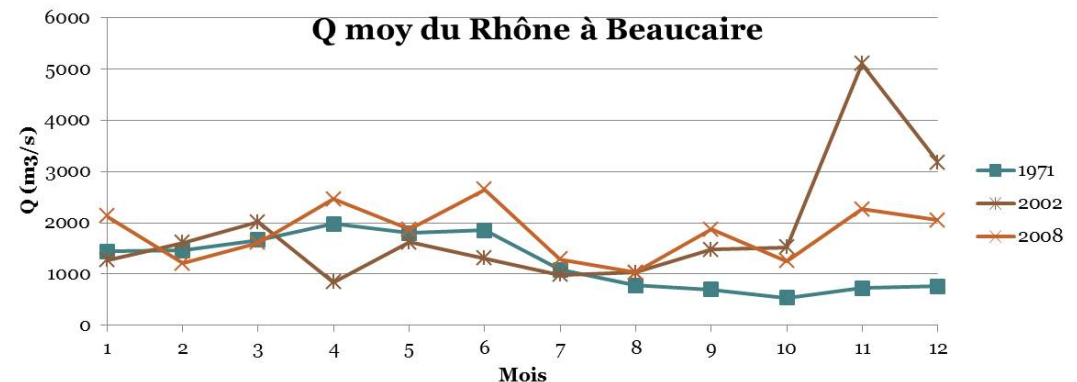
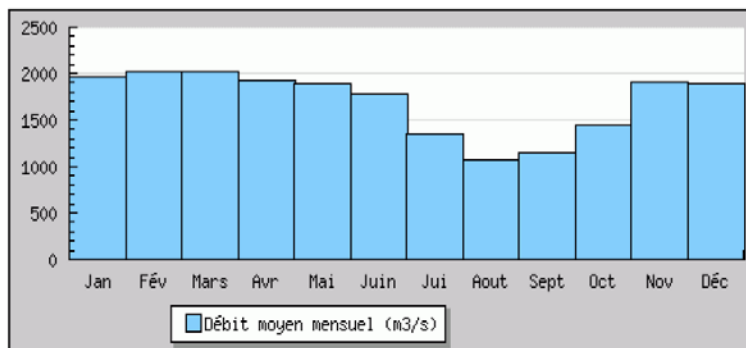


Le Rhône ...



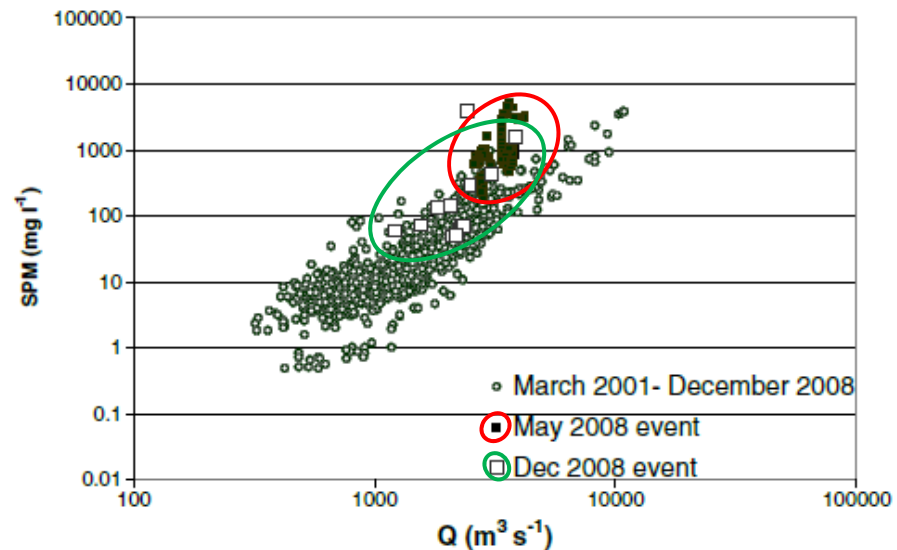
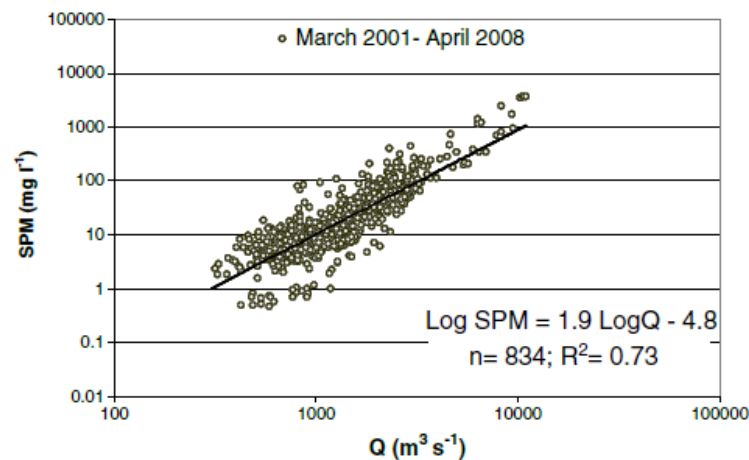
- Contributeur majeur en eau douce et Carbone organique fluvial pour la Méditerranée
- Pas d'évolution du débit annuel à long terme (module : 1700 m³/s)

