

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par :

Lauriane Ledieu

soutenue le : 25 novembre 2020

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre

Compréhension de la dynamique particulière
d'un bassin versant périurbain par géochimie
multi-élémentaire organique et minérale

THÈSE dirigée et encadrée par :

Mme LAGGOUN Fatima
Mme SIMONNEAU Anaëlle
Mr CERDAN Olivier

Directeur de recherche, Université d'Orléans
Maître de conférences, Université d'Orléans
Chercheur, BRGM

RAPPORTEURS :

Mme PROBST Anne
Mr EVRARD Olivier

Directeur de recherche, CNRS
Chercheur, Université Paris-Sud

JURY :

Mme BECHET Béatrice
Mr CERDAN Olivier
Mr EVRARD Olivier
Mme LAGGOUN Fatima
Mme PROBST Anne
Mme SIMONNEAU Anaëlle
Mr TOURNASSAT Christophe
Mr VAN WESEMAEL Bas

Directrice de recherche, Université Gustave Eiffel
Chercheur, BRGM (encadrant de thèse)
Chercheur, CEA
Directrice de recherche, Université d'Orléans (directrice de thèse)
Directrice de recherche, CNRS
Maître de conférences, Université d'Orléans (encadrante de thèse)
Professeur, Université d'Orléans
Professeur, Université catholique de Louvain

Remerciements

Je remercie en tout premier lieu mon équipe d'encadrement, Anaëlle Simonneau, Olivier Cerdan et Fatima Laggoun, qui m'a permis de réaliser une thèse sur un sujet des plus intéressants et de me former comme de m'épanouir lors de son accomplissement.

Anaëlle, merci à toi pour ton accompagnement sans failles, lors de nos nombreuses réunions, sur le terrain, au laboratoire... Merci également pour ta patience lorsque je ne t'interceptais que « pour une petite question » :P. Tu m'as fait profiter de ton expertise sur énormément d'aspects, ce qui m'a permis de me former tant en recherche qu'en encadrement, en enseignement et en gestion de projet. Un grand merci pour ton soutien perpétuel lors de ces 3 ans et tous les déboires que nous avons pu rencontrer.

Olivier, merci de m'avoir formée sur tout le volet comportement hydro-sédimentaire et de m'avoir accompagnée sur tout le déroulement de cette thèse même si elle était très axée géochimie (et que ce n'est pas ta thématique préférée :P). Merci de m'avoir rapidement intégrée à toute ton équipe, pour ton second degré, ton soutien et pour avoir toujours cherché à me pousser vers le haut.

Je vous remercie donc tout particulièrement, vous que j'aime définir comme étant ma « Maman » et mon « Papa » scientifiques, pour votre confiance et votre contribution à me faire devenir la personne et la chercheuse que je suis aujourd'hui.

Merci également à toi, Fatima, pour m'avoir suivie de loin mais avoir su me faire profiter de ton recul et de ton expérience lorsque j'en avais grand besoin.

Je remercie profondément Béatrice Bechet, Olivier Evrard, Anne Probst et Bas Van Wesemael d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche et de m'avoir donné l'opportunité de les améliorer grâce à leur recul et leur ouverture.

Je tiens ensuite à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ces recherches tant sur des aspects scientifiques que techniques, analytiques et humains, et la liste est longue !

Tout d'abord, merci à Ghassan Chebbo, Jean-Marie Mouchel et Philippe Négrel de m'avoir fait l'honneur de participer à mon comité de pilotage, au cours duquel vous m'avez donné de précieuses recommandations et perspectives.

Merci beaucoup à Thomas Thiebault pour son accompagnement, ses conseils et sa réactivité sur tout le volet associé aux produits pharmaceutiques. Un grand merci à Philippe Négrel de m'avoir ouvert à de nouvelles pistes de réflexion et applications dans la réalisation de ces travaux à la suite du comité de pilotage. Merci à tous les deux de m'avoir fait profiter de votre expertise dans l'exploitation de mes résultats et d'avoir enrichi mes connaissances, tout en m'accompagnant dans la valorisation de mes travaux en toute bienveillance.

Merci aux équipes « Biogéosystèmes continentaux » à l'ISTO et « Risques et résilience des territoires » au BRGM pour leur accueil, leur prévenance et pour l'appréciable intégration dont ils ont su me faire profiter.

Plus spécifiquement, merci Marielle Hatton, fervente acolyte de missions de terrain (entre autres choses !) dans la joie et les fous rires. Ta bonne humeur et ton enthousiasme à toute épreuve sur le terrain comme au laboratoire m'ont fait d'autant plus apprécier ces 3 années de recherche au sein de l'ISTO. Merci Ferly Clodomar d'avoir toujours fait tout ton possible pour m'aider dans l'instrumentation sur site même si je ne t'offrais pas souvent les meilleures conditions de travail ! Tu agrémentais le duo Marielle et moi avec encore davantage d'humour et de bonne humeur.

Merci beaucoup à Thomas Grangeon pour être venu à me rescousse de nombreuses fois tant pour l'instrumentation sur site, que pour le traitement des données hydro-sédimentaire, la programmation et la modélisation. Un grand merci à Valentin Landemaine de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances en programmation, de m'avoir confectionné une routine pour le traitement de mes résultats et de m'avoir laissé « jouer » avec le modèle d'érosion qu'il a mis au point. Merci à tous les deux d'avoir accepté de se mouiller avec Olivier et moi sur le terrain pour ce curage intensif de sédiments en plein mois d'août ! Merci également à Rosalie Vandromme pour la mise à disposition des connaissances et des données. De plus, merci infiniment à vous quatre d'avoir accepté de prendre le relais sur le terrain quand je ne pouvais plus assurer le suivi.

Merci à Claude Le Milbeau, personne indispensable pour retrouver le matériel dont on a besoin au laboratoire ! Ton aide ne se limite bien entendu pas à cela, merci pour ton expertise sur tout ce qui touche à la chimie. Merci également à Lydie Leforestier et à feu Christian Di Giovanni pour leur appui sur le terrain comme pour les riches discussions que nous avons pu avoir. En termes de riches discussion, je souhaite aussi remercier Jeremy Jacob, Fabrice Muller et Adoum Mahamat Ahmat.

Je remercie également Emmanuel Lacroix et Tugdual Guichoux pour leur appui lors de l'instrumentation sur site. Merci à tous les deux d'avoir toujours su trouver des solutions à mes problèmes ! Un grand merci aussi à Anthony Foucher pour son renfort lors du prélèvement des carottes sédimentaires.

Merci à Laëtitia Fougère, Emilie Destandau, Sandrine Zubrzycki, Cécile Grosbois, Valérie Laperche, Jean-Paul Bakyono et Philippe Penhoud pour leur mise à disposition des différentes méthodes d'analyses. Merci de m'avoir rigoureusement formée et de m'avoir accompagnée aussi bien lors de l'acquisition que lors du traitement des résultats.

De la même façon, je remercie les personnes de l'INRA, notamment Anne Richer de Forges et Bertrand Laroche, pour m'avoir donné accès à la base de données DoneSol et m'avoir permis de me former à son exploitation.

Je remercie également Florian Romain, Sarah Valdelièvre, Romain Delille et Camille Asselin pour votre aide sur le terrain, dans l'acquisition et l'exploitation des résultats dans le cadre de vos stages. Merci pour votre motivation et votre sérieux. J'espère que l'expérience fut aussi appréciable pour vous, que pour moi d'avoir participé à votre encadrement.

Un grand merci à vous tous pour vos contributions dans l'enrichissement de ce projet ambitieux et ses valorisations.

Je remercie aussi tous les acteurs locaux du bassin versant de l'Egoutier pour leur intérêt, leur confiance et leur collaboration.

En premier lieu, merci au personnel d'Orléans Métropole, notamment Cédric Moriot, pour les précieuses informations que vous avez su me donner au sujet de l'Egoutier. Un grand merci à Laurent Baude, maire de Semoy, pour son enthousiasme au sujet de notre étude. Merci pour votre mise à disposition des sites à instrumenter et des études antérieures réalisées sur l'Egoutier. Merci également à Hervé Alphonse et Samuel Corbeau, de l'hôpital psychiatrique Daumézon, pour leur disponibilité, la mise à disposition du site et des données, ainsi que pour leur aide et leur préoccupation pour les résultats de nos recherches. Merci à Frédéric Mouy de l'ONF pour ses renseignements sur le site d'étude et ses autorisations pour faciliter nos interventions. Je remercie aussi Mickaël Berlinguez, de la pharmacie générale des armées, pour sa coopération. Enfin, je remercie tout particulièrement Mr Miard, heureux détenteur de la partie la plus amont de l'Egoutier passant dans son jardin ! Merci beaucoup pour votre sympathie, la confection du super support pour le pluviomètre et surtout de m'avoir donné libre accès à votre cour pour faire les relevés.

Ce fut un réel plaisir de collaborer avec vous tous dans le cadre de ces recherches.

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont accompagnée et épaulée au cours de ces 3 années. Mes co-bureau, Tiago et Kristijan, grâce à qui j'étais toujours enthousiaste de venir travailler ! Bureau R112 forever !! Merci également à tous mes collègues doctorants (Clément, Alexane, Chloé, Julie, Florent, Zineb, Morgane, Benjamin, et j'en passe !) ou non doctorants ;) (Arnaud, Alexandre), pour leur soutien et pour tous les bons moments qu'on a pu passer ensemble au laboratoire, en congrès et/ou autres contextes ;) ! Puis, je remercie évidemment mon concubin, Quentin, toute ma famille et mes amis pour leur écoute et pour m'avoir supportée !!

Aussi, j'aimerais remercier Pauline Loury pour son accompagnement dans tous les déboires administratifs de cette thèse.

J'ai passé trois années de thèse enrichissantes et des plus agréables. Rythmées avec des hauts et des bas certes, mais avec bien plus de hauts et de bons moments et cela grâce à vous. Un véritable et sincère merci à tous.

A mon papa ...

Table des matières

LISTE DES FIGURES.....	13
LISTE DES TABLEAUX	19
 INTRODUCTION GENERALE	 23
 CHAPITRE 1 – CHOIX DES TRACEURS INORGANIQUES ET ORGANIQUES INVESTIGUES, SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LEURS FORMES DANS L'ENVIRONNEMENT AINSI QUE LES FACTEURS INFLUANT LEURS VARIABILITES SPATIO-TEMPORELLES	 31
1. TRACEURS INORGANIQUES D'ORIGINE « NATURELLE »	33
1.1- Les éléments majeurs	36
1.1-1. Le potassium (K)	36
1.1-2. Le calcium (Ca)	36
1.1-3. Le titane (Ti)	38
1.1-4. Le fer (Fe)	38
1.1-5. Le manganèse (Mn)	39
1.2- Les éléments en traces	40
1.2-1. Le rubidium (Rb)	40
1.2-2. Le strontium (Sr)	40
2. TRACEURS INORGANIQUES ET ORGANIQUES D'ORIGINE ANTHROPIQUE	43
2.1- Les éléments en traces métalliques (ETM)	46
2.1-1. Chronologie des études	47
2.1-2. Caractéristiques des contaminants métalliques dans le milieu hydrologique	48
a) Formes des ETM dans l'environnement	49
b) Processus physico-chimiques : phases porteuses d'ETM et facteurs actifs	52
c) Variabilité spatio-temporelle des ETM en phase particulaire	53
2.1-3. Teneurs mesurées dans l'environnement et réglementations	54
2.2- Les produits pharmaceutiques	56
2.2-1. Chronologie des études	56
2.2-2. Caractéristiques des contaminants pharmaceutiques dans le milieu hydrologique	58
a) Formes des PP dans l'environnement	59
b) Processus physico-chimiques : phases porteuses de PP et facteurs actifs	60
c) Variabilité spatio-temporelle des PP	64
2.2-3. Teneurs mesurées dans l'environnement	65
 CHAPITRE 2 – SITE D'ETUDE, DEMARCHE SCIENTIFIQUE ET METHODES ANALYTIQUES	 67
1. PRESENTATION DU SITE	69
1.1- Substrat géologique, sols et occupation du sol	72
1.2- Contexte météorologique et hydrologique	73
1.3- Contexte péri-urbain : un gradient d'urbanisation et des rejets ponctuels	75
1.4- Présence de contaminations en ETM	76
2. LES COMPARTIMENTS IMPLIQUES DANS LE TRANSPORT PARTICULAIRE : L'ECHANTILLONNAGE	79
2.1- Les sols (S)	82
2.2- L'eau (E)	83
2.3- La charge solide (CS)	84
2.4- Les sédiments de fond (SF)	85

2.5-	<i>Les dépôts de crues (DC).....</i>	86
2.6-	<i>Les sédiments de l'étang (BE).....</i>	86
3.	CARACTERISER LA SIGNATURE GEOCHIMIQUE DE LA PHASE PARTICULAIRE : LA STRATEGIE ANALYTIQUE.....	89
3.1-	<i>Mesure des conditions physico-chimiques</i>	93
3.2-	<i>Analyse structurale : l'analyse granulométrique.....</i>	93
3.3-	<i>Analyse minéralogique : la diffraction des rayons X (DRX).....</i>	94
3.4-	<i>Analyse de la géochimie globale (organique et minérale)</i>	95
3.4-1.	<i>La pyrolyse Rock-Eval</i>	95
3.4-2.	<i>La microfluorescence X (XRF)</i>	96
3.5-	<i>Quantification des contaminants</i>	98
3.5-1.	<i>La microfluorescence (XRF)</i>	98
3.5-2.	<i>La chromatographie liquide ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse (UHPLC-MS)</i>	99
4.	EVALUER LE TRANSPORT SEDIMENTAIRE ET SES FACTEURS ACTIFS : L'INSTRUMENTATION SUR SITE	103
4.1-	<i>La mise en place</i>	105
4.2-	<i>Les équipements installés.....</i>	106
4.2-1.	<i>Pluviomètres</i>	107
4.2-2.	<i>Capteurs hauteur – vitesse numériques et piézomètre</i>	107
4.2-3.	<i>Sondes turbidimètres</i>	108
4.2-4.	<i>Préleveurs automatiques</i>	109
4.3-	<i>Le traitement des données</i>	109
4.3-1.	<i>Construction des courbes de tarage.....</i>	109
4.3-2.	<i>Calibration FNU/[MES]</i>	112
4.3-3.	<i>Interpolation, compilation et lissage des données.....</i>	114
4.3-4.	<i>Calcul de paramètres pour l'interprétation de la dynamique hydro-sédimentaire.....</i>	116
	CHAPITRE 3 – RESULTATS ACQUIS DANS LE CADRE DE CETTE ETUDE.....	119
1.	COMPORTEMENT HYDRO-SEDIMENTAIRE DU BASSIN VERSANT	121
2.	LES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES ET SEDIMENTAIRES DU MILIEU	124
2.1-	<i>Moyennes et variabilités spatiales des conditions physico-chimiques durant les différents échantillonnages de sédiments de fond</i>	124
2.2-	<i>Epaisseurs des dépôts sédimentaires dans le lit du cours d'eau</i>	126
3.	LA GRANULOMETRIE DES PHASES PARTICULAIRES	128
4.	LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DE LA PHASE PARTICULAIRE	130
5.	LA GEOCHIMIE DE LA PHASE PARTICULAIRE	131
5.1-	<i>Teneurs et caractéristiques de la matière organique particulaire.....</i>	131
5.2-	<i>Teneurs en éléments majeurs et traces en phase particulaire</i>	134
6.	LES CONTAMINANTS D'ORIGINE ANTHROPIQUE	137
6.1-	<i>Teneurs en éléments en traces métalliques</i>	137
6.2-	<i>Teneurs en molécules pharmaceutiques</i>	140
	CHAPITRE 4 – ALTERATION CHIMIQUE, EROSION MECANIQUE ET TRANSFERT PARTICULAIRE DES TRACEURS INORGANIQUE D'ORIGINE NATURELLE : VERS UN TRAÇAGE DES MODES D'EROSION ET DES VARIATIONS SPATIO-TEMPORELLES DE LA DYNAMIQUE SEDIMENTAIRE	145
1.	ALTERATION CHIMIQUE ET DIFFERENTIATION GEOCHIMIQUE DES HORIZONS PEDOLOGIQUES.....	147
1.1-	<i>Uniformité de la signature géogénique du bassin versant et degré d'altération des sols</i>	147
1.2-	<i>Différentiation géochimique des horizons pédologiques</i>	150
2.	GEOCHIMIE DES SEDIMENTS : REFLET DES PROCESSUS D'EROSION.....	155
2.1-	<i>Comportement et signature géochimie de la phase particulaire</i>	155
2.2-	<i>Variabilité spatiale des flux sédimentaires : une déconnexion amont/aval.....</i>	158
2.3-	<i>Variabilité temporelle des flux sédimentaires et des processus d'érosion</i>	161
3.	CONCLUSIONS DU CHAPITRE 4	165

CHAPITRE 5 – LA CASCADE SEDIMENTAIRE DES TRACEURS INORGANIQUES ET ORGANIQUES D’ORIGINE ANTHROPIQUE : VERS UN TRAÇAGE DES SOURCES ET DE CHEMINS DE TRANSFERT DES PARTICULES, AINSI QUE DES CONTAMINATIONS	167
1. L’ADSORPTION DES ETM SUR LA PHASE PARTICULAIRE.....	169
1.1- Selon les conditions physico-chimiques du milieu aqueux.....	169
1.2- Selon la texture et la composition de la phase particulaire.....	171
2. LES ETM COMME TRACEURS DE SOURCES ?	173
3. L’ADSORPTION DES PPS SUR LA PHASE PARTICULAIRE	177
4. LES PPS COMME TRACEURS DE SOURCES ?	180
5. EVOLUTION SPATIO-TEMPORELLE DES TRACEURS ANTHROPIQUES EN PHASE PARTICULAIRE	183
5.1- La variabilité spatiale des flux sédimentaires et des contaminants associés à l’échelle du bassin versant 183	
5.2- La saisonnalité des flux sédimentaires et contaminants associés	186
6. CONCLUSIONS DU CHAPITRE 5	188
CONCLUSIONS GENERALES, LIMITES ET PERSPECTIVES.....	191
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	201
ANNEXE 1 : Questions en suspens sur la signature géochimique des HAP dans la phase particulaire de l’Egoutier	225
ANNEXE 2 : Extraits de l’étude sur les HAP réalisée par Asselin (2020)	227
ANNEXE 3 : Fiches de description pédologique des sondages de sols réalisés	229
ANNEXE 4 : Paramètres analytiques pour la quantification des produits pharmaceutiques	243
ANNEXE 5 : Protocole suivi pour l’entretien, la récupération des données et la programmation de l’instrumentation sur site	245
ANNEXE 6 : Fiche technique des pluviomètres à augets installés sur site	249
ANNEXE 7 : Fiche technique des capteurs hauteur/vitesse installés sur site.....	251
ANNEXE 8 : Fiche technique du piezomètre installé sur site	253
ANNEXE 9 : Fiche technique des turbidimètres installés sur site	255
ANNEXE 10 : Routine R utilisée pour le traitement et l’interprétation des données acquises sur le terrain	257
ANNEXE 11 : Synthèse des traceurs identifiés et de leurs interprétations	261
ANNEXE 12 : Exemple de modélisation du comportement hydrologique de l’Egoutier.....	263
ANNEXE 13 : Compétences scientifiques et techniques acquises	265
ANNEXE 14 : Valorisations du travail réalisé dans le cadre de cette étude	267
ANNEXE 15 : Article "Geochemical insights into spatial and temporal evolution of sediment at catchment scale (Egoutier stream, France)" publié dans <i>Applied Geochemistry</i>.....	269
ANNEXE 16 : Article "Spatial distribution of pharmaceuticals within the particulate phases of a peri-urban stream" en correction pour une soumission dans <i>Chemosphere</i>	283

Liste des figures

Chapitre 1 :

- Figure 1:** Récapitulatif des processus intervenant dans la géochimie des sols et de la mobilité des différents éléments (K, Ca, Ti, Fe, Mn, Rb et Sr) étudiés.37
- Figure 2:** Chronologie de la prise de conscience sur les sources de contaminants (modifié d'après Briand et al., 2018) et du cadre législatif mis en place à l'échelle nationale et européenne sur la préservation de l'environnement, depuis 1950.....45
- Figure 3:** Affaires de santé publique mettant en cause les ETM et chronologie des sujets de recherche scientifique associés à ces contaminants (Warren et Delavaut, 1962 ; Le Riche, 1968 et références incluses ; MacLean et al., 1969 ; Purves et Mackenzie, 1969 ; Lagerwerff et Specht, 1970 et références incluses ; Motto et al., 1970 et références incluses ; Phillips, 1977 et références incluses ; Förstner et Prosi, 1979 et références incluses ; Lantzy et Mackenzie, 1979 et références incluses ; Nriagu, 1979 et références incluses ; Warren, 1981 et références incluses ; Hart, 1982 et références incluses ; Adriano, 2001).....48
- Figure 4:** Affaires de santé publique mettant en cause les PP et chronologie des sujets de recherche scientifique associés à ces contaminants (Halling-Sørensen et al., 1998 et références incluses ; Kümmerer, 2001 et références incluses ; Heberer, 2002 ; Clara et al., 2004 ; Löffler et al., 2005 ; Yamamoto et al., 2008 ; Kümmerer, 2009 et références incluses ; Maskaoui et Zhou, 2010 ; Amalric et al., 2011 ; Da Silva et al., 2011 ; Lahti et Oikari, 2011 ; Thiebault et al., 2017b ; Boulard et al., 2020).....58

Chapitre 2 :

- Figure 5:** Bassin versant total du cours d'eau de l'Egoutier selon son tracé sur la carte IGN et bassin versant réduit, dont le tracé a été précisé, dans le cadre de cette étude (source MNT : geoportail.fr et d'occupation du sol de 2016 : Inglada et al., 2017).71
- Figure 6:** Caractéristiques du bassin versant étudié : (A) substrats géologiques (Berger et Desprez, 1969) et types de sols (Soucémariadin et Verbègue, 2007, (B) occupation du sol de 2016 (Inglada et al., 2017).72
- Figure 7:** Moyenne des précipitations mensuelle calculée sur 30 ans à Orléans - Bricy (infoclimat.fr).74
- Figure 8:** Photos de terrain; A: saturation de nappe perchée; B: fossés drainant la nappe perchée; C: partie du cours d'eau où son lit est bétonné; D : étang de la Beulie; E: section la plus large observée; F: plaine d'inondation; G: bassin de rétention.75
- Figure 9:** Evolution de l'occupation du sol entre 1990 et 2012 (Corine Land Cover, data.gouv.fr), et emplacements des rejets anthropiques au sein du gradient d'anthropisation actuel du bassin versant.76
- Figure 10:** Concentrations en phase dissoute du Pb, Zn et Cu le long du cours d'eau l'Egoutier en décembre 2014, février, avril, octobre et novembre 2015 (modifié d'après Desaulty et Millot, 2017).77
- Figure 11:** Teneurs en Pb (A), Zn (B) et Cu (C) dans les sédiments de fond prélevés le long du cours d'eau l'Egoutier en mars 2017 (Ledieu, 2017).78
- Figure 12:** Diagramme de Hjulström (1935).....81

Figure 13: Répartition des sondages de sols prélevés selon le substrat géologique (source : Berger et Desprez, 1969) et le type de sol (source : Soucémariadin et Verbèque, 2007) dans les zones non artificialisées.	82
Figure 14: Répartition de l'échantillonnage des sédiments de fond (* l'année de la campagne, * ¹ lettre indiquant la saison du prélèvement : P pour « printemps », E pour « été »).	85
Figure 15: Répartition des bennes Eckman et de la carotte sédimentaire prélevées dans l'étang de la Beulie.	87
Figure 16: Stratégie analytique déployée.	91
Figure 17: Exemple de distribution granulométrique de sédiments de fond dans différents contextes (SF-7: lit du cours d'eau bétonné, SF-11 : fin de la section bétonnée) et d'un échantillon de sédiment d'interface de l'étang de la Beulie (BE-3).	93
Figure 18: Exemple de diffractogramme obtenu pour l'échantillon de sédiment de fond (SF2018-15-P).....	95
Figure 19: Exemple d'utilisation du diagramme S ₂ ¹⁶ versus le pourcentage de carbone organique total permettant de visualiser les types de matières organiques et/ou leur degré d'altération au sein d'échantillons de sols et de sédiments de lacs. Les deux lignes tracées correspondent à un IH égal à 750 et 300 mgHC/gTOC délimitant respectivement les pôles algaire et terrestre (Simonneau et al., 2013).	96
Figure 20: Représentation schématique d'un spectromètre par fluorescence des rayons X portable (modifié d'après Nicholson, 2017).....	97
Figure 21: Exemple d'un chromatogramme obtenu par UHPLC-MS.	100
Figure 22: Représentation schématique de l'extraction sur phase solide (modifié d'après Lucci et al., 2012). ...	101
Figure 23: Représentation schématique de l'extraction accélérée par solvants (ASE, modifié d'après ASE-200 Brochure, Dionex).....	101
Figure 24: Emplacements des stations de suivi et des pluviomètres, ainsi que des rejets en eaux usées et pluviales urbaines. Photos des installations.	105
Figure 25: Image des équipements installés : a) le pluviomètre à auget et le pluviomètre standard, b) le capteur hauteur-vitesse, c) le piézomètre, d) le turbidimètre, e) préleveur automatique, f) le capteur de radiofréquence.	106
Figure 26: Pourcentages de données utilisables sur une année de chronique de débit.	110
Figure 27: Courbes de tarage construites et utilisées pour le calcul du débit en ST1 (A) et ST2 (B). Courbes de tarage saisonnières (printanières et estivales (1), automnales et hivernales (2)) utilisées pour le calcul du débit en ST3 (C).	111
Figure 28: Relations turbidité/concentration en matières en suspension obtenues pour chaque station (ST1 (A), ST2 (B) et ST3 (C)).	113
Figure 29: Influence de la composition et de la granulométrie des particules sur la variabilité de la relation turbidité/concentration en matières en suspension observée en ST1.	114
Figure 30: Exemple d'un traitement de données de la donnée brute à la construction d'un hydrogramme lissé	115
Figure 31: Ensemble de caractéristiques relevées sur l'hydrogramme de crue	116

Chapitre 3 :

Figure 32: Chroniques de hauteur d'eau (Heau) mesurées durant un an et demi au niveau des trois stations de suivi (ST1, ST2 et ST3).....	121
Figure 33: Durées, débits maximum, temps de réponse et coefficients de ruissellement des événements de crues communs aux stations ST1 et ST3 par saison (printemps, n = 3; automne, n = 3; hiver, n = 4).	124
Figure 34: Température, pH, conductivité et pourcentages d'oxygène dissous au printemps 2017 (n = 14), 2018 (n = 18), 2019 (n = 19) et en été 2018 (n = 12) et 2019 (n = 16).	125
Figure 35: Epaisseurs sédimentaires mesurées dans le lit du cours d'eau durant les campagnes de prélèvements de sédiments de fond réalisées en avril 2017, août 2018, avril et août 2019.	127
Figure 36: Distribution granulométrique des particules contenues dans les horizons superficiels (S-HA, n = 13) et profonds des sols (S-HC, n = 13), la charge solide (CS) prélevée au niveau des trois stations de suivi (ST1 (n = 7), ST2 (n = 2) et ST3 (n = 3)), dans les dépôts de crue (DC, n = 3) prélevés au niveau de la station 1, dans les sédiments de fond (SF) échantillonnés aux printemps 2017 (2017-P, n = 8), 2018 (2018-P, n = 18), 2019 (2019-P, n = 19) et en été 2018 (2018-E, n = 12), 2019 (2019-E, n = 16), ainsi que dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE, n = 4).	129
Figure 37: Pourcentage de carbone organique total (COT) contenu dans les horizons superficiels (S-HA, n = 13) et profond de sols (S-HC, n = 13), la charge solide (CS) prélevée au niveau des trois stations de suivi (ST1 (n = 6), ST2 (n = 2) et ST3 (n = 3)), les dépôts de crue (DC, n = 3), les sédiments de fond (SF) prélevés aux printemps 2017 (2017-P, n = 14), 2018 (2018-P, n = 18), 2019 (2019-P, n = 19) et en été 2018 (2018-E, n = 12) et 2019 (2019-E, n = 16), ainsi que dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE, n = 4).	131
Figure 38: Diagramme S2 / COT et diagramme de Van Krevelen (indice hydrogène (IH) / indice oxygène (IO)) de a) les horizons superficiels (S-HA) et profonds des sols (S-HC), b) de la charge solide (CS) en amont du bassin versant (ST1), en aval de l'étang (ST2) et à l'exutoire, c) des sédiments de fond (SF) à l'échelle du bassin versant, au niveau des rejets anthropiques (eaux usées et eaux pluviales urbaines) et dans les zones d'accumulation sédimentaire, d) des dépôts de crue (DC) et des sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE).	133
Figure 39: Teneurs en éléments majeurs (K, Ca, Ti, Fe) et traces (Mn, Rb, Sr) dans les horizons superficiels et profonds selon le type de sols (Rédoxisols, n = 10 ; Planosol, n = 2 ; Brunisol, n = 1), dans les sédiments profonds de l'étang (BE-C, n = 1), dans la charge solide (CS) prélevée aux trois stations (ST1, n = 5 ; ST2, n = 2 ; ST3, n = 2), dans les sédiments de fond (SF) prélevés aux printemps 2017 (2017-P, n = 8), 2018 (2018-P, n = 18), 2019 (2019-P, n = 19) et en été 2018 (2018-E, n = 12) et 2019 (2019-E, n = 16), ainsi que dans les dépôts de crues (DC, n = 3) et les sédiments d'interface de l'étang (BE, n = 3).....	135
Figure 40: Teneurs en Pb, Zn et Cu contenues dans les horizons superficiels (S-HA, n = 13) et profond de sols (S-HC, n = 13), la charge solide (CS) prélevée au niveau des trois stations de suivi (ST1 (n = 6), ST2 (n = 2) et ST3 (n = 3)), les dépôts de crue (DC, n = 3), les sédiments de fond (SF) prélevés aux printemps 2017 (2017-P, n = 14), 2018 (2018-P, n = 18), 2019 (2019-P, n = 19) et en été 2018 (2018-E, n = 12) et 2019 (2019-E, n = 16), ainsi que dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE, n = 4).	138
Figure 41: Concentrations en atenolol (ATE), codéine (COD), tramadol (TRA), acétaminophène (ACM), carbamazépine (CBZ), diazepam (DIA), oxazepam (OXA), triméthoprim (TRI), diclofénac (DIC) et acide salicylique (SCA) dans les rejets d'eaux usées de la pharmacie générale des armées (E-PGA) et dans ceux de l'hôpital psychiatrique (E-HP).	140

Figure 42: Concentrations en acétaminophène (ACM), carbamazépine (CBZ), diazepam (DIA), oxazepam (OXA), triméthoprim (TRI), atenolol (ATE), codéine (COD), tramadol (TRA), diclofénac (DIC) et acide salicylique (SCA) dans les différents compartiments de la phase particulaire (charge solide (CS), dépôts de crue (DC), sédiments de fond (SF) et sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE)) d'amont en aval du bassin versant et selon les différentes campagnes d'échantillonnage (2017, 2018 et 2019 ; « P » : printemps, « E » : été). 142

Chapitre 4 :

Figure 43: Signatures en éléments majeurs (K, Ca, Ti) et traces (Rb, Sr) des horizons superficiels et profonds des sondages de sols effectués en fonction du couvert végétal comparé aux signatures géochimiques de la croûte continentale et de différents substratums géologiques selon Parker (1967). 149

Figure 44: Concentrations du titane dans les horizons superficiels (S-HA) et profonds (S-HC) des profils de sols développés sur (a) les sables et argiles de Sologne et (b) les sables de l'Orléanais. Enrichissement en phases argileuses (0 – 63 µm) et titane (Ti) des horizons profonds par rapport aux horizons superficiels en fonction des différents types de sols. 150

Figure 45: a) Analyse en composante principale (ACP) de la distribution des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Ti, Fe, Mn, Rb, Sr) en fonction de leurs teneurs dans les horizons superficiels (HA) et profonds (HC) et des caractéristiques (types de sols, couvert végétal, lithologie) des sondages de sol réalisés. b) Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans les horizons superficiels des sols (S-HA, n = 13). 151

Figure 46: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Sr, Ca / Fe, Rb / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 µm) au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)). En cas d'une distribution des éléments différente de celle mise en évidence par les facteurs d'enrichissement, un effet de phase lié à la texture des profils de sols est mis en évidence. 154

Figure 47: Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans la charge solide (CS, n = 9), les sédiments de fond (SF, n = 74), les dépôts de crue (DC, n = 3) et les sédiments de l'étang de la Beulie (BE, n = 4) par rapport à ceux des horizons superficiels des sols (S-HA, n = 13). 156

Figure 48: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Rb, Ca / Sr, Fe / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 µm), au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)), de la charge solide (CS), des sédiments de fond (SF), des dépôts de crues (DC) et des sédiments de l'étang (BE). 157

Figure 49: Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans la charge solide (CS) et les sédiments de fond (SF), en amont ($n_{(CS)} = 5$; $n_{(SF)} = 53$) et en aval de l'étang de la Beulie ($n_{(CS)} = 4$; $n_{(SF)} = 18$). 159

Figure 50: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Rb, Ca / Sr, Fe / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 µm), au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)), de la charge solide (CS) et des sédiments de fond (SF) en fonction de leur localisation dans le bassin versant (amont et aval de l'étang de la Beulie). 160

Figure 51: Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans la charge solide (CS) et les sédiments de fond (SF), en fonction de leurs périodes de prélèvements (mars-juin, n = 2 ; juin-août, n = 2 ; août-octobre, n = 3 ; « P » : printemps, « E » : été, n = 7 pour chaque set) et de la pluviométrie efficace associée. 161

Figure 52: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Rb, Ca / Sr, Fe / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 µm), au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)), de la charge solide (CS) et des sédiments de fond (SF) en fonction de leur période d'échantillonnage (« P » : printemps, « E » : été). 163

Figure 53: Différence (Δ) d'enrichissement des éléments chimiques investigués (K, Ca, Fe, Rb, Sr, Mn) dans les sédiments de fond, entre les périodes de hautes eaux et les périodes de basses eaux, d'amont en aval en fonction de leur localisation dans le cours d'eau. L'emplacement de l'étang de la Beulie est remplacé sur le linéaire du cours d'eau. 164

Chapitre 5 :

Figure 54 : Teneurs en plomb (Pb), zinc (Zn) et cuivre (Cu), normées par les proportions de carbone organique total (COT), dans les différents échantillons de sédiments de fond prélevés en 2017, 2018 et 2019 (« P » : printemps, « E » : été), en fonction des conditions de pH et d'oxygène dissous. 170

Figure 55: Corrélations positives entre les teneurs en plomb (Pb), en zinc (Zn) et en cuivre (Cu) dans les sols, la charge solide, les sédiments de fond, les dépôts de crue et les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie, et les teneurs en fer (Fe), en manganèse (Mn), les proportions de particules fines (0-63 µm) et de carbone organique total (COT). 172

Figure 56: Teneurs (et moyennes : croix rouges) en plomb (Pb), cuivre (Cu) et zinc (Zn), mesurées dans la phase dissoute (Desauty et Millot, 2017), dans les sols, et la phase particulaire du bassin versant (charge solide, dépôts de crue, sédiments de fond et d'interface de l'étang de la Beulie) de l'Egoutie. Les valeurs réglementaires des concentrations admises dans les différents compartiments sont précisées (normes de qualité environnementales dissoute (NQE, Directive 2013/39/UE), valeurs de définition source-sol (VDSS) et seuils de référence envisagés pour les sols en région Centre (Mathieu et al., 2007), valeurs d'impact françaises (VIF, Arrêté du 09/08/2006) et directives canadiennes de qualité des sédiments (SQG, CCME, 2001). 174

Figure 57: Ratio Cu/Pb vs ratio Pb/Zn en fonction des différentes sources anthropiques en éléments en traces métalliques (eaux usées, eaux pluviales urbaines et ruissellement routier) dans a) la phase dissoute (Durand, 2003 et références incluses ; Zgheib, 2009 et références incluses ; Bressy, 2010 et références incluses ; Lamprea et Ruban, 2011 et références incluses ; Desauty et Millot, 2017) et dans c) les différents compartiments de la phase particulaire (charge solide (CS), sédiments de fond (SF), dépôts de crue (DC) et sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE)) au sein de l'Egoutier et en fonction de leurs lieux de prélèvement dans le cours d'eau (amont/aval). 176

Figure 58: Facteurs d'enrichissements (FE) du plomb (Pb), du zinc (Zn) et du cuivre (Cu) en fonction de leur fond géochimique (teneurs dans l'horizon profond de sol, S8-HC), dans les différents compartiments de la phase particulaire : charge solide (CS), sédiments de fond (SF), dépôts de crue (DC) et sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE). 177

Figure 59: Fréquences de détection (F.D.) de l'aténolol (ATE), la codéine (COD), le tramadol (TRA), l'acétaminophène (ACM), l'oxazépam (OXA), le triméthoprim (TRI), la carbamazépine (CBZ), le diazépam (DIA), l'acide salicylique (SCA) et le diclofénac (DIC), au printemps et en été, en fonction de leur persistance, leurs charges et des principaux processus de dégradation auxquels ils sont sensibles (PY : photolyse ; BT : biotransformation). 179

Figure 60: Comparaison des détections et quantifications de l'aténolol (ATE), la codéine (COD), le tramadol (TRA), l'acétaminophène (ACM), la carbamazépine (CBZ), le diazépam (DIA), l'oxazépam (OXA), le triméthoprim

(TRI), le diclofénac (DIC) et l'acide salicylique (SCA) dans les effluents d'eaux usées (E) de la pharmacie générales des armées (PGA) et de l'hôpital psychiatrique (HP), et les sédiments de fond (SF) prélevés au niveau de leurs rejets, ainsi que dans les SF prélevés au niveau de rejets en eaux pluviales issues du ruissellement urbain (au niveau de la PGA et de zones résidentielles). 181

Figure 61: Distribution du plomb (Pb), du zinc (Zn) et du cuivre (Cu) dans la phase particulaire, d'amont en aval à l'échelle du bassin versant, comparée aux distributions de la matière organique (COT), durant les différentes campagnes de prélèvement (2017, 2018 et 2019, « P » : printemps, « E » : été). Les emplacements des différents rejets anthropiques (rejets d'eaux usées et pluviales) et de l'étang de la Beulie ont été placés le long du transect. 185