- Variabilité saisonnière : hautes eaux au printemps et automne
- Variabilité interannuelle forte liée aux crues



MeS dans le Rhône en Arles

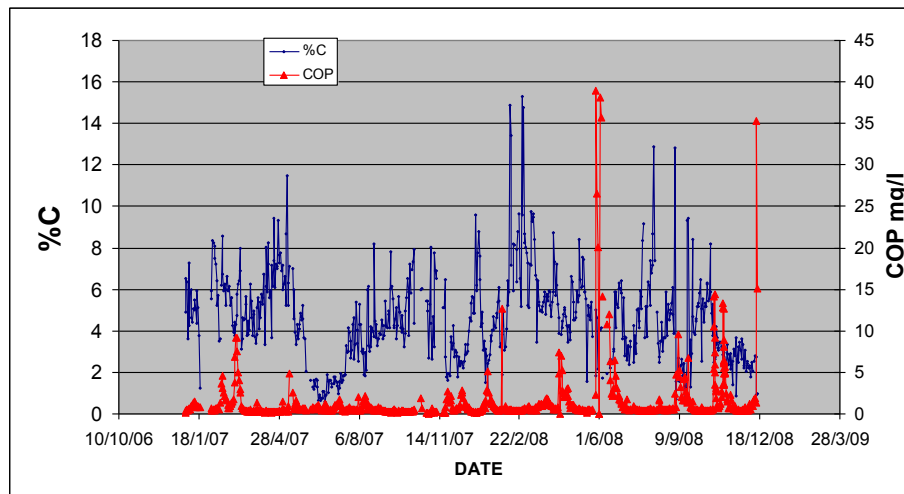
- Suivi mensuel entre 1980 et 1995, bimensuel de 1995 à 2004 et quotidien depuis 2005 (station SORA par le MIO). Quelques travaux en 93-94 et 2011-2003



- La relation globale concentration MeS vs Q à Arles CMeS/Q à SORA (Eyrolle, 2012) représente mal ce qui passe pendant les crues, qui peuvent transporter jusqu'à 85% du débit solide annuel en quelques jours.
- Mais chaque crue est spécifique, la quantité et le type de matériel transporté dépendant de l'origine dans le bassin versant et d'autres paramètres (type de pluie, durée...)

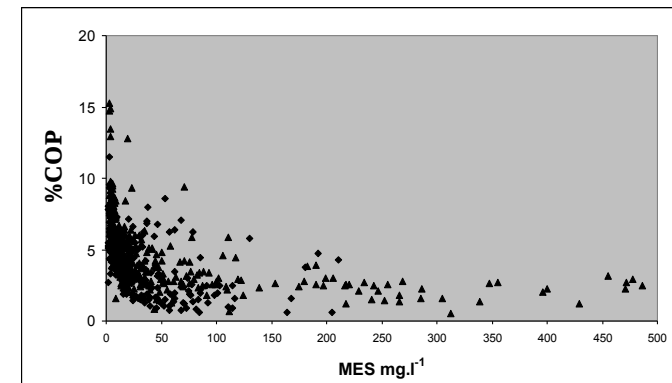
Matière organique particulaire

- Suivi journalier du Carbone Organique Particulaire (COP) par le MIO en Arles depuis 2005.
- Les teneurs en COP varient de 2 à 10% et diminuent quand la charge augmente.