Figure 62: Distribution des molécules neutres (carbamazépine (CBZ), diazepam (DIA), oxazépan) et cationiques (atenolol (ATE), codéine (COD)) dans la phase particulaire d'amont en aval à l'échelle du bassin versant, comparée aux distributions de la matière organique (COT) et des particules fines (0-63 μm), durant les différentes campagnes de prélèvement (2017, 2018 et 2019, « P » : printemps, « E » : été). Les emplacements des différents rejets anthropiques (rejets d'eaux usées et pluviales) et de l'étang de la Beulie ont été placés le long du transect. 187

Liste des tableaux

Chapitre 1 :

Tableau 1: Teneurs moyennes des éléments majeurs (en mg/g) et traces (en µg/g) étudiés dans les horizons superficiels et profonds des sols européens et ratio entre les deux types d'horizons. Teneurs dans les matières en suspension des rivières au niveau mondial (Viers et al., 2009), dans les sédiments de cours d'eau et de plaines d'inondation des hydrosystèmes européens, et ratio entre les sédiments de cours d'eau et les horizons profonds des sols européens mesurées dans le cadre du projet FOREGS (De Vos et al., 2006).	39
Tableau 2: Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des ETM étudiés, ainsi que de leurs sources, voies de transfert, phases porteuses, réglementations, utilisations comme traceurs et des processus ayant une influence sur leur géochimie.	50
Tableau 3: Concentrations moyennes en Pb, Zn et Cu, dans les phases dissoute et particulaire des grands fleuves et rivières mondiaux et européens, ainsi que mesurées dans des hydrosystèmes français ayant des tailles de bassins et des pressions anthropiques différentes.	55
Tableau 4: Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des PP's investigués, ainsi que de leurs sources, voies de transfert, phases porteuses, utilisations comme traceurs et des processus ayant une influence sur leur géochimie.	61
Tableau 5: Teneurs en acide salicylique (SCA), diclofénac (DIC), triméthoprim (TRI), aténolol (ATE), codéine (COD), tramadol (TRA), acétaminophène (ACM), carbamazépine (CBZ), diazépam (DIA) et oxazépam (OXA) mesurées dans les phases dissoute et particulaires d'hydrosystèmes européens ayant des tailles de bassins différentes (Nd : non détecté ; LQ : limite de quantification).	66

Chapitre 2 :

Tableau 6: Substrat géologique, type de sol et couvert végétal des sondages de sols réalisés. (Localisation : voir Figure 13).	83
Tableau 7: Période, durée, saison, emplacement et libellé des prélèvements de matières en suspension réalisés par GEACOS.	84
Tableau 8: Date, nombre d'échantillons et échantillons manquant à chaque campagne de prélèvements de sédiments de fond (SF) réalisée.	86
Tableau 9: Récapitulatif du type et du nombre d'échantillons analysés par chaque méthode d'analyse (P : « printemps », E : « été », BE : « Beulie », HA : horizons superficiels, HC : horizons profonds ; localisations : voir Figure 13, Figure 14, Figure 15 et Figure 24).	92
Tableau 10: Coefficients de variation médians (en %) des résultats de l'analyse granulométriques par types d'échantillons.	94
Tableau 11: Erreur moyenne et coefficients de correction moyens des standards utilisés lors de l'analyse Rock-Eval.	96
Tableau 12: Erreurs moyennes (certifiée et mesurée) et coefficients de correction moyens des standards et du géostandard utilisés lors de l'analyse de géochimie globale par XRF.	97

Tableau 13: Erreur moyenne et coefficients de variation médians (en %) des résultats de l'analyse géochimique globale par XRF.	98
Tableau 14: Erreurs moyennes (certifiée et mesurée) et coefficients de correction moyens des standards et du géostandard utilisés lors de l'analyse des contaminants métalliques par XRF.	99
Tableau 15: Erreur moyenne et coefficients de variation médians (en %) des résultats de l'analyse en contaminants métalliques par XRF.	99
Tableau 16: Temps de rétention (TR) et masse des ions spécifiques des molécules pharmaceutiques quantifiées, coefficients de variation médians des molécules dans les solutions standards.	102
Tableau 17: Caractéristiques techniques des mesures de hauteurs d'eau et de vitesse (source : Ijinus).	108
Tableau 18: Caractéristiques techniques de la mesure de turbidimétrie (source : Ijinus).	109
Tableau 19: Acronyme, unité et information apportée de l'ensemble des caractéristiques calculées sur les épisodes de crue	117

Chapitre 3 :

Tableau 20: Nombre de crues et caractéristiques des épisodes de crues (durée totale (Tps.crue, h), débit maximum (Qmax, L/s), temps de réponse entre le début de la pluie et le début de la crue (Tps.dP.dC, h) et coefficient de ruissellement (CR)) selon les paramètres des épisodes pluvieux (pluviométrie totale (Ptot, mm), durée totale (Tps.Ptot, h), intensité maximum (Imax, mm/h) et pluviométrie des 48h précédentes (P48, mm)) par saison en station ST1 (amont du bassin versant).	122
Tableau 21: Nombre de crues et caractéristiques des épisodes de crues (durée totale (Tps.crue, h), débit maximum (Qmax, L/s), temps de réponse entre le début de la pluie et le début de la crue (Tps.dP.dC, h) et coefficient de ruissellement (CR)) selon les paramètres des épisodes pluvieux (pluviométrie totale (Ptot, mm), durée totale (Tps.Ptot, h), intensité maximum (Imax, mm/h) et pluviométrie des 48h précédentes (P48, mm)) par saison en station ST3 (exutoire du bassin versant).	122
Tableau 22: Température (T°C), pH, conductivité (Cond. en µS/cm) et pourcentages d'oxygène dissous (O ₂) au printemps (P) et en été (E) selon les prélèvements de sédiments de fond (SF, localisation Figure 14 Chapitre 2 section 2.4 p. 85) dans les zones spécifiques du cours d'eau.	126
Tableau 23: Epaisseurs des dépôts sédimentaires (en cm) mesurées au printemps (P) et en été (E) dans les zones spécifiques du cours d'eau.	127
Tableau 24 : Présence (« X »), absence (« - ») ou présence suspectée (« (X) ») des phases minérales identifiées dans des prélèvements d'horizons superficiels (S-HA) et profonds de sols (S-HC), de sédiments de fond des campagnes réalisées aux printemps 2017 (SF2017-P) et 2018 (SF2018-P), ainsi que pour un échantillon de sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE).	130
Tableau 25: Pourcentage de carbone organique total (COT) et type de matière organique au printemps (P) et en été (E) selon les prélèvements de sédiments de fond (SF, localisation Figure 14 Chapitre 2 section 2.4 p. 85) dans les zones spécifiques du cours d'eau.	134

Chapitre 4 :

Tableau 26: Contribution des variables (%) à la première (F1) et la deuxième (F2) composantes principales de l'analyse en composante principale (ACP) avant et après rotation varimax, et les p-value du test Shapiro-Wilk.	152
---	-----

Chapitre 5 :

Tableau 27: Exemples de concentrations (en µg/L) en plomb (Pb), en zinc (Zn) et en cuivre (Cu) mesurées dans la phase dissoute d'effluents d'eaux usées, d'eaux pluviales issues du ruissellement sur des surfaces résidentielles et du ruissellement routier.	175
--	-----



Introduction générale



La Zone Critique (ZC) désigne l'interface où se concentrent les échanges entre les différents compartiments que sont la lithosphère, la pédosphère, l'hydrosphère, l'atmosphère et la biosphère (Anderson et al., 2007). Depuis une trentaine d'années, l'anthroposphère a été ajoutée tel un facteur d'influence supplémentaire sur les flux au sein de la ZC (Pierret et al., 2018). Depuis les années 2000, les nombreuses études portant sur la ZC ont mis en évidence des dégradations des ressources naturelles comme l'appauvrissement des sols (Walling et Fang, 2003), la contamination des eaux de surface (Loos et al., 2009) et une diminution de la biodiversité (WWF, 2020). Ces dégradations, souvent irréversibles, font que l'Humanité fait actuellement face à de nombreux enjeux environnementaux qui questionnent à terme la durabilité de nos systèmes économiques et sociétaux. Afin de mieux gérer et conserver les ressources naturelles, il est aujourd'hui urgent et indispensable d'évaluer la résilience de la ZC face aux activités humaines (Richter et Billings, 2015) à court et à moyen terme (Pierret et al., 2018). Cet axe de recherche est reconnu comme l'un des plus importants du 21^{ème} siècle (Guo et Lin, 2016 et références incluses).

Les cycles biogéochimiques sont régulés et régis par les processus physiques, chimiques et biologiques se produisant aux interfaces des différents compartiments (Négre et al., 2018a ; Pierret et al., 2018). Ainsi, les cours d'eau collectent et transportent les éléments dissous et particuliers par altération chimique et érosion mécanique (Nelson, 1973) et ce à différentes échelles de temps et d'espace (Perdrial et al., 2020). L'étude couplée des processus biogéochimiques, pédologiques et hydrologiques à l'échelle des bassins versants permet alors d'évaluer la sensibilité de la ZC dans sa globalité (Richter et al., 2015 ; Guo et Lin, 2016). Les systèmes (nationaux) d'observation des bassins versants se sont ainsi développés (Pierret et al., 2018), notamment pour comprendre, quantifier, voire modéliser l'influence des facteurs de forçages naturels et anthropiques sur l'évolution des grands cycles géochimiques. Historiquement dédiés au suivi de bassins versants montagnards ou agricoles, ces observatoires s'ouvrent, depuis les années 1990, vers l'étude de zones (péri)urbaines. En effet, sujets à de rapides transformations, les contextes (péri)urbanisés jouent un rôle important dans la modification de ces cycles (Douglas, 2012).

Malgré une attention davantage portée sur l'étude des flux d'éléments chimiques dissous (Perdrial et al., 2020 et références incluses), les flux particuliers issus de l'érosion mécanique constituent une voie de transfert importante (Walling, 2006), voire prédominante dans le cycle des éléments (Martin et Meybeck, 1979 ; Oelkers et al., 2011). En effet, comme l'altération chimique est intimement liée à l'érosion mécanique (Emberson et al., 2016), la géochimie du transport particulaire s'avère par exemple indispensable pour établir des bilans de masse et quantifier l'altération des silicates et son rôle dans le recyclage du dioxyde de carbone atmosphérique (Viers et al., 2009 et références incluses). Constituant d'importants puits de carbone, les sols influencent également ce recyclage (Van Wesemael et al., 2011). Or, l'érosion mécanique entraîne une dégradation plus ou moins irréversible des sols, notamment par une diminution de leur fertilité (Stoltenberg et White, 1953) et une hypersédimentation dans les milieux récepteurs (Delmas et al., 2012). Cette érosion accrue augmente de fait la charge sédimentaire transportée par les cours d'eau (Walling, 2006) et peut alors limiter la

production primaire des milieux aquatiques en réduisant la pénétration lumineuse (Haddadchi et al., 2013 ; Koiter et al., 2013).

En France, le taux d'urbanisation¹ était de 79 % en 2017 (Bechet et al., 2017) et en région Centre-Val de Loire, les surfaces urbanisées ont augmentées de 12.8 % entre 2006 et 2015 (DREAL, 2018). Cette modification de l'occupation des sols perturbe la dynamique des flux en créant des axes d'écoulement artificiels et en exacerbant le ruissellement par imperméabilisation des surfaces (Walling, 2006 ; Gurnell et al., 2007). Au-delà d'un suivi des particules en transit dans les bassins versants, instrumenter et étudier les flux particuliers en contexte (péri)urbain constitue aujourd'hui un double enjeu puisque les contaminants d'origine anthropique et produits dans ces bassins versants artificialisés peuvent s'adsorber sur les dites particules et donc se propager sur de grandes distances (Davis et Fox, 2009 ; Taylor et Owens, 2009).

Les flux particuliers et leur signature géochimique dépendent de variables d'état comme le relief, la végétation et la nature des roches (Probst, 1992). La géochimie de la phase particulaire est donc souvent étudiée en relation avec celle du substratum géologique et/ou des sols du bassin versant (Martin et Meybeck, 1979; Cullers et al., 1987; Cullers, 1988). Toutefois, la continuité des processus d'altération chimique, d'érosion mécanique et de la dynamique sédimentaire est difficile à appréhender compte tenu de la complexité des mécanismes impliqués (adsorption, rétention, fractionnement, transport, dépôt ; Nesbitt et al., 1980; Cullers, 1988). Cette difficulté est renforcée dans des bassins versants à lithologies variables et où les eaux souterraines communiquent avec les eaux de surface (Bormann et Likens, 1967). Le traçage des sources en sédiments et l'identification de traceurs spécifiques est donc indispensable (Walling, 2013 et références incluses). Récemment, l'amélioration des techniques analytiques ont rendu l'utilisation de la géochimie multi-élémentaire de la fraction particulaire plus courante pour ces applications (Davis et Fox, 2009). Idéalement, cette géochimie ne varie pas le long des chemins de transfert des particules (Koiter et al., 2013). Il est toutefois nécessaire de choisir des traceurs spécifiques et conservatifs (Motha et al., 2002 ; Boës et al., 2011 ; Smith et Blake, 2014 ; Evrard et al., 2020). La combinaison de plusieurs signatures caractéristiques des différents constituants (traceurs organiques/inorganiques, teneurs en matière organique, granulométrie, ...) s'avère nécessaire pour discuter de l'origine des particules (Collins et Walling, 2002 ; Koiter et al., 2013 ; Smith et Blake, 2014), tandis que la compréhension des variations spatio-temporelles des flux sédimentaires reste néanmoins difficile (Lacey et al., 2017).

Les milieux (péri)urbains s'avèrent être des cibles de choix où de véritables « cocktails géochimiques » sont en transit (Jacob et al., 2020) dans les systèmes aquatiques (Kaushal et al., 2020), notamment par les contaminations ponctuelles et diffuses des rejets en eaux pluviales et usées (Gurnell et al., 2007). Les contaminants émis dans l'hydrosystème, tels que les éléments traces métalliques (ETM), les produits pharmaceutiques (PPs) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), peuvent avoir une forte affinité avec la phase particulaire (Paul et Meyer, 2001 ; Clozel et al., 2006 ; Amalric et al., 2011 ; Jacob et al., 2020).

¹ Pourcentage de population qui vit en zone urbaine (Bechet et al., 2017)

Cette dernière peut d'ailleurs représenter jusqu'à 80 % des flux de contaminants dans les eaux unitaires (Briand et al., 2018) et prédominer sur les flux de contaminants dissous dans les rivières (Droppo et al., 2015 et références incluses). Ces éléments chimiques et molécules d'origine anthropique peuvent dès lors constituer de nouveaux traceurs des sources de sédiments dans les cours d'eau urbains et péri-urbains (Roussiez et al., 2006 ; Poletto et al., 2009 et références incluses ; Owens et al., 2016 et références incluses ; Jacob et al., 2020). Puisque les contaminants sont sensibles aux chemins de transfert et aux temps de résidence dans les systèmes aquatiques (Warner et al., 2019), leur distribution peut également permettre une meilleure compréhension de la variation spatio-temporelle des flux sédimentaires et ainsi non seulement tracer des sources mais également des processus.

Au-delà de leur qualité de traceur, la dynamique spatio-temporelle de contaminants comme les ETM et les PP en phase particulaire nécessite davantage de recherches (Du Laing et al., 2009 ; Zhou et Broodbank, 2014 ; Kumar et al., 2017 ; Carter et al., 2020), compte tenu des enjeux environnementaux qu'ils représentent. La Directive cadre sur l'eau (DCE), votée en 2000, a priorisé l'atteinte d'un bon état écologique des masses d'eau (Directive 2000/60/CE, 2000). Or, selon un état des lieux réalisé en 2013, uniquement 43.4 % des eaux de surface françaises ont un bon état écologique (CGDD, 2016). Aux vues des interactions entre les contaminants et la phase particulaire, les matières en suspension (MES) sont également désignées par la DCE comme étant des polluants à suivre (Directive 2000/60/CE, 2000). Pourtant peu d'études se sont intéressées au transport des contaminants associés à la phase particulaire (Taylor et Owens, 2009 et références incluses). Très peu d'études intègrent d'ailleurs les concentrations dans l'eau, les MES et les sédiments de fond (Wilkinson et al., 2017). Il reste donc à identifier si les différents compartiments de la phase particulaire (MES, sédiments de fond, sédiments d'étang) présentent des écotoxicités similaires et lesquels sont les plus appropriés au suivi des contaminants (Mokwe-Ozonzeadi et al., 2019).

D'après les connaissances scientifiques et les manques mentionnés dans cette introduction, la compréhension de la dynamique spatio-temporelle des flux sédimentaires, et de leurs rôles dans les cycles biogéochimiques des éléments (d'origine naturelle et anthropique), nécessite de plus amples recherches. De plus, compte tenu des nombreux facteurs de forçage, il est important de hiérarchiser l'influence de l'occupation du sol, de la géomorphologie et de la météorologie sur ces flux et leur géochimie. L'évaluation de nouveaux traceurs pour le suivi, la quantification, voire la modélisation des transferts sédimentaires peut améliorer cette compréhension. Bien que ces transferts soient considérés comme faibles en contexte peu morphogène, leur rôle nécessite d'être évalué, notamment dans les bassins versants (péri)urbain. Car en plus de perturber la dynamique des flux sédimentaires, les traceurs potentiellement utilisables sont multipliés dans ces contextes où les flux représentent en plus, en enjeu environnemental dans la propagation des contaminants d'origine anthropique. Le suivi de contaminants connus pour interagir avec les particules dans les hydrosystèmes pourrait donc d'une part, permettre d'identifier de nouveaux traceurs pour le traçage des flux sédimentaires, d'autre part, apporter de nouveaux éléments sur le rôle que représente la phase particulaire dans leur propagation.

Objectifs de ces recherches

Ces recherches s'intègrent dans le projet de recherche MOSAIC (« quantification et MOdélisation des flux sédimentAIres aCtuels et passés à l'échelle des petits bassins versants », projet APR IA porté par A. Simonneau). Dans ce cadre, ce travail de thèse propose une étude intégrée des transferts particuliers à l'échelle d'un bassin versant périurbain. Le travail a pour objectif d'identifier, quantifier et discuter la présence de traceurs inorganiques et organiques, d'origine naturelle ou anthropique, dans la phase particulaire en transit et en dépôt à l'échelle du bassin versant, et la variabilité spatio-temporelle des flux qui leur sont associés.

Il a pour ambition :

- (1) une meilleure compréhension de la dynamique hydro-sédimentaire des cours d'eau en contexte peu morphogène et périurbain
- (2) une identification de traceurs spécifiques des sources de particules soumises à l'érosion mécanique dans le bassin versant
- (3) une compréhension du rôle de la dynamique hydro-sédimentaire et de l'occupation des sols dans le cycle géochimique des éléments étudiés et des contaminants suivis (de l'érosion jusqu'au transfert puis au dépôt)
- (4) un diagnostic des niveaux de contaminations et des distances de transfert des contaminants suivis dans un cours d'eau périurbain

La démarche mise en œuvre repose sur une étude couplée des sols et de la phase particulaire du cours d'eau (charge solide, sédiments de fond, dépôts de crue, sédiments d'étang) avec les variables météorologiques et géomorphologiques qui régissent les flux hydro-sédimentaires du bassin versant de l'Egoutier, situé à l'est de la métropole d'Orléans. Ayant une faible variabilité lithologique et aucune connectivité entre les eaux de surface et souterraine, ce bassin versant est idéal pour l'analyse des processus d'altération chimique et d'érosion mécanique des sols. De plus, il se caractérise par un gradient d'anthropisation amont/aval, passant de la forêt d'Orléans à un contexte périurbain où entrent ponctuellement en jeu des rejets d'eaux usées et d'eaux pluviales. Ce descriptif s'avère pertinent pour (1) étudier l'effet de l'occupation des sols sur les flux sédimentaires, (2) comprendre les chemins de transfert et les temps de résidence des particules, et (3) évaluer les niveaux de contaminations et les distances de transfert des contaminants en circulation dans le cours d'eau, affluent de la Loire moyenne.

Structure du manuscrit

Le manuscrit est structuré en 5 chapitres.

Aux vues de la complexité des processus étudiés et de la diversité des traceurs utilisés (inorganiques/organiques, origines naturelles/anthropiques), le **Chapitre 1** présente une synthèse bibliographique sur les éléments chimiques et les molécules organiques investigués

dans le cadre de ces recherches. Cette synthèse amène le choix des traceurs d'origine « naturelle » choisis et récapitule leur forme dans les sols et les milieux aquatiques ainsi que les facteurs de forçages sur leur variabilités spatio-temporelles. Elle décrit également la prise de conscience sur les contaminants anthropiques et explicite le choix des traceurs d'origine anthropiques qui seront préférentiellement investigués. La forme de ces traceurs dans l'environnement, ainsi que les facteurs influençant leur partition solide-liquide et leurs variabilités spatio-temporelles sont également présentés.

Le **Chapitre 2** présente les caractéristiques physiques du bassin versant de l'Egoutier et les stratégies d'échantillonnage et d'analyse réalisés. Il explicite également l'instrumentation qui a été menée sur site et le traitement associé des données collectées.

Le **Chapitre 3** expose les résultats obtenus. Ils concernent les caractéristiques physiques et chimiques du cours d'eau et de la phase particulaire, ainsi que les données météorologiques, hydrologiques et sédimentaires.

Le **Chapitre 4** discute de la signature géogénique de bassin versant étudié et de l'altération des sols, des processus d'érosion et de la dynamique sédimentaire au sein du bassin versant de l'Egoutier.

Le **Chapitre 5**, quant à lui, discute des niveaux de contaminations des différents compartiments du milieu aquatique et les éléments apportés par les traceurs d'origine anthropique sur la dynamique hydro-sédimentaire du bassin versant.

Enfin, les conclusions des chapitres de discussion sont synthétisées dans une **conclusion générale**. Cette partie permet également de proposer des ouvertures et des perspectives aux conclusions formulées, ainsi que d'avoir un regard critique sur la démarche mise en œuvre.

**Chapitre 1 – Choix des traceurs inorganiques et organiques
investigués, synthèse bibliographique sur leurs formes dans
l'environnement ainsi que les facteurs influant leurs
variabilités spatio-temporelles**



1. Traceurs inorganiques d'origine « naturelle »



Au 19^{ème} siècle, la pédosphère a commencé à être défini comme un système dynamique et sensible, répondant à des facteurs de forçages « environnementaux » (Pickering, 1986 ; Richter et al., 2015), à savoir le climat, les organismes présents dans le sol, le matériau parental et son âge, le relief, la végétation (Nikiforoff, 1949 et références incluses) et les changements induits par l'Homme (Richter et al., 2015). La formation des sols s'effectue principalement à travers l'altération chimique des roches de la lithosphère. Ce processus fait intervenir différents processus chimiques entraînant la solubilisation des éléments alcalins et alcalino-terreux des minéraux primaires : la dissolution, l'hydratation, l'hydrolyse, l'oxydation, la réduction et la carbonatation (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Figure 1). Comme ce processus est l'un des plus importants dans le cycle géochimique des éléments (Négre et Deschamps, 1996 et références incluses), il est étudié depuis longtemps (Goldich, 1938). On sait par exemple que la migration des éléments chimiques dépend de leur répartition entre les phases solides et les solutions du sol (Kabata-Pendias, 2004) mais qu'elle peut également s'effectuer par illuviation des phases minérales porteuses (Righi et Meunier, 1995 ; Figure 1). Ces mécanismes chimiques et mécaniques ont des effets différents selon les éléments et les phases minérales considérés (Figure 1). Goldich (1938) a établi l'ordre de résistance à l'altération chimique de certains minéraux : plagioclases < biotite < feldspaths potassiques < muscovite < quartz. Les processus d'illuviation, quant à eux, ont essentiellement un effet sur la migration des argiles dans les profils de sols (Righi et Meunier, 1995). L'évolution de ces mécanismes va créer des distinctions dans les horizons de sols et les caractériser par des signatures géochimiques différentes (Sucharovà et al., 2012).

L'érosion mécanique et les flux de matière associés dépendent de trois types de variables (Probst, 1992) : les variables d'état (relief, végétation, nature des roches), les variables hydro-climatiques (précipitation, évapotranspiration, drainage et température) et les variables anthropiques (déforestation, agriculture, pollution, ...). Le résultat de cette érosion se retrouve dans des dépôts de bas de pente ou dans les systèmes hydrologiques de surface, transporté jusqu'aux océans (Viers et al., 2009) et/ou stockées au sein des systèmes aquatiques sous forme de sédiments (Négre et Grosbois, 1999) qui peuvent néanmoins être remis en suspension (Radakovitch et al., 2008). Les particules peuvent également provenir des dépôts atmosphériques et/ou d'une néoformation au sein du cours d'eau, mais ces sources sont généralement négligeables par rapport aux flux de matière totaux dans les climats tempérés (Ghadiri et Rose, 1991 ; Droppo et al., 2015). La composition et la taille des particules régissent leur capacité de transport et de dépôt (Viers et al., 2009), ainsi que leur comportement dans le cycle sédimentaire (Nesbitt et al., 1980). Leur géochimie varie ainsi dans le temps et dans l'espace et la quantité, la granulométrie et la composition (Defersha et Melesse, 2012) des matières transportées et sédiments représentent donc des paramètres clés pour déchiffrer les processus d'érosion et leur variabilité.

Sept éléments chimiques majeurs et traces ont été choisis pour cette étude : le calcium (Ca), le potassium (K), le titane (Ti), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le rubidium (Rb) et le strontium (Sr). Compte tenu du contexte géologique du bassin versant (anciens dépôts alluviaux de la Loire, Chapitre 2 section 1.1), ces éléments permettent d'évaluer différentes contributions minéralogiques car ils sont souvent associés aux silicates (K, Rb, Ti), aux carbonates (Ca, Sr ; Négre et Grosbois, 1999), aux argiles (K, Fe, Mn ; Pickering, 1986) et aux oxy/hydroxydes métalliques (Fe, Mn ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). De plus, ils permettent d'observer la mobilité des éléments non conservatifs lors des processus géochimiques visés par rapport à un élément conservatif, étant solubles (K, Ca, Rb, Sr), insolubles (Ti) et/ou soumis aux réactions rédox (Fe, Mn).

1.1- Les éléments majeurs

1.1-1. Le potassium (K)

Etant principalement contenu dans les feldspaths potassiques (Beaucaire et Michard, 1982) et les micas (Négre, 1999 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001), le potassium, K, trace souvent l'altération des silicates dans les sols (Négre et al., 2018b). Le K est fortement mobile sous forme K^+ (De Vos et al., 2006) mais cette mobilité est affectée par différents mécanismes, notamment parce qu'il joue un rôle dans le cycle biologique des plantes (Boyle et Voigt, 1973). Ces dernières peuvent en assimiler (Kuhlmann et al., 1985), mais la décomposition des litières dans les horizons de surface peut également en réémettre (Laskowski et al., 1995 ; Figure 1). Cet élément est également reconnu pour avoir une forte affinité avec les minéraux secondaires tels que les argiles (Négre et al., 2018b), ainsi que la matière organique (MO, De Vos et al., 2006 ; Figure 1), par échange cationique. De ce fait, en moyenne, un faible appauvrissement est observé dans les horizons de surface des sols européens (ratio de 0.94 entre les horizons superficiels et profonds, Tableau 1 et références incluses).

Dans les systèmes hydrologiques, la présence de K est souvent associée aux biotites et feldspaths présents dans les fractions sableuses et silteuses (Négre, 1997), ainsi qu'aux argiles (Albarède et Semhi, 1995 ; Négre et Grosbois, 1999). Bien que les teneurs en K soient en moyenne similaires entre les sédiments de cours d'eau et le matériau parental à l'échelle européenne (ratio moyen de 0.99 entre les sédiments de cours d'eau et les horizons profonds des sols, Tableau 1 et références incluses), sa mobilité importante entraîne souvent un appauvrissement en phase particulaire (Gaillardet et al., 1995 ; Dupré et al., 1996 ; Canfield, 1997 ; Viers et al., 2009). Pour autant, les teneurs apparaissent similaires entre les matières en suspension (MES) et les sédiments au sein d'un même système hydrologique (Négre et Grosbois, 1999 ; Tableau 1 et références incluses). Selon le matériau parental (Négre, 1999) et l'intensité des processus d'altération dans les bassins versants considérés (Dupré et al., 1996 ; Viers et al., 2009), les teneurs en K présentent des variabilités spatiales importantes. Une variabilité temporelle a également été constatée et reliée aux processus hydrodynamiques (Négre, 1997). Dans les MES de la Loire, Négre et Grosbois (1999) ont ainsi observé une augmentation des phases porteuses de K transportées, notamment les argiles, avec l'augmentation du débit. Cette corrélation avait également été observée par Canfield (1997).

1.1-2. Le calcium (Ca)

Le calcium, Ca, peut être sous forme de carbonates (Bache, 1984) et/ou contenu dans les plagioclases, les feldspaths potassiques (Beaucaire et Michard, 1982) et les minéraux phosphatés (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). C'est d'ailleurs l'élément soluble le plus abondant dans les sols grâce à la dissolution des carbonates et l'altération rapide des plagioclases (Nesbitt et al., 1980 ; Bache, 1984). Sa mobilité dépend toutefois des conditions de pH et peut également être limitée par une forte interaction avec les charges négatives de surface des argiles et de la MO (De Vos et al., 2006 ; Figure 1). Par conséquent, certaines études ont déjà observé des pertes mineures en Ca dans les sols (Barrows et Kilmer, 1963) mais des pertes plus importantes dans les horizons superficiels des sols européens, avec un ratio moyen de 0.70 par comparaison avec les horizons profonds (Tableau 1 et références incluses). Le Ca est un élément nutritif essentiel pour les plantes (Poszwa et al., 2000 ; Figure 1) et joue un rôle dans la formation des complexes échangeables des sols (Drouet et Herbauts, 2008), influençant la mobilité des autres éléments chimiques (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

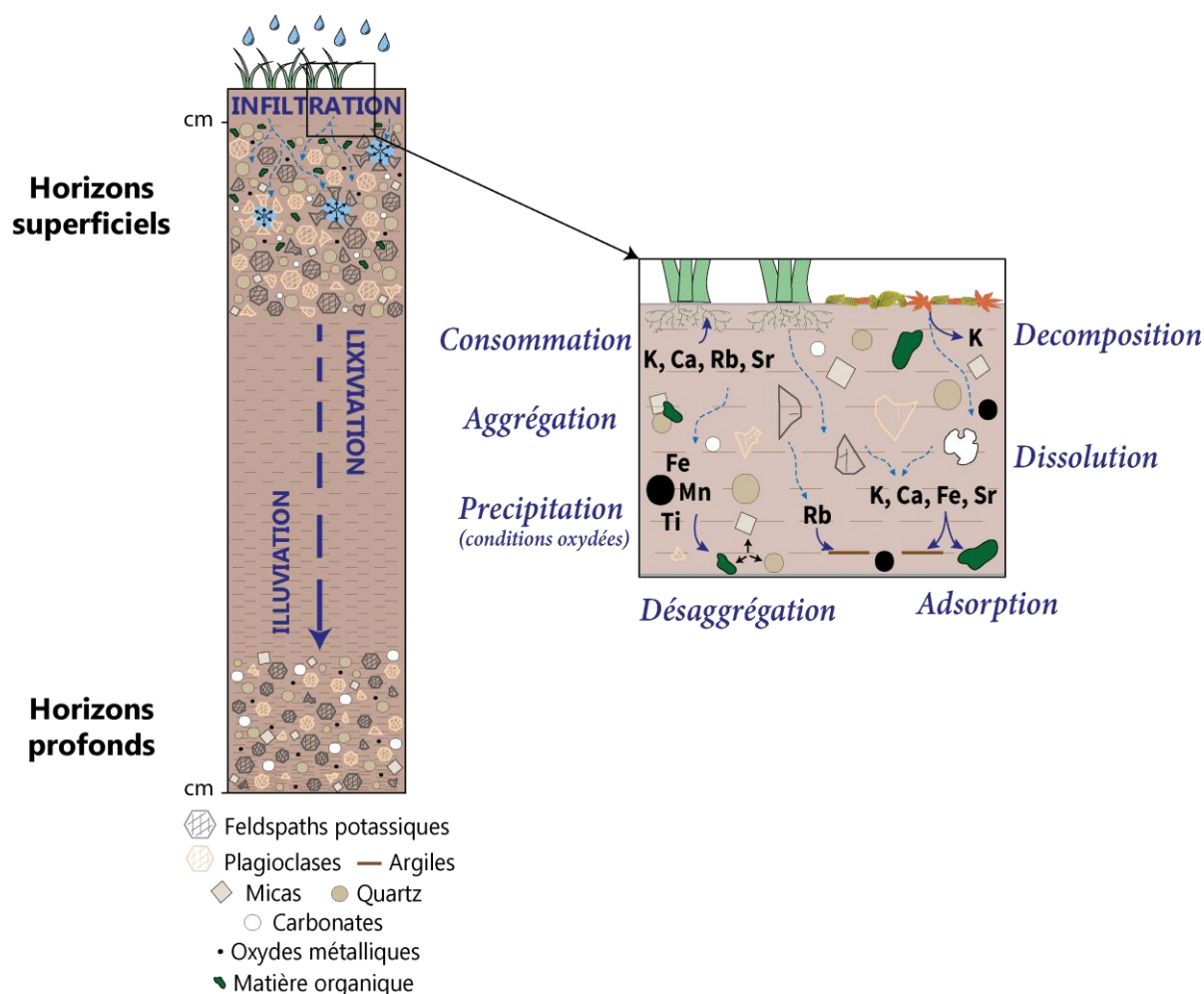


Figure 1: Récapitulatif des processus intervenant dans la géochimie des sols et de la mobilité des différents éléments (K, Ca, Ti, Fe, Mn, Rb et Sr) étudiés.

En phase particulière, le Ca est associé à la calcite et aux plagioclases (Négre et Grosbois, 1999), surtout présents dans la fraction sableuse (Singh, 2009). La phase particulière présente généralement un appauvrissement en Ca (Gaillardet et al., 1995 ; Dupré et al., 1996 ; Négre et Deschamps, 1996 ; Canfield, 1997), mais des précipitations de calcite au sein du cours d'eau (Négre et Grosbois, 1999) et/ou des apports anthropiques liés aux matériaux de construction peuvent entraîner un enrichissement (Chambers et al., 2016 ; Kaushal et al., 2020 ; Tableau 1 et références incluses). Négre et Grosbois (1999) ont mesuré de plus faibles concentrations dans les MES que dans les sédiments de fond dans le Loire. Les teneurs en Ca présentent de larges variations spatiales dans les MES (Meybeck, 1988) et les sédiments de fond (Négre, 1999), selon le substratum (Le Meur et al., 2016) et l'intensité du régime d'altération (Viers et al., 2009). Sa variabilité temporelle apparaît liée à la dissolution de carbonates (Gaillardet et al., 1999) ou à des précipitations favorisées en période de basses eaux (Négre et Grosbois, 1999). Une diminution de l'abondance de calcite peut également diminuer sa concentration en période de hautes eaux (Canfield, 1997 ; Négre et Grosbois, 1999).

1.1-3. Le titane (Ti)

Le titane, Ti, est souvent retrouvé dans les phases minérales détritiques issues de l'érosion de roches magmatiques et est commun dans les phases argileuses (Milnes et Fitzpatrick, 1989). Le Ti est très peu mobile et considéré comme un élément résistant aux processus d'altération (Cornu et al., 1999). Même si certaines phases minérales facilement altérables comme la biotite peuvent entraîner sa libération en solution, le Ti va rapidement reprécipiter en conditions oxydées et potentiellement s'associer au Fe (Taboada et al., 2006 ; Figure 1). Les oxydes de Ti sont alors stables dans presque toutes les conditions environnementales sauf en conditions très acides ($\text{pH} < 2$; De Vos et al., 2006 et références incluses). Ainsi, les produits de l'altération, et donc les horizons de surface, sont souvent concentrés en cet élément (Milnes et Fitzpatrick, 1989 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Avec un ratio moyen de 1.02 entre les horizons superficiels et profonds des sols européens, sa distribution est généralement homogène à l'échelle des profils (Tableau 1 et références incluses).

Le Ti est principalement contenu dans les feldspaths potassiques, les argiles (Albarède et Semhi, 1995) et les biotites (Milnes et Fitzpatrick, 1989 ; Négrel et Grosbois, 1999 ; Taboada et al., 2006). Cet élément chimique est donc présent dans différentes fractions granulométriques (Boës et al., 2011 et références incluses). Compte tenu de son insolubilité, le Ti est un élément enrichi (Martin et Meybeck, 1979 ; Bouchez et al., 2011 ; Tableau 1) et immobile en phase particulaire (Singh, 2009). Ainsi, au sein d'un hydrosystème, ses teneurs sont généralement similaires entre les MES et les sédiments de fond (Négrel et Grosbois, 1999). La variabilité spatiale du contenu en Ti est généralement limitée (Négrel, 1997), mais celle-ci peut dépendre du substratum (Cullers et al., 1988 ; Négrel, 1999). Ajouté à cela, des apports anthropiques liés au ruissellement sur le bâti et les surfaces revêtues peuvent créer des apports supplémentaires (Neal et al., 2011). Les apports présentent également une variabilité temporelle. Des concentrations croissantes avec l'augmentation du débit en période de hautes eaux a déjà été observée dans les MES de la Loire, par une abondance plus importantes d'argiles et de feldspaths potassiques (Négrel et Grosbois, 1999).

1.1-4. Le fer (Fe)

Le fer, Fe, est essentiellement présent dans les biotites et argiles, ainsi que sous forme d'oxy/hydroxydes dans les sols (Négrel, 1999). Il est généralement peu mobile à l'échelle d'un profil et donc peu remobilisé lors de l'altération (Négrel et Deschamps, 1996) mais il peut former des complexes organiques solubles (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Son comportement dépend des conditions d'oxydo-réduction (De Vos et al., 2006). Ainsi, cet élément présente une mobilité particulière dans les sols hydromorphes (Favrot et Vizier, 1995). Sa solubilité peut y être favorisée lors des périodes d'excès d'eau, puis une précipitation en oxy/hydroxydes (Kabata-Pendias et Pendias, 2001) et/ou une interaction avec les phases argileuses (Pollet, 2009 ; Figure 1) peuvent se produire lors des périodes de ressuyage. A l'échelle européenne, les horizons superficiels présentent en moyenne de faibles appauvrissements en Fe (ratio de 0.92 entre les horizons superficiels et profonds, Tableau 1 et références incluses).

Le Fe est essentiellement présent sous forme d'oxydes et hydroxydes dans les sédiments (Négrel, 1997) et ceux-ci peuvent être néoformés dans le cours d'eau en fonction de ses conditions physico-chimiques (Négrel et al., 2000 ; De Vos et al., 2006). Fe peut également être associé aux feldspaths potassiques et aux argiles (Albarède et Semhi, 1995), ainsi que recouvrir la surface de certains silicates (Négrel et Grosbois, 1999 ; Négrel et al., 2000). Bien qu'une forte déplétion de ses

phases porteuses soit généralement observée (Dupré et al., 1996 ; Négrel, 1997), un enrichissement n’apparaît pas systématiquement en phase particulaire (Tableau 1 et références incluses), surtout dans les systèmes à faibles coefficients de ruissellement où l’érosion de ses phases porteuses est plus faible (Canfield, 1997). Le contenu de la phase particulaire présente souvent une variabilité spatiale (Négrel, 1997 ; Négrel, 1999 ; Négrel et Grosbois, 1999). Dans la Loire, Négrel et Grosbois (1999) ont observé des teneurs inférieures dans les MES par rapport aux sédiments de fond (Négrel et Grosbois, 1999). La variabilité du ruissellement induit également des variabilités temporelles, entraînant des apports plus importants en période de hautes eaux par une érosion et un transport de phases argileuses (Négrel et Grosbois, 1999) et d’oxy/hydroxydes (Le Meur et al., 2016) plus importants. Cet enrichissement peut également résulter d’une concentration en Fe dans les phases résiduelles par solubilisation des éléments chimiques plus mobiles (Canfield, 1997).

Tableau 1: Teneurs moyennes des éléments majeurs (en mg/g) et traces (en µg/g) étudiés dans les horizons superficiels et profonds des sols européens et ratio entre les deux types d’horizons. Teneurs dans les matières en suspension des rivières au niveau mondial (Viers et al., 2009), dans les sédiments de cours d’eau et de plaines d’inondation des hydrosystèmes européens, et ratio entre les sédiments de cours d’eau et les horizons profonds des sols européens mesurées dans le cadre du projet FOREGS (De Vos et al., 2006).

	Majeurs					Traces	
	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Rb	Sr
Horizons superficiels	19.2	9.2	5.7	35.1	0.7	80.0	89.0
Horizons profonds	20.2	11.3	5.7	37.5	0.6	82.5	95.0
Ratio horizons superficiels / horizons profonds	0.94	0.70	1.02	0.92	1.08	0.97	0.88
Matières en suspension	16.9	25.9	4.4	58.1	1.7	80.0	89.0
Sédiments de cours d’eau	20.1	23.3	6.3	35.7	0.8	70.0	126
Sédiments de plaine d’inondation	20.0	20.7	4.8	33.3	0.7	71.0	131
Ratio sédiments de cours d’eau / horizons profonds des sols	0.99	2.1	1.1	0.95	1.3	0.85	1.3

1.1-5. Le manganèse (Mn)

Le manganèse, Mn, peut être sous forme de cations Mn^{2+} fortement solubles (Adam et Beaugelin-Seiller, 2005) et d’oxydes insolubles dans les sols (Leeper, 1947). Tout comme le Fe, son comportement est dépendant des conditions d’oxydo-réduction (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). En conditions oxydées, la formation d’oxydes de Mn est rapide (Leeper, 1947 ; Norvell, 1988 ; Figure 1), il est donc généralement peu mobile (De Vos et al., 2006). Cependant, étant sensible à la dissolution du Ca, il est immobilisé dans les sols neutres à basiques mais peut devenir mobile en conditions acides (Adam et Beaugelin-Seiller, 2005). Ses cations peuvent également se complexer avec la MO (Page, 1962 ; Figure 1) et la décomposition des litières peut en réémettre (Björn et Hakan, 1987), ce qui favorise souvent leur accumulation dans les horizons de surface (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Un faible enrichissement dans les horizons de surface est néanmoins observé dans ceux des sols

européens (ratio moyen de 1.08 entre les horizons superficiels et profonds, Tableau 1 et références incluses).

Le Mn est généralement présent sous forme d'oxydes (Canfield, 1997 ; Négrel et al., 2000), souvent contenus dans la fraction fine ($< 63 \mu\text{m}$; Singh, 2009). Cependant, il peut également former des enveloppes recouvrant les silicates dans des fractions granulométriques plus grossières (Brook et Moore, 1988 ; Négrel et al., 2000). Il présente de forts enrichissements dans la phase particulaire des cours d'eau (Viers et al., 2009 ; Tableau 1 et références incluses), qui peuvent également s'expliquer par des apports anthropiques liés au trafic routier (Chambers et al., 2016 ; Kaushal et al., 2020) et/ou la précipitation d'hydroxydes au sein même du cours d'eau (Négrel et al., 2000). Des variabilités spatio-temporelles peuvent résulter de taux d'érosion différents. Les teneurs en Mn sont en effet proches de celles du matériau parental dans des systèmes soumis à peu de ruissellement (Canfield, 1997).

1.2- Les éléments en traces

1.2-1. Le rubidium (Rb)

Tout comme le K, le rubidium, Rb, est principalement concentré dans les feldspaths potassiques (Beaucaire et Michard, 1982). Ayant des rayons ioniques, des valences et des potentiels d'ionisation similaires, ils ont le même comportement durant les processus géochimiques (Huntley et Hancock, 2001). Ainsi, cet élément présente également un rôle de nutriment pour les plantes et une forte affinité avec les minéraux secondaires argileux (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Négrel et al., 2018b ; Figure 1). Pour autant, sa libération des phases minérales est lente (Kuhlmann et al., 1985) et sa mobilité sous forme Rb^+ est faible (De Vos et al., 2006). C'est pourquoi cet élément présente une distribution pratiquement homogène dans les profils de sols européens (ratio moyen de 0.97 entre les horizons superficiels et profonds, Tableau 1 et références incluses).

Dans les sédiments, le Rb est associé à la biotite, aux feldspaths potassiques et aux argiles présents dans les fractions sableuses et silteuses (Négrel, 1997 ; Négrel et Grosbois, 1999). Le Rb présente généralement un appauvrissement dans la phase particulaire (Gaillardet et al., 1995) par rapport aux sols (Dupré et al., 1996 ; Viers et al., 2009 et références incluses ; Tableau 1 et références incluses). Pour autant, les différents compartiments de la phase particulaire (MES, sédiments de fond) ont généralement des teneurs semblables dans un même système (Négrel et Grosbois, 1999 ; Tableau 1 et références incluses). Cet élément présente des variabilités spatio-temporelles. La diversité de substratums induit des différences importantes d'un système à un autre (Négrel, 1999 ; Négrel et Deschamps, 1996), tandis que les processus hydrodynamiques peuvent entraîner des apports différents dans le temps (Négrel, 1997), avec une abondance plus importante en période de hautes eaux (Négrel et Grosbois, 1999).

1.2-2. Le strontium (Sr)

Le comportement du strontium, Sr, est semblable à celui du Ca durant les processus géochimiques (Bowen et Dymond, 1955) car ils ont des rayons ioniques et des valences similaires (Bailey et al., 1996). Les principales phases porteuses de Sr sont les plagioclases (Beaucaire et Michard, 1982), mais peuvent aussi être les feldspaths potassiques, la biotite (Blum et Erel, 1997) et les minéraux phosphatés (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Cet élément sert également de nutriment pour les

plantes (Drouet et Herbauts, 2008 ; Figure 1) et est fortement mobile sous forme Sr^{2+} , mais sa libération des feldspaths détritiques est lente (De Vos et al., 2006). Une fois libéré, il peut être incorporé par les minéraux secondaires et la MO (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Figure 1). Cette mobilité se traduit bien par des appauvrissements dans les horizons de surface des sols européens qui présentent un ratio moyen de 0.88 par comparaison aux horizons profonds (Tableau 1 et références incluses).

Comme le Ca, le Sr est associé à la calcite et aux plagioclases (Négre et Grosbois, 1999), surtout présents en fraction sableuse (Singh, 2009). Un enrichissement dans la phase particulaire des hydrosystèmes européens par rapport aux sols sources est observée (Tableau 1 et références incluses). Cependant, le contenu en Sr dans la phase particulaire est généralement inférieur à celui du matériau parental (Gaillardet et al., 1995 ; Dupré et al., 1996 ; Négre et Deschamps, 1996 ; Négre, 1997 ; Viers et al., 2009 et références incluses). Des enrichissements peuvent être liés à son incorporation dans la néoformation de calcite (Négre et al., 2000). Les teneurs en Sr sont généralement similaires entre les MES et les sédiments de fond (Négre et Grosbois, 1999). L'érosion des phases porteuses de Sr peut être variable, notamment selon l'intensité de l'altération au niveau des bassins versants considérés et ainsi présenter une variabilité spatiale selon le substratum (Albarède et Semhi, 1995 ; Négre, 1999). Une diminution de Sr avec l'augmentation de charge solide peut être dû à une abondance de ses phases porteuses, telle que la calcite, moins importante (Négre et Grosbois, 1999).



2. Traceurs inorganiques et organiques d'origine anthropique



La seconde moitié du XX^{ème} siècle marque le début de ce qui peut être défini comme la « Troisième Révolution Industrielle » (Goldberg, 1991 ; Figure 2), caractérisée par des avancées technologiques et scientifiques ainsi qu'un essor des activités économiques et industrielles (Greenwood, 1997 ; Mowery, 2009). Cette période se caractérise également par le début de l'ère informatique (Greenwood, 1997) et de la société de l'information (Karvonen, 2001). Dans ces conditions, les préoccupations environnementales et la prise de conscience sur les sources de contaminants ont évolué à l'échelle mondiale (Briand et al., 2018 ; Figure 2). Parallèlement, ces préoccupations ont favorisé la mise en place progressive d'un encadrement législatif à l'échelle nationale (Figure 2). Ce cadre a eu pour objectifs de limiter les émissions de contaminants, d'en effectuer le suivi et d'améliorer la qualité des compartiments de l'environnement utilisés en tant que ressources (i.e. eau douce, sols, ...).

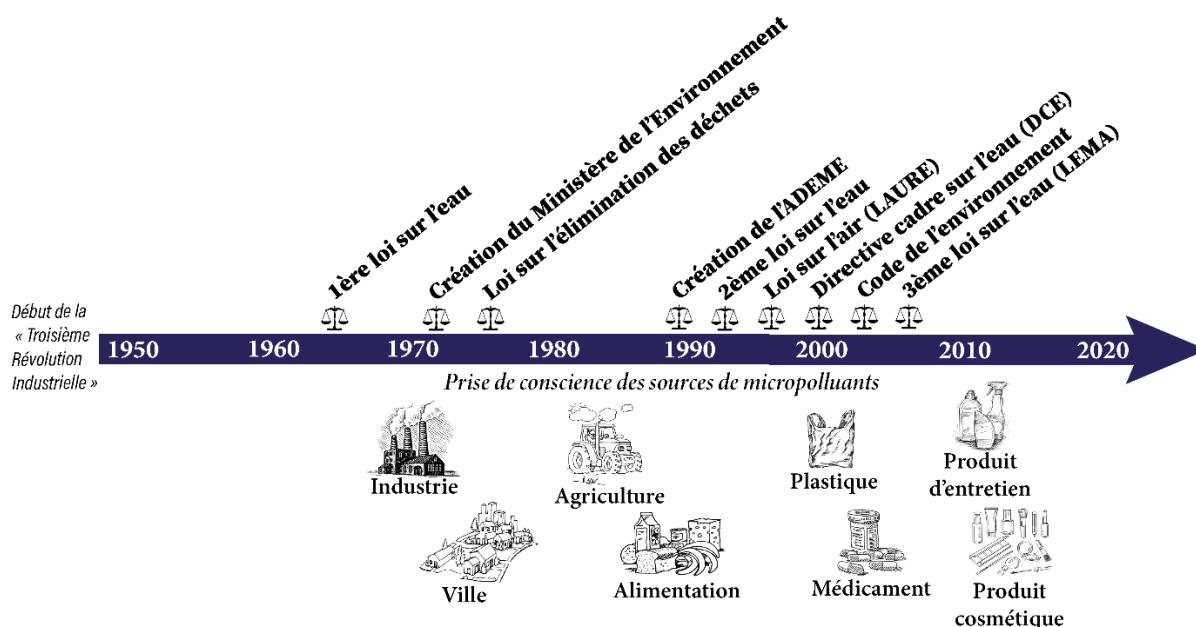


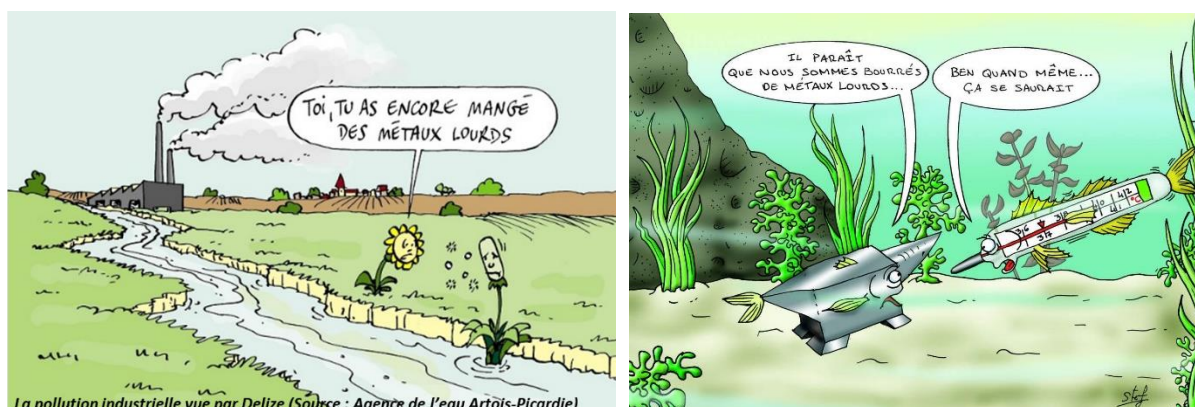
Figure 2: Chronologie de la prise de conscience sur les sources de contaminants (modifié d'après Briand et al., 2018) et du cadre législatif mis en place à l'échelle nationale et européenne sur la préservation de l'environnement, depuis 1950.

L'eau, ressource vitale et habitat d'une riche biodiversité (Johnson et al., 2001), joue le rôle de réceptacle et de voie de transfert pour de nombreux contaminants (Ritter et al., 2002). La France a donc établie une première loi (Loi 64-1245, 1964 ; Figure 2) réglementant la gestion des ressources par la création d'agences financières de bassins hydrographiques (Drobenko et Fromageau, 2015), comme l'agence de l'eau Loire-Bretagne par exemple. L'évolution des prises de conscience et l'amélioration des connaissances ont permis d'enrichir les législations liées à l'environnement. Les réglementations se sont par la suite globalisées à l'échelle européenne pour donner naissance à la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000) et au code de l'environnement (Décret 2005-935, 2005 ; Figure 2). Malgré ce contexte, des « lacunes » subsistent comme l'absence de directive cadre sur les sols et force est de constater que les objectifs de restauration de la qualité de l'eau n'ont pas été atteints.

Les milieux (péri)urbains sont à l'origine de nombreuses contaminations des réseaux hydrologiques (Gurnell et al., 2007 et références incluses ; Figure 2). En effet, le ruissellement sur des surfaces imperméabilisées dans les zones urbanisées est reconnu comme étant le vecteur de

contaminants le plus important (Becouze-Lareure et al., 2012). Ce dernier collecte, concentre et diffuse des contaminants en tout genre, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP, Hoffman et al., 1984 ; Yunker et al., 2002 ; Patrolecco et al., 2010) ou les éléments en traces métalliques (ETM, Ritter et al., 2002 ; Bibby et Webster-Brown, 2006 ; Becouze-Lareure et al., 2016). De plus, les stations d'épuration (STEP) ne sont pas toujours suffisamment efficaces dans le traitement des composés présents dans les eaux usées domestiques et industrielles (Rogers, 1996). La présence de produits pharmaceutiques (PPs) dans les rejets de STEP et les environnements récepteurs a déjà été mise en évidence de nombreuses fois (Andreozzi et al., 2003 ; Kümmerer, 2009 et références incluses ; Verlicchi et al., 2010 ; Chiffre et al., 2016 ; Thiebault et al., 2017c ; Figure 2). Le bassin versant étudié (réceptacle de rejets en eaux usées d'établissements médicaux et en eaux de ruissellement urbain, §Chapitre 2) est donc particulièrement favorable à l'étude du devenir des HAP, des ETM et des PPs. Bien que les HAP aient été étudiés au début de ce travail de recherche, ces contaminants ne semblaient pas constituer des traceurs suffisamment spécifiques pour répondre aux objectifs visés (Annexes 1 et 2). Dans ce manuscrit, uniquement les comportements des ETM et des PPs seront donc présentés et discutés. Par ailleurs, leur qualité de traceurs de sources et/ou de processus a déjà été mise en évidence, et leur combinaison peut être un indicateur de l'influence anthropique sur les réseaux hydrologiques de surface (Vystavna et al., 2013).

2.1- Les éléments en traces métalliques (ETM)



Les ETM désignent différents éléments chimiques de la famille de métaux et métalloïdes, réputés comme étant toxiques (INERIS, 2006). Une liste de 9 éléments a été définie « à risques » pour la santé humaine : le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le nickel (Ni), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le sélénium (Se) (Académie des Sciences, 1998). Parmi eux, 4 sont qualifiés de substances dangereuses prioritaires (Cd, Pb, Hg, Ni ; Arrêté du 08/07/2010). Ces substances inorganiques ont une origine naturelle mais différentes activités anthropiques entraînent leur émission et concentration en traces dans l'environnement (Pickering, 1986). Les émissions de véhicules (Tableau 2) sont mises en cause via une dispersion dans l'atmosphère et les sols (Lagerwerff et Specht, 1970 et références incluses). Les pratiques agricoles peuvent constituer une source d'ETM par l'utilisation de certains amendements et/ou pesticides (Le Riche, 1968 et références incluses ; Lisk, 1972 ; Tableau 2). Des apports liés aux activités industrielles (Tableau 2), dont la consommation de métaux a augmenté de 300 % depuis le début de la Troisième Révolution Industrielle (INERIS, 2006),

sont également mis en évidence vers les années 70 (Lee Jr et Von Lehmden, 1973 ; Figure 3) tout comme des apports par le bâti via la production et le ruissellement sur les matériaux de construction (Horseby et Malmquist, 1977 ; Tableau 2). Leur présence dans l'environnement est alors ubiquiste, jusqu'à être présents dans la chaîne alimentaire (Nriagu et Pacyna, 1988).

2.1-1. Chronologie des études

La découverte de contaminations dans l'environnement et l'intérêt porté aux contaminants sont souvent étroitement liés à des affaires de santé publique. Concernant les ETM, l'intoxication au Pb est depuis longtemps reconnue comme maladie professionnelle et mise en cause dans les cas de saturnisme (Haley, 1971). Néanmoins, les malades étaient exposés au Pb via son exploitation (mineurs, ouvriers en métallurgie) et son utilisation (vaisselle, tuyauteries, ...), au contraire des maladies de Minamata et de Itai-itai qui sont, quant à elles, liées à des contaminations environnementales (Adriano, 2001). En effet, de nombreuses personnes ont contracté la maladie de Minamata par des rejets industriels en mercure (Hg) dans l'eau de mer (Kurland et al., 1960), et la maladie d'Itai-Itai par des rejets d'exploitation minière riches en Cd dans une rivière (Fukushima et al., 1970 ; Figure 3). Comme démontré dans la Figure 3, ces événements ont favorisé les prises de conscience sur les pollutions environnementales en ETM et ont ainsi encouragé la communauté scientifique à les étudier (Förstner et Prosi, 1979 ; Adriano, 2001).

Les différentes sources naturelles et anthropiques d'ETM ont été étudiées depuis les années 70 (Motto et al., 1970 et références incluses ; Lantzy et Mackenzie, 1979 et références incluses ; Nriagu, 1979 et références incluses ; Figure 3). Les teneurs en ETM ont été quantifiées dans les sols et l'atmosphère (Warren et Delavaut, 1962 ; Le Riche, 1968 et références incluses ; MacLean et al., 1969 ; Purves et Mackenzie, 1969 ; Lagerwerff et Specht, 1970 et références incluses ; Figure 3). Elles ont également été évaluées dans les eaux marines (Phillips, 1977 et références incluses ; Figure 3) et l'eau douce (Förstner et Prosi, 1979 et références incluses ; Figure 3). Néanmoins, le prélèvement et l'analyse des ETM en phase dissoute est difficile et les résultats comportent de nombreuses erreurs (Shiller et Boyle, 1987 ; Nelson et Campbell, 1991) avant le développement de nouvelles méthodes de prélèvements passifs comme les DGT's (Diffusive Gradient in Thin Films ; Tusseau-Vuillemin et al., 2007) par exemple. Considérant la capacité d'accumulation des ETM en phase particulaire, leur adsorption et leurs teneurs ont également été évalués dans les sédiments (Warren, 1981 et références incluses) et les MES (Hart, 1982 et références incluses ; Figure 3).

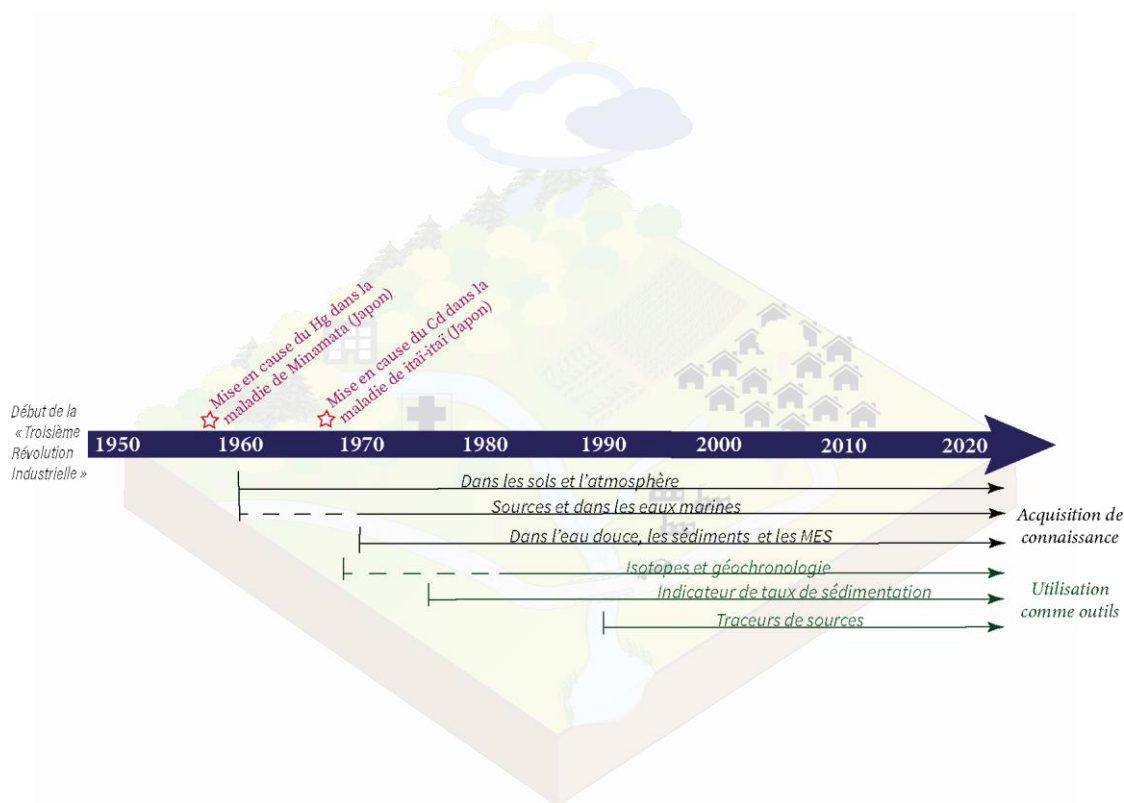


Figure 3: Affaires de santé publique mettant en cause les ETM et chronologie des sujets de recherche scientifique associés à ces contaminants (Warren et Delavaut, 1962 ; Le Riche, 1968 et références incluses ; MacLean et al., 1969 ; Purves et Mackenzie, 1969 ; Lagerwerff et Specht, 1970 et références incluses ; Motto et al., 1970 et références incluses ; Phillips, 1977 et références incluses ; Förstner et Prosi, 1979 et références incluses ; Lantzy et Mackenzie, 1979 et références incluses ; Nriagu, 1979 et références incluses ; Warren, 1981 et références incluses ; Hart, 1982 et références incluses ; Adriano, 2001).

Les sources et le comportement des ETM dans les différents milieux étant alors largement décrits (Hart, 1982 et références incluses ; Pickering, 1986 ; Foster et Charlesworth, 1996), ces contaminants ont alors été utilisés comme traceurs des sources de contaminations et/ou des processus tels que le transport et l'accumulation de sédiments récents (Batley, 1987 ; Chenhall et al., 1995 et références incluses ; Figure 3). Les rapports isotopiques des ETM sont un outil puissant pour cette application (Holtzman, 1970 et références incluses ; Luck et Othman, 1998 ; Frank, 2002 ; Négrel et al., 2004 ; Desaulty et Millot, 2017) mais les éléments stables, par géochimie multi-élémentaire, permettent également de tracer les sources de contaminations (De Miguel et al., 1999 ; Van Metre, 2003 ; Taylor et Owens, 2009 et références incluses ; Cui et al., 2010) et/ou l'origine des sédiments (Jouanneau et al., 1998 ; Carter et al., 2003 ; Walling et al., 2008 ; Collins et al., 2010 ; Haddadchi et al., 2013 ; Tableau 2).

2.1-2. Caractéristiques des contaminants métalliques dans le milieu hydrologique

Les ETM sont des éléments persistants (Ritter et al., 2002), non biodégradables, qui s'accumulent au sein des milieux récepteurs (Le Pape et al., 2012 ; Vystavna et al., 2013 ; Kumar et al., 2017). Les cours d'eau s'écoulant en contexte anthropisés et les sédiments qui y sont transportés constituent des réceptacles de choix pour ces contaminants (Alary et Demougeot-Renard, 2010 ; Nabelkova et Kominkova, 2012) en collectant les apports de nombreuses voies de transfert :

retombées atmosphériques, ruissellement urbain, rejets d'eaux usées et/ou ruissellement sur des surfaces agricoles (Förstner et Salomons, 1980 ; Combest, 1991 ; Foster et Charlesworth, 1996 ; Tableau 2). Dans ce contexte, le suivi du cycle biogéochimique des ETM est complexe car ils peuvent y être transportés sous forme dissoute, colloïdale, et/ou particulaire (Guéguen et Dominik, 2003). Leur variabilité spatio-temporelle est alors liée à leurs sources d'émission (Foster et Charlesworth, 1996 ; Bibby et Webster-Brown, 2006), aux propriétés physico-chimiques des éléments considérés et du milieu lui-même (Combest, 1991 ; Alary et Demougeot-Renard, 2010 ; Angrill et al., 2017 ; Becouze-Lareure et al., 2019).

Des études sur l'environnement urbain réalisée dans le cadre du système d'observation Urbis² et du projet AMPERES³ ont permis de démontrer que le Pb, le Zn et le Cu sont les ETM qui présentent les plus grandes concentrations dans les réseaux unitaires de temps de pluie (RUTP) ainsi que dans les eaux pluviales (EP, $Zn > Pb = Cu$, du $\mu g/L$ au mg/L ; Briand et al., 2018 et références incluses). De fait, les ETM ont été désignés comme substances prioritaires dans le ruissellement urbain (Rose et Shea, 2007 et références incluses). Le Pb, le Zn et le Cu ont été plus particulièrement étudiés dans le cadre de cette étude.

a) Formes des ETM dans l'environnement

Selon les conditions physico-chimiques du milieu, les ETM sont sous diverses formes : solubles, échangeables, précipités, complexés, adsorbés et/ou liés dans la structure cristalline d'un minéral (Du Laing et al., 2009 et références incluses). Dans les sols, les éléments considérés (Pb, Zn et Cu) sont principalement sous la forme de cations divalents (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Généralement lié à la phase particulaire, le Pb est l'élément qui présente la plus faible mobilité verticale dans les sols forestiers (Adriano, 2001 et références incluses ; Bringmark et al., 2013). Le Cu et le Zn ont un comportement « intermédiaire », étant présents en phase dissoute comme particulaire, bien que le Zn soit généralement plus mobile lors de la lixiviation (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Cette ordre de mobilité en phase dissoute est également constaté dans le ruissellement urbain (Clozel et al., 2006 et références incluses ; Gasperi et al., 2014 ; Kumar et al., 2017) et dans les milieux hydrologiques en contexte anthropisés (Ritter et al., 2002 ; Guéguen et Dominik, 2003 ; Kucuksezgin et al., 2008 ; Tableau 2). Pour autant, dans l'eau, les ETM ne restent pas stables longtemps sous forme soluble (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Du Laing et al., 2009). De cette manière, même les éléments présents en phase dissoute ont tendance à s'adsorber sur les particules (Clozel et al., 2006 et références incluses) et être essentiellement présents sous forme de colloïdes en suspension, ainsi que liés aux phases organiques et minérales des particules plus grossières (Warren, 1981 ; Sutherland, 2000 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Nabelkova et Kominkova, 2012).

Les ETM ont donc une forte affinité avec la phase particulaire, ce qui est également démontré par leurs coefficients de partage solide-liquide élevés (K_d , Tableau 2). Les études sur les milieux contaminés s'intéressent donc souvent au domaine particulaire (Jain et Sharma, 2001 et références incluses ; Karbassi et al., 2006).

² Système d'observation et d'expérimentation en hydrologie urbaine développée au sein de trois observatoires français, à Paris (OPUR), Lyon (OTHU) et Nantes (ONEVU).

³ Projet « Analyse de Micropolluants Prioritaires et Emergents dans les Rejets et les Eaux Superficielles » ayant analysé les rejets de stations de traitements des eaux usées dans des bassins ayant des contextes diversifiés (ruraux, urbains, urbain denses)

Chapitre 1 – Choix des traceurs inorganiques et organiques investigués, synthèse bibliographique sur leurs formes dans l’environnement ainsi que les facteurs influant leurs variabilités spatio-temporelles

Tableau 2: Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des ETM étudiés, ainsi que de leurs sources, voies de transfert, phases porteuses, réglementations, utilisations comme traceurs et des processus ayant une influence sur leur géochimie.

Elément	Masse atomique (u) ^a	Ions principal	Sources ^{b,c}	Voies de transfert ^c	Phase ^{c,d}	Processus d'adsorption ^{b,e}	Kd (L/kg)	Phases porteuses ^{b,e}	Effet du pH	Exemple d'utilisation en tant que traceurs	Réglementations
Plomb (Pb)	207	Pb ²⁺	Carburant/trafic routier Déchets industriels (industrie chimique, automobile, peintures, fabrication d'accumulateurs) Raffineries Toitures	Retombées atmosphériques	Généralement particulaire	Echange d'ions Complexation	65 – 1700 ^{f,g}	Matière organique Oxy-/hydroxides de Fe, Al et Mn Argiles Carbonates Phosphates	Solubilité ^b Augmente au-dessus de pH = 11 Dans les sols, augmente à partir de pH 6.5 Mobilité ^e Faible entre pH 4 et 8 par précipitation (en carbonates) ou adsorption mais peut être favorisé par la solubilité importante des substances humiques à pH élevé Adsorption ^e Optimum entre pH 6 et 8 (argiles) Désorption ^b En dessous de pH 5 (argiles, oxy-/hydroxides métalliques)	Indicateur de taux de sédimentation (sédiments récents) ⁱ Chronomarqueur ^j Signatures de sources (géochimie multi-élémentaire) ^{k,l,m} Signature anthropique ⁿ	Eau : NQE ^p = 1.2 µg/L Sédiments : VIF ^q = 100 µg/g SQG ^r = 35 µg/g
Zinc (Zn)	65	Zn ²⁺	Trafic routier Glissières de sécurité Déchets industriels (métallurgie, industrie de pigments, anticorrosifs, microélectronique) Agriculture	Eaux usées Eaux pluviales urbaines Epandage boues d'épuration	Généralement dissous	Echange d'ions	249 - 1200 ^{f,g,h}	Matière organique Argiles Oxy-/hydroxides de Fe, Al et Mn Carbonates	Solubilité ^e Augmente en-dessous de pH 6 Mobilité ^b Faible au-dessus de pH 6 dans les sols par adsorption mais peut être favorisé par la solubilité importante des substances humiques à pH élevé Adsorption ^e Optimum entre pH 6 et 10 (argiles) Désorption ^e En dessous de pH 6 (argiles, oxy-/hydroxides métalliques)	Indicateur de taux de sédimentation (sédiments récents) ⁱ Traceurs de sources (géochimie multi-élémentaire) ^{k,l,m}	Eau : NQE ^p = 7.8 µg/L Sédiments : VIF ^q = 300 µg/g SQG ^r = 123 µg/g
Cuivre (Cu)	63	Cu ²⁺	Trafic automobile Déchets industriels (métallurgie, industrie chimique, électrique, du bois, peintures, microélectronique)		Variable	Echange d'ions	84 – 6300 ^{f,g,h}	Matière organique Sulfides Carbonates Oxy-/hydroxides	Solubilité ^e Augmente en-dessous de pH 6 Mobilité ^b Plus importante en conditions acides mais peut être favorisé par la solubilité importante des substances humiques à pH élevé Adsorption ^e Optimum entre pH 6 et 10 (argiles)	Indicateur de taux de sédimentation (sédiments récents) ⁱ Traceurs de sources (géochimie multi-élémentaire) ^{k,l,m}	Eau : NQE ^p = 1 µg/L Sédiments : VIF ^q = 100 µg/g SQG ^r = 35.7 µg/g

Chapitre 1 – Choix des traceurs inorganiques et organiques investigués, synthèse bibliographique sur leurs formes dans l'environnement ainsi que les facteurs influant leurs variabilités spatio-temporelles

			Agriculture Toitures					de Fe, Al et Mn Phosphates Argiles	Désorption ^e En dessous de pH 6 (argiles, oxy- /hydroxides métalliques)	Traceurs d'émissions urbaines ^o	
--	--	--	-------------------------	--	--	--	--	---	--	---	--

^a : De Vos et al., 2006 ; ^b : Adriano, 2001 ; ^c : Briand et al., 2018 ; ^d : Lazzari et al., 2000 ; ^e : Tabelin et al., 2018 ; ^f : Hassan et al., 1996 ; ^g : Jain et al., 2005 ; ^h : Young et Harvey, 1992 et références incluses ; ⁱ : Batley, 1987 ; ^j : Renberg et al., 2001 ; ^k : Collins et al., 1997 ; ^l : Walling et al., 1999 ; ^m : Walling, 2005 ; ⁿ : De Miguel et al., 2005 ; ^o : Cui et al., 2010 ; ^p : Directive 2013/39/UE ; ^q : Arrêté du 09/08/2006 ; ^r : CCME, 2001

b) Processus physico-chimiques : phases porteuses d'ETM et facteurs actifs

Les ETM sont liés à la phase particulaire par différents processus: adsorption, occlusion, coprécipitation, substitution, chélation, complexation organique ou fixation microbienne (De Vos et al., 2006). Les principales phases impliquées dans la rétention de ces éléments sont les phases organiques, les argiles, les carbonates, les phosphates et les oxy/hydroxydes ferreux et manganiques (Adriano, 2001 ; Du Laing et al., 2009 ; Tableau 2). Les conditions physico-chimiques du milieu (pH^4 , Eh^5 ; Ritter et al., 2002, Tabelin et al., 2018) vont fortement influencer l'affinité des ETM avec leurs potentielles phases porteuses. En effet, celles-ci ont un impact sur les caractéristiques de ces dernières, à savoir leur précipitation/dissolution et leur charge de surface (De Vos et al., 2006) dont dépend leur capacité d'échange cationique (Hassan et al., 1996). Egalement lié à ces caractéristiques, c'est généralement la fraction silteuse ($< 63 \mu\text{m}$) qui présente les plus fortes teneurs en ETM (Foster et Charlesworth, 1996 et références incluses ; Taylor et Owens, 2009 et références incluses) car elle présente les plus grandes surfaces spécifiques (Hart, 1982).

Les phases porteuses majeures peuvent différer selon les éléments et les sources. Dans les sols, le Pb est souvent associé à la MO (Bringmark et al., 2013), aux phases argileuses, carbonatées, aux oxydes de Fe, Mn et Al (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). L'implication des mêmes phases a été démontré dans les sédiments (Bibby et Webster-Brown, 2006 et références incluses ; Bur et al., 2009 ; Huser et al., 2011 ; Tabelin et al., 2018 et références incluses ; Tableau 2), essentiellement présentes dans les fractions argileuses et silteuses (De Vos et al., 2006). Le Cu est souvent immobile, précipité avec différents anions dans les sols (sulfides, carbonates, hydroxides ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001) et présentant une forte affinité avec la MO dans les MES et les sédiments (Taylor et Owens, 2009 et références incluses ; Bibby et Webster-Brown, 2006 et références incluses ; De Vos et al., 2006 ; Tableau 2). Le Zn, lui, est facilement adsorbé par les phases minérales et organiques dans les sols (De Vos et al., 2006 et références incluses) et principalement associé aux oxydes de Fe et de Mn ainsi qu'à la MO dans les MES et les sédiments (Bibby et Webster-Brown, 2006 et références incluses ; Tableau 2). Dans les poussières de routes, les ETM sont souvent associés aux oxydes de Fe et de Mn (Taylor et Owens, 2009 ; Tableau 2).

Différents paramètres peuvent modifier la répartition de ces éléments entre les phases acqueuse et particulaire. De manière générale, l'adsorption des ETM tend vers son maximum lorsque le pH est compris entre 6 et 8, voire 10 selon l'élément chimique considéré (Rose et Shea, 2007 et références incluses ; Tabelin et al., 2018 et références incluses ; Tableau 2). Une baisse de pH vers des conditions acides peut ainsi encourager leur mobilisation en phase dissoute (Pickering, 1986 ; Koiter et al., 2013 et références incluses ; Young et Harvey, 1992 et références incluses ; Tableau 2). Des changements de conditions oxydo-réductrices et la MO dissoute peuvent également favoriser leur concentration en solution (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; De Vos et al., 2006 ; Ritter et al., 2002 et références incluses ; Bibby et Webster-Brown, 2006 et références incluses ; Du Laing et al., 2009) ou dans les colloïdes (Huser et al., 2011 et références incluses). La MO dissoute peut aussi former des ligands organiques recouvrant les particules et favorisant l'adsorption des ETM (Hart, 1982 ; Rose et Shea, 2007 et références incluses). En milieu urbain, les apports organiques plus importants liés aux rejets d'eaux usées peuvent donc favoriser l'adsorption de ces contaminants (Taylor et Owens, 2009). De plus, l'ensemble de ces paramètres (pH^4 , Eh^5 , caractéristiques de la MO) jouent sur la capacité

⁴ Le potentiel hydrogène permettant de mesurer l'acidité ou la basicité d'un milieu aquatique.