Données P. Raimbault, ANR Chacra

- Relation COP/ CMeS : Tendance exponentielle



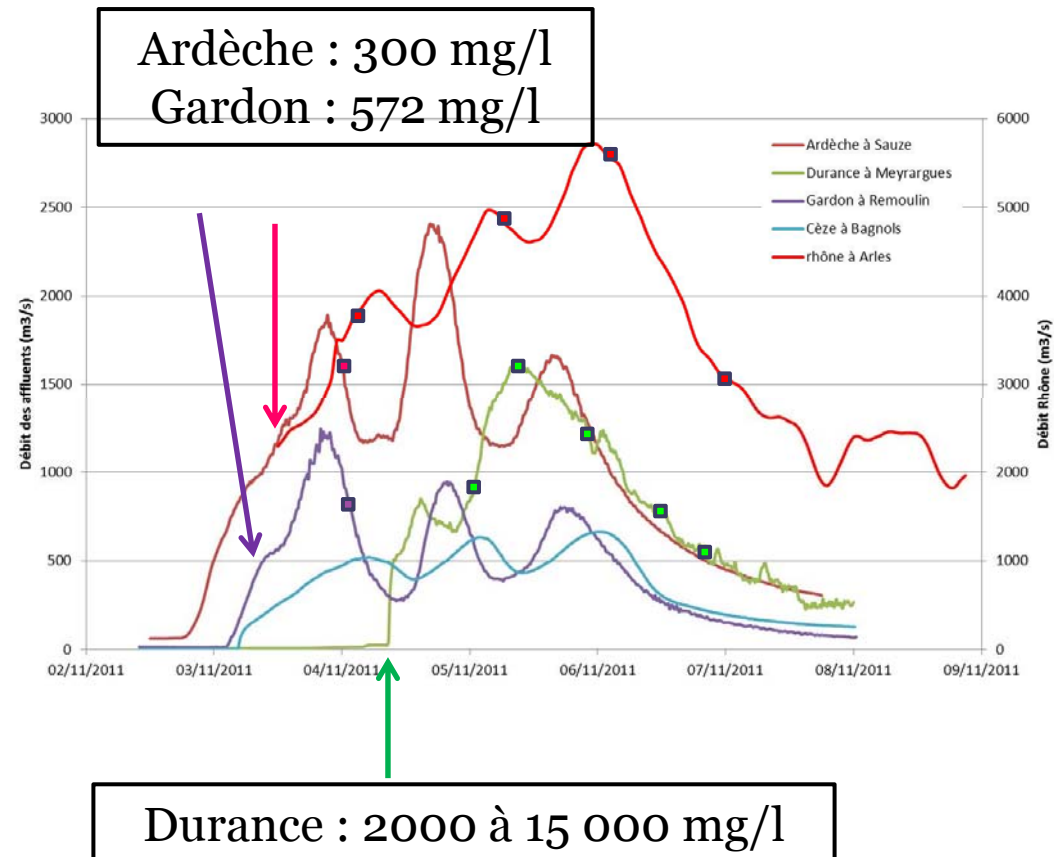
- On a longtemps pensé que cette matière organique fluviale était réfractaire et peu dégradée en mer, mais des travaux récents montrent que ce n'est pas le cas. (Bourgeois, 2012)

Objectifs de Marhône

- **Initier une caractérisation de la MO autre que la seule mesure du COP**
- **Etudier le lien entre MOP et contaminants**
- Difficulté : collecter suffisamment d'échantillons pour toutes les techniques et adapter ces techniques à ce type d'échantillon
- Techniques proposées :
 - ~~Pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse – Spectrométrie de masse (Py-GC-MS) et la thermochemolyse (Py-TIM-GC/MS) : méthodes qualitatives et semi-quantitatives pour définir les macromolécules de la MO~~
 - Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN): proportions de différentes fonctions organiques selon type et nombre d'atome de C observés (alkyl, insaturés, alcool, acide carboxylique)
 - Détermination des signatures isotopiques stables $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$
 - Détermination des signatures en isotopes radioactifs ^{14}C et ~~tritium-lié~~
 - Eléments inorganiques associés

Choix des échantillons

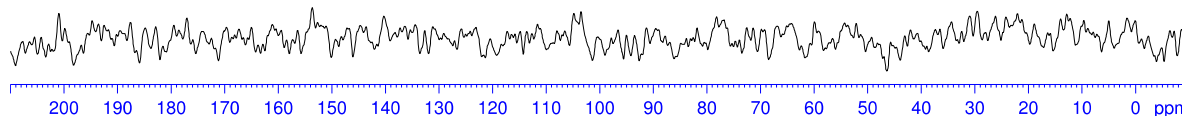
- Prélèvements ponctuels en Arles en débit normal et lors d'un évènement de crue (Novembre 2011) car MeS disponible en plus grande quantité
- Crue de Novembre 2011 en deux temps : apports de l'Ardèche et du Gardon puis de la Durance



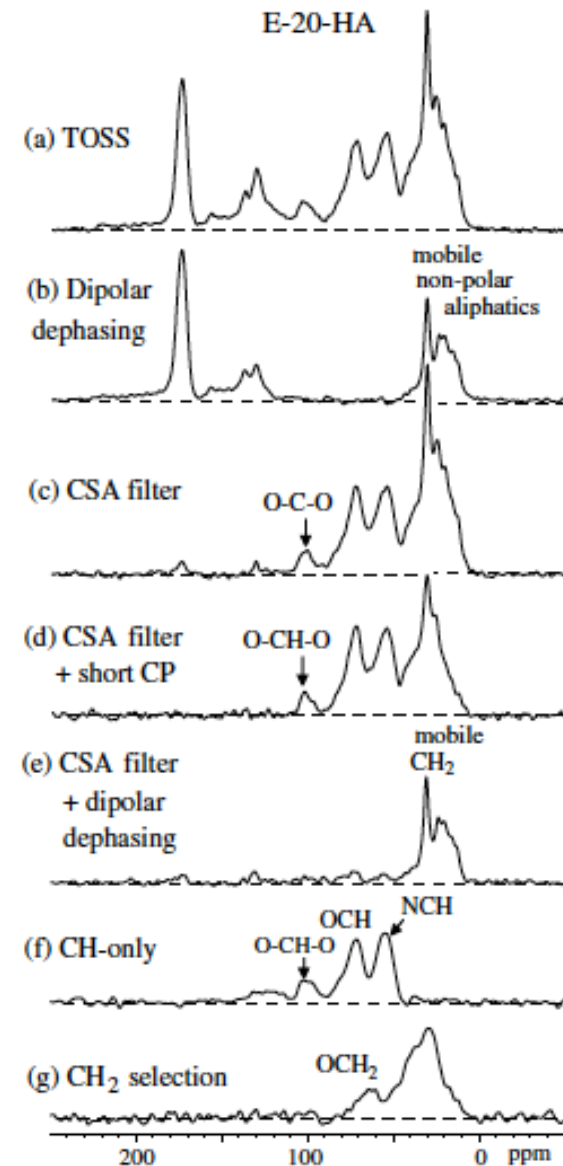
RMN

La spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) du ^{13}C permet de définir le type de liaison chimique qui entoure les atomes de carbone, et donc le type de matière organique à laquelle il appartient: groupement carbonyle, carboxyl, aliphatiques...

- Difficulté lors de la mesure sur échantillon brut (minéraux ferromagnétiques)
- Protocole de préparation des échantillons à mettre en place pour les éliminer (attaque)