⁵ Le potentiel d'oxydoréduction permettant de mesurer les conditions oxydantes ou réductrices d'un milieu aquatique.

d'échange cationique des potentielles phases porteuses et expliquent la grande variabilité des coefficients de partage solide-liquide mesurés dans différents environnements (Hassan et al., 1996 ; Tableau 2). Etant donné cette variabilité, comparer les partitionnements observés dans différentes études reste difficile (Sutherland, 2000).

Dans le cadre de cette thèse, les phases minérales et organiques impliquées dans le transport et l'accumulation des ETM ont été identifiées. Un suivi du pH⁴, pouvant influencer leur partitionnement, a été réalisé mais les coefficients de partage solide-liquide n'ont pas été quantifiés car les teneurs en ETM ont uniquement été mesurées en phase particulaire. Ainsi, ce sont essentiellement les facteurs influençant leur évolution spatio-temporelle qui ont été évalués.

c) Variabilité spatio-temporelle des ETM en phase particulaire

Les concentrations en ETM présentent de grandes variabilités spatiales et temporelles (Taylor et Owens, 2009). Celles-ci dépendent évidemment de leur répartition entre les phases acqueuse et particulaire (Guéguen et Dominik, 2003 ; Jarvie et al., 2012 et références incluses ; Kumar et al., 2017) mais également de l'occupation du sol (Angrill et al., 2017 ; Huser et al., 2011), notamment à cause de la grande variabilité de sources potentielles existantes au sein d'un bassin versant. Compte tenu de la complexité du transport particulaire lors du ruissellement (Brown et Peake, 2006 et références incluses), les conditions hydrodynamiques jouent également un rôle important comme elles régissent la cascade sédimentaire (Foster et Charlesworth, 1996 ; Alary et Demougeot-Renard, 2010 ; Vystavna et al., 2013 ; Chambers et al., 2016 et références incluses ; Dhivert et al., 2016).

L'évolution spatiale des ETM est souvent corrélée à la distribution de la pression urbaine (densité de population, densité du trafic routier, ... ; Callender et Rice, 2000). Néanmoins, les différences observées correspondent davantage à des rejets différents qu'à des caractéristiques particulières différentes (Bibby et Webster-Brown, 2006). Leurs distributions reflètent également la dynamique particulaire (Callender et Rice, 2000 ; Becouze-Lareure et al., 2016). Des phénomènes de dilution semblent expliquer la baisse des teneurs en ETM vers l'exutoire de certains systèmes hydrologiques (Hudson-Edwards et al., 1995 ; Alary et Demougeot-Renard, 2010), tandis que les zones d'accumulation sédimentaire, comme les lacs, concentrent fortement les ETM (Young et Harvey, 1992) par la réduction du débit et le dépôt de particules fines (Foster et Charlesworth, 1996). Des disparités peuvent également survenir entre les différents compartiments impliqués dans le transport particulaire. En Loire, Négrel et Grosbois (1999) ont observé que les teneurs en ETM étaient supérieures dans les MES que les sédiments de fond. Pour autant, leur accumulation au sein des différentes phases peut être spécifique à chaque bassin versant (Kumar et al., 2017 et références incluses).

Différentes études ont observé une variabilité saisonnière des teneurs en ETM. Dans la plupart, le stockage des ETM dans les sédiments est plus élevé en période d'étiage (Moon et al., 1994 ; Foster et Charlesworth, 1996 ; Estèbe et al., 1997 ; Jain et Sharma, 2001). Cependant, certaines observent une concentration plus élevée au printemps (Rybicka et al., 2005) qui peut résulter d'une plus forte récurrence d'événements pluvieux entraînant une érosion plus importante (Sigg et al., 2000 ; Rabiet et al., 2015). Selon les sites étudiés, les variations saisonnières peuvent donc être différentes. A une échelle événementielle, Rose et Shea (2007) ont démontré que l'intensité des événements pluvieux est le facteur hydrologique le plus important dans l'apport d'ETM, via son influence sur la mobilisation

des phases porteuses. Le transport des phases porteuses dans le système hydrologique serait, quant à lui, davantage lié à la quantité de précipitations.

2.1-3. Teneurs mesurées dans l'environnement et réglementations

Les teneurs en ETM sont très variables selon le contexte étudié. En moyenne, dans les sols à l'échelle mondiale, le Pb a un fond géochimique de 25 ppm (Kabata-Pendias et Pendias, 2001), Zn de 40 ppm et Cu de 20 ppm (Adriano, 2001 et références incluses). Un récapitulatif des teneurs mesurées dans différents compartiments des systèmes hydrologiques mondiaux et européens, ainsi que dans de grands et petits bassins versants français en contexte anthropisé, est présenté dans le Tableau 3. Compte tenu de la quantité de sources de ces éléments et de l'ubiquité de leurs contaminations, la plupart des systèmes présente des teneurs supérieures au fond géochimique en phase particulaire (Tableau 3).

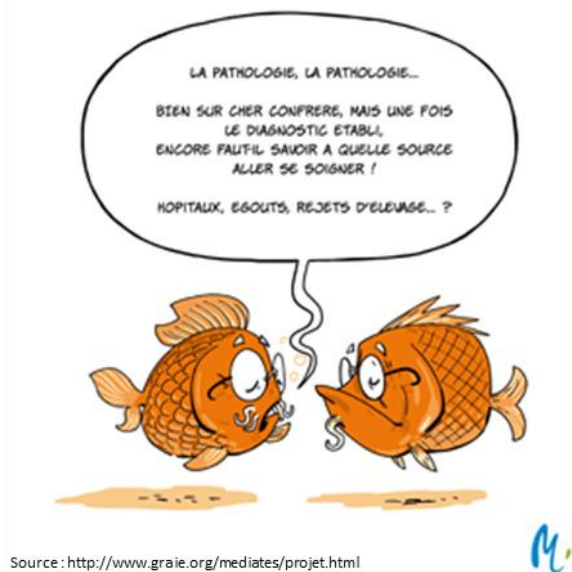
Le Pb, le Zn et le Cu étant écotoxiques à hautes concentrations, des normes de qualité environnementales (NQE) ont été définies en phase dissoute par une des directives de la DCE (Directive 2013/39/UE ; Tableau 2). On peut constater que les concentrations médianes sur les systèmes européens ne dépassent pas ces normes (Tableau 3 et références incluses). En revanche, localement, dans des bassins soumis à des pressions anthropiques, les teneurs dépassent les valeurs fixées, surtout pour Zn et Cu (Tableau 3 et références incluses). Concernant les sédiments, le Canada a été un des premiers pays à mettre en place des réglementations pour leur qualité, visant à améliorer la qualité des eaux et protéger la vie aquatique (CCME, 2001 ; Tableau 2). Comparativement à la phase dissoute, les médianes des systèmes européens ne dépassent pas ces valeurs, mais individuellement, les systèmes peuvent avoir des teneurs qui représentent une écotoxicité, surtout en Pb, quelques fois en Zn et Cu également (Tableau 3 et références incluses). En 2006, la France établit à son tour des niveaux de concentrations relatifs à la qualité des sédiments (Arrêté du 09/08/2006 ; Tableau 2). Considérant ces valeurs seuils, les sédiments ne dépassent que très rarement les teneurs recommandées, sauf dans les zones d'accumulation sédimentaire (Tableau 3).

Chapitre 1 – Choix des traceurs inorganiques et organiques investigués, synthèse bibliographique sur leurs formes dans l’environnement ainsi que les facteurs influant leurs variabilités spatio-temporelles

Tableau 3 : Concentrations moyennes en Pb, Zn et Cu, dans les phases dissoute et particulaire des grands fleuves et rivières mondiaux et européens, ainsi que mesurées dans des hydrosystèmes français ayant des tailles de bassins et des pressions anthropiques différentes.

Eléments	Système hydrologique	Surface (km ²)	Contexte	Eau (µg/L)	Matières en suspension (µg/g)	Sédiments (µg/g)	Sédiments d'étang/lac/bassin de retenue (µg/g)	Références
Pb Zn Cu	Moyenne sur les grands fleuves et rivières mondiaux	/	Varié		61.1 208 75.9			Viers et al., 2009
Pb Zn Cu	Médiane sur les grands fleuves et rivières européens (FOREGS)	/	Varié	0.09 2.68 0.88		20.5 71 17		De Vos et al., 2006
Pb Zn Cu	Seine	64 700	Bassin fortement urbanisé	0 – 7	19 – 245 176 – 1240 32 – 250	75 – 282		Gasperi et al., 2009 Ayrault et al., 2014
Pb Zn Cu	Orge	1 300	Bassin avec gradient d'anthropisation (affluent de la Seine)	0.03 – 0.41 0.53 – 24.3 0.46 – 3.8	29 – 120 85 – 666 20 – 132			Le Pape et al., 2012 Ayrault et al., 2014 Froger et al., 2017
Pb Zn	Loire (estuaire)	120 000	Bassin industrialisé sur la partie étudiée			15 – 83 50 – 106		Négrel, 1997
Pb Zn Cu	Loire (Orléans)	120 000	Bassin urbain sur la partie étudiée		40 – 701 230 – 1630 80 – 1380	52 ± 6 138 ± 34		Négrel, 1997 Négrel et al., 2000
Pb Cu	Chaudanne	2.7	Bassin avec gradient rural-urbain			1 – 130 5 – 54		Becouze-Lareure et al., 2012
Pb Zn Cu	Bassins de Ronchin, Cheviré et Wissous	/	Bassins de rétention routiers ou urbains				419 – 1575 1417 - 1847 254 – 323	Durand et al., 2004
Pb Zn Cu	Egoutier	27.5	Gradient forestier-urbain	0.4 – 1.2 1 – 75 0.8 – 4				Desaulty et Millot, 2017

2.2- Les produits pharmaceutiques



Les produits pharmaceutiques (PPs) regroupent plus de 3000 principes actifs qui sont consommés à échelle mondiale, pour la santé humaine et animale (Académie nationale de Pharmacie, 2019). Essentiellement relargués dans l'environnement par un traitement incomplet des eaux usées dans les STEP (Halling-Sørensen et al., 1998), ces composés sont émis de façon continue (Loos et al., 2009 ; Petrie et al., 2015) dans les systèmes aquatiques du monde entier (Jjemba, 2006; Gracia-Lor et al., 2010) et constituent des cocktails géochimiques (Kaushal et al., 2020). Bioaccumulés dans les organismes aquatiques et transférés dans la chaîne alimentaire (Sumpter et al., 1996), ces molécules organiques ont des effets négatifs sur la santé humaine et animale (Gracia-Lor et al., 2010), et représentent donc un risque écotoxique pour les milieux récepteurs (Halling-Sørensen et al., 1998). La France est un consommateur important de PPs avec 5.9 % du marché mondial en 2009 (Bouvier et al., 2010) et en moyenne 48 boîtes commercialisées par Français par an, en 2013 (Académie nationale de Pharmacie, 2019). Cette consommation a augmenté d'un facteur d'à peu près 350 depuis les années 1950 (Belliard, 2014). Pourtant, peu d'études ont été menées sur les hydrosystèmes français jusqu'alors (Tamtam et al., 2008; Hughes et al., 2013). Les PPs sont qualifiés de polluants émergents (Boreen et al., 2003) et nécessitent encore des recherches pour améliorer la compréhension de leur devenir dans l'environnement (Munoz, 2009). De nombreuses études ont néanmoins déjà démontré une large présence de ces contaminants dans les systèmes hydrologiques de surface et souterrains (Heberer, 2002 et références incluses). En France, des études ont mis en évidence la présence de PPs en traces (ng/L) dans la majorité des eaux de surface étudiées (Munoz, 2009).

2.2-1. Chronologie des études

Comme le présente la Figure 4, la mise en évidence de la présence de PPs dans le milieu hydrologique a commencé dans les années 70 (Highnité et Azarnoff, 1977; Richardson et Bowron, 1985 et références incluses). Mais, tout comme pour les ETM, les prises de conscience sur les PPs dans

l'environnement ont essentiellement été liées à des affaires de santé publique. Ce sont principalement leurs mises en cause dans des désastres environnementaux, la « féminisation » des poissons et le déclin des vautours au Pakistan, qui ont encouragé la communauté scientifique à les étudier plus amplement (ASEF, 2013 ; Figure 4). Ainsi, les publications concernant les PPs ne cessent d'augmenter depuis la fin des années 90 (Hughes et al., 2013), dès lors qu'ils ont été qualifiés de contaminants émergents (Boreen et al., 2003) et que les méthodes d'analyse ont permis leur quantification en phase aqueuse (Löffler et al., 2005).

Dans les systèmes aquatiques continentaux, la présence de PPs liée aux effluents de STEP a été démontrée dès 1970, mais les recherches se sont intensifiées dans les années 90 (Heberer, 2002 ; Löffler et al., 2005), notamment au niveau des grands systèmes hydrologiques européens, et dans les années 2000 dans les lacs (Kümmerer, 2001 et références incluses ; Figure 4). Au milieu des années 70, les investigations sur les sources de PPs se sont d'abord intéressées aux usages vétérinaires, notamment dans les élevages. Parallèlement aux études dans le milieu hydrologique, elles sont devenues plus courantes dans les années 90 mais sont restées concentrées sur les émissions des usages domestiques (Halling-Sørensen et al., 1998 et références incluses ; Figure 4), jusqu'aux années 2000 (Heberer, 2002 et références incluses ; Kümmerer, 2009 et références incluses). Associé à cela et comme de nombreux amendements (fumier de volaille, boues de STEP) sont ajoutés aux sols agricoles, l'intérêt s'est porté sur la contamination des sols à la fin des années 70 (Figure 4). Egalement associé à cela, les premières recherches sur les sédiments ont été effectuées sur ceux des fermes piscicoles (Halling-Sørensen et al., 1998 et références incluses ; Figure 4). Pour autant, comme l'illustre la Figure 4 c'est surtout dans les années 2000 que des études ont été menées sur les matrices solides (sols et sédiments ; Kümmerer, 2009 et références incluses ; Yamamoto et al., 2008), bien que le rôle des MES dans le piégeage et le transport de PPs restent peu étudiés jusqu'à aujourd'hui (Da Silva et al., 2011 ; Lahti et Oikari, 2011 ; Boulard et al., 2020 ; Figure 4). Même si des rejets en PPs dans les eaux marines sont connus depuis les années 80 (Halling-Sørensen et al., 1998 et références incluses), les concentrations de ce compartiment ont commencé à être évaluées à la fin des années 90 (Kümmerer, 2001 et références incluses ; Figure 4).

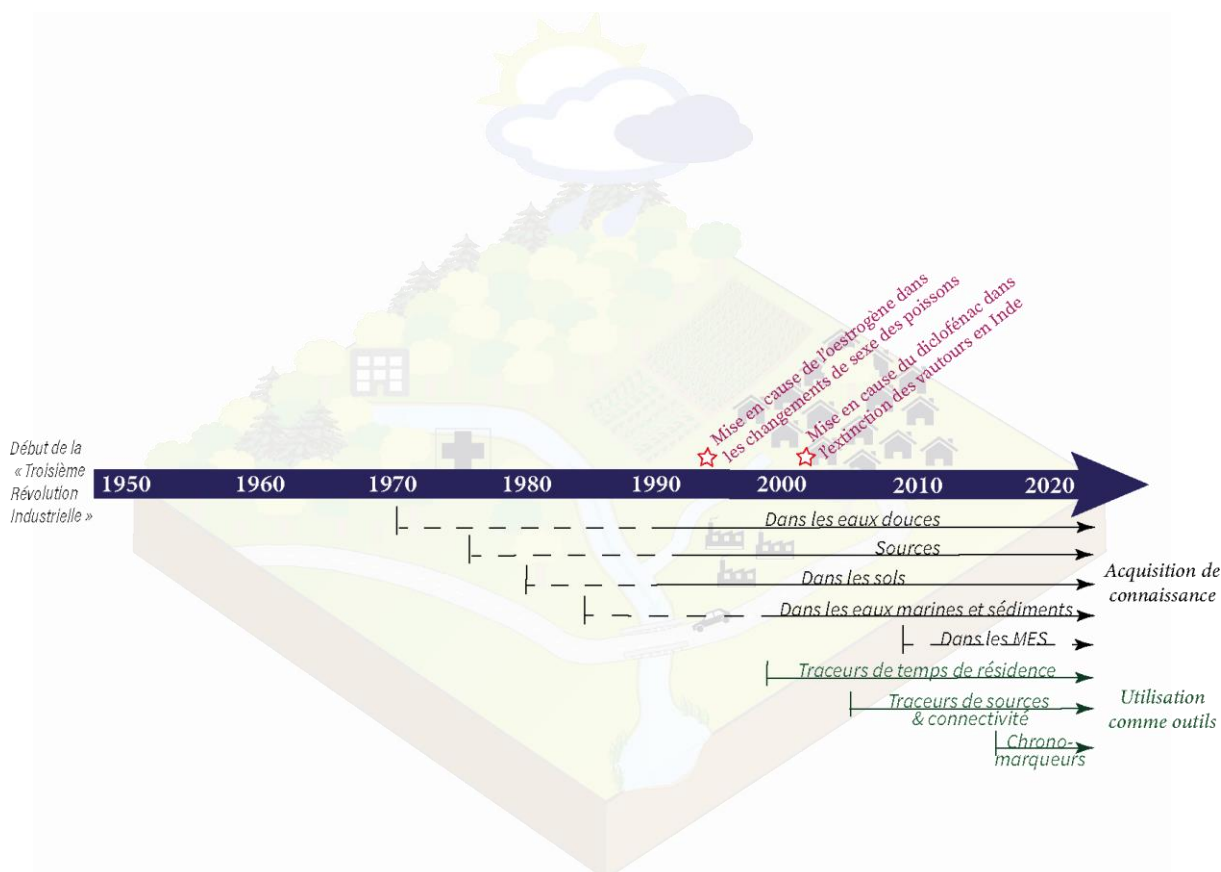


Figure 4: Affaires de santé publique mettant en cause les PPs et chronologie des sujets de recherche scientifique associés à ces contaminants (Halling-Sørensen et al., 1998 et références incluses ; Kümmerer, 2001 et références incluses ; Heberer, 2002 ; Clara et al., 2004 ; Löffler et al., 2005 ; Yamamoto et al., 2008 ; Kümmerer, 2009 et références incluses ; Maskaoui et Zhou, 2010 ; Amalric et al., 2011 ; Da Silva et al., 2011 ; Lahti et Oikari, 2011 ; Thiebault et al., 2017b ; Boulard et al., 2020).

Certaines molécules ayant des sources anthropiques spécifiques (usages domestique, hospitalier, vétérinaire) et dont la présence et le comportement ont déjà suffisamment été étudiés, sont utilisées comme traceurs dans les réseaux hydrologiques (Kümmerer, 2009 et références incluses ; Figure 4). Certaines molécules identifiées comme étant persistantes, ont été qualifiées de « bons » traceurs (Clara et al., 2004 ; Maskaoui et Zhou, 2010 ; Amalric et al., 2011) et ont permis de tracer certains processus comme les temps de résidence dans l'environnement ou la connectivité entre des réseaux hydrologiques de surface et souterrains (Warner et al., 2019 ; Figure 4 ; Tableau 4). Compte tenu de leur consommation croissante depuis leur mise sur le marché, surtout depuis la 2nde guerre mondiale, certains PPs préservés dans les archives sédimentaires peuvent également servir de chronomarqueurs (Thiebault et al., 2017b).

2.2-2. Caractéristiques des contaminants pharmaceutiques dans le milieu hydrologique

Les PPs sont des molécules organiques au comportement complexe car elles ont une large variété de propriétés physico-chimiques (Kümmerer, 2001). Elles sont sujettes aux processus de dégradation (Boreen et al., 2003 ; Lam et al., 2004) et leur affinité avec les phases organiques et

minérales a déjà été démontrée (Löffler et al., 2005; Vazquez-Roig et al., 2010; Da Silva et al., 2011; Martínez-Hernández et al., 2014; Koba et al., 2018). Leur évolution dans les milieux aquatiques dépend ainsi de leur cinétique de dégradation (Veatch et Bernot, 2011; Vazquez-Roig et al., 2012), des propriétés des molécules (persistance, charge, hydrophobicité), des conditions physico-chimiques et de la composition/texture des particules dans le milieu, régissant leur partitionnement (Martínez-Hernández et al., 2014; Thiebault et al., 2016).

En Europe, les psychotropes (Calisto et Esteves, 2009), les anti-inflammatoires, les β -bloquants (Petrie et al., 2015) et les analgésiques (Verlicchi et al., 2010) sont les médicaments à usage humain les plus prescrits. En 2015, la France était le 4^{ème} pays européen consommateur d'antibiotiques et 7 % de cette consommation est réalisée en milieu hospitalier (Académie nationale de Pharmacie, 2019). Ajouté à cela, des opioïdes tels que la codéine et le tramadol (Campos-Mañas et al., 2018) et des antiépileptiques comme la carbamazépine (Clara et al., 2004), sont souvent étudiés et détectés dans les milieux hydrologiques. Ce sont donc des PP de ces classes thérapeutiques qui ont été étudiés au sein de l'Egoutier. Par ailleurs, afin d'observer différents comportements, ce sont 10 molécules ayant des usages domestiques et hospitaliers ainsi que des propriétés physico-chimiques variables qui ont été choisies : l'acétaminophène (ACM), l'acide salicylique (SCA), le triméthoprim (TRI), le diclofénac (DIC), l'aténolol (ATE), la codéine (COD), le tramadol (TRA), la carbamazépine (CBZ), le diazépam (DIA) et l'oxazépam (OXA ; Tableau 4).

a) Formes des PP dans l'environnement

Dans l'environnement, les PP peuvent être neutres, positivement (cationiques) ou négativement chargés (anioniques) selon leur structure et groupes fonctionnels, et cette spéciation est dépendante du pH (Kümmerer, 2009). A pH = 7, l'ACM⁶, la CBZ⁷, le DIA⁸ et l'OXA⁹ sont présents sous forme neutre, le TRI¹⁰, l'ATE¹¹, la COD¹² et le TRA¹³ sous forme cationique, et l'SCA¹⁴ et le DIC¹⁵ sous forme anionique (Tableau 4 et références incluses). Considérées comme peu solubles et fortement dégradables, ces molécules sont jugées moins persistantes que d'autres contaminants organiques, comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques par exemple, et donc moins susceptibles d'être transportés sur de grandes distances par les sédiments (Loos et al., 2009). Afin d'évaluer leur partitionnement, des expériences en batch ont été menées pour déterminer leur coefficient de partage solide-liquide (Kd ; Scheytt et al., 2005 ; Stein et al., 2008 ; Yamamoto et al., 2008 ; Tableau 4). Les conditions contrôlées divergent toutefois des conditions naturelles en termes de durées d'interaction, de concentrations initiales en molécules, de potentiels effets de compétition et de composition des sédiments (Maskaoui et Zhou, 2010 ; Zhou et Broodbank, 2014). De plus, ces coefficients présentent une grande variabilité (Tableau 4), en lien à la fois avec les propriétés des molécules et celles du milieu récepteur (Williams et al., 2009). Quelques investigations dans le milieu

⁶ Acétaminophène

⁷ Carbamazépine

⁸ Diazépam

⁹ Oxazépam

¹⁰ Triméthoprim

¹¹ Aténolol

¹² Codéine

¹³ Tramadol

¹⁴ Acide salicylique

¹⁵ Diclofénac

naturel ont permis de mettre en évidence leur présence dans les MES et sédiments (Amalric et al., 2011 ; Vazquez-Roig et al., 2012 ; Net et al., 2015 ; Al-Khazrajy et Boxall, 2016 ; Koba et al., 2018). Malgré cela, la phase particulaire a peu été étudiée jusqu'à présent (Da Silva et al., 2011 ; Lahti et Oikari, 2011) et compte tenu de la variabilité observée, aucune tendance claire n'a pu être définie selon les composés et leurs propriétés. Quelques études ont cependant observé une meilleure interaction des molécules cationiques avec la phase particulaire (Ramil et al., 2010 ; Martínez-Hernández et al., 2014 ; Boulard et al., 2020).

b) Processus physico-chimiques : phases porteuses de PPs et facteurs actifs

Les PPs peuvent être liés à la phase particulaire via différents processus d'adsorption selon leur charge (Martínez-Hernández et al., 2014). Les molécules neutres vont typiquement former des liaisons covalentes, des liaisons de Van der Waals et des ponts hydrogènes (Svahn et Björklund, 2015 ; Tableau 4). Les molécules cationiques vont être adsorbées par échange cationique et/ou complexation de surface, tandis que tous les types d'interactions cités peuvent être impliqués dans l'adsorption des composés anioniques, en plus des ponts cationiques (Al-Khazrajy et Boxall, 2016 ; Tableau 4). Etant donné ces caractéristiques, les principales phases porteuses de PPs sont la MO et les phases argileuses qui présentent des charges de surface négatives et une grande capacité d'échange cationique (Martínez-Hernández et al., 2014 ; Al-Khazrajy et Boxall, 2016 ; Boulard et al., 2020 ; Tableau 4). Les oxy/hydroxydes de fer peuvent également jouer un rôle (Svahn et Björklund, 2015 ; Tableau 4). Jouant sur les charges des molécules, sur les caractéristiques des phases porteuses et sur les processus de dégradation, les conditions physico-chimiques du milieu (pH, T°C) sont un facteur important dans la mobilité des PPs (Kim et Carlson, 2007 ; Vazquez-Roig et al., 2012 ; Fairbairn et al., 2015 ; Koumaki et al., 2015). De la même façon, considérant la grande variabilité de molécules et de cinétique d'adsorption, la composition de la phase particulaire va fortement influencer leur devenir dans le milieu récepteur (Stein et al., 2008 ; Thiebault et al., 2016). Dans la plupart des cas, des sédiments riches en particules fines (< 63 µm) et en MO présentent les meilleures capacités de piégeage de PPs (Zhou et Broodbank, 2014 ; Aminot et al., 2015).

Les PPs peuvent être dégradés par des processus biotiques (biotransformation ; Lam et al., 2004) comme abiotiques (photolyse, hydrolyse ; Andreozzi et al., 2003). La susceptibilité à la dégradation est propre à chaque molécule, certaines sont qualifiées de persistantes, tandis que d'autres vont être rapidement dégradées (Tableau 4 et références incluses). De la même façon, selon leur structure, certaines molécules vont être plus sensibles aux processus biotiques, d'autres aux processus abiotiques (Tableau 4 et références incluses). Bien que les processus abiotiques soient considérés comme prédominants dans le milieu hydrologique car les molécules les plus susceptibles d'être biodégradées l'ont été dans les STEP (Boreen et al., 2003), la biotransformation par activité microbienne peut jouer un rôle important (Beausse, 2004). De nombreux facteurs peuvent limiter ou favoriser ces processus. Concernant les processus biotiques, l'adsorption des PPs limite leur biodisponibilité (Boreen et al., 2003) et l'activité microbienne est diminuée lors de périodes froides (Kim et Carlson, 2007). Quant aux processus abiotiques, la présence de nitrates et d'acides humiques favorise la photodégradation (Koumaki et al., 2015) tandis qu'une augmentation de la turbidité et/ou de la lame d'eau la limite par diminution de l'exposition aux rayons solaires (Kümmerer, 2001).

Chapitre 1 – Choix des traceurs inorganiques et organiques investigués, synthèse bibliographique sur leurs formes dans l’environnement ainsi que les facteurs influant leurs variabilités spatio-temporelles

Tableau 4: Récapitulatif des caractéristiques physico-chimiques des PPs investigués, ainsi que de leurs sources, voies de transfert, phases porteuses, utilisations comme traceurs et des processus ayant une influence sur leur géochimie.

Composés	Groupe thérapeutique	Formule ^a	pKa ^a	Masse volumique (g/mol) ^a	Charge à pH 7 ^a	Sources ^b	Voies de transfert ^b	Persistance	Solubilité (mg/L) ^a	log K _{ow} ^a	Processus d’adsorption ^{l,m}	Processus de dégradation	Kd (L/kg)	Phases porteuses ^{y,ab}	Exemple d’utilisation en tant que traceurs
Acide salicylique (SCA)	Analgésique	C ₇ H ₆ O ₃	3.5	138.12	-	Excrétions domestiques Excrétions d’établissements médicaux	Eaux usées Epandage boues d’épuration	Faible ^c	11.3	2.26	Interactions donneur-accepteur d’électrons Liaisons de Van der Waals	Biotransformation et photolyse ^c	3.6 – 28.2 ^t	Matière organique Argiles Oxy-/hydroxydes de fer	Indicateur de démographie ^{ac} Indicateur d’apports en eaux usées non traitées ^{ad}
Diclofénac (DIC)	Anti-inflammatoire (non stéroïdien)	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	4.2	296.15	-	Excrétions d’élevages		Faible ^d	0.005	4.98	Liaisons hydrogènes Echange cationique Complexation de surface Ponts hydrogènes	Photolyse ^{n,o}	0.2 – 107.1 ^{u,v}		Indicateur d’efficacité de STEP, de conditions aérobiques/anaérobiques ^{ac} Indicateur d’apports en eaux usées traitées ^{ad,ae}
Triméthoprim (TRI)	Antibiotique	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	7.2	290.32	+			Elevée ^{e,f}	0.62	0.91	Echange cationique Complexation de surface	Débatu ^{c,f}	18.84 – 104.6 ^w		Chronomarqueur ^{ac}
Atenolol (ATE)	B - bloquant	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	9.6	266.336	+			Modérée ^{e,g}	0.43	0.16		Biotransformation ^{g,p,q}	1.3 – 24.6 ^{q,v}		Indicateur de démographie, d’apports d’eaux usées dans les eaux souterraines ^{ac} Indicateur d’apports en eaux usées non traitées ^{ad}
Codéine (COD)	Opioides	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	8.2	299.36	+			Elevée ^h	0.58	1.19		Photolyse ^r	2.1 – 14.1 ^x		Indicateur de démographie ^{ac} Indicateur d’apports d’eaux usées traitées ^{ad}

Chapitre 1 – Choix des traceurs inorganiques et organiques investigués, synthèse bibliographique sur leurs formes dans l’environnement ainsi que les facteurs influant leurs variabilités spatio-temporelles

Tramadol (TRA)		<chem>C16H25NO2</chem>	9.4	263.38	+			Modérée ⁱ	0.75	1.3 4		Photolyse ⁱ	23.7 – 63.1 ^{v,y}		Indicateur d’apports d’eaux usées traitées ^{ad}
Acétaminophène (ACM)	Analgésique	<chem>C8H9NO2</chem>	9.4	151.16	0			Faible ^{f,j}	4.15	0.4 6	Interactions donneur- accepteur d’électrons Liaisons de Van der Waals Liaisons hydrogènes	Biotransformation ^{f,j}	0.5 – 7.7 ^{q,z}		Indicateur de processus d’atténuation ⁱ
Carbamazepine (CBZ)	Psychotropes	<chem>C15H12N2O</chem>	13. 9	236.27	0			Elevée ^{e,f}	0.15	2.4 5		Photolyse ^f	0.1 – 23.9 ^{q,x}		Chronomarqueur, indicateur de démographie ^{ac} Indicateur d’apports en eaux usées non traitées ^{ad} Indicateur de temps d’infiltration ^{af}
Diazepam (DIA)		<chem>C16H13ClN2O</chem>	3.4	284.74	0			Elevée ^k	0.01	2.6 3		Photolyse ^{n,s}	2.3 – 12 ^{aa}		Indicateur de démographie, d’apports en eaux usées dans les eaux souterraines (quantifiables), d’échanges entre eaux de surface et souterraines, de traitement ou non- traitement des eaux usées, d’efficacité de STEP ^{ac} Indicateur d’apports d’eaux usées traitées ^{ad} et non traitées ^{ac, ae, af} Indicateur de taux de consommation (quantifiables ^{ae}) Indicateur de processus de dilution ⁱ
															Indicateur d’apports d’eaux usées traitées et non traitées, ainsi que de taux de consommation ^{ae}

Chapitre 1 – Choix des traceurs inorganiques et organiques investigués, synthèse bibliographique sur leurs formes dans l’environnement ainsi que les facteurs influant leurs variabilités spatio-temporelles

Oxazepam (OXA)		C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	1.5	286.71	0			Modérée ^k	0.088	2.2 4		Biotransformation ^s	2 – 38.5 u,w		Indicateur d’apports en eaux usées ^{ag}
----------------	--	---	-----	--------	---	--	--	----------------------	-------	----------	--	--------------------------------	--------------------	--	---

^a www.drugbank.ca ; ^b : Kümmerer, 2001 ; ^c : Baena-Nogueras et al., 2017 ; ^d : Ashton et al., 2004 ; ^e : Bendz et al., 2005 ; ^f : Lam et al., 2004 ; ^g : Ramil et al., 2010 ; ^h : Fekadu et al., 2019 ; ⁱ : Müller et al., 2018 ; ^j : Yu et al., 2006 ; ^k : Löffler et al., 2005 ; ^l : Svahn et Björklund, 2015 ; ^m : Al-Khazrajy et Boxall, 2016 ; ⁿ : Boreen et al., 2003 ; ^o : Koumaki et al., 2015 ; ^p : Liu et Williams, 2007 ; ^q : Yamamoto et al., 2008 ; ^r : Lin et al., 2014 ; ^s : Calisto et Esteves, 2009 ; ^t : Agunbiade et Moodley, 2015 ; ^u : Dobor et al., 2012 ; ^v : Boulard et al., 2020 ; ^w : Tang et al., 2019 ; ^x : Stein et al., 2008 ; ^y : Koba et al., 2018 ; ^z : Martínez-Hernández et al., 2014 ; ^{aa} : Nunes et al., 2019 ; ^{ab} : De Castro-Català et al., 2016 ; ^{ac} : Warner et al., 2019 ; ^{ad} : Kasprzyk-Hordern et al., 2009 ; ^{ae} : Vystavna et al., 2013 ; ^{af} : Erostate et al., 2019 ; ^{ag} : Amalric et al., 2011

Les liaisons hydrophobes contribuent fortement à l'adsorption des PP, ainsi leur hydrophobicité (représenté par leur coefficient de partage octanol/eau, Kow) joue un rôle majeur dans leur interaction avec la phase particulaire (Yamamoto et al., 2008). Cette caractéristique est encore une fois propre à chaque molécule (Tableau 4 et références incluses), suggérant une forte présence en phase dissoute pour les molécules solubles et en phase particulaire pour les molécules hydrophobes (Jjemba, 2006). Cependant, compte tenu du caractère polaire voire ionique des PP, il a déjà été démontré que ce paramètre n'est pas suffisant pour prédire leur partitionnement (Da Silva et al., 2011; Lahti et Oikari, 2011 ; Vazquez-Roig et al., 2012 ; Carter et al., 2020), d'autant plus lorsque la phase particulaire présente des compositions et textures variables (Al- Khazrajy et Boxall, 2016).

c) Variabilité spatio-temporelle des PP

Essentiellement issus d'une origine anthropique, la variabilité spatio-temporelle des PP dépend évidemment de leurs usages et rejets (Petrie et al., 2015 ; Wilkinson et al., 2017) mais en phase particulaire, celle-ci est également régie par la composition et la texture des sédiments, ainsi que par les conditions physico-chimiques et hydrologiques du milieu (Kim et Carlson, 2007; De Castro-Català et al., 2016). Etant donné cette complexité, la variabilité spatio-temporelle des PP en phase particulaire a rarement été étudiée (Petrie et al., 2015 ; Fairbairn et al., 2015). Pour autant, il a déjà été démontré que les molécules les plus persistantes sont celles qui démontrent généralement les plus faibles variabilités spatiales et temporelles (Vystavna et al., 2013 ; Klaminder et al., 2015). C'est pourquoi la CBZ⁷ et l'OXA⁹ ont déjà été utilisées comme traceurs de l'impact des activités anthropiques (Clara et al., 2004; Maskouei et Zhou, 2010 ; Amalric et al., 2011 ; Tableau 4).

La variabilité spatiale peut résulter de différents paramètres tels que les sources, la taille du milieu récepteur et leur cinétique d'adsorption. En effet, les concentrations émises par des établissements médicaux sont nettement supérieures à celles émises par les réseaux domestiques (Kümmerer, 2009 ; Verlicchi et al., 2010 ; Huber et al., 2016) et les petits systèmes aquatiques sont plus sensibles à ces contaminations par une plus faible dilution des apports anthropiques (Da Silva et al., 2011). Leur distribution est également différente de celle en phase dissoute (Schultz et al., 2010) car leur adsorption régule alors leur transport et/ou sédimentation à l'échelle du bassin versant (Lahti et Oikari, 2011). Schultz et al. (2010) ont mesuré des teneurs croissantes vers l'aval, tandis que Zhou et Broodbank (2014) ainsi qu'Aminot et al. (2015) ont quantifié des teneurs plus importantes au niveau des rejets d'eaux usées. Zhou et Broodbank (2014) ont également observé une potentielle variabilité selon les conditions hydrologiques. Ces tendances peuvent être liées à une cinétique d'adsorption (Zhou et Broodbank, 2014) ou à la composition des sédiments (Aminot et al., 2015).

Des variations temporelles peuvent résulter d'usages saisonniers (Petrie et al., 2015), d'une variabilité de l'efficacité des STEP (Thiebault et al., 2017c), et de la variabilité des conditions hydrologiques. En cas de débits faibles, les durées d'interaction entre les sédiments et les PP présents en phase dissoute peuvent être plus importants, favorisant leur adsorption (Fairbairn et al., 2015). En période de hautes eaux, la dilution des effluents d'eaux usées peut diminuer les concentrations (Kolpin et al., 2004), tandis que la plus faible dégradation peut les accroître (Kim et Carlson, 2007 ; Amalric et al., 2011). Une variabilité événementielle liée à la dynamique sédimentaire peut également apparaître selon les épisodes pluvieux. Cela a notamment été observé au début et à la fin de l'été lorsque le débit de la rivière présente de larges variations et que des apports de sédiments récents, et/ou une mise en suspension et un mélange de sédiments préexistants, s'effectuent (Fairbairn et al., 2015).

2.2-3. Teneurs mesurées dans l'environnement

La présence et les teneurs des PPs étudiés peuvent fortement varier d'un milieu à un autre. Un récapitulatif de concentrations mesurées dans des grands et des petits systèmes hydrologiques en Europe et en France est présenté dans le Tableau 5. Etant des contaminants émergents, leur présence et comportement nécessitent encore des investigations (Munoz, 2009). Comme l'impact écologique de certaines molécules comme les hormones et le DIC a déjà pu être mis en évidence (ASEF, 2013), celles-ci ont été qualifiées de substances prioritaires (Commission Européenne, 2015) mais aucune réglementation n'a été mise en place pour le moment (INERIS, 2011).