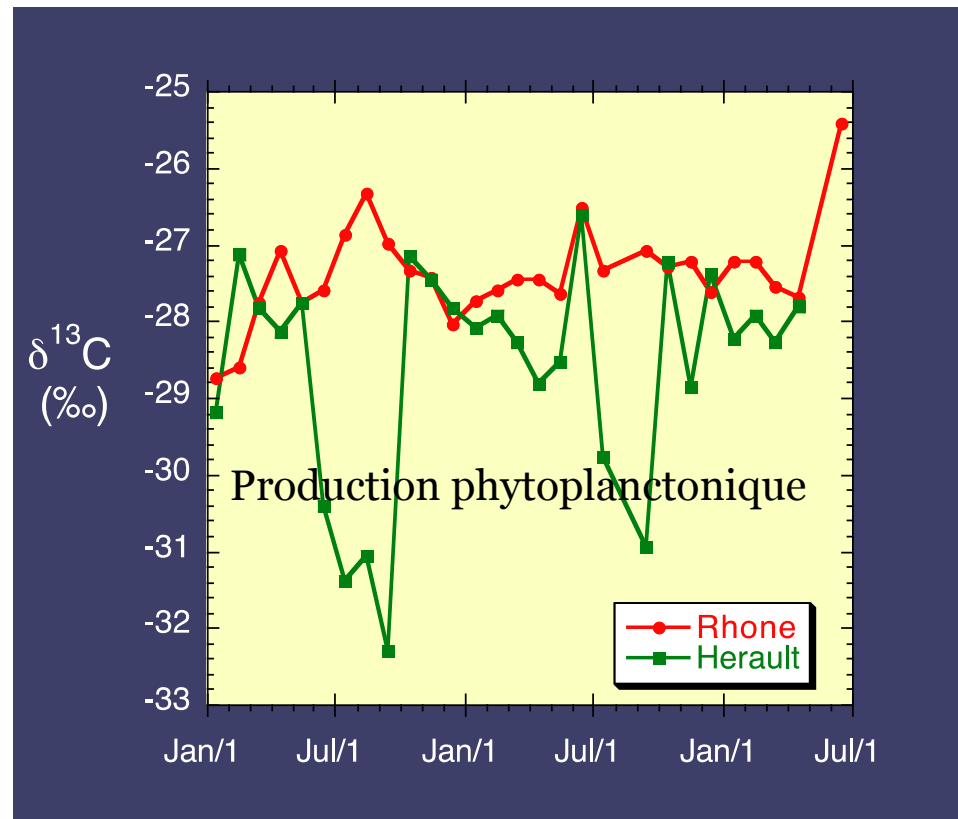


ARL-CFI-17/10/2011



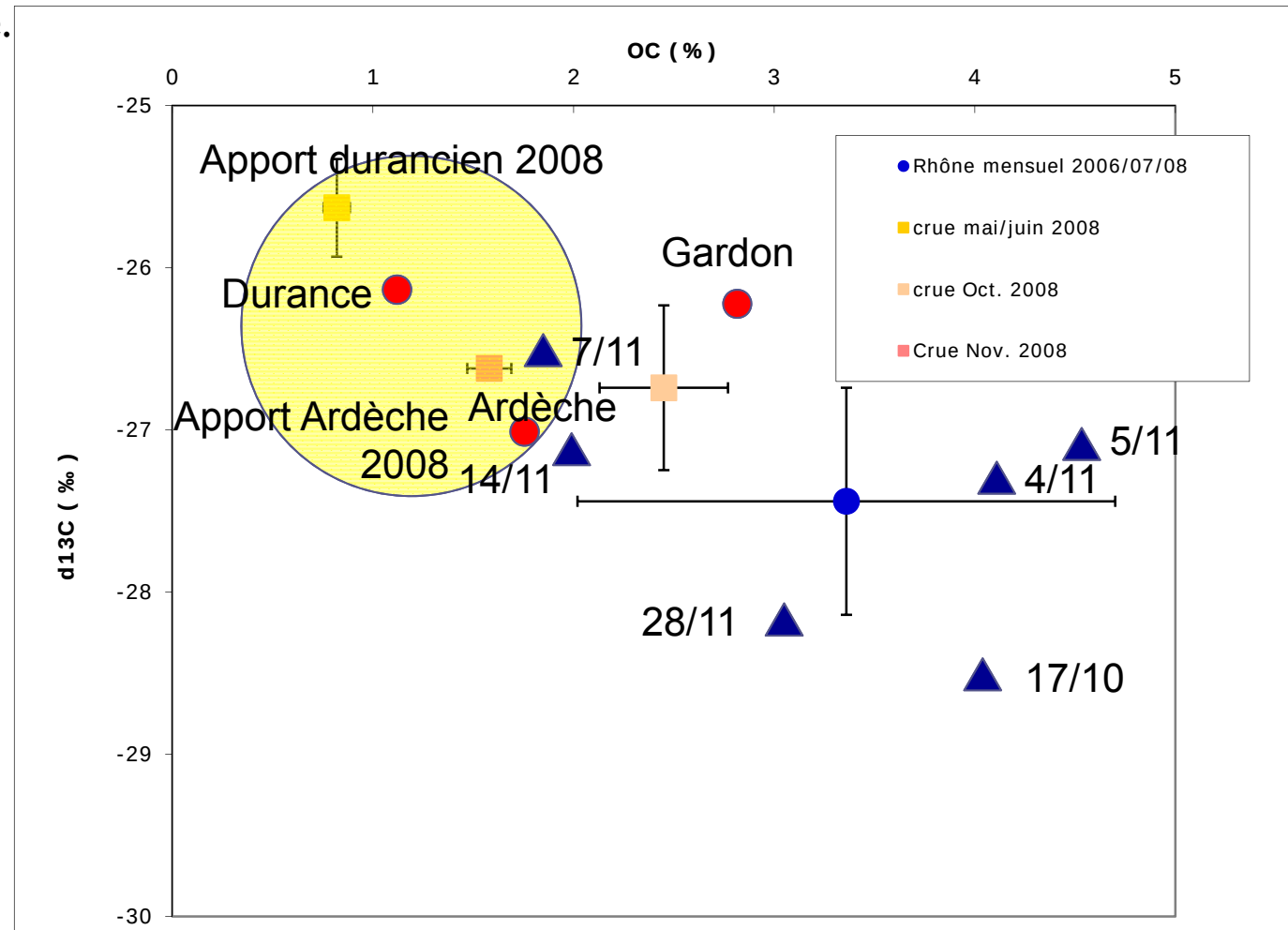
Le marqueur $\delta^{13}\text{C}$

- Dans les fleuves, la composition en $\delta^{13}\text{C}$ (traceur de l'origine du carbone) peut varier en fonction des saisons et de la teneur en matière organique autochtone. La faible variation observée dans le Rhône est reliée à la part prépondérante de matière organique terrestre.