Des molécules comme le SCA¹⁴, la COD¹² ou le TRA¹³ ont peu été étudiées jusqu'à présent (Tableau 5). On peut observer de grandes disparités entre les usages de différents pays. Par exemple, les teneurs observées dans la rivière Ebro sont généralement bien différentes de celles observées en Loire (Tableau 5 et références incluses). D'autant plus que les teneurs mesurées ne suivent pas de logique selon la taille du bassin versant drainé (Tableau 5 et références incluses). Sauf pour le DIC¹⁵ et la CBZ⁷, les concentrations les plus élevées sont généralement quantifiées en phase dissoute (Tableau 5 et références incluses). En phase particulaire, les MES présentent souvent des contaminations plus importantes que les sédiments de fond et toutes les molécules ne présentent pas forcément d'accumulation dans les zones d'accumulation sédimentaire (Tableau 5 et références incluses).

Tableau 5: Teneurs en acide salicylique (SCA), diclofénac (DIC), triméthoprim (TRI), aténolol (ATE), codéine (COD), tramadol (TRA), acétaminophène (ACM), carbamazépine (CBZ), diazépam (DIA) et oxazépam (OXA) mesurées dans les phases dissoute et particulaires d'hydrosystèmes européens ayant des tailles de bassins différentes (Nd : non détecté ; LQ : limite de quantification).

Eléments	Système hydrologique	Surface drainée (km ²)	Eau (ng/L)	Matières en suspension (ng/g)	Sédiments (ng/g)	Sédiments d'étang/lac/bassin de retenue (ng/g)	Références
ACM	Ebro (Espagne) Jalle de Blanquefort (France) Etangs d'Albufera, Oliva-Pego et Moros (Espagne) Etang de Saint-Samson (France)	85 550 322 / 250	Nd – 872 Nd – 863	Nd – 657 Nd	Nd – 222 Nd	Nd - <LQ Nd	Da Silva et al., 2011 Aminot et al., 2015 Vazquez-Roig et al., 2012 Thiebault et al., 2017b
ATE	Ebro (Espagne) Loire (France) Jalle de Blanquefort (France) Etang de Cezarka (République Tchèque) Etang de Saint-Samson (France)	85 550 120 000 322 / 250	Nd – 1237 < LQ – 298 4.5 – 819	2.64 – 34 Nd – 152	Nd – 3.78 Nd	Nd < LQ	Da Silva et al., 2011 Amalric et al., 2011 Aminot et al., 2015 Koba et al., 2018 Thiebault et al., 2017b
CBZ	Ebro (Espagne) Loire (France) Etang de Cezarka (République Tchèque) Etangs d'Albufera, Oliva-Pego et Moros (Espagne)	85 550 120 000 / /	Nd – 53.8 < LQ – 459	1.1 – 281	Nd – 2.84	5.1 – 16 1.81 – 6.85	Da Silva et al., 2011 Amalric et al., 2011 Koba et al., 2018 Vazquez-Roig et al., 2012
COD	Etangs d'Albufera, Oliva-Pego et Moros (Espagne) Etang de Saint-Samson (France)	/ 250				Nd – 3.35 Nd	Vazquez-Roig et al., 2012 Thiebault et al., 2017b
DIA	Ebro (Espagne) Loire (France) Jalle de Blanquefort (France) Etangs d'Albufera, Oliva-Pego et Moros (Espagne)	85 550 120 000 322 /	Nd – 2.68 < LQ – 5 Nd – 2.6	Nd Nd	Nd Nd	2.5 – 3.72	Da Silva et al., 2011 Amalric et al., 2011 Aminot et al., 2015 Vazquez-Roig et al., 2012
DIC	Ebro (Espagne) Loire (France) Jalle de Blanquefort (France) Etang de Cezarka (République Tchèque)	85 550 120 000 322 /	Nd – 148 < LQ – 417 19 – 906	Nd – 468 Nd – 353	< LQ – 3.36 Nd – 2 ± 2.9	2.6 – 30	Da Silva et al., 2011 Amalric et al., 2011 Aminot et al., 2015 Koba et al., 2018
OXA	Loire (France) Jalle de Blanquefort (France) Etang de Saint-Samson (France)	120 000 322 250	< LQ – 595 21 – 1410	4 – 399	Nd – 12 ± 3.3	< LQ	Amalric et al., 2011 Aminot et al., 2015 Thiebault et al., 2017b
SCA	Loire (France)	120 000			11 – 563		Togola et al., 2008
TRA	Etang de Cezarka (République Tchèque)	/				11 – 77	Koba et al., 2018
TRI	Ebro (Espagne) Loire (France) Etangs d'Albufera, Oliva-Pego et Moros (Espagne) Etang de Saint-Samson (France)	85 550 120 000 / 250	Nd – 29.9 < LQ – 114	< LQ – 3.68	Nd – 2.34	Nd Nd	Da Silva et al., 2011 Amalric et al., 2011 Vazquez-Roig et al., 2012 Thiebault et al., 2017b

Chapitre 2 – Site d'étude, démarche scientifique et méthodes analytiques



1. Présentation du site



L'Egoutier est un ru s'écoulant du sud de la forêt d'Orléans à la Loire au niveau de St Jean de Braye (Figure 5). Son bassin versant total draine une surface de 27.5 km² mais un exutoire plus en amont a été choisi dans le cadre de ces recherches, réduisant à 7.9 km² le bassin versant étudié (Figure 5). Ce choix a permis de s'abstraire de la complexité due à la connectivité du réseau de canalisations dans la partie urbaine du bassin versant. En effet, certaines parties du réseau sont unitaires, tandis que d'autres sont séparatives. Les eaux usées sont collectées et traitées au niveau de 6 station d'épuration (STEP) à l'échelle de la métropole mais 15 % des branchements restent actuellement mal raccordés (communication personnelle Orléans Métropole).

La partie amont du ru est naturellement alimentée par le ruissellement des eaux pluviales, sa source et sa connectivité peuvent ainsi présenter des variations saisonnières liées à l'état de saturation des sols du bassin versant. Un travail de cartographie a été effectué sur le terrain à l'automne 2017 pour avoir un tracé précis du cours d'eau et des fossés participant à l'alimentation de l'Egoutier en tête de bassin versant (Figure 5). Plus en aval, deux affluents, issus d'un rejet d'eaux pluviales urbaines canalisées et d'un drain agricole, participent à l'alimentation du ru (Figure 5).

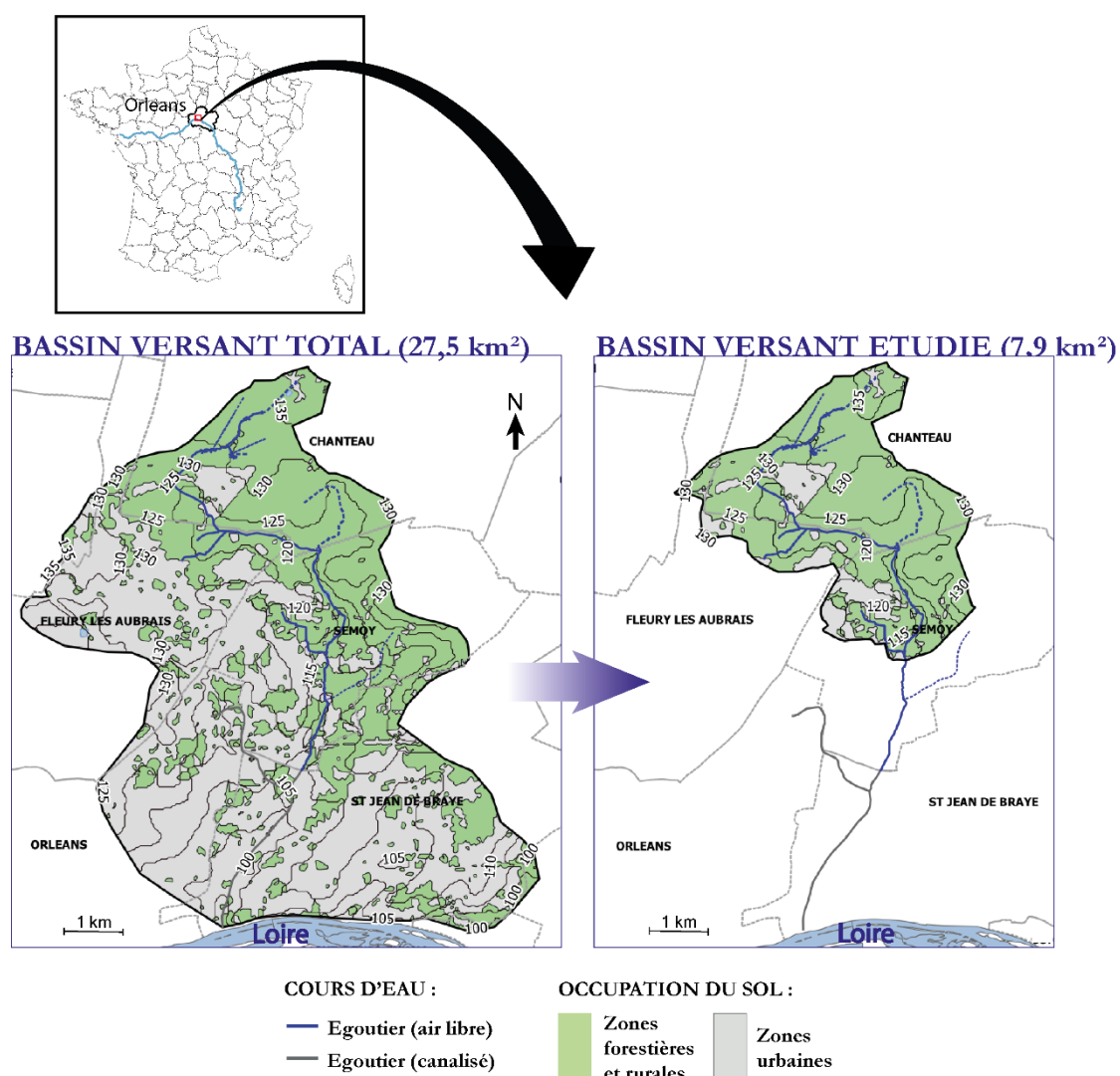


Figure 5: Bassin versant total du cours d'eau de l'Egoutier selon son tracé sur la carte IGN et bassin versant réduit, dont le tracé a été précisé, dans le cadre de cette étude (source MNT : geoportail.fr et d'occupation du sol de 2016 : Inglada et al., 2017).

1.1- Substrat géologique, sols et occupation du sol

Le bassin versant de l'Egoutier repose sur d'anciennes alluvions de la Loire datant du Burdigalien (21.5 - 16.3 Ma) et issus de l'érosion des roches granitiques du Massif Central (Soucémariadin et Verbèque, 2007). La partie amont du bassin versant repose sur la formation des sables et argiles de Sologne (SAS, Figure 6). La sédimentation hétérogène de sables quartzeux et feldspathiques, ainsi que de minéraux argileux smectiques ou kaoliniques, a mené à une grande variabilité de faciès au sein de cette formation (Soucémariadin et Verbèque, 2007). Les sables de l'Orléanais (SO) composent le substratum de la partie aval du bassin versant (Figure 6). Ces sables sont les premiers dépôts fluviatiles du Burdigalien mis en place après une grande phase d'érosion du calcaire de Beauce. Ils sont composés de quartz, de feldspaths kaolinisés, de silex recouverts d'une patine noire (fer et manganèse) et de graviers calcaires. Même si cette formation présente un meilleur classement granulométrique, une alternance de lits de sables fins et grossiers y est observée (Berger et Desprez, 1969). Affleurant par érosion des sables de l'Orléanais, le calcaire de Beauce se retrouve comme substrat géologique uniquement au niveau de l'exutoire du bassin versant (Figure 6). Cette formation lacustre déposée durant l'Aquitarien (23.03 - 20.44 Ma) a de nombreux faciès mais présente toujours une teneur majeure en carbonates (80 à 97 %) avec une absence de dolomie, une faible voire inexistante fraction de sables fins et une fraction argileuse variée (Berger et Desprez, 1969).

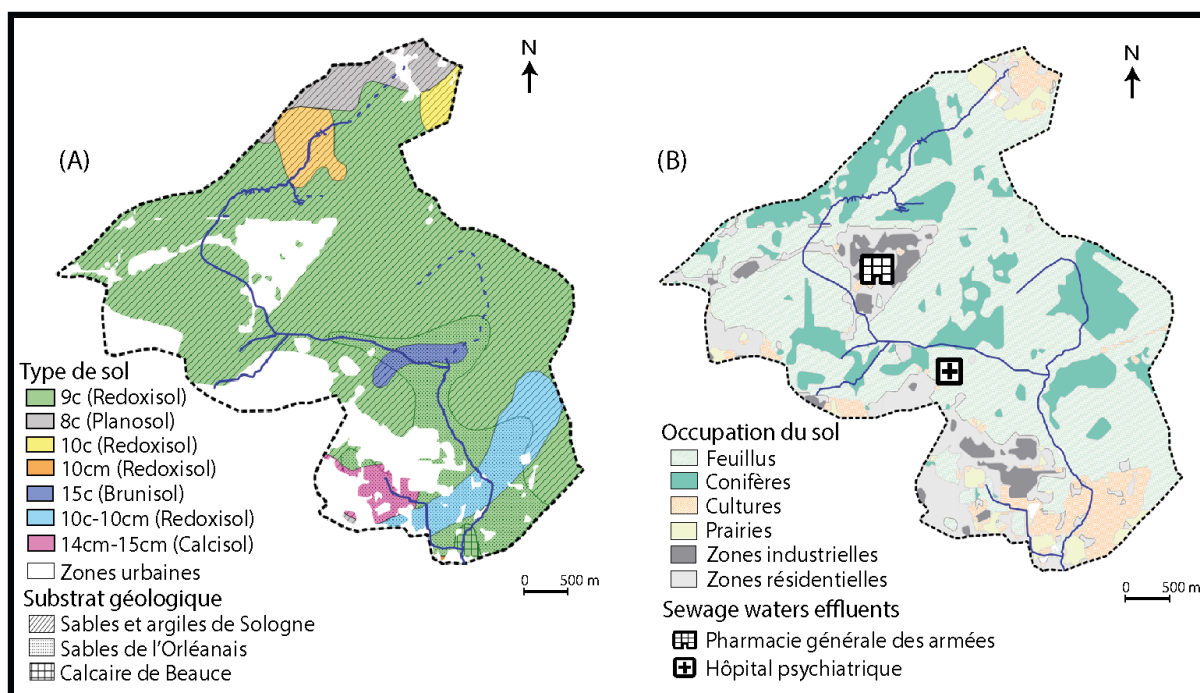


Figure 6: Caractéristiques du bassin versant étudié : (A) substrats géologiques (Berger et Desprez, 1969) et types de sols (Soucémariadin et Verbèque, 2007), (B) occupation du sol de 2016 (Inglada et al., 2017).

L'altération de cette plaine alluviale a permis la pédogénèse de différents types de sols. La couverture pédologique est principalement composée de Rédoxisols (Figure 6), sols où dominent les processus d'oxydo-réduction liés à leur forte hydromorphie (Baize et Girard, 2009). Trois types de Rédoxisols présentant des textures et des horizons sous-jacents différents (Soucémariadin et

Verbègue, 2007) peuvent être observés au sein du bassin versant. L'unité 9c est prépondérante (Figure 6). Celle-ci se caractérise par des horizons sablo-argileux reposant sur des argiles sableuses ou lourdes. La présence de ces niveaux d'argiles empêche la circulation verticale de l'eau et induit un ruissellement important (Soucémariadin et Verbègue, 2007). Les autres types de Rédoxisols (unités 10c – 10 cm) présentent les mêmes caractéristiques hydromorphes mais se différencient par une texture davantage argilo-sableuse. Une petite surface occupée par des Planosols (unité 8c) est présente dans la partie la plus amont du bassin versant (Figure 6). Ce type de sol présente une morphologie bien différenciée avec des horizons supérieurs sablo-limoneux perméables et des horizons plus profonds argileux imperméables (Soucémariadin et Verbègue, 2007 ; Baize et Girard, 2009). Une lentille de Brunisol (unité 15c) s'est également développée au centre du bassin versant (Figure 6). Au contraire des Planosols, ce type de sol est argileux et ne présente pas ou peu de différenciation texturale. La formation de minéraux secondaires est lente et les mouvements de particules argileuses y sont absents (Baize et Girard, 2009). Pour terminer, on peut observer la présence de Calcisols (unités 14cm – 15 cm) au niveau des zones urbaines (Figure 6). Cette unité est texturalement similaire à celle des Brunisols mais présente des teneurs en carbonates plus importantes (Soucémariadin et Verbègue, 2007). L'ensemble de ces sols présentent un caractère hydromorphe lié à leurs fortes proportions d'argiles et à leurs horizons sous-jacents argileux et marneux.

Le bassin versant étant situé en lisière sud de la forêt d'Orléans, l'occupation de ses sols est actuellement essentiellement forestière (Figure 6). La majorité de la surface est occupée par des forêts de feuillus (55 % de la surface totale, Figure 6) mais de nombreuses parcelles de conifères, introduits en 1810 (Ministère de l'Agriculture, 1979), sont également présentes (19 % de la surface totale, Figure 6 ; Inglada et al., 2017). Le bassin versant est également occupé par des parcelles agricoles (7 % de la surface totale, Figure 6 ; Inglada et al., 2017). Du fait de son contexte péri-urbain, on distingue une urbanisation croissante vers l'aval du bassin versant (Figure 6). Les zones urbanisées sont majoritairement résidentielles (12 % de la surface totale) mais comportent également des zones industrielles et commerciales (3 % de la surface totale ; Inglada et al., 2017). Le reste de la surface se partage entre des zones de prairies et de surfaces en eau (Figure 6 ; Inglada et al., 2017).

1.2- Contexte météorologique et hydrologique

Lié à des influences océaniques et continentales, le climat de la région Centre Val de Loire est dit de type ligérien (Laverne, 1968). D'après la classification des climats de Köppen et Geiger, ce climat correspond à la classe cfb (<https://fr.climate-data.org/europe/france/centre-val-de-loire/orleans-339/>). Il est donc tempéré, chaud et humide, avec une bonne distinction entre les périodes estivales et hivernales. Pour autant, il n'y a classiquement pas de réelle saison sèche et les précipitations sont généralement régulières toute l'année (<http://eduterre.ens-lyon.fr/thematiques/climat/climats-de-la-terre>; Figure 7). Les précipitations moyennes annuelles sont de 650 mm (Soucémariadin et Verbègue, 2007 ; Figure 7).

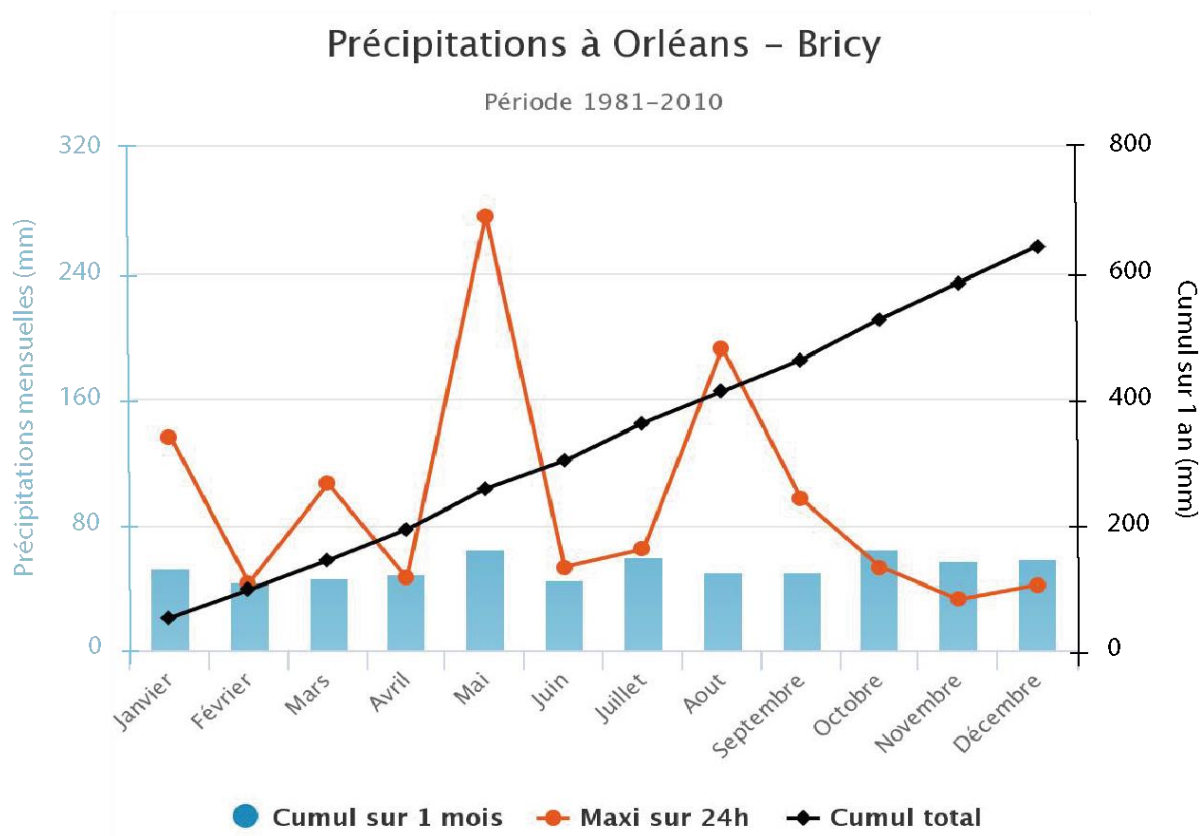


Figure 7: Moyenne des précipitations mensuelle calculée sur 30 ans à Orléans - Bricy (infoclimat.fr).

Le couvert pédologique, principalement hydromorphe entraîne la formation de nappes de surface perchées (Berger et Desprez, 1969) et empêche une potentielle connexion entre l'écoulement de surface et la nappe souterraine (au moins au niveau du bassin versant étudié, Figure 7). L'écoulement de l'Egoutier est ainsi directement alimenté par le ruissellement de surface et le drainage des nappes perchées (Figure 8A, Figure 8B), lorsque l'on ne prend pas en compte les apports en eau des activités anthropiques. Même si l'Egoutier est un cours d'eau naturel, son cours a été régulé par différents aménagements : une bétonisation du lit sur une partie de son écoulement en amont (Figure 8C) et la présence d'un étang au centre de son bassin versant (Figure 8D). Dans ce contexte, la section du cours d'eau peut être très variable (Figure 8E) et des plaines d'inondation peuvent se former dans la partie amont forestière (Figure 8F). Ajouté à cela, un bassin de rétention réalisé vers l'exutoire du bassin versant, permet de prélever ponctuellement de faibles volumes d'eau pour alimenter une parcelle agricole (Figure 8G).

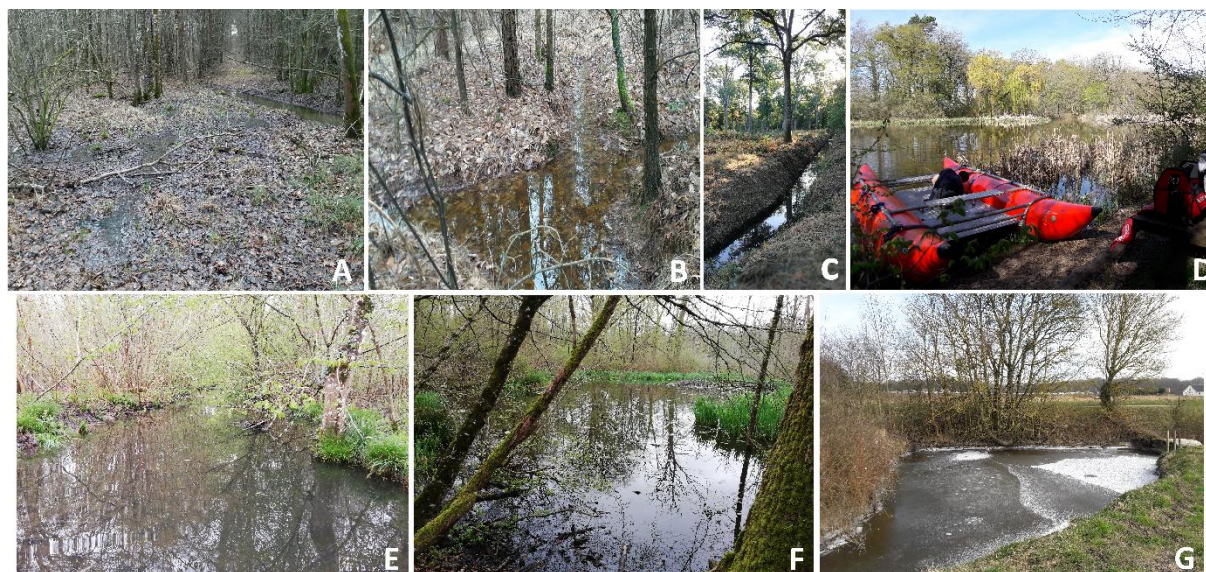


Figure 8: Photos de terrain; A: saturation de nappe perchée; B: fossés drainant la nappe perchée; C: partie du cours d'eau où son lit est bétonné; D : étang de la Beulie; E: section la plus large observée; F: plaine d'inondation; G: bassin de rétention.

1.3- Contexte péri-urbain : un gradient d'urbanisation et des rejets ponctuels

L'urbanisation à l'ouest de la métropole d'Orléans s'est accrue ces dernières décennies (Figure 9) amplifiant le contexte péri-urbain de l'Egoutier. Les surfaces urbaines, résidentielles et industrielles, sont ainsi passées de 13 à 16 % de la surface totale du bassin versant de 1990 à 2012 (Figure 9). Le bassin versant s'étale sur 5 communes : Fleury les Aubrais (21 089 habitants), Semoy (3 199 habitants), Chanteau (1 422 habitants), Orléans (114 644 habitants) et Saint Jean de Braye (20 123 habitants) (INSEE, Figure 5). Il se démarque par la présence de deux rejets d'eaux usées. Un premier est issu de la STEP de la Pharmacie Générale des Armées (PGA) de Chanteau (Figure 9). Compte tenu des substances spécifiques manipulées au sein de cette structure, cette STEP est surdimensionnée afin de traiter au mieux les eaux usées et permettre leur déversement dans l'Egoutier avec un débit continu de 7 m³/h (communication personnelle avec le responsable de la qualité des eaux de la PGA). Le ru est par la suite alimenté par la STEP de l'Hôpital Psychiatrique (HP) G. Daumézou ouvert en 1913 à Fleury les Aubrais (Figure 9) comptant environ 400 patients. La STEP de l'HP rejette des débits variables et non mesurés.

En aval de l'étang de la Beulie, l'occupation du sol devient majoritairement artificialisée (Figure 9). A l'est, il y a des zones urbaines industrielles puis résidentielles, et à l'ouest, des parcelles agricoles (Figure 9). Cette urbanisation et imperméabilisation du sol donne lieu à la mise en place d'un réseau d'assainissement en 2002. Celui-ci permet un acheminement des eaux usées vers des STEP d'Orléans Métropole hors du bassin versant et un acheminement canalisé des eaux pluviales jusqu'au ru. L'affluent à l'est, en aval de l'Egoutier, est ainsi alimenté par le drainage des eaux pluviales ruisselant sur les surfaces résidentielles et industrielles environnantes (Figure 9). Cette mosaïque d'occupation du sol permet alors une distinction des pressions anthropiques ayant des rejets ponctuels différents.

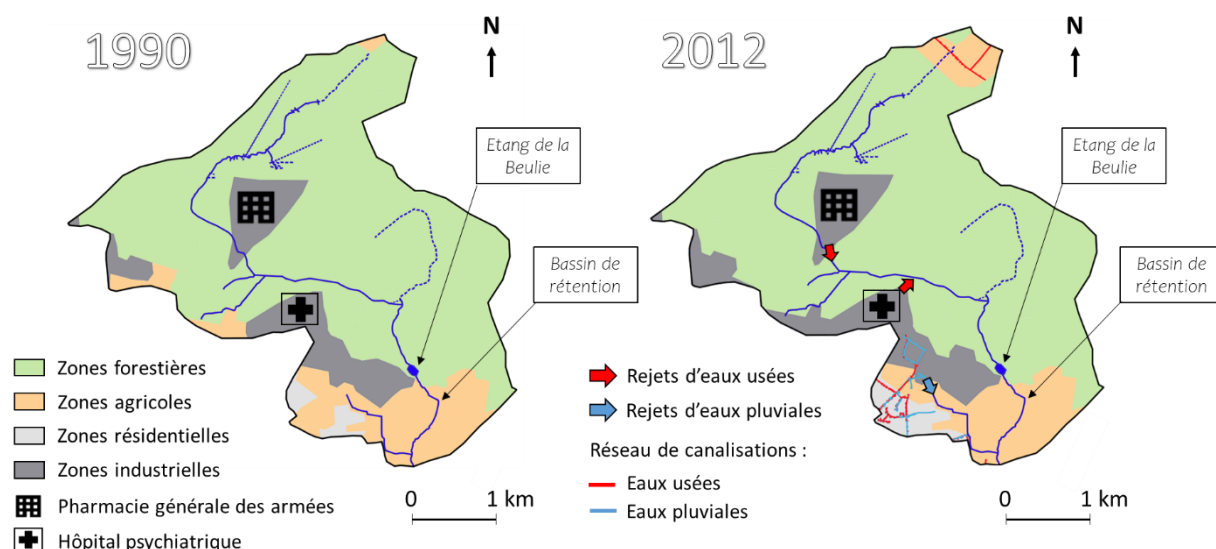


Figure 9: Evolution de l'occupation du sol entre 1990 et 2012 (Corine Land Cover, data.gouv.fr), et emplacements des rejets anthropiques au sein du gradient d'anthropisation actuel du bassin versant.

1.4- Présence de contaminations en ETM

Dans le cours d'eau de l'Egoutier, différents travaux ont préalablement permis de mettre en évidence des contaminations en ETM dont les différentes sources (Desaulty et Millot, 2017 ; Ledieu, 2017) et les potentielles phases porteuses en phase particulaire (Mertz, 2017) ont pu être identifiées.

Desaulty et Millot (2017) ont mesuré l'évolution spatiale des teneurs en Pb, Zn et Cu en phase dissoute le long du cours d'eau durant six campagnes réalisées en périodes de hautes eaux en 2014 et 2015. Cette étude a mis en évidence qu'en tenant uniquement compte des concentrations mesurées, les rejets d'eaux usées issus de l'hôpital psychiatrique (HP) sont à l'origine d'apports en Zn et en Cu, mais le milieu périurbain et/ou le trafic routier n'ont aucune contribution claire (Figure 10). En revanche, l'étude des isotopes du Pb, du Zn et du Cu confirment les apports de la STEP de l'HP mais font également apparaître des contaminations au Pb et l'impact du trafic routier. En termes d'évolution spatiale, les isotopes ont fait ressortir que la contamination au Pb s'atténue sur une distance de l'ordre du km en aval des zones d'émission, tandis que celle en Zn est toujours visible plus en aval. Une grande variabilité temporelle des teneurs en Zn et en Cu a également été observée (Figure 10).

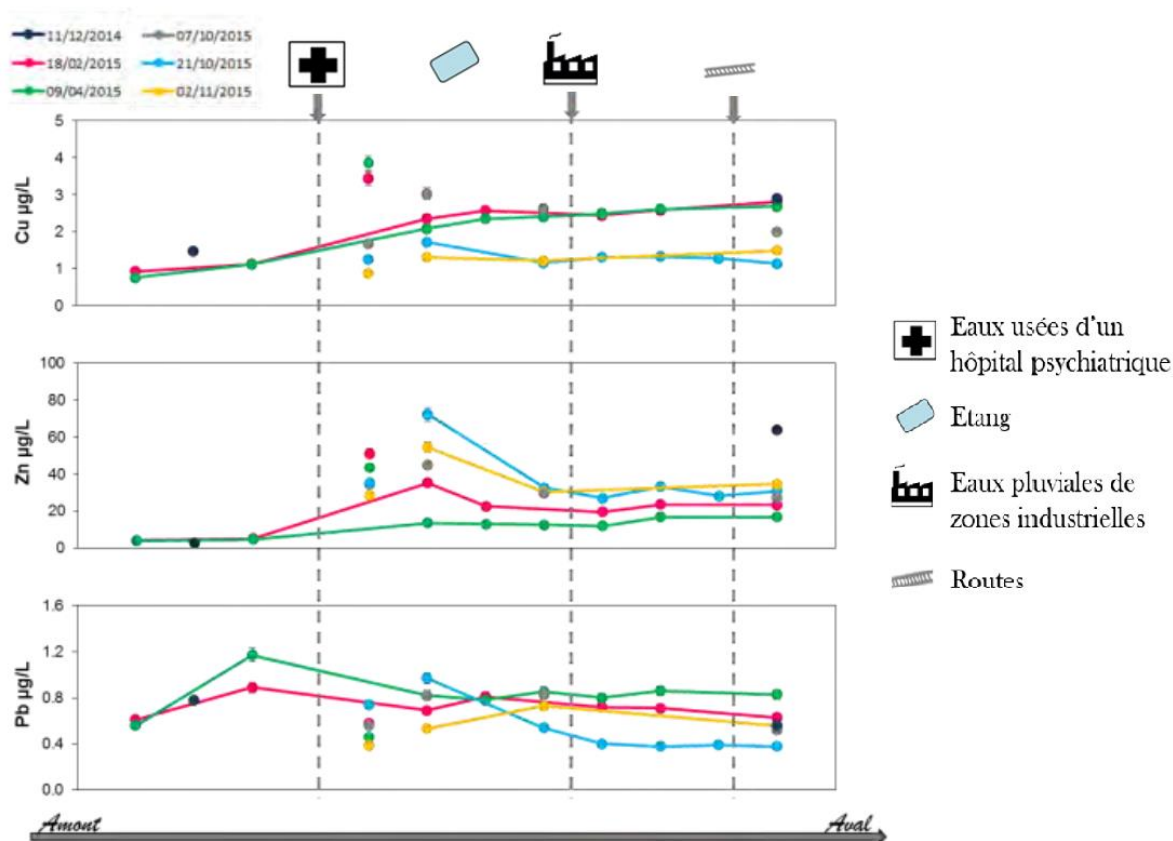


Figure 10: Concentrations en phase dissoute du Pb, Zn et Cu le long du cours d'eau l'Egoutier en décembre 2014, février, avril, octobre et novembre 2015 (modifié d'après Desaulty et Millot, 2017).

Selon la même logique, Ledieu (2017) a réalisé une étude sur les sources et l'évolution spatiale des ETM mais au sein de la phase particulaire. Les sédiments de fond ont été échantillonnés tout le long du cours d'eau durant une campagne en période de hautes eaux au printemps 2017. Des apports en ETM liés aux rejets d'eaux usées et pluviales ont été mesurés. En effet, les rejets de la STEP de la pharmacie générale des armées (PGA) semblaient principalement être la source de contaminations en Pb (point 26, Figure 11), tandis que la STEP de l'HP émettrait du Pb, mais surtout du Zn et du Cu (point 22, Figure 11). Le trafic routier semblait être à l'origine de faibles contaminations en Zn et de forts apports en Pb (points 12 et 7, Figure 11). Au niveau des apports d'eaux pluviales, les sous-bassins versants résidentiels semblaient être une source de Zn, les sous-bassins versants industriels de Pb, Zn et Cu (points 15, 6 et 3, Figure 11). L'évolution spatiale de ces contaminations démontrait des zones d'accumulation importantes au niveau des rejets d'eaux usées et pluviales ainsi que liées à la dynamique hydrologique. Les concentrations les plus élevées apparaissaient au niveau des zones d'émissions et d'accumulation sédimentaire.

Mertz (2017) a identifié les phases porteuses d'ETM sur le set de sédiments échantillonné dans le cadre de l'étude de Ledieu (2017) à l'aide de traitements statistiques multivariés (matrices de corrélation et analyses en composantes principales). Cette étude a démontré que le Zn et le Pb semblent liés tout autant aux domaines organique que minéral, mais aucune corrélation claire n'a pu être définie pour le Cu, bien qu'une forte association avec la MO soit également soupçonnée. En

termes de granulométrie, les phases porteuses d'ETM se situent principalement dans les fractions limoneuses (2 – 63 μm).

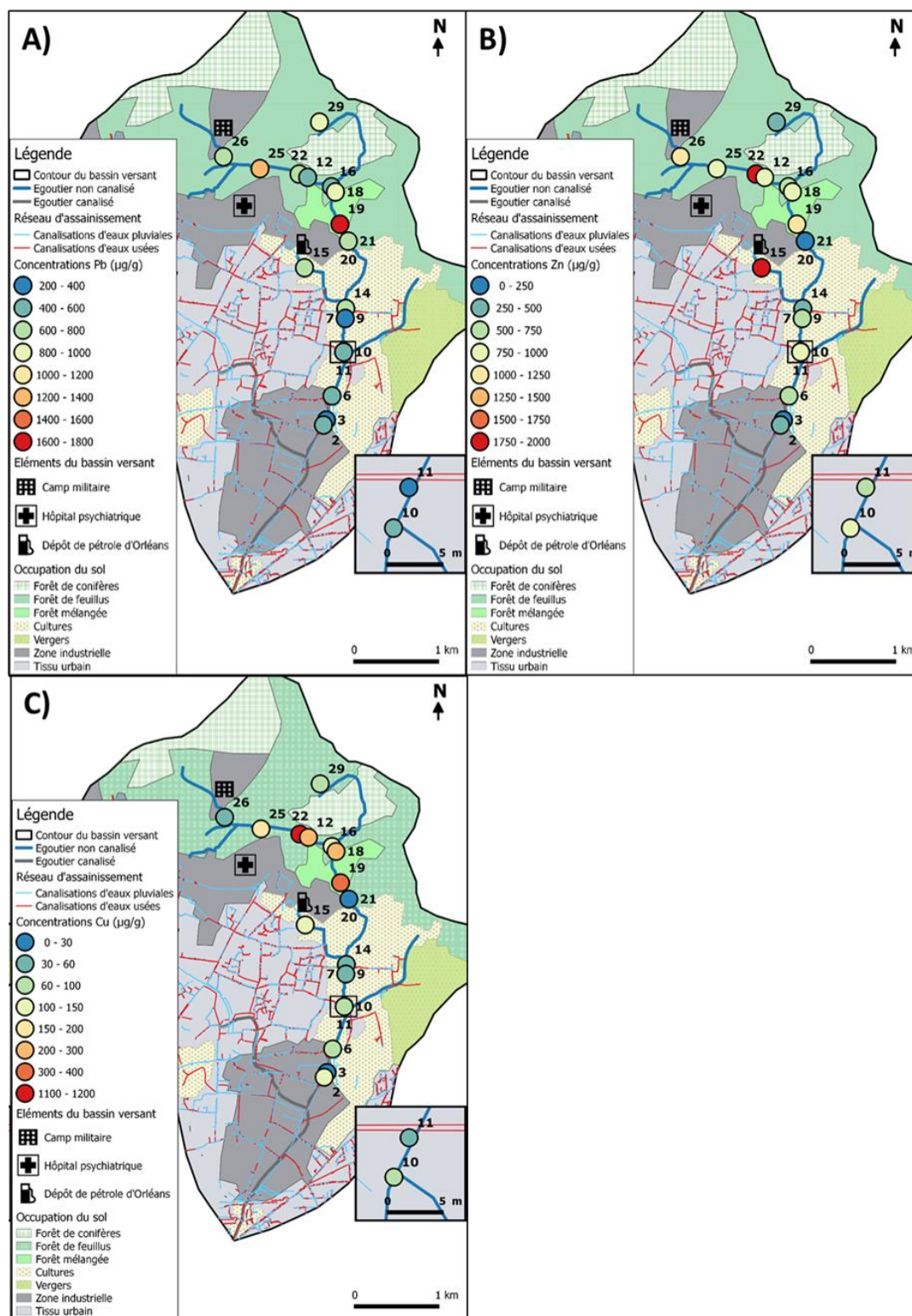


Figure 11: Teneurs en Pb (A), Zn (B) et Cu (C) dans les sédiments de fond prélevés le long du cours d'eau l'Egoutier en mars 2017 (Ledieu, 2017).