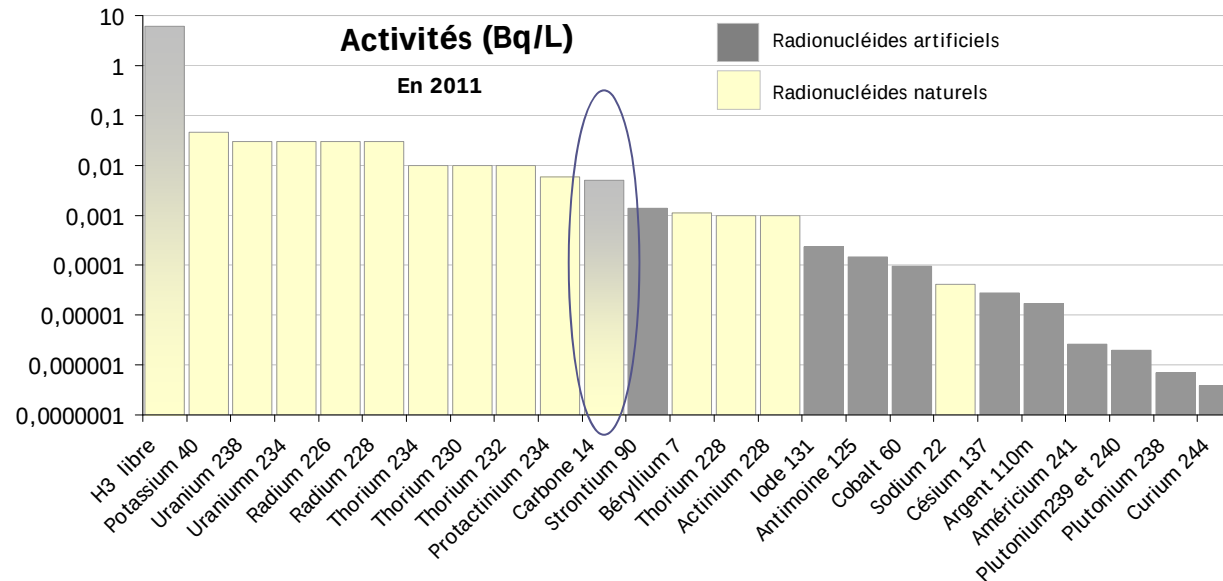
Suivi mensuel entre 2006 et 2008

- Cette matière organique est cependant différente durant les crues.
- En Novembre 2011, elle traduit un caractère « fossile » du matériel, notamment celui issu de la Durance.



- Hauts débits (crue) : MOP provient des sols avec $\searrow$ %CO, $\nearrow$ $\delta^{13}C$ (apports de la Durance mai/juin 2008 et 2011)
- Bas/moyens débits : MOP autochtone/fluviale avec phytoplancton/débris végétaux, $\nearrow$ %CO, $\searrow$ $\delta^{13}C$ mais MOP sols importante donc signal lissé

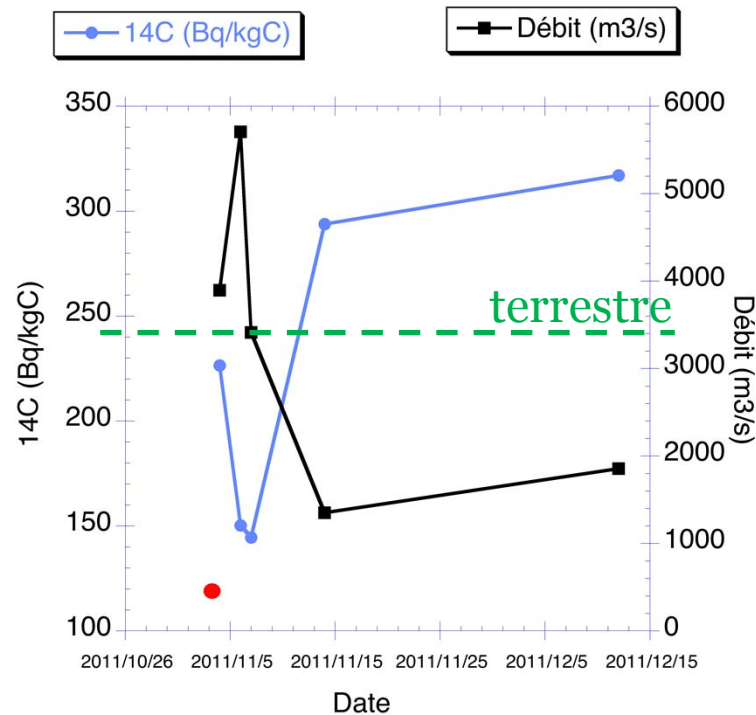
Teneurs en ^{14}C et tritium organiquement lié



Niveaux d'activités des principaux radionucléides naturels et artificiels
détectés dans les eaux filtrées du Rhône aval en 2012 (d'après Eyrolle-Boyer et al., 2012, congrès du GRUTEE)

- ^{14}C et ^3H sont des radio isotopes naturels et rejetés par l'industrie nucléaire dont le comportement est encore peu étudié
- Activité spécifique naturelle en ^{14}C est estimée à 242 ± 6 Bq/kg pour l'environnement terrestre (Roussel-Debet et al., 2006)

- Evolution de la teneur en $^{14}\text{C}_{\text{tot}}$ au cours de la crue :
 - Valeur proche du « naturel » le 4/11 puis forte diminution et passage au dessus du naturel après la crue.
 - Activité très basse dans la Durance en crue.



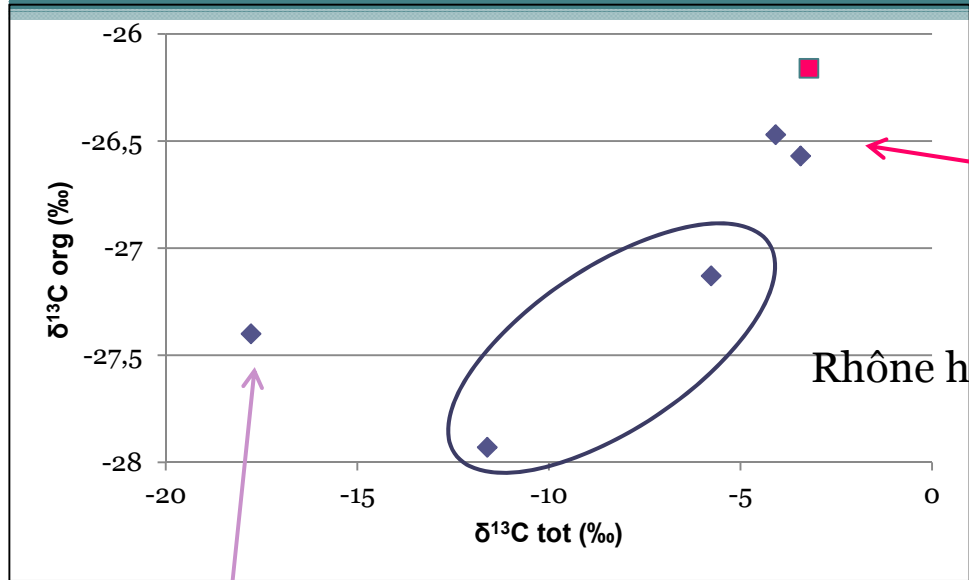
^{14}C fraction
organique

^{14}C nucléaire adsorbé

^{14}C fraction
inorganique



^{14}C Total



Durance : Peu Corg (1,5%)
 $\delta^{13}\text{C}$ tot : valeurs influencées par carbonates

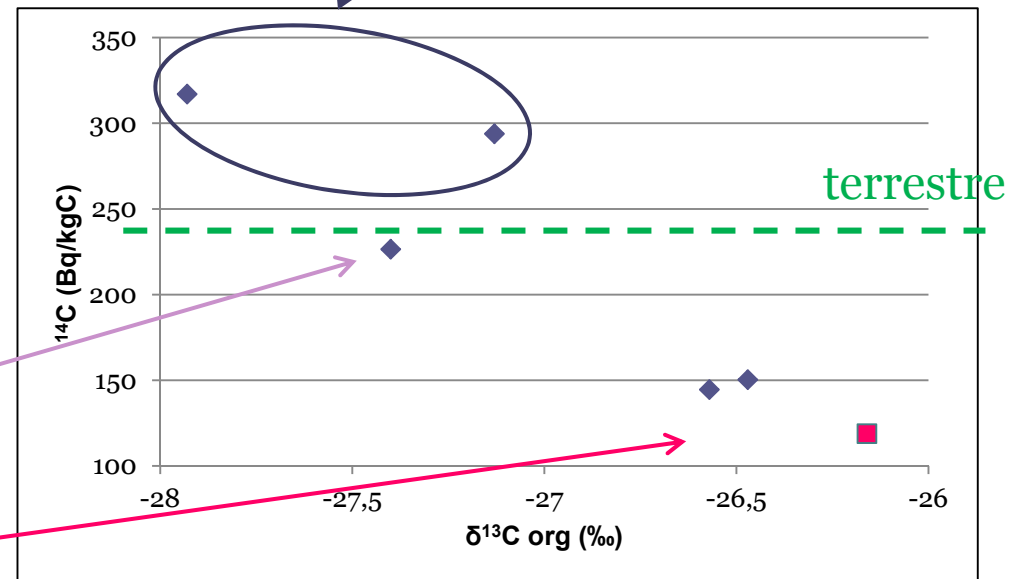
Rhône hors crue

Rhône hors crue

Rhône influencé par l'Ardèche (4% Corg)
 $\delta^{13}\text{C}$ tot plus bas : roches magmatiques