2. Les compartiments impliqués dans le transport particulaire : l'échantillonnage



Afin d'effectuer une caractérisation globale de la dynamique sédimentaire, l'échantillonnage a été conduit selon une logique source – puit. Le transport sédimentaire est issu de l'érosion des sols et de la rivière (berges et lit). La couverture pédologique constitue ainsi la principale source de matière. Des prélèvements de sol ont alors été réalisés dans tout le bassin versant (Figure 13) pour évaluer la signature géochimique des sources de particules ainsi que le fond géochimique. Les berges du cours d'eau avaient été collectées dans le cadre de l'étude de Ledieu (2017). Comme celles-ci avaient une signature géochimique similaire à celle des horizons profonds de sols, il a été considéré que ces derniers étaient plus représentatifs. De plus, les eaux de différentes sources (naturelles/anthropiques) peuvent avoir une géochimie différente. Les signatures de deux sources anthropiques ponctuelles ont ainsi été caractérisées. Au sein d'un cours d'eau, deux compartiments peuvent être différenciés pour la phase particulaire. Selon la vitesse du courant et la taille des particules, une partie va se déposer (Figure 12), constituant ainsi les sédiments, tandis qu'une autre partie va être transportée en suspension (Figure 12) et par saltation de fond, constituant la charge solide (CS) du cours d'eau. La composition des sédiments et de la CS à un endroit donné est totalement dépendante des conditions hydrodynamiques du cours d'eau et est donc variable dans le temps et dans l'espace. Un suivi de la géochimie de ces deux phases particulières a donc été réalisé sur plusieurs saisons et à différents endroits du bassin versant choisi selon une logique amont/aval et les confluences au sein du cours d'eau (Figure 14 et Figure 24). Une diminution de la capacité de transport des particules par une baisse du débit donne lieu à une accumulation de CS qui forme ainsi des dépôts sédimentaires : des sédiments de fond (SF), des dépôts de crues (DC) et/ou des sédiments d'un étang. Ces zones préférentielles de stockage, constituent alors les principaux puits de matière. Les SF, les DC et les sédiments superficiels de l'étang de la Beulie (BE), présent au centre du bassin versant, ont alors été collectés (Figure 15).

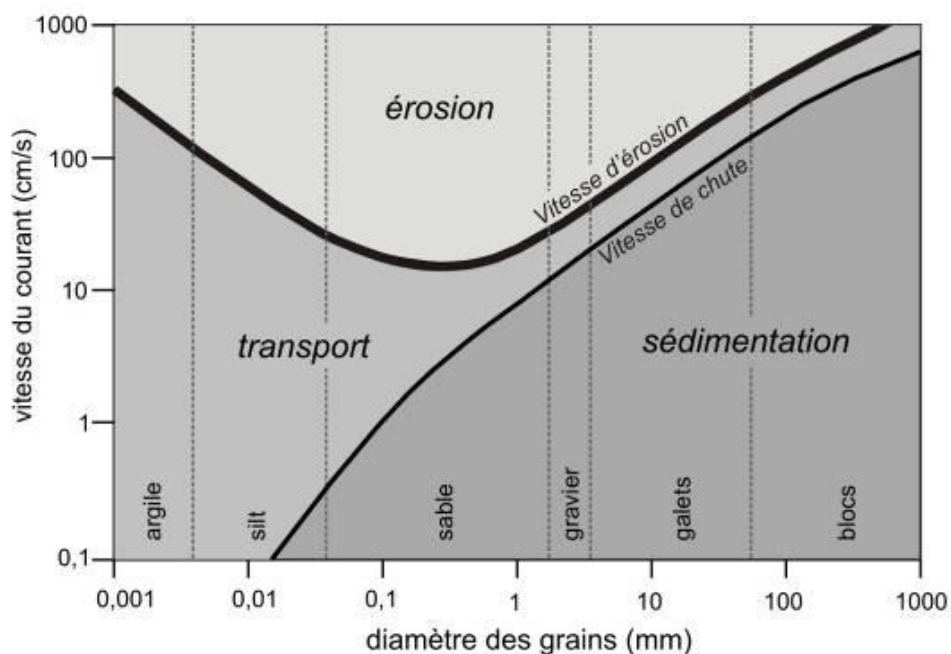


Figure 12: Diagramme de Hjulström (1935).

2.1- Les sols (S)

Dans le but de caractériser la géochimie de la couverture pédologique dans toute sa variabilité spatiale, des sondages de sols ont été effectués dans les différents types de sols et sous les différents couverts végétaux (Figure 13). 13 profils (Figure 13) ont été décrits (Annexe 3), prélevés et échantillonnés en avril 2018 au sein du bassin versant avec une tarière manuelle. Une seule campagne de prélèvement a été réalisée, considérant que la géochimie des sols ne variait pas significativement à l'échelle annuelle, voire pluriannuelle.

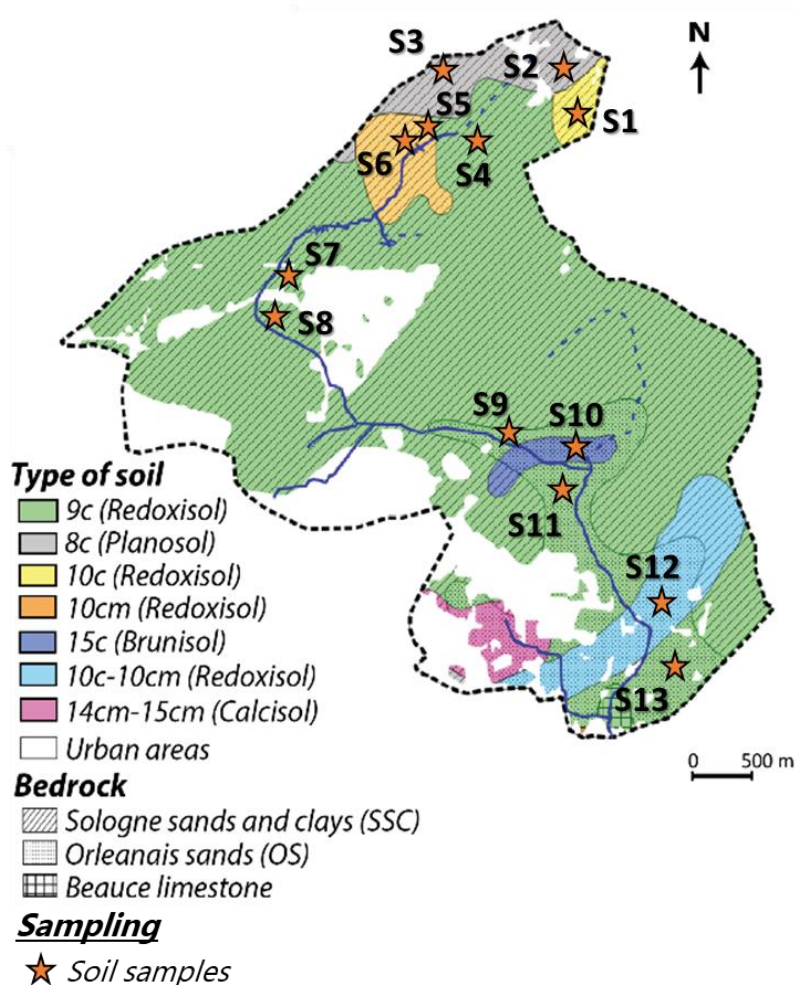


Figure 13: Répartition des sondages de sols prélevés selon le substrat géologique (source : Berger et Desprez, 1969) et le type de sol (source : Soucémariadin et Verbègue, 2007) dans les zones non artificialisées.

Les caractéristiques de chaque profil pédologique sont détaillées dans le Tableau 6 et en Annexe 3. L'échantillonnage a été considéré comme complet une fois la couche argileuse, imperméable et homogène atteinte. Tous les horizons de sols ont été décrits mais uniquement le premier (S-HA) et le dernier horizon (S-HC) ont été utilisés et caractérisés dans cette étude, respectivement en tant que source principale de matière et fond géochimique.

Tableau 6: Substrat géologique, type de sol et couvert végétal des sondages de sols réalisés. (Localisation : voir Figure 13).

Sondage	Substrat géologique	Type de sol	Couvert végétal	Description totale
S1	Sables et argiles de Sologne	10c	Feuillus	Annexe 3 p. 229
S2	Sables et argiles de Sologne	8c	Agricole	Annexe 3 p. 230
S3	Sables et argiles de Sologne	8c	Feuillus	Annexe 3 p. 231
S4	Sables et argiles de Sologne	9c	Feuillus	Annexe 3 p. 232
S5	Sables et argiles de Sologne	10cm	Conifères	Annexe 3 p. 233
S6	Sables et argiles de Sologne	10cm	Conifères	Annexe 3 p. 234
S7	Sables et argiles de Sologne	9c	Feuillus	Annexe 3 p. 235
S8	Sables et argiles de Sologne	9c	Feuillus	Annexe 3 p. 236
S9	Sables de l'orléanais	9c	Feuillus	Annexe 3 p. 237
S10	Sables de l'orléanais	15c	Feuillus	Annexe 3 p. 238
S11	Sables de l'orléanais	9c	Feuillus	Annexe 3 p. 239
S12	Sables de l'orléanais	10c – 10 cm	Agricole	Annexe 3 p. 240
S13	Sables de l'orléanais	9c	Agricole	Annexe 3 p. 241

2.2- L'eau (E)

Deux prélèvements ponctuels d'eau (E) ont été réalisés pour caractériser la signature géochimique des apports anthropiques en composés pharmaceutiques dans la phase dissoute. Deux bouteilles en polyéthylène de 10 L ont été remplies des eaux d'épuration traitées, sortant du site de la PGA (Pharmacie Générale des Armées, Figure 9), et de l'HP (Hôpital Psychiatrique, Figure 9). Les rejets de l'HP ont été récoltés en mars 2017, tandis que ceux de la PGA l'ont été en août 2018. La variabilité temporelle des rejets n'a pas été évaluée, le cortège de composés potentiellement rejeté a été considéré comme constant car ces établissements utilisent des médicaments annuels et sont moins soumis aux variations saisonnières.

2.3- La charge solide (CS)

Afin de caractériser la signature de la phase particulaire transportée, la charge solide (CS, saltation de fond et transport en suspension) du cours d'eau a été prélevée. Ces particules représentent un réel enjeu lié à la difficulté de leur prélèvement et leur propagation sur de grandes distances, véhiculant potentiellement des contaminants. De façon à avoir une représentation du transport à l'échelle du bassin versant, les prélèvements ont été réalisés au niveau de trois stations de suivi (ST1, 2 et 3, Figure 24) mises en place à des endroits stratégiques du cours d'eau (voir partie 4.1). Les prélèvements ont donc été réalisés en amont du bassin versant (ST1), en aval de l'étang de la Beulie (ST2) et à l'exutoire (ST3 ; Figure 24). L'utilisation de préleveurs automatiques ne permettant pas de collecter suffisamment de matière, l'échantillonnage a été réalisé par des trappes à sédiments (GEACOS, Granulometric pAssive Capture of dissOLved matter & Sediment, Simonneau et al., 2020), confectionnées par A. Simonneau, attachées et lestées dans le fil du cours d'eau.

Ce système permet un captage continu de particules en transit, par la filtration de l'eau s'écoulant à l'intérieur. Des filtres de différents diamètres granulométriques se succèdent pour faciliter la filtration et avoir directement une information sur la taille des particules qui ont transité (Simonneau et al., 2020). Afin d'accéder à la variabilité temporelle du transport particulaire, les prélèvements ont été réalisés sur différentes périodes. L'Egoutier ayant une faible CS, les GEACOS ont été laissés in situ 1 à 2 mois. Les caractéristiques de chaque prélèvement sont résumées dans le Tableau 7.

Tableau 7: Période, durée, saison, emplacement et libellé des prélèvements de matières en suspension réalisés par GEACOS.

N° GEACOS	Période	Durée	Saison	Station	Libellé
1	9/11/18 au 7/01/19	59 jours	Automne	ST1	CS-ST1-TR1
2	7/01/19 au 28/03/19	80 jours	Hiver	ST1	CS-ST1-TR2
3	28/03/19 au 4/06/19	37 jours	Printemps	ST1 et 2	CS-ST1-TR3 CS-ST2-TR1
4	4/06/19 au 1/08/19	58 jours	Eté	ST1 et 3	CS-ST1-TR4 CS-ST3-TR1
5	1/08/19 au 3/10/19	63 jours	Eté	ST1, 2 et 3	CS-ST1-TR5 CS-ST2-TR2 CS-ST3-TR2
6	3/10/19 au 18/12/19	76 jours	Automne	ST1 et 3	CS-ST1-TR6 CS-ST3-TR3
7	18/12/19 au 19/02/20	63 jours	Hiver	ST1	CS-ST1-TR7

2.4- Les sédiments de fond (SF)

Les sédiments de fond (SF) restent dans le fond du cours d'eau car ils sont souvent trop grossiers pour être charriés lors des épisodes de crues. Pour autant, certaines zones du cours d'eau permettent une accumulation de sédiments par une baisse du débit, par exemple suite à un élargissement ou un approfondissement du lit du cours d'eau, et/ou le ralentissement en aval d'un passage à travers une canalisation. Ces zones permettent une meilleure caractérisation du transport particulaire car les sédiments déposés intègrent les dépôts des derniers événements de crue qui se sont produits. Afin d'évaluer l'évolution spatiale de cette signature, des prélèvements de SF ont été réalisés tout le long du linéaire du cours d'eau au niveau de 19 stations (Figure 14) dans des zones de transfert et de stockage sédimentaire. De plus, pour visualiser les effets des différentes sources en eau et du gradient anthropique, l'échantillonnage a été réalisé dans une logique amont/aval au niveau de chaque confluence (Figure 14). La variabilité géochimique temporelle du transport particulaire a été évaluée à une échelle pluriannuelle durant les printemps/étés 2017, 2018, 2019 et 2020. Seuls les échantillons prélevés en 2017, 2018 et 2019 sont utilisés dans le cadre de cette étude (Tableau 8).

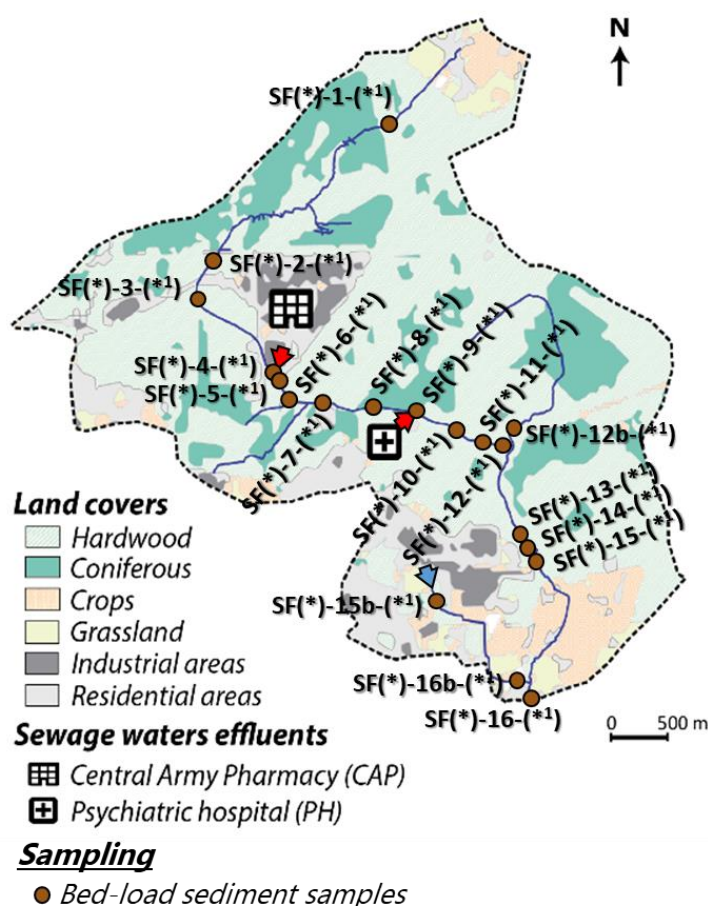


Figure 14: Répartition de l'échantillonnage des sédiments de fond (* l'année de la campagne, *¹ lettre indiquant la saison du prélèvement : P pour « printemps », E pour « été »).

Chaque échantillon a été prélevé à l'interface eau-sédiments au centre du cours d'eau dans un flacon de 50 mL en polypropylène, rempli à la main. Certains échantillons n'ont pas pu être prélevés durant les périodes estivales car certaines parties du cours d'eau étaient à sec. Le Tableau 8 récapitule les sets prélevés durant chaque campagne. Chaque prélèvement a été accompagné d'une mesure de l'épaisseur de la couche sédimentaire déposée. Cette couche était considérée comme étant la partie meuble du fond du cours d'eau et a ainsi été mesurée par l'enfoncement d'une tige métallique.

Tableau 8: Date, nombre d'échantillons et échantillons manquant à chaque campagne de prélèvements de sédiments de fond (SF) réalisée.

<i>Campagne</i>	<i>Date</i>	<i>Nombre d'échantillons</i>	<i>Echantillons omis</i>
<i>Printemps 2017</i>	<i>30 mars 2017</i>		SF2017-1-P SF2017-2-P SF2017-3-P SF2017-12b-P SF2017-14-P
<i>Printemps 2018</i>	<i>5 avril 2018</i>	<i>18</i>	SF2018-14-P
<i>Eté 2018</i>	<i>8 août 2018</i>	<i>12</i>	SF2018-1-E SF2018-2- E SF2018-3- E SF2018-12b- E SF2018-13- E SF2018-14- E SF2018-16b- E
<i>Printemps 2019</i>	<i>15 et 16 avril 2019</i>	<i>19</i>	/
<i>Eté 2019</i>	<i>1 août 2019</i>	<i>16</i>	SF2019-1- E SF2019-12b-E SF2019-13- E

2.5- Les dépôts de crues (DC)

Les dépôts de crues (DC) intègrent les particules charriées lors d'un évènement de crue et s'accumulent au niveau d'une rupture du courant et/ou d'un obstacle à l'écoulement. Au niveau de la station située en amont du bassin versant (ST1 ; Figure 24), trois épisodes de crue ont été prélevés. Le premier échantillon (crue-1) a été récolté en décembre 2018, le second (crue-2) en février 2019 et le dernier (crue-3) en mars 2019. La méthode de récupération fut la même que celle des SF (partie 2.4).

2.6- Les sédiments de l'étang (BE)

Les sédiments de l'étang de la Beulie représentent une archive sédimentaire. Présent depuis plus d'un siècle (Simonneau et al., en preparation), cet étang intègre le résultat du transport sédimentaire sur une grande échelle de temps. Cette étude s'intéresse au transport particulaire à

l'échelle annuelle voire pluriannuelle, l'intérêt a donc été porté sur les sédiments récents. Les sédiments d'interface (BE) ont alors été récoltés en avril 2018 à l'aide d'une benne Eckman. Afin de caractériser au mieux la variabilité spatiale de la sédimentation, trois bennes ont été réalisées selon un transect nord-sud (Figure 15). Une dernière a été prélevée au sud-ouest de l'étang (Figure 15) car de potentiels apports de la zone industrielle située à proximité (Figure 9) peuvent y avoir influencé la géochimie des sédiments.

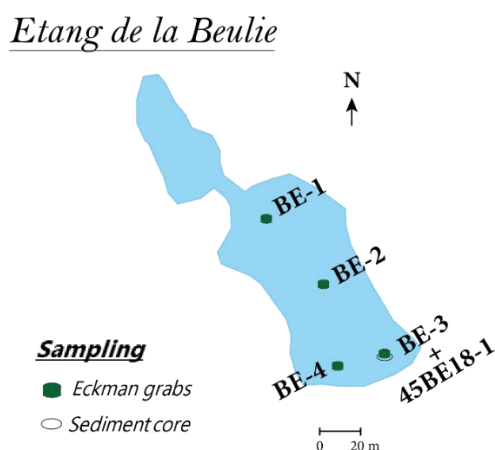
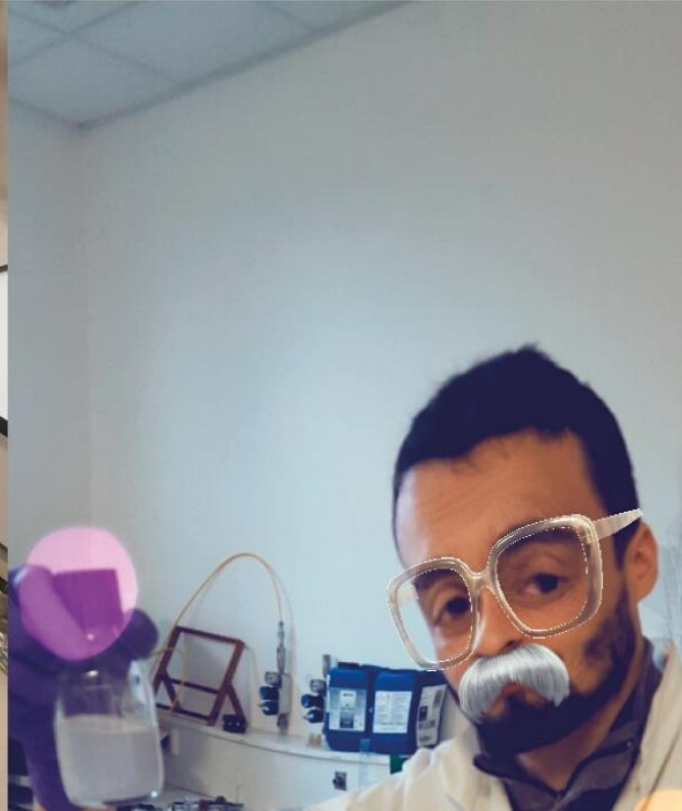


Figure 15: Répartition des bennes Eckman et de la carotte sédimentaire prélevées dans l'étang de la Beulie.

Des carottages des sédiments de l'étang ont également été réalisés, au niveau de chaque benne prélevée (Figure 15), à l'aide d'un carottier gravitaire. Chaque séquence sédimentaire a été carottée jusqu'à atteindre la couche argileuse, imperméable et homogène. Dans le cadre de ce travail de thèse, un échantillon de la base de la séquence sédimentaire (BE-C) a été utilisé pour étudier la signature du fond géochimique de l'étang et la comparer à celle des sols du bassin versant.



3. Caractériser la signature géochimique de la phase particulaire :
la stratégie analytique



Afin de répondre aux différents objectifs de cette thèse, une stratégie analytique (Figure 16) a été appliquée à tous les types d'échantillons (Tableau 9). Une première série d'analyses a servi à caractériser la texture ainsi que les compositions minéralogique et chimique des échantillons, tant minérale qu'organique. Après prélèvement, une fraction d'échantillon a été gardée fraîche pour permettre une analyse granulométrique, tandis qu'une autre fraction a été séchée (48 heures à 50 °C) et tamisée pour être analysée à la diffraction aux rayons X (DRX) et à la spectrométrie par fluorescence des rayons X (XRF, Figure 16). Les éléments en traces métalliques (ETM) présents en phase particulaire ont également été quantifiés par XRF (Figure 16). Une caractérisation de la matière organique a été réalisée par pyrolyse Rock-Eval et les produits pharmaceutiques (PPs) ont été quantifiés par chromatographie liquide à haute performance couplée à un spectromètre de masse (UHPLC-MS), en phase particulaire comme en phase dissoute (Figure 16). Le Tableau 9 récapitule les échantillons analysés par chaque méthode d'analyse.

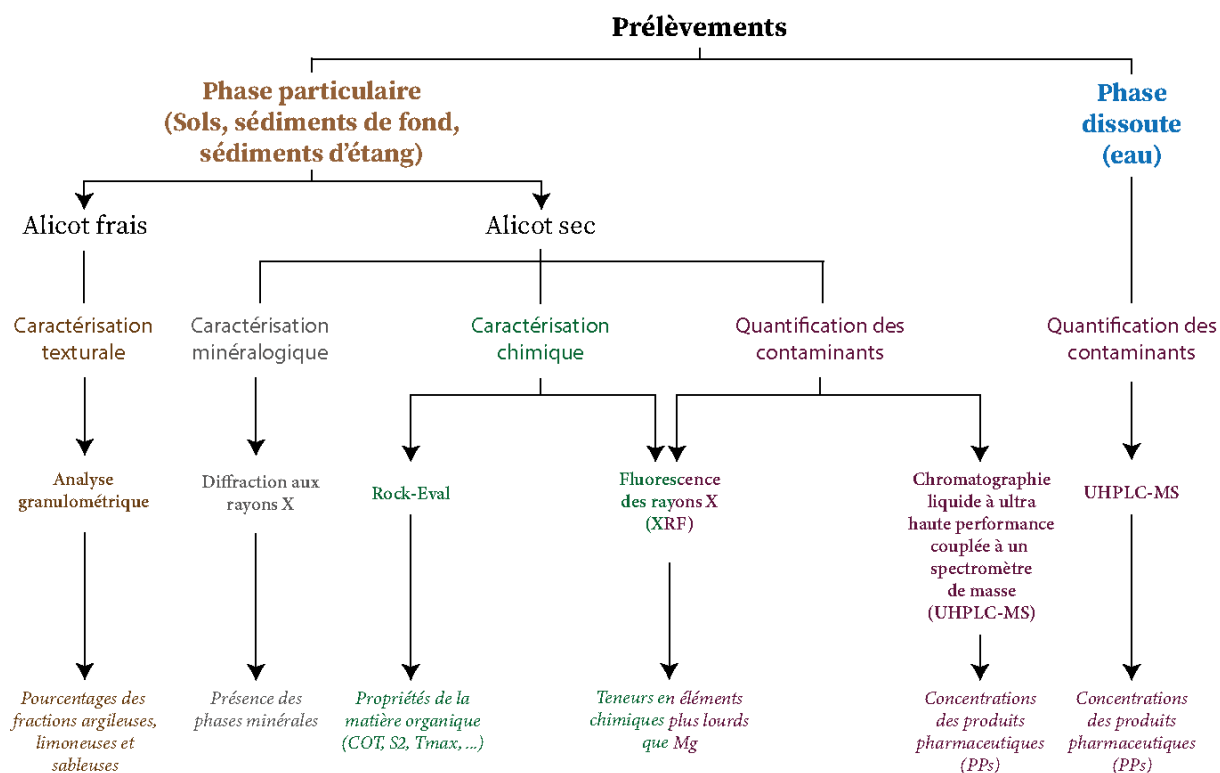


Figure 16: Stratégie analytique déployée.

Tableau 9: Récapitulatif du type et du nombre d'échantillons analysés par chaque méthode d'analyse (P : « printemps », E : « été », BE : « Beulie », HA : horizons superficiels, HC : horizons profonds ; localisations : voir Figure 13, Figure 14, Figure 15 et Figure 24).

Méthode d'analyse	Type d'échantillons analysés	Libellé	Nbr d'échantillons analysés/Nbr d'échantillons total
Analyse granulométrique	Sols	S(n°)-HA	13/13
		S(n°)-HC	13/13
	Sédiments de fond (SF)	SF2018-(n°)-P	18/18
		SF2018-(n°)-E	12/12
		SF2019-(n°)-P	19/19
		SF2019-(n°)-E	16/16
	Dépôts de crues	DC-(n°)	3/3
	Sédiments de l'étang	BE-(n°)	4/4
		BE-C	1/1
Diffraction aux rayons X (DRX)	Sols	S(n°)-HA	2/13
		S(n°)-HC	2/13
	Sédiments de fond (SF)	EG18-(n°)-SP	3/18
	Sédiments de l'étang	BE-(n°)	1/4
Rock-Eval	Sols	S(n°)-HA	13/13
		S(n°)-HC	13/13
	Charge solide (CS)	CS-ST1-TR(n°)	6/6
		CS-ST2-TR(n°)	2/2
		CS-ST3-TR(n°)	3/3
	Sédiments de fond (SF)	SF2018-(n°)-P	18/18
		SF2018-(n°)-E	12/12
		SF2019-(n°)-P	19/19
		SF2019-(n°)-E	16/16
	Dépôts de crues	DC-(n°)	3/3
	Sédiments de l'étang	BE-(n°)	4/4
		BE-C	1/1
Fluorescence des rayons X (XRF)	Sols	S(n°)-HA	13/13
		S(n°)-HC	13/13
	Charge solide (CS)	CS-ST1-TR(n°)	5/6
		CS-ST2-TR(n°)	2/2
		CS-ST3-TR(n°)	2/3
	Sédiments de fond (SF)	SF2017-(n°)-P	13/23
		SF2018-(n°)-P	18/18
		SF2018-(n°)-E	12/12
		SF2019-(n°)-P	19/19
		SF2019-(n°)-E	16/16
	Dépôts de crues	DC-(n°)	3/3
	Sédiments de l'étang	BE-(n°)	4/4
		BE-C	1/1
Chromatographie liquide à ultra-haute performance couplée à un spectromètre de masse (UHPLC-MS)	Eau	E-(HP ou PGA)	2/2
	Charge solide (CS)	CS-ST1-TR(n°)	5/6
		CS-ST2-TR(n°)	2/2
		CS-ST3-TR(n°)	2/3
	Sédiments de fond (SF)	SF2018-(n°)-P	18/18
		SF2018-(n°)-E	12/12
		SF2019-(n°)-P	16/19
		SF2019-(n°)-E	16/16
	Dépôts de crues	DC-(n°)	2/3
	Sédiments de l'étang	BE-(n°)	4/4

3.1- Mesure des conditions physico-chimiques

Les conditions physico-chimiques du cours d'eau ont été mesurées, compte tenu de leur rôle important dans la stabilité et la spéciation des éléments chimiques et des molécules organiques (Chapitre 1). Les paramètres de température, de pH, de conductivité et d'oxygène dissous, ont alors été mesurés à chaque point de prélèvement de sédiments de fond, durant chaque campagne. Les mesures ont été réalisées avec un appareil de mesures multiparamètres portable MultiLine® Multi 3630 IDS, à l'aide d'une électrode pH WTW™ SenTix™ 41, d'une cellule de conductivité WTW™ TetraCon™ 325 Standard, et d'un capteur d'oxygène dissous WTW™ FDO 925-P™.

Afin de pouvoir évaluer les zones du cours d'eau en accumulation et en érosion, ainsi que visualiser une potentielle différence saisonnière au niveau de ces zones préférentielles, les épaisseurs sédimentaires ont également été mesurées. Ces épaisseurs ont été considérées comme étant les couches de particules meubles reposant au fond du cours d'eau.

3.2- Analyse structurale : l'analyse granulométrique

La granulométrie des particules dépend de la nature ainsi que de la source de la matière (Pye et Blott, 2004), et jouent un rôle majeur dans la mobilité des particules (Hjølstrom, 1935) et leur interaction avec de potentiels contaminants (Walling et Moorehead, 1989).

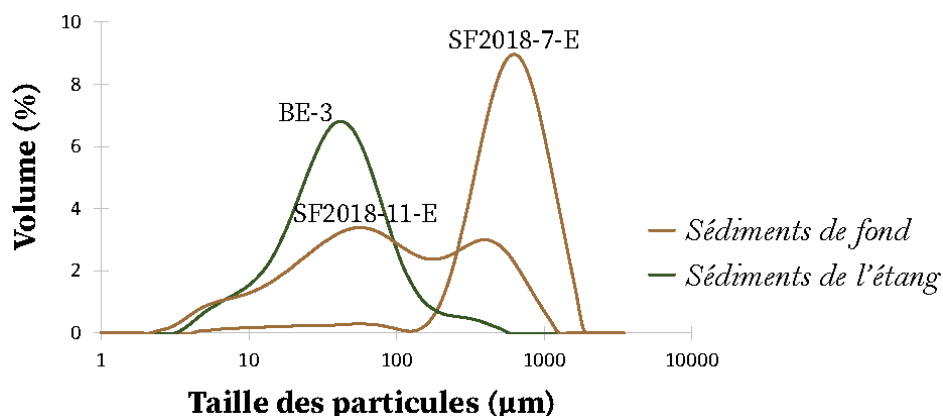


Figure 17: Exemple de distribution granulométrique de sédiments de fond dans différents contextes (SF-7: lit du cours d'eau bétonné, SF-11 : fin de la section bétonnée) et d'un échantillon de sédiment d'interface de l'étang de la Beulie (BE-3).

Afin d'optimiser la reproductibilité des analyses et d'accroître leur fiabilité, il a été choisi d'utiliser un analyseur granulométrique laser. Ce dernier repose sur la diffraction de la lumière lorsque le laser atteint les différentes particules (Beuselinck et al., 1998), alors assimilées à des sphères de différentes tailles. Dans le cadre de ce travail de thèse, l'analyseur granulométrique laser utilisé est un Mastersizer 3000. Celui-ci permet de mesurer le pourcentage volumique occupé par les particules comprises entre 0.01 et 3500 µm (Figure 17). Il nécessite le placement de quelques grammes d'échantillon frais dispersés dans un bain d'eau en agitation constante. Le bruit de fond lié à la diffraction de la lumière par le bain d'eau est mesuré avant le placement de l'échantillon puis la

diffraction des particules de l'échantillon est mesurée à trois reprises. L'appareil permet de juger de la fiabilité de la mesure. En cas de mesures trop hétérogènes ou d'une faible fiabilité, une nouvelle acquisition a été effectuée. Lors de ces recherches, les échantillons analysés ont été tamisés à 2 mm et les pourcentages interprétés sont la moyenne de triplicatas réalisés. Les coefficients de variation médians par types d'échantillons ont été reportés dans le Tableau 10.

Tableau 10: Coefficients de variation médians (en %) des résultats de l'analyse granulométriques par types d'échantillons.

Types d'échantillons	0 à 2 μm	2 à 63 μm	63 à 250 μm	250 à 2000 μm
S	1.9	1.7	1.6	2.9
SF	3.0	2.7	2.1	2.0
DC	4.3	3.5	3.1	1.5
BE	0	0.7	0.9	7.1

3.3- Analyse minéralogique : la diffraction des rayons X (DRX)

Parallèlement aux caractéristiques granulométriques, la composition minéralogique des particules dépend de la source des sols et sédiments. Il est nécessaire de la connaître, car elle joue un rôle dans la résistance à l'altération (Goldich, 1938) et l'érosion mécanique (Ghadiri et Rose, 1991), ainsi que sur l'adsorption de potentiels contaminants (Bertsch et Seaman, 1999).

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode classiquement utilisée pour analyser la composition minéralogique d'un échantillon. Elle repose sur la diffusion des rayons X par les plans cristallins des phases minérales (Ruessink et Harville, 1992). Les valeurs des angles de déviation vont ainsi être caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline, chaque minéral a donc un ensemble de pics caractéristiques (Harris et Norman White, 2008).

Dans le cadre de cette étude, l'appareil utilisé est un diffractomètre INEL à géométrie Debye-Scherrer qui repose sur l'analyse des poudres d'échantillons. Quelques mg d'un échantillon sec et finement broyé sont placés dans un capillaire, tournant sur lui-même, lui-même placé au centre du rayon du détecteur. L'anode utilisée est en cobalt et le rayonnement envoyé sur l'échantillon est la raie $\text{K}\alpha_1$ du cobalt (1.79 Å, Figure 18). Le diffractomètre permet une acquisition simultanée sur 90° en 2 θ . Les pics du diffractogramme obtenu sont ensuite comparés avec des fiches présentant les pics caractéristiques de chaque minéral (Figure 18). Ce sont les fiches de la base de données créée par l'International Centre for Diffraction Data (ICDD) en 1997, PDF-2 (Powder Diffraction Data), qui ont été utilisées pour cette caractérisation. Cette analyse a uniquement été qualitative.

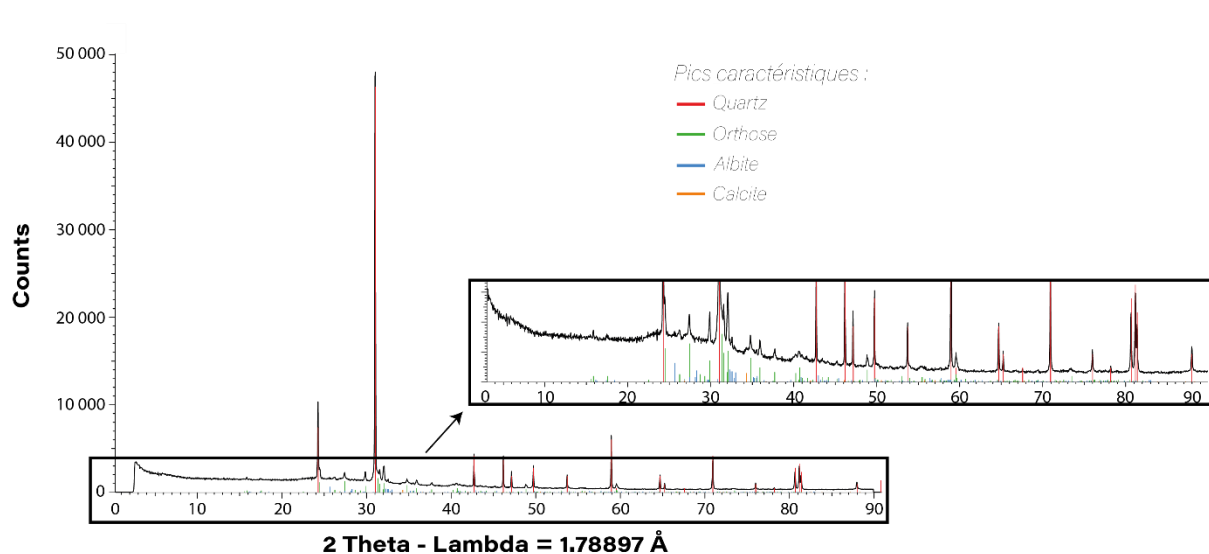


Figure 18: Exemple de diffractogramme obtenu pour l'échantillon de sédiment de fond (SF2018-15-P).