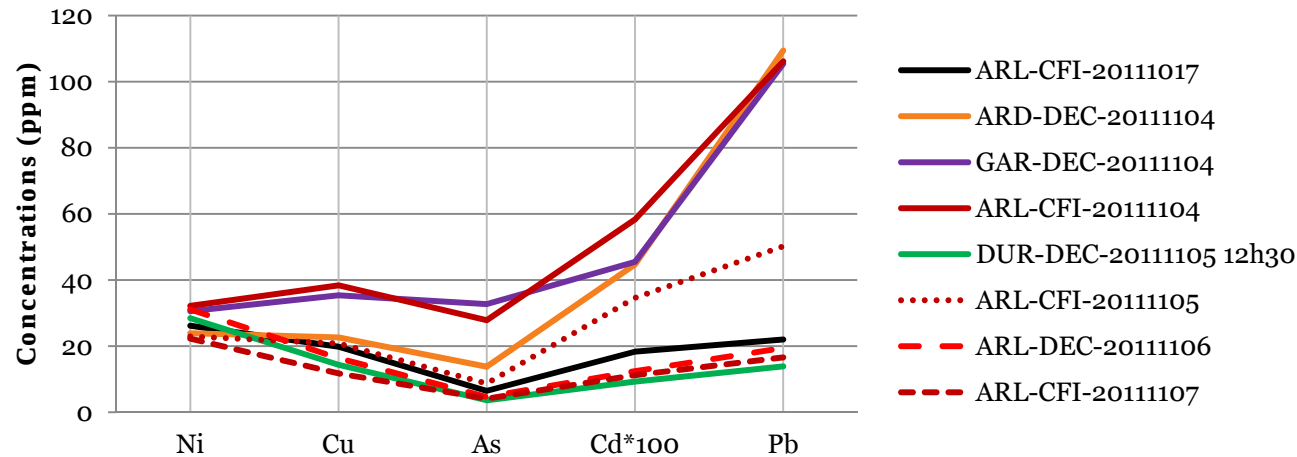
Rhône influencé
 par l'Ardèche

Rhône + Durance



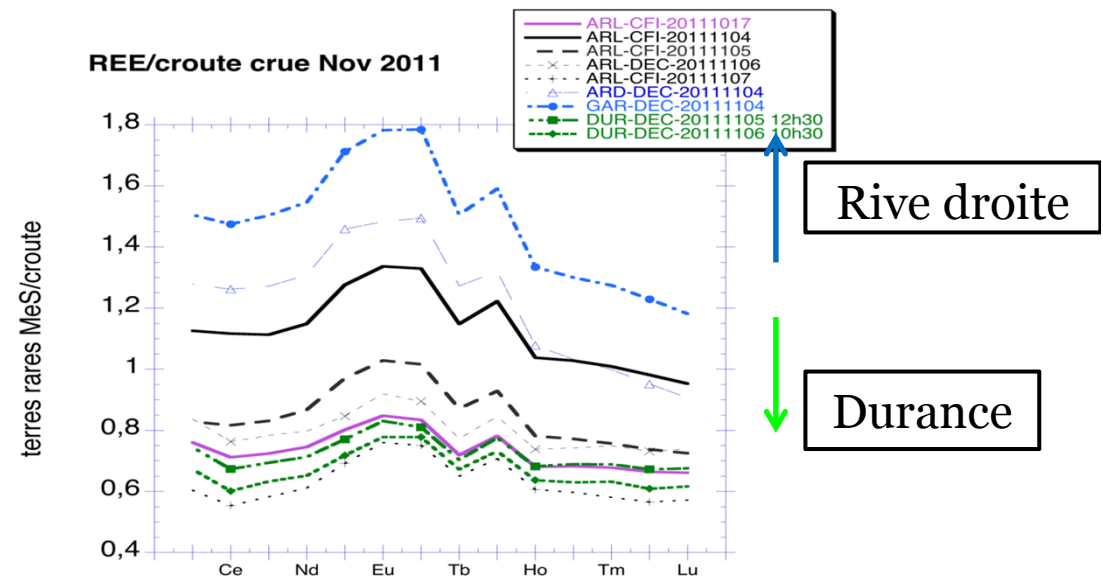
Ces données sont parmi les premières sur les MeS du Rhône, un compartiment qui va être maintenant plus étudié par l'IRSN

Crue de Nov. 2011 : Contaminants inorganiques



- Variabilité des concentrations pendant la crue : rattaché à l'origine du matériel sur les bassins versants plus qu'à des problèmes de contamination anthropique
- Apport de minéraux enrichis en métaux (Pb, Cd, As, Cu) par les affluents Gardon et Ardèche.

Traceurs propres à chaque bassin versant – métaux et terres rares



Conclusion

- MOP issue des sols des bassins versants et pour moindre partie de production autochtone
- Durant les crues, signature de la MOP et contaminants différents selon les bassins versants qui alimentent le Rhône lien difficile à établir

- Projets issus de ce travail:
 - OHM Rhône sur la MO fossile de la Durance (Orléans)
 - ANR blanche (production et devenir du Carbone Organique Fossile libéré par érosions mécaniques et chimiques des Terres Noires de la moyenne Durance)
 - Projet soumis à ec2CO sur dégradation de la MOP en mer (refusé)
 - Action spécifique à proposer dans le cadre de l'Observatoire des Sédiments du Rhône en renouvellement
 - Projet 'Nucléaire, Environnement, Energie, Déchets et Société' à soumettre en 2013