3.4- Analyse de la géochimie globale (organique et minérale)

3.4-1. La pyrolyse Rock-Eval

Mesurer les teneurs en matière organique d'échantillons de sols et de sédiments est essentiel. En effet, la matière organique joue un rôle important dans les réactions physico-chimiques qui se produisent dans les sols et ainsi dans de nombreux cycles géochimiques (Schnitzer et Khan, 1975). De la même façon, le partage eau-sédiments de contaminants métalliques (Nissenbaum et Swain, 1976) comme organiques peut en être influencé (Lamoureux et Brownawell, 1999).

Initialement utilisée dans l'industrie pétrolière, la pyrolyse Rock-Eval est une méthode destructive de géochimie organique globale consistant à craquer thermiquement la matière organique afin de connaître différents paramètres (Espitalié et al., 1977). Certains paramètres, comme la température maximale de pyrolyse au sommet du pic S2¹⁶ (Tmax), l'indice hydrogène (IH) et l'indice oxygène (IO), permettent également d'identifier la source et/ou l'état de dégradation de cette matière (Figure 19, Espitalié et al., 1985a et 1986). Cette méthode a ensuite été ouverte à l'étude de la matière organique récente, au sein de sédiments (Di Giovanni et al., 1998) et de sols (Disnar et al., 2003 ; Carrie et al., 2012).

¹⁶ Le pic S2 correspond au relâchement des composés hydrocarbonés provenant du craquage du kérogène et des composés extractibles lourds (résines et asphaltènes, Espitalié et al., 1985b).

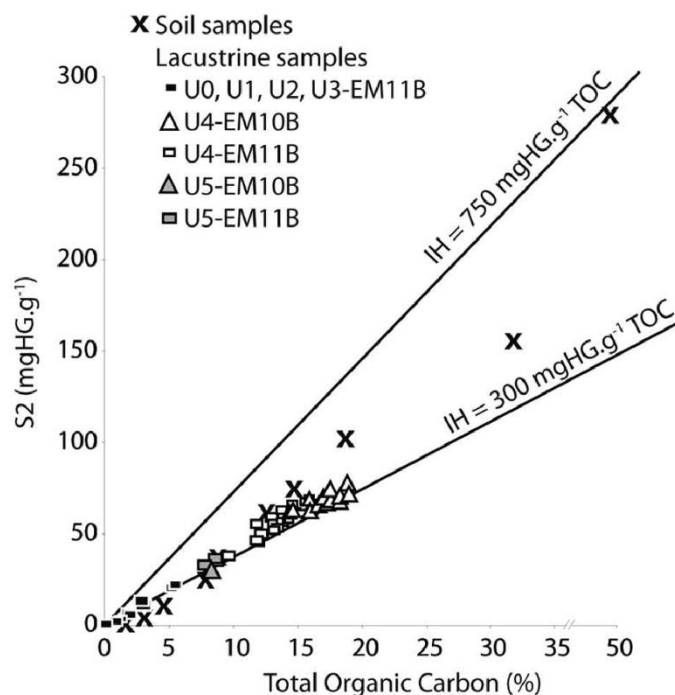


Figure 19: Exemple d'utilisation du diagramme S2¹⁶ versus le pourcentage de carbone organique total permettant de visualiser les types de matières organiques et/ou leur degré d'altération au sein d'échantillons de sols et de sédiments de lacs. Les deux lignes tracées correspondent à un IH égal à 750 et 300 mgHC/gTOC délimitant respectivement les pôles algaire et terrestre (Simonneau et al., 2013).

L'appareil utilisé est un Rock-Eval VI permettant d'obtenir un bilan du carbone organique en une seule mesure (Behar et al., 2001). Entre 80 et 85 mg d'un échantillon sec, tamisé à 160 µm, sont placés dans des cellules chauffées progressivement à 25°C/min jusqu'à 850°C. L'analyse de standards permet de juger de la fiabilité des mesures et de les corriger (Tableau 11). Dans le cadre de cette étude, les paramètres intéressants fournis par cette méthode sont la teneur en carbone organique total (COT) ainsi que les valeurs du pic S2¹⁶, de l'IH et de l'IO.

Tableau 11: Erreur moyenne et coefficients de correction moyens des standards utilisés lors de l'analyse Rock-Eval.

	COT	S2
Erreur moyenne (% , Vinci Technologies)	0.14	0.50
Coefficients de correction moyens	1.00	1.01

3.4-2. La microfluorescence X (XRF)

Analyser les teneurs en éléments majeurs et traces dans un échantillon peut permettre une meilleure compréhension des processus d'altération (Johnson et al., 1968) et d'érosion (Martin et Meybeck, 1979) ainsi que des processus de transport et sédimentation (Négre, 1997).

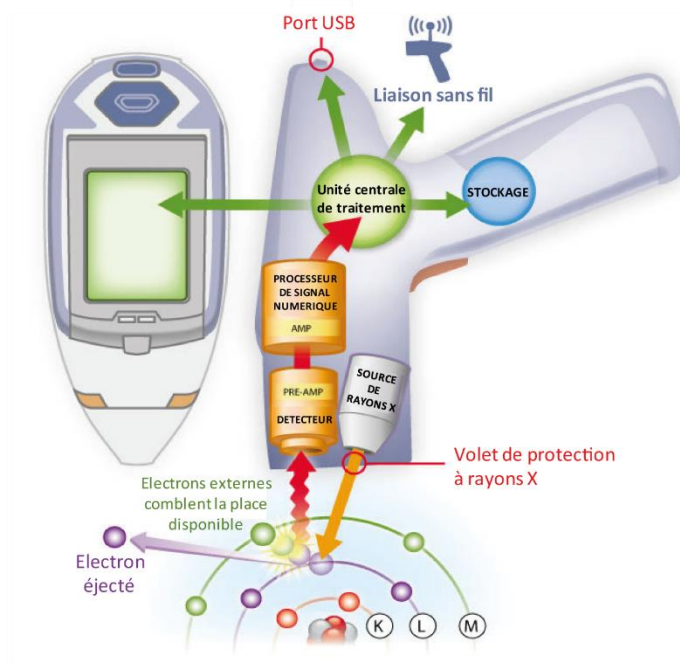


Figure 20: Représentation schématique d'un spectromètre par fluorescence des rayons X portable (modifié d'après Nicholson, 2017).

La microfluorescence X permet de semi-quantifier les éléments majeurs et traces ayant des masses atomiques intermédiaires à élevées dans des échantillons solides (Lemiere, 2018). Chaque atome a une fluorescence propre suite à une excitation par des rayons X. L'énergie des rayons réémis permet alors d'identifier un élément chimique et sa concentration est semi-proportionnelle à l'intensité de l'énergie (Thomsen et Schatzlein, 2002). Cette méthode rapide et non destructive était initialement utilisée pour analyser la géochimie des roches volcaniques (Shackley, 2012) mais ces dernières décennies, son application a été étendue à l'analyse des sols et des sédiments (Bernick et al., 1995 ; Kalnicky et Singhvi, 2001 ; Lemiere et al., 2014).

Tableau 12: Erreurs moyennes (certifiée et mesurée) et coefficients de correction moyens des standards et du géostandard utilisés lors de l'analyse de géochimie globale par XRF.

		Ti	K	Rb	Ca	Sr	Fe	Mn
National Institute of Standard Technology (NIST)	Erreur moyenne certifiée (% NIST)	3.93	5.15	2.53	5.01	4.00	2.32	3.29
	Erreur moyenne mesurée (%)	2.30	1.42	3.72	2.45	2.21	0.88	10.62
	Coefficients de correction moyens	1.07	1.04	1.02	0.95	0.98	1.01	0.93
Geostandard (Echantillon S7-C)	Erreur (%)	0.94	6.93	0.94	1.03	0.96	0.93	0.54
	Coefficients de correction	0.94	1.04	0.95	1.04	0.97	0.95	1

Dans le cadre de ce travail, l'appareil utilisé est un NITON XL3t980 GOLDD, permettant de quantifier les éléments chimiques plus lourds que le magnésium. Des capsules spécifiques pour l'analyse XRF sont remplies de 10 à 15 g d'échantillons secs, broyés et tamisés à 200 µm. L'appareil est équipé d'un tube à rayons X de 50 kV (max. 50 kV, 100 µA, 2 W) avec une source d'excitation et une anode en argent (Ag), ainsi qu'un large détecteur de dérive (LDD). Les capsules sont recouvertes d'un film en Mylar¹⁷ et la zone analysée fait un diamètre de 8 mm. L'analyse a été réalisée en mode « Sols » et l'analyse de standards (NIST-2709, -2710, -2711, -2780) ainsi que d'un géostandard a permis de vérifier la fiabilité des mesures et de les corriger (Tableau 12). L'appareil juge également de l'erreur de chaque mesure (Tableau 12, Tableau 13). Sept éléments majeurs et traces (K, Ca, Ti, Fe, Mn, Rb et Sr) ont été choisis et quantifiés au sein des sols et sédiments du bassin versant de l'Egoutier. Des triplicatas d'analyses ont été réalisés pour les échantillons de CS, de SF et les DC afin de vérifier la répétabilité de la méthode. Les teneurs interprétées sont la moyenne des triplicats et leurs coefficients de variation médians ont été reportés par élément chimique et par type d'échantillon dans le Tableau 13 ci-dessous.

Tableau 13: Erreur moyenne et coefficients de variation médians (en %) des résultats de l'analyse géochimique globale par XRF.

Types d'échantillons		Ti	K	Rb	Ca	Sr	Fe	Mn
CS	Erreur moyenne mesurée (%)	2.17	1.67	3.07	1.89	3.46	0.53	6.00
	Coefficients de variations médians	0.9	0.7	1.2	0.4	1.6	0.5	1.9
SF	Erreur moyenne mesurée (%)	1.10	1.55	3.37	2.15	3.49	1.58	14.90
	Coefficients de variations médians	3.2	1.6	1.1	0.4	1.5	0.5	3.9
DC	Erreur moyenne mesurée (%)	2.42	1.23	3.07	3.08	3.30	1.38	8.71
	Coefficients de variations médians	1.0	1.1	1.7	0.7	1.0	0.8	3.9

3.5- Quantification des contaminants

3.5-1. La microfluorescence (XRF)

Capable de quantifier les éléments chimiques ayant des masses atomiques intermédiaires à élevées, l'analyse XRF permet également de quantifier les éléments en traces métalliques (ETM). L'US-EPA (United States Environmental Protection Agency) a développé des méthodes standards pour valider l'utilisation de l'analyse XRF pour des thématiques environnementales (US-EPA, 2007). Ainsi,

¹⁷ Film polyester très résistant et isolant

l'application de cette méthode d'analyse pour la caractérisation des sols et sédiments contaminés en ETM s'est généralisée (Lemiere et al., 2014).

Tableau 14: Erreurs moyennes (certifiée et mesurée) et coefficients de correction moyens des standards et du géostandard utilisés lors de l'analyse des contaminants métalliques par XRF.

		Pb	Zn	Cu
National Institute of Standard Technology (NIST)	Erreur moyenne certifiée (% NIST)	2.75	3.05	2.13
	Erreur moyenne mesurée (%)	9.32	5.77	15.11
	Coefficients de correction moyens	1.03	1.04	1.07
Geostandard (Echantillon S7-C)	Erreur (%)	0.96	0.97	1.46
	Coefficients de correction	0.95	1.04	/

L'appareil utilisé et la procédure suivie lors de l'analyse ont été les mêmes que ceux de l'analyse géochimique globale. Les éléments chimiques d'intérêt qui ont été semi-quantifiés sont donc le plomb (Pb), le zinc (Zn) et le cuivre (Cu). La fiabilité de leur quantification a été vérifiée et corrigée par l'analyse de standards et d'un géostandard (Tableau 14), mais l'appareil juge également de l'erreur associée à chaque mesure (Tableau 14, Tableau 15). La reproductibilité des mesures a à nouveau été vérifiée par l'analyse de triplicatas pour les échantillons de CS, de SF et les DC. Les pourcentages interprétés sont la moyenne des triplicatas réalisés et les coefficients de variation médians des contaminants métalliques ont été reportés par types d'échantillons et éléments chimiques dans le Tableau 15.

Tableau 15: Erreur moyenne et coefficients de variation médians (en %) des résultats de l'analyse en contaminants métalliques par XRF.

Types d'échantillons		Pb	Zn	Cu
CS	Erreur moyenne mesurée (%)	7.61	3.93	28.69
	Coefficients de variations médians	2.24	1.87	14.9
SF	Erreur moyenne mesurée (%)	9.66	6.45	34.78
	Coefficients de variations médians	3.2	3.2	7.2
DC	Erreur moyenne mesurée (%)	7.22	9.63	102.84
	Coefficients de variations médians	2.8	9.6	90.0

3.5-2. La chromatographie liquide ultra haute performance couplée à la spectrométrie de masse (UHPLC-MS)

L'analyse par chromatographie liquide à ultra haute performance couplée à un spectromètre de masse (UHPLC-MS) est utilisée pour détecter et quantifier des molécules y compris les PPs. Cette

méthode est classiquement utilisée ces dernières décennies car elle permet la création de routine analytique et ainsi de produire des données de qualité sur un nombre d'échantillons important et sur une grande quantité de molécules (López-Ruiz et al., 2019) y compris si elles sont présentes en faibles concentrations dans l'environnement (à partir du ng/L, Gracia-Lor et al., 2010). L'identification des molécules repose sur leur temps de rétention (Figure 21) et leurs ions caractéristiques (Tableau 16). Les aires des pics obtenus sont proportionnelles à la concentration des molécules dans l'échantillon. Cette méthode permet d'analyser un ensemble moléculaire mais la façon d'extraire la fraction d'intérêt diffère entre un échantillon de phase dissoute et un échantillon de phase particulaire.

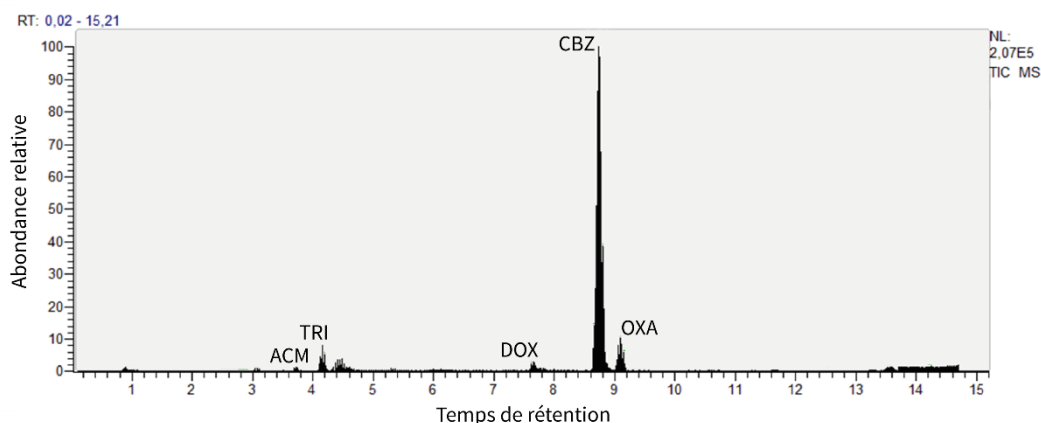


Figure 21: Exemple d'un chromatogramme obtenu par UHPLC-MS.

Préparation d'un échantillon d'eau

Etant donné les faibles concentrations des molécules pharmaceutiques, leur quantification est optimisée par une étape de concentration avant analyse (Thiebault et al., 2017a), généralement à l'aide d'une extraction sur phase solide (SPE, Baranowska et Kowalski, 2010). La phase solide utilisée est une cartouche en verre de 6 mL remplie avec une phase HR-X (Macherey-Nagel). La cartouche est activée avec l'élution de 5 mL de méthanol (MeOH) puis 5 mL d'eau ultra-pure (H₂O). 250 mL de l'échantillon d'eau utilisé sont alors élués afin de fixer les molécules pharmaceutiques. Un nouveau rinçage est réalisé avec 5 mL d' H₂O avant de laisser la colonne sécher pendant 30 min. La récupération des molécules est ensuite effectuée par l'élution de 3 mL de MeOH (Figure 22). Les pourcentages de récupération des composés pharmaceutiques avec cette méthode ont été décrits par Thiebault et al. (2017a). La phase récupérée est mise à évaporer, puis les molécules sont resolubilisées dans 3 mL d'eau ultra pure filtrés à 0,45 µm à l'aide d'un filtre en polytétrafluoroéthylène hydrophilié (H-PTFE). L'échantillon est ensuite stocké à 5 °C avant analyse.

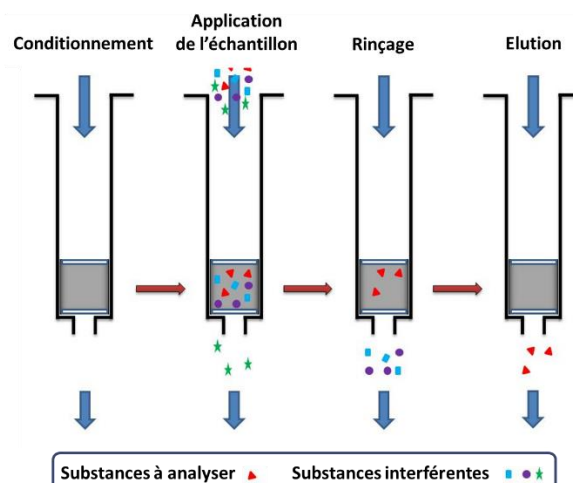


Figure 22: Représentation schématique de l'extraction sur phase solide (modifié d'après Lucci et al., 2012).

Préparation d'un échantillon de sédiment

La mise en solution de contaminants organiques présents en phase particulaire est généralement efficacement réalisée à l'aide d'une extraction accélérée par solvants (ASE, Sun et al., 2012). L'extraction des produits pharmaceutiques potentiellement présents dans les sédiments a donc été effectuée par le placement de quelques grammes d'échantillons solides, séchés et broyés, dans des cellules permettant la percolation de solvants organiques sous pression (Figure 23). L'appareil utilisé est un ASE-200 (Dionex) et les solvants, un mélange MeOH/H₂O (1 : 1). L'extraction de chaque échantillon est ensuite réalisée à une température de 100 °C et une pression de 1000 psi. Les pourcentages de récupération des composés pharmaceutiques a été décrit par Thiebault et al. (2017b) pour cette méthode (Annexe 4). Chaque extrait est soumis à évaporation, puis les molécules sont resolubilisées dans 3 mL d'eau ultra pure filtrés à 0.45 µm à l'aide d'un filtre H-PTFE. Les extraits sont ensuite stockés à 5 °C avant analyse.

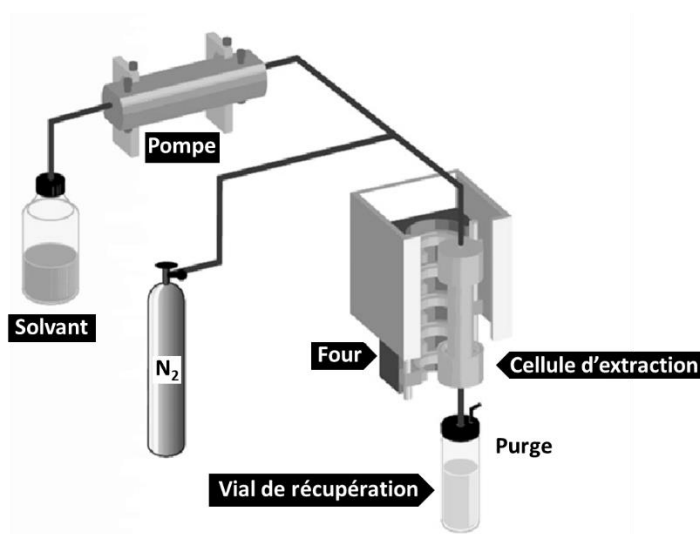


Figure 23: Représentation schématique de l'extraction accélérée par solvants (ASE, modifié d'après ASE-200 Brochure, Dionex).

Analyse par UHPLC-MS

1 mL de chaque extrait récupéré a été utilisé lors de l'analyse en UHPLC-MS. L'appareil utilisé est un Ultimate 3000 RSLC (Rapid Separation Liquid Chromatography, Thermo Fisher Scientific) équipé d'une colonne Nucléodur C18 Gravity (150 mm x 3 µm, Macherey-Nagel) ayant un volume d'injection de 3 µL. Les analyses ont été effectuées à une température de 30 °C avec comme solvants, de l'eau pure (solvant A) et de l'acétonitrile (AcN, solvant B), chacun acidifié avec 0.1 % d'acide formique. L'élution de ces solvants, injectés à un débit de 0.4 mL/min, a suivi le gradient suivant : 95 % de A et 5 % de B pendant 16 min, puis 100 % de B pendant 3 min, et enfin un retour aux conditions initiales pendant 10 min. La détection des molécules a ensuite été réalisée par un spectromètre de masse triple quadripôle (TSQ) Endura équipé d'une interface d'ionisation par électrospray à chaud (H-ESI, Thermo Fisher Scientific). Thiebault et al. (2017a) présente les paramètres analytiques et la performance de cette méthode d'analyse pour quantifier les composés pharmaceutiques. Dans le cadre de ces recherches, 10 composés pharmaceutiques ont été recherchés : l'acétaminophène (ACM), l'acide salicylique (SCA), l'aténolol (ATE), la carbamazépine (CBZ), la codéine (COD), le diclofénac (DIC), le diazépam (DIA), l'oxazépam (OXA), le triméthoprim (TRI) et le tramadol (TRA). Des solutions standards contenant ces 10 composés, achetés auprès de Sigma Aldrich, ont été créées et analysées afin de construire des droites de calibration. Lors de la quantification, la méthode fournit un ratio signal/bruit (S/N) permettant de juger la fiabilité des aires mesurées. Uniquement les teneurs supérieures à la limite de quantification (S/N > 10, Gracia-Lor et al., 2010, LOQ en Annexe 4) ont été interprétées dans le cadre de ces recherches. Afin de construire les courbes ayant le meilleur coefficient de corrélation possible ($R^2 > 0.95$) et de vérifier la reproductibilité de la méthode, des triplicatas des solutions standards ont été analysés à chaque séquence d'analyse. Les caractéristiques des composés et les coefficients de variation médians des triplicatas de solutions standards sont résumés dans le Tableau 16. Les coefficients de corrélation et écart-types des droites de calibration construites sont présentés en Annexe 4.

Tableau 16: Temps de rétention (TR) et masse des ions spécifiques des molécules pharmaceutiques quantifiées, coefficients de variation médians des molécules dans les solutions standards.

Molécules	TR (min)	Masse des ions spécifiques	Coefficients de variation médians
ATE	2.76	190	8.1
COD	3.18	225	6.1
ACM	3.48	110	12.6
TRI	3.94	230 ; 261	11.6
TRA	4.76	121	49.6
SCA	7.20	93	4.1
OXA	8.79	241	9.7
CBZ	8.82	194	9.4
DIA	10.35	154	7.0
DIC	11.86	215	9.1



4. Evaluer le transport sédimentaire et ses facteurs actifs :
l'instrumentation sur site



4.1- La mise en place

Afin d'effectuer un suivi global des paramètres hydro-sédimentaires, la mise en place de l'instrumentation a nécessité l'identification préalable des sites pour maximiser la caractérisation de la variabilité spatiale du bassin versant et tenir compte des contraintes liées à l'installation de chaque appareil de mesure, tout en assurant leur accessibilité. En effet, même si la récupération des données peut se faire par radiocommunication jusqu'à une distance de 30 mètres des appareils, les emplacements des stations devaient assurer une totale accessibilité pour leur entretien, la récupération des échantillons et le changement des batteries. L'instrumentation a été réalisée à trois endroits clés du cours d'eau, ceux où les prélèvements de CS ont été effectués (Figure 24). De cette façon, chaque station intègre un nouveau facteur pouvant avoir un effet sur la dynamique sédimentaire, qu'il soit lié à un aménagement (étang/bassin de rétention) ou à des apports ponctuels en eau (rejets de STEP/affluent).

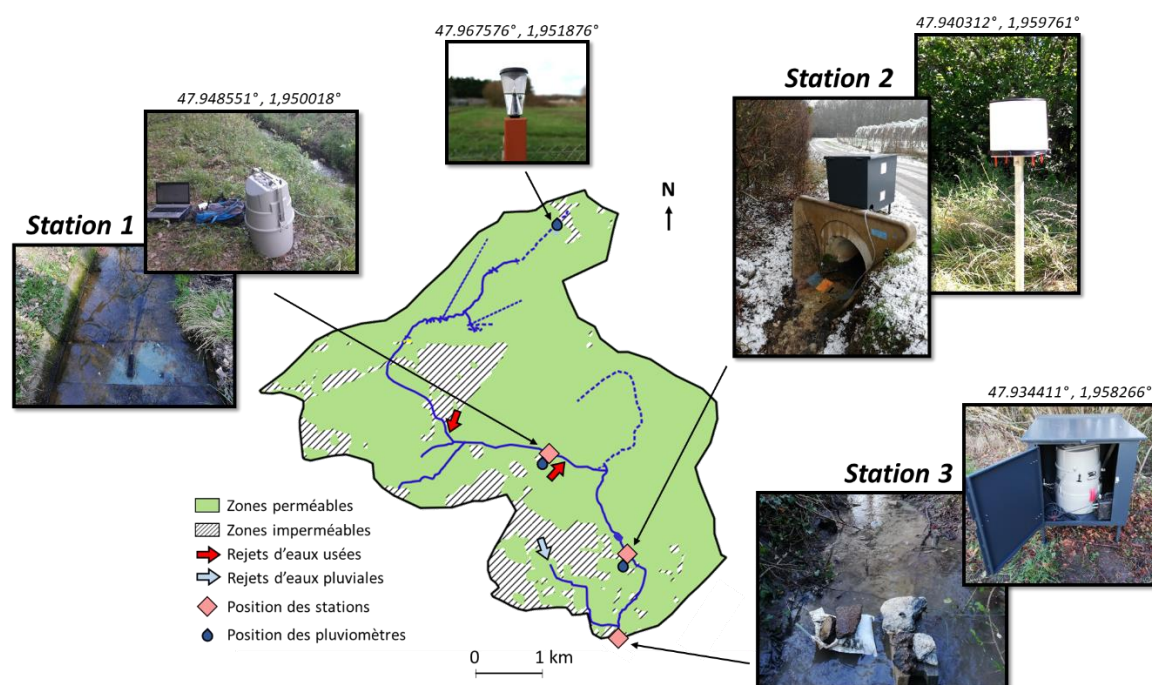


Figure 24: Emplacements des stations de suivi et des pluviomètres, ainsi que des rejets en eaux usées et pluviales urbaines. Photos des installations.

Ainsi, il a été décidé d'installer la première station (ST1) en amont (Figure 24), afin qu'elle intègre la dynamique forestière de la tête du bassin versant, donc la dynamique naturelle du cours d'eau. La partie du lit bétonné du cours d'eau constituait un endroit propice à l'installation de cette station, nécessitant une section contrainte et rectiligne pour une mesure de débit fiable. ST1 a alors été installée au niveau d'une zone privée appartenant à l'HP (Figure 24). Elle intègre également les rejets de la STEP de la PGA (Figure 24) mais ceux-ci sont constants et ne sont pas à l'origine d'un apport sédimentaire. Afin d'intégrer les apports en eaux supplémentaires de la STEP de l'HP et la rupture de la cascade sédimentaire induite par l'étang de la Beulie, la seconde station de mesures (ST2) a été installée en aval de l'étang (Figure 24). Une canalisation en béton de l'Egoutier pour son passage sous un chemin (Figure 24) a également permis l'installation de cette station à un emplacement favorable

à un suivi efficace. Enfin, et dans le but d'évaluer la dynamique du bassin versant total et d'intégrer la contribution du bras issu de l'acheminement des eaux pluviales urbaines, la troisième station (ST3) a été installée à l'exutoire (Figure 24), où la section et la géométrie étaient suffisamment contrainte et rectiligne. Installées dans des zones publiques, les instruments des stations ST2 et ST3 ont été placés dans des cabanes métalliques cadenassées (Figure 24) afin d'empêcher les personnes non liées à ces travaux d'accéder au matériel. De façon à mesurer la pluviométrie et pouvoir vérifier l'homogénéité des événements pluvieux à l'échelle du bassin versant, des pluviomètres ont été installés au niveau des trois stations, ainsi qu'au niveau de la source de l'Egoutier (Figure 24). Le pluviomètre installé en ST3 a été vandalisé en août 2018. Les événements étant homogènes à l'échelle du bassin versant étudié (§Chapitre 3), il n'a pas été remplacé.

La station ST1 draine une surface de 3.8 km², ST2 de 6.4 km² et ST3, la totalité du bassin versant étudié, soit 7.9 km² (Figure 5). L'installation des équipements a été réalisée en 2018 mais leur acquisition ne s'est stabilisée qu'en janvier 2019. Les visites sur site pour vérifier le matériel et récupérer les données ont été réalisées une fois par semaine, mais cette fréquence a pu augmenter ou diminuer selon la fréquence des événements pluvieux. Le protocole appliqué à chaque tournée des stations est détaillé en Annexe 5.

4.2- Les équipements installés

Un ensemble d'appareils a été mis en place à chaque station. Cet ensemble comprend des pluviomètres (Figure 25a), des capteurs hauteur – vitesse (Figure 25b), ou piézomètre (Figure 25c), des turbidimètres (Figure 25d), et des préleveurs automatiques (Figure 25e). Tous les équipements installés sont des appareils numériques et autonomes ayant l'avantage d'acquérir automatiquement une grande quantité de données (Vivoni et Camilli, 2002). Mise à part les préleveurs et le pluviomètre standard (installé en tête de bassin versant), la récupération des données se fait grâce à un capteur de radiofréquences (Figure 25f) connecté à un ordinateur et via une interface simplifiée, le logiciel Avelour®. Cette partie résume les caractéristiques techniques des appareils ainsi que leur paramétrage.



Figure 25: Image des équipements installés : a) le pluviomètre à auget et le pluviomètre standard, b) le capteur hauteur-vitesse, c) le piézomètre, d) le turbidimètre, e) préleveur automatique, f) le capteur de radiofréquence.

4.2-1. Pluviomètres

Les dynamiques hydrologique et sédimentaire sont directement dépendantes de la pluviométrie (Gregory et Walling, 1971). Par conséquent, les stations de suivi ont été équipées de pluviomètres. Largement utilisés par les hydrologues et météorologues, ce sont des pluviomètres à augets basculants (Nystuen et al., 1996), ayant une capacité de 0.254 mm (Figure 25e), qui ont été utilisés. Ces derniers doivent être mis en place à environ 1,50 m au-dessus du sol et à quelques mètres de potentiels arbres alentours, afin que l'évapotranspiration et l'interception des précipitations par les arbres ne faussent pas les mesures. L'appareil est alimenté par une pile lithium longue durée, tout comme son enregistreur de données. Dans le cadre de cette étude, l'appareil a été programmé pour effectuer un comptage infini avec une moyenne des précipitations toutes les 6 min, pas de temps communément utilisé pour les mesures de précipitations. La fiche technique de l'appareil est présentée en Annexe 6. Afin d'avoir un relevé pluviométrique global à l'échelle du bassin versant, un pluviomètre standard (Figure 25e) a également été installé au niveau de la source de l'Egoutier (en tête de bassin versant). Ce pluviomètre est à lecture directe et dispose d'un couvercle pour limiter l'évaporation.

4.2-2. Capteurs hauteur – vitesse numériques et piézomètre

Pour effectuer l'enregistrement continu des variables hydrologiques, les stations ST1 et ST3 ont été équipées d'un capteur hauteur – vitesse (Figure 25a), mesurant les paramètres nécessaires au calcul du débit. Ce capteur mesure la hauteur d'eau par pression hydrostatique, étalonnée par rapport à la pression atmosphérique. La mesure de vitesse utilise l'effet Doppler d'un faisceau d'ultrasons (Nabity et al., 1996). La différence de fréquence de l'ultrason réfléchi par une particule permet ainsi de mesurer la vitesse de l'eau grâce à la vitesse des particules (Mitchem, 1998). Les caractéristiques techniques de ces mesures sont résumées dans le Tableau 17 et la fiche technique de l'appareil est présentée en Annexe 7. Il est important d'avoir des mesures de vitesse de bonne qualité, ainsi trois indicateurs, exprimés en pourcentages, permettent de juger de la précision de la mesure. En effet, un premier indicateur (Q1) indique la puissance de signal nécessaire à la mesure de vitesse. Le pourcentage de l'indicateur sera élevé si l'eau est suffisamment chargée pour permettre une mesure. Un deuxième (Q2) juge de la difficulté à mesurer une vitesse, en discriminant le spectre de vitesse reçu selon la quantité de particules qui ont réellement pu servir au calcul. Le pourcentage de l'indicateur sera élevé si la quantité de particules ayant servi au calcul est suffisante et que leurs vitesses sont cohérentes. Le dernier indicateur (Q3) évalue la qualité de l'écoulement, son pourcentage sera élevé si l'écoulement est laminaire. Afin d'optimiser ce dernier paramètre, le capteur est fixé au fond du cours d'eau au niveau d'un passage rectiligne. L'installation du capteur se fait de façon perpendiculaire face à l'écoulement, idéalement au niveau d'une section contrainte, afin de connaître précisément la surface en eau. Ceci permet d'établir une table renseignant la relation entre la hauteur et la surface en eau pour que le capteur calcule directement le débit, ainsi que le volume d'eau passé.

En station ST2, un piézomètre (Figure 25b) a dû être installé pour remplacer un capteur hauteur – vitesse défaillant. Cet appareil transmet des signaux acoustiques ultrasoniques aériens et mesure la hauteur d'eau grâce à la vitesse de l'énergie sonore réfléchie (Tekle, 2014). Le piézomètre doit donc être installé perpendiculairement au-dessus de la lame d'eau, dans le meilleur des cas où le lit du cours d'eau est une surface lisse. La mesure doit initialement être calibrée pour indiquer la distance entre le piézomètre et la surface en eau mais un réétalonnage peut être effectué en cas d'erreur. Les caractéristiques techniques de cette mesure sont résumées dans le Tableau 17 ci-dessous et la fiche technique de l'appareil en Annexe 8. Une courbe de tarage peut être renseignée pour

permettre le calcul du débit. Le piézomètre est alimenté par une pile lithium longue durée, tout comme son enregistreur de données. Dans le cadre de cette étude, de façon similaire aux capteurs hauteur d'eau/vitesse, une fréquence de mesure de 3 minutes a été programmée sur cet appareil.

Grâce à ces mesures, des préleveurs automatiques peuvent être asservis au débit (sauf en ST2). Ces derniers reçoivent une impulsion électrique émise par le capteur de débit dès que le volume paramétré s'est écoulé. L'alimentation du capteur est assurée par une batterie plomb portable (Figure 25a) pouvant durer jusqu'à deux mois. Les données sont enregistrées au sein d'un data logger (Figure 25a) alimenté par une pile lithium longue durée. Dans le cadre de cette étude, une fréquence de mesure de 3 minutes a été programmée sur cet appareil afin d'avoir une haute résolution de mesures lors des épisodes de crues, notamment pour l'asservissement des préleveurs automatiques au débit.

Tableau 17: Caractéristiques techniques des mesures de hauteurs d'eau et de vitesse (source : Ijinus).

	Capteur hauteur - vitesse	Capteur hauteur - vitesse	Piézomètre
Mesure	Hauteur d'eau	Vitesse d'écoulement	Hauteur d'eau
Technique de mesure	Pression différentielle	Effet Doppler	Imagerie acoustique
Plage de mesure	De 2 mm à 3 m	Dès 25 mm de hauteur et une vitesse de 15 cm/s	De 30 cm à 6 m
Précision de la mesure	± 0.10 % de 0 à 70 °C	± 0.03 m/s jusqu'à 1.5 m/s, ± 2 % au-delà	± 0.2 % jusqu'à 2.5m, ± 5 mm au-delà

4.2-3. Sondes turbidimètres

Pour effectuer l'enregistrement continu du transport sédimentaire, toutes les stations de suivi ont été équipées de turbidimètres (Figure 25d). Paramètre facile à évaluer, la turbidité permet à priori d'estimer la concentration en matières en suspension (MES, Truhlar, 1978). Cette mesure est en effet nécessaire à l'appréciation de la dynamique et réactivité sédimentaire des hydrosystèmes (Lefrançois et al., 2007). La turbidité du cours d'eau est mesurée par néphélométrie. Les mesures sont donc exprimées en NTU (Nephelometric Turbidity Unit) mais peuvent être converties en FNU (Formazine Nephelometric Unit). Dans ce cas, une calibration à la formazine peut être réalisée pour assurer la conversion des données. Une lumière infra-rouge (880 nm) est ainsi émise par une diode et le rayonnement diffusé est mesuré par une diode de réception placée à 90° (Gippel, 1989). Ainsi, le turbidimètre est placé dans le cours d'eau avec le capteur dirigée vers le haut et idéalement à l'ombre pour éviter de potentielles fluctuations liées à l'ensoleillement. Les caractéristiques techniques de la mesure sont résumées dans le Tableau 18 et la fiche technique de l'appareil présentée en Annexe 9. Le turbidimètre est alimenté par une pile lithium longue durée, tout comme son enregistreur de données. Afin d'avoir une acquisition homogène avec les autres appareils, une fréquence de mesure de 6 minutes a été programmée sur cet appareil.

Tableau 18: Caractéristiques techniques de la mesure de turbidimétrie (source : Ijinius).

Turbidimètre	
Mesure	Turbidimétrie
Technique de mesure	Technologie optique IR
Plage de mesure	De 0 à 4000 NTU
Précision de la mesure	< 5 % de la lecture NTU

4.2-4. Préleveurs automatiques

Les stations de suivi ont été équipées de préleveurs automatiques (Figure 25f) de manière à pouvoir calibrer la relation entre les mesures de turbidité et la concentration en matières en suspension (Finlayson, 1985). Ces préleveurs automatiques permettent d'effectuer des prélèvements au sein du cours d'eau à intervalles de temps réguliers ou selon le débit (Thomas, 1985). Les préleveurs utilisés sont équipés d'un bac séquentiel collecteur de 24 flacons de 500 mL ou 1 L. Chaque prélèvement est réalisé par un tuyau d'adduction au bout duquel se trouve une crépine placée dans le cours d'eau, et un bras pivotant permet sa dispersion dans les différents flacons. La mise en place du préleveur nécessite simplement d'être réalisée sur une surface plane avec le tuyau d'adduction en pente descendante pour faciliter l'évacuation de l'eau. Chaque échantillonnage est automatiquement précédé d'un rinçage du tuyau d'adduction et le volume prélevé doit être paramétré et calibré. Les caractéristiques des prélèvements (date, heure, nombre d'impulsions de la pompe) sont directement enregistrées au sein du préleveur. Son alimentation est assurée par une batterie plomb – acide qui peut durer entre deux semaines et un mois et demi selon sa sollicitation. Dans le cadre de cette étude, le volume prélevé a été paramétré à 400 ou 800 mL selon la capacité des flacons. Tous les préleveurs ont été asservis au débit, sauf à l'issue de l'installation du piézomètre à l'une des stations de suivi, où le préleveur a finalement été paramétré sur un programme temps. Le volume d'asservissement a été adapté à chaque station selon le volume total moyen des crues.

4.3- Le traitement des données

4.3-1. Construction des courbes de tarage

L'Egoutier est un ru ayant une charge en MES faible, ce qui rend les mesures de vitesses par effet Doppler difficiles. La chronique de débit comporte ainsi de nombreuses valeurs nulles ou mal mesurées (selon les indicateurs de qualité). Par exemple, en prenant un an d'une chronique de débit (celle de la ST1 entre janvier 2019 et janvier 2020), 96 % des données sont inutilisables (Figure 26).

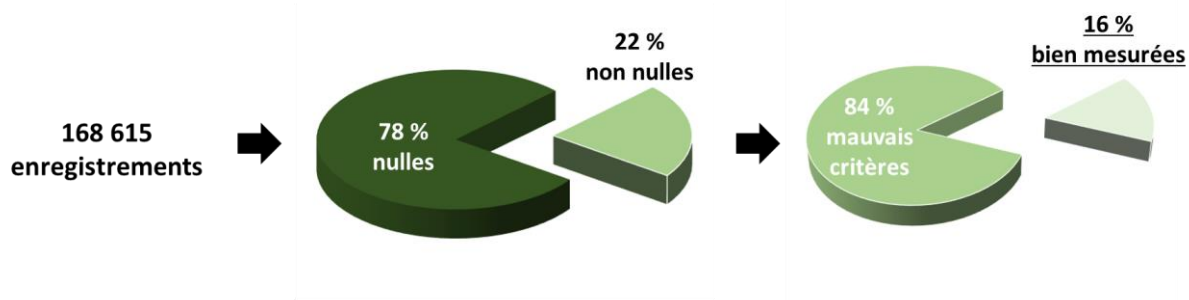


Figure 26: Pourcentages de données utilisables sur une année de chronique de débit.

Afin de reconstruire une chronique complète et d'évaluer la réponse hydrologique du bassin versant, il est nécessaire d'avoir des données de débit fiables (Peterson-Øverleir, 2003). Le capteur hauteur – vitesse mesurant en continu la hauteur d'eau, la chronique de débit peut ainsi être reconstruite par une courbe étalonnant la relation hauteur d'eau/débit (Jain et Singh, 2003). Pour construire cette courbe, un traitement des données de hauteur d'eau doit être réalisé en supprimant les mesures négatives et inférieures au seuil de précision du capteur (25 mm, Tableau 17), ce pour chaque station de suivi, puisque celles-ci ont des sections différentes. Pour permettre une bonne reconstruction des événements de crue, il a été choisi d'utiliser les mesures présentant les meilleurs indicateurs de qualité. Les sections étant plus ou moins contraintes à chaque station, les seuils des indicateurs de qualité choisis ont été adaptés à chaque contexte pour obtenir les meilleures corrélations. L'équation de la relation obtenue doit permettre, pour chaque station de suivi, de recalculer le débit sur la totalité de la chronique.

Les données enregistrées durant ce travail de thèse n'ont cependant pas suffi à établir des courbes de tarage suffisamment précises pour recalculer les valeurs de débit sur la totalité des chroniques. En effet, les courbes de tarage qui ont pu être établies sont valables pour des hauteurs d'eau comprises entre 0 et 25 cm pour les stations ST1 et ST2, entre 0 et 70 cm pour la station ST3 (Figure 27). Or, les hauteurs d'eau atteintes lors des épisodes de crue sont souvent largement supérieures à ces valeurs (20 à 72 cm en ST1, 15 à 89 cm en ST2, 15 à 132 cm en ST3). De plus, au-delà d'une certaine hauteur d'eau des effets de débordements et/ou de saturation de canalisations peuvent compliquer la construction de la courbe de tarage. C'est notamment le cas en ST2, expliquant le décrochement de la courbe de tarage d'une loi puissance classique (Figure 27B). Par ailleurs, la courbe de tarage de la station située à l'exutoire du bassin versant (ST3) semble présenter une variabilité saisonnière entre les périodes printanières/estivales et automnales/hivernales (Figure 27C), mais celle-ci nécessite d'être affinée. La construction de courbes de tarage fiables pour interpréter la dynamique hydrologique du bassin versant nécessite donc l'acquisition de plus de données et n'ont pas été utilisées en l'état pour reconstruire les chroniques de débit complètes à chaque station. Néanmoins, leurs équations ont été utilisées pour permettre le calcul des paramètres, utiles à la compréhension de la dynamique hydro-sédimentaire, des crues comprises dans l'intervalle de confiance de chaque courbe de tarage.

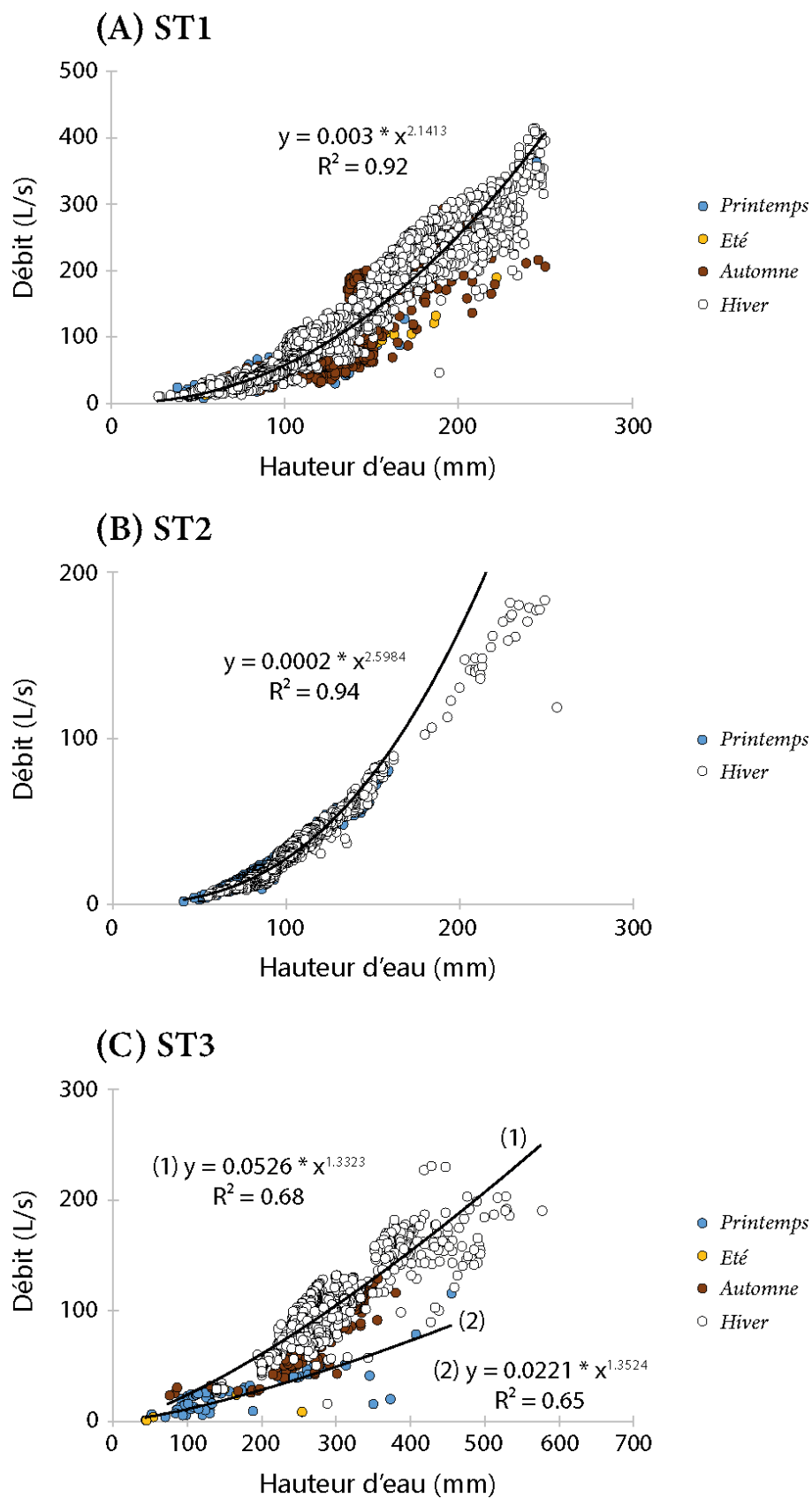


Figure 27: Courbes de tarage construites et utilisées pour le calcul du débit en ST1 (A) et ST2 (B). Courbes de tarage saisonnières (printanières et estivales (1), automnales et hivernales (2)) utilisées pour le calcul du débit en ST3 (C).

4.3-2. Calibration FNU/[MES]

Pour interpréter la dynamique sédimentaire du cours d'eau, il est nécessaire de pouvoir calculer sa charge solide, jouant notamment un grand rôle dans la dynamique des contaminants (Pfannkuche et Schmidt, 2003). Pour cela, une relation est construite entre la turbidité et la concentration en MES. Il existe une grande variété de corrélations (Gippel, 1989), elle est alors spécifique à chaque cours d'eau, notamment parce que le type de matière transportée est propre à chaque bassin versant (Truhlar, 1978). C'est pour établir cette corrélation que des préleveurs automatiques asservis au débit (Figure 24) ont été installés. L'essentiel du transport solide se produisant en crue, ce sont ces événements qui ont été échantillonnés pour établir la relation FNU/[MES]. Le volume filtré a été adapté selon la charge de chaque échantillon. Les filtres (Durapore® 0.45 µm) ont été séchés à 50 °C pendant 48 h avant d'être pesés. Le poids de MES récupéré, rapporté au volume d'eau filtré, a été mis en relation avec la turbidité mesurée au moment du prélèvement. L'équation de la courbe de tendance doit ainsi permettre de calculer la concentration en MES grâce à la chronique de turbidité. Cette procédure a été réalisée indépendamment à chaque station.

Une forte corrélation entre la turbidité et la concentration en MES a déjà été démontrée pour des petits cours d'eau (Truhlar, 1978) comme des grands hydrosystèmes (fleuves, Pfannkuche et Schmidt, 2003 et références incluses). Cependant, les flux particuliers sont souvent sous-estimés (Gippel, 1995) car la mesure de turbidité varie de façon importante selon la composition et la granulométrie des particules (Thollet et al. 2013). Cette relation est donc fortement variable (Druine et al., 2016) et difficile à établir, nécessitant un grand nombre de mesures (Gippel, 1995). Dans le cas de l'Egoutier, depuis 2018, 24 événements de crues ont été échantillonnés en ST1, 15 en ST2 et 8 en ST3. Les résultats de la relation FNU/[MES] sont illustrés pour chaque station dans la Figure 28. Bien qu'une faible corrélation apparaisse (Figure 28), une équation unique permettant de calculer la concentration en MES sur la totalité des chroniques enregistrées n'a pas pu être établie.

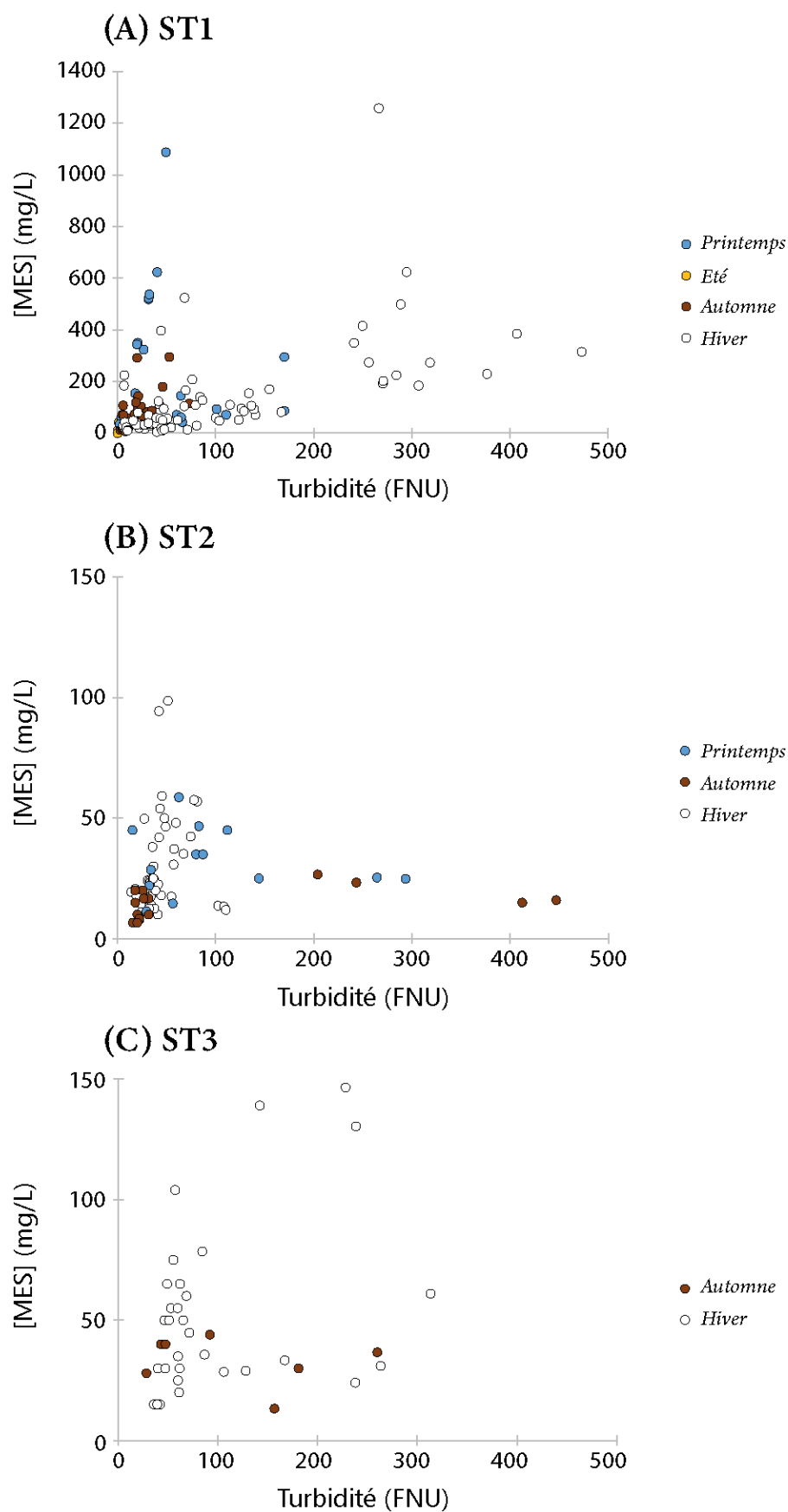


Figure 28: Relations turbidité/concentration en matières en suspension obtenues pour chaque station (ST1 (A), ST2 (B) et ST3 (C)).

Cette relation présente en effet une forte variabilité entre les stations et de façon évènementielle voire saisonnière au sein de chaque station (Figure 28). La variabilité saisonnière semble plus marquée en ST1 qu'en ST2 (Figure 28A et B), mais aucune tendance claire ne peut être définie. La composition et la granulométrie des particules semble être le paramètre influençant les mesures de turbidité (Figure 29). Pour autant, aucune influence précise n'a pu être clairement mesurée.

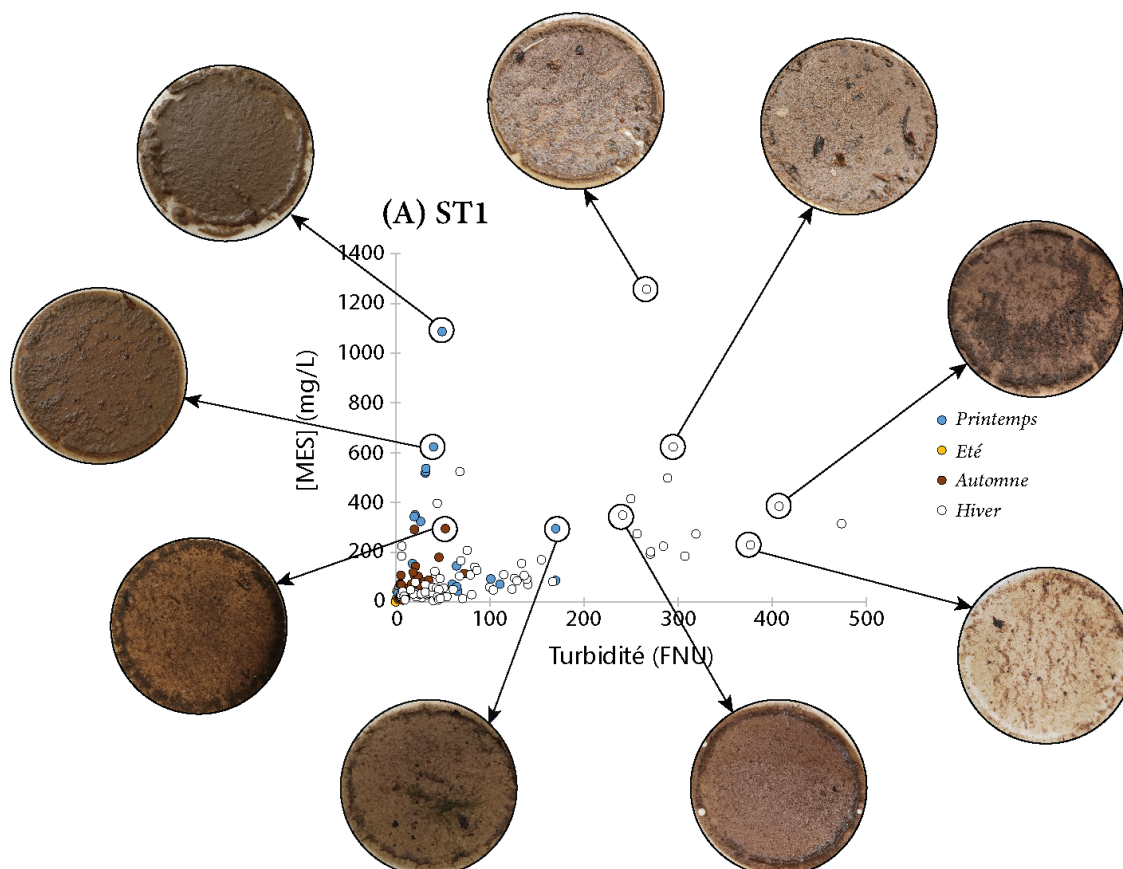


Figure 29: Influence de la composition et de la granulométrie des particules sur la variabilité de la relation turbidité/concentration en matières en suspension observée en ST1.

4.3-3. Interpolation, compilation et lissage des données

Afin de pouvoir confronter les paramètres hydrologiques, les chroniques de débit, de turbidité et de pluviométrie sont compilées. Tous les équipements n'ont pas les mêmes heures de mesure, les mêmes pas de temps de mesure et certains ont des mesures manquantes liées au temps de recharge des batteries ou changement des piles. De plus, certaines mesures peuvent être bruitées, de mauvaise qualité ou aberrantes. L'objectif est donc de lisser les données, de les interpoler pour obtenir des chroniques complètes, et de les homogénéiser pour pouvoir compiler les différentes données mesurées à chaque station et de les comparer entre les stations.

Une routine sous Rstudio® a été codée (en coopération avec V. Landemaine et T. Grangeon) pour traiter et exploiter l'ensemble de données brutes (débit, turbidité, pluviométrie ; Annexe 10). Les mesures de hauteurs d'eau et de turbidité supérieures au seuil de précision des capteurs sont filtrées, à l'aide d'un filtre médian, pour supprimer les mesures aberrantes (Figure 30). Lorsque cela est

possible, les valeurs de débit sont ensuite calculées à partir des mesures de hauteurs d'eau et des équations des courbes de tarage (Figure 30). N'ayant pas établi de relation entre la turbidité et les concentrations en MES, c'est la donnée brute de turbidité qui a été exploitée (Figure 30). Une interpolation linéaire est réalisée pour calculer les données manquantes et harmoniser le pas de temps de mesure, passé à 1 min. L'harmonisation du pas de temps est également réalisée sur les données pluviométriques (Figure 30). L'ensemble des données (débit, turbidité, pluviométrie) sont alors fusionnées (Figure 30).

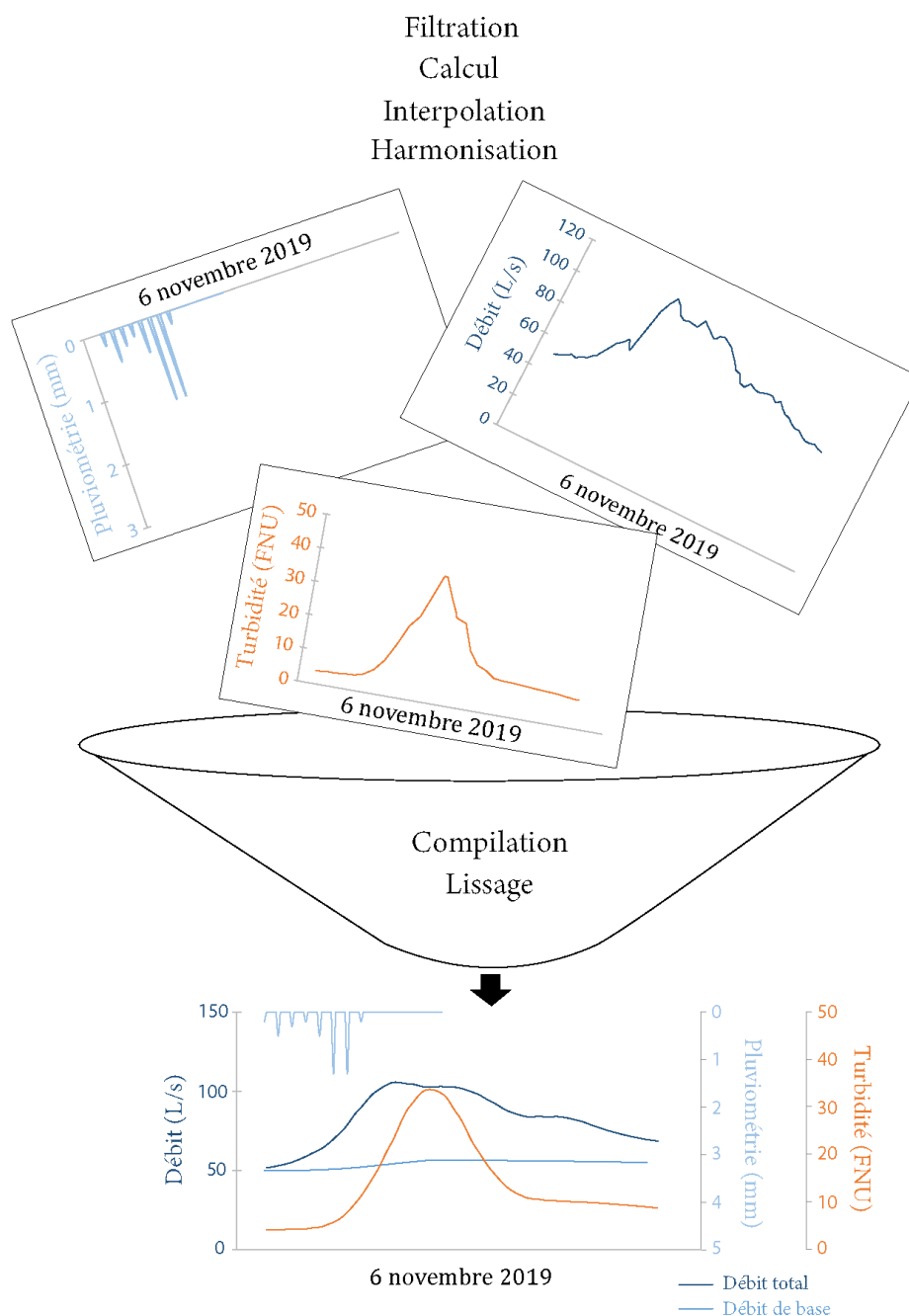


Figure 30: Exemple d'un traitement de données de la donnée brute à la construction d'un hydrogramme lissé

Un traitement des hydrogrammes de crue a été réalisé à l'aide d'une fonction de R (Baseflowseparation) permettant de séparer le débit de base, du débit ruisselé (Lyne et Hollick, 1979 ;

Figure 30). Les paramètres de cette fonction sont ajustés selon la station, voire l'intensité des crues (Annexe 10). Cette étape est nécessaire pour pouvoir calculer différents paramètres nécessaires à l'évaluation de la réactivité hydro-sédimentaire du bassin versant (Hewlett et Hibbert, 1967) tels que le volume total (m^3), le volume total de base (m^3) et le volume total ruisselé (m^3 ; Tableau 19). Un découpage des événements de crues est ensuite effectué, puis un lissage des données par une régression « loess » est réalisé sur le signal de chaque événement (Figure 30).

4.3-4. Calcul de paramètres pour l'interprétation de la dynamique hydro-sédimentaire

Les hydrogrammes les mieux enregistrés ont été sélectionnés pour relever différentes caractéristiques des événements de crue : le temps total de la crue (heures), le temps total de la pluie (heures), le temps de réponse entre le début de la pluie et le début de la crue (heures), le temps de réponse entre l'intensité maximum de la pluie et le débit maximum de la crue (heures), le temps de réponse entre le pic de débit et le pic de turbidité (heures), le débit maximum (L/secondes) et la turbidité maximum (FNU) (Figure 31 ; Tableau 19). La position du pic de turbidité (avant, pendant ou après le pic de débit ; Figure 31) est également relevé car il indique la proximité de la source en particules (Tableau 19).

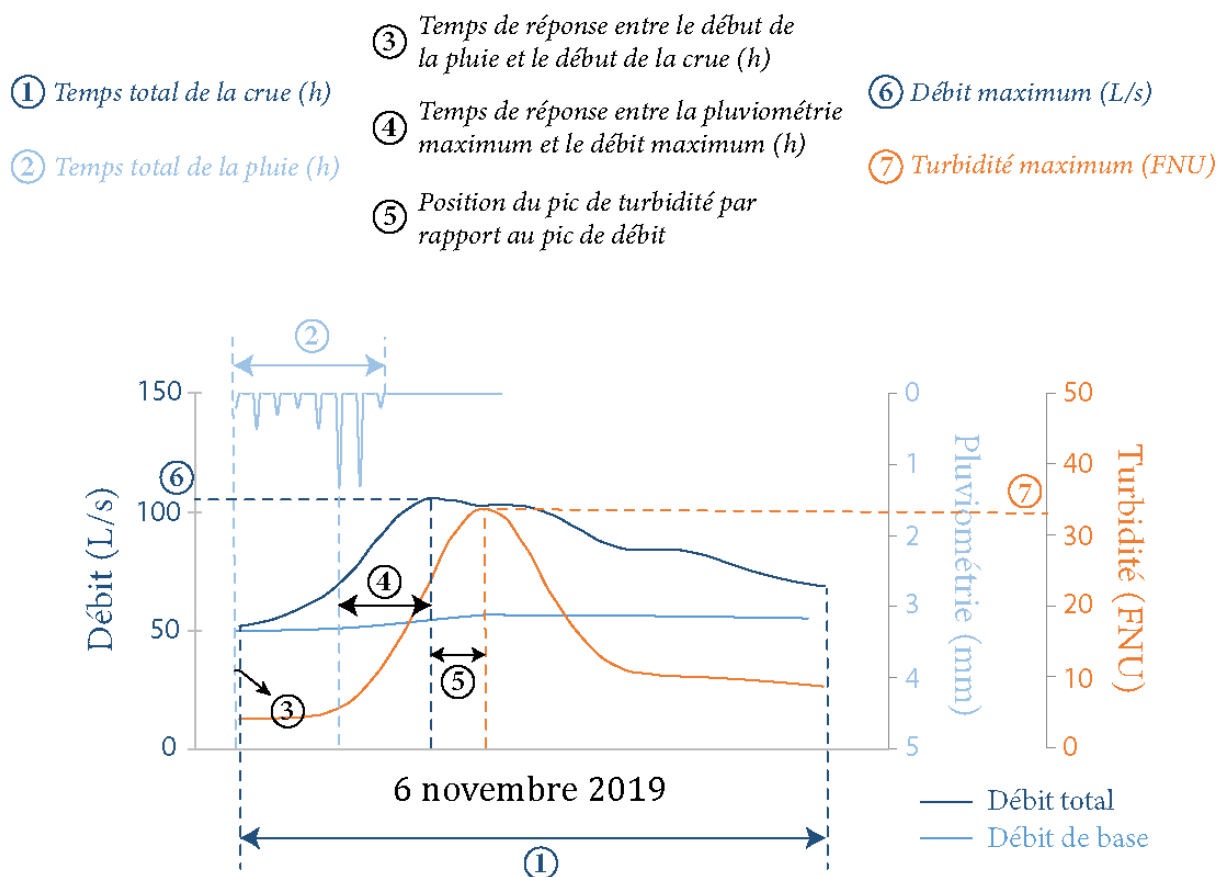


Figure 31: Ensemble de caractéristiques relevées sur l'hydrogramme de crue

D'autres caractéristiques (Tableau 19) s'ajoutent aux précédents pour évaluer la réactivité hydro-sédimentaire du bassin versant (Merz et Blöschl, 2003 ; Blume et al., 2007 ; Kresic et Bonacci,

2010) : l'intensité de la réaction hydrologique (Istok et Boersma, 1986 ; Singh, 1998), la proximité des sources en sédiments (Lawler et al., 2006) et la potentielle variabilité saisonnière (Birsan et al., 2005 ; Mukundan et al., 2013). Ayant préalablement relevé des temps de réponse inférieurs à 2 heures entre le début de la pluie et le début de la crue, les événements pluvieux successifs ont été séparés par un minimum de 2 heures sans pluie et aucun seuil de pluviométrie cumulée n'a été défini pour considérer un événement pluvieux.

Tableau 19: Acronyme, unité et information apportée de l'ensemble des caractéristiques calculées sur les épisodes de crue

Caractéristiques	Acronyme	Unités	Information apportée
Temps total de la pluie	Tps.Ptot	heures	Potentiel de ruissellement et d'érosion
Temps total des mesures de pluviométrie	Tps.P	heures	Potentiel de ruissellement et d'érosion
Pluviométrie totale	Ptot	mm	Potentiel de ruissellement et d'érosion
Intensité moyenne de l'évènement pluvieux	Imoy	mm/heures	Potentiel de ruissellement et d'érosion
Intensité maximum de l'évènement pluvieux	Imax	mm/heures	Potentiel de ruissellement et d'érosion
Temps total de la crue	Tps.crue	heures	Dynamique d'écoulement
Débit maximum de la crue	Qmax		Intensité de l'écoulement
Temps de réponse entre le début de la pluie et le début de la crue	Tps.dP.dC	heures	Temps de réponse du bassin versant
Temps de réponse entre l'intensité maximum de la pluie et de celle de la crue	Tps.mP.mC	heures	Longueur des chemins de transfert
La turbidité maximum	Tmax	FNU	Importance du transport particulaire
La position du pic de turbidité par rapport au pic de débit	Pos.pic	-1 (avant) ; 0 (pendant) ; 1 (après)	Proximité de la source en particules
Pluviométrie des 48 heures précédentes	P48	mm	Etat de saturation des sols
Volume total de la crue	Vtot	m ³	Écoulement total
Volume de base	Vbase	m ³	Base de l'écoulement selon la saison
Volume ruisselé	Vruiss	m ³	Réponse hydrologique du bassin versant
Coefficient de ruissellement	CR	/	Réponse hydrologique du bassin versant



Chapitre 3 – Résultats acquis dans le cadre de cette étude



Etant donné la grande diversité d'échantillons et de méthodes d'analyse déployées, ce chapitre présente l'ensemble des résultats acquis dans le cadre de ces recherches et qui constituent la matière première des interprétations et conclusions énoncées dans les chapitres 4 et 5. Ainsi, ces résultats comprennent les caractéristiques physiques et géochimiques de la phase particulaire ainsi que les caractéristiques du milieu ayant une influence sur la géochimie et la dynamique du transport particulaire.

1. Comportement hydro-sédimentaire du bassin versant

Les chroniques de hauteur d'eau des 3 stations, mesurées de janvier 2019 à juin 2020, sont présentées dans la Figure 32. Les événements de crues enregistrés présentent une bonne cohérence entre les 3 stations et avec les épisodes pluvieux (Figure 32). De nombreux événements de crue peuvent être observés aux 3 stations (Figure 32), suggérant une forte réactivité du bassin versant. Les hauteurs d'eau apparaissent croissantes d'amont en aval (Figure 32). Toutefois, cela n'implique pas que le débit soit également croissant, comme les sections sont différentes à chaque station. Par ailleurs, les événements de crue semblent être concomitants (Figure 32), suggérant que les trois stations présentent des dynamiques hydrologiques similaires. Les hauteurs d'eau mesurées aux stations ST1 et ST2 présentent toutefois des variabilités saisonnières plus importantes qu'au niveau de la station ST3 (Figure 32).

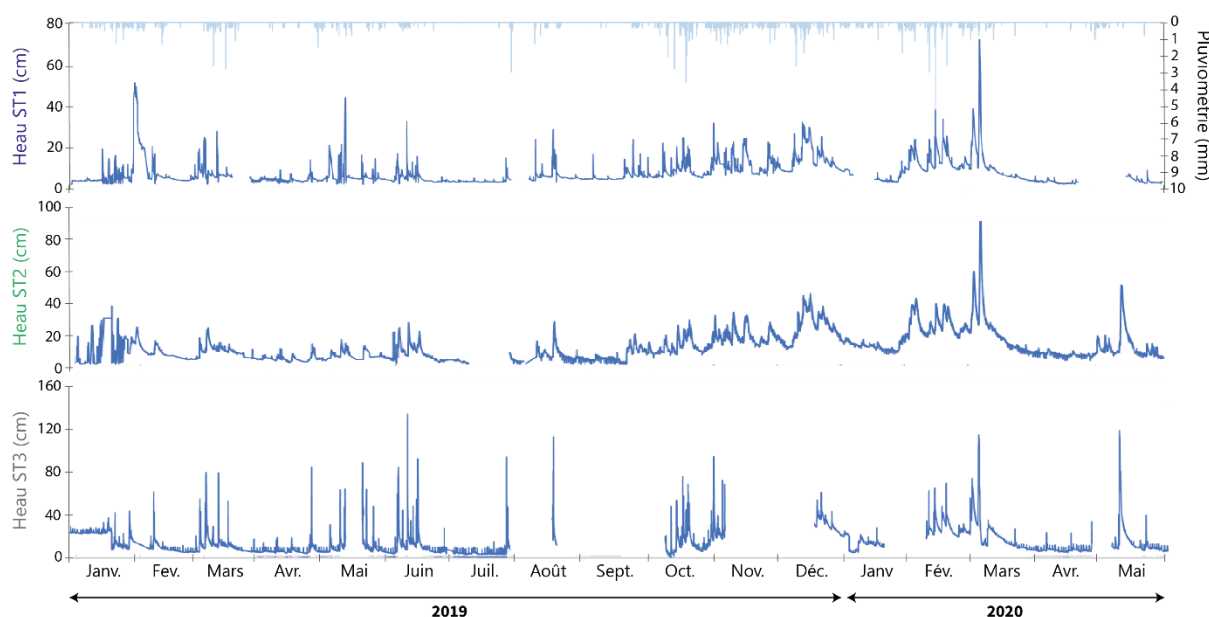


Figure 32: Chroniques de hauteur d'eau (Heau) mesurées durant un an et demi au niveau des trois stations de suivi (ST1, ST2 et ST3).

Comme la courbe de tarage établie pour la station ST2 n'est pas validée au-delà d'une hauteur d'eau de 16 cm (Figure 27B Chapitre 2 section 4.3-1 p. 111), les caractéristiques des événements de crues correspondants n'ont pu être calculées que pour les stations ST1 et ST3 (Tableau 20,

Tableau 21). En station 1, les évènements de crues présentent une variabilité saisonnière importante. Les évènements printaniers se caractérisent par des débit maximums faibles et des temps de réponses élevés (Tableau 20). La pluviométrie totale et l'intensité maximum élevées des épisodes pluvieux estivaux entraînent des évènements de crues rapides, à débit élevé et ayant un faible temps de réponse (Tableau 20). Les coefficients de ruissellement en cette saison sont néanmoins les plus faibles (Tableau 20). En automne, les durées des épisodes pluvieux et des évènements de crue sont les plus longues, tandis que les coefficients de ruissellement les plus importants sont calculés en hiver (Tableau 20).

Tableau 20: Nombre de crues et caractéristiques des épisodes de crues (durée totale (Tps.crue, h), débit maximum (Qmax, L/s), temps de réponse entre le début de la pluie et le début de la crue (Tps.dP.dC, h) et coefficient de ruissellement (CR)) selon les paramètres des épisodes pluvieux (pluviométrie totale (Ptot, mm), durée totale (Tps.Ptot, h), intensité maximum (Imax, mm/h) et pluviométrie des 48h précédentes (P48, mm)) par saison en station ST1 (amont du bassin versant).

Saison	Nbr de crues		Ptot	Tps.Ptot	Imax	P48	Tps.crue	Qmax	Tps.dP.dC	CR
Printemps	4	Moy	5.3	5.3	2.3	3.0	8.7	56.7	2.0	2.7
		Min	1.8	2.0	0.6	0	6.5	32.8	1.0	1.2
		Max	7.4	9.0	3.6	8.1	12.0	112.7	3.7	4.7
Eté	3	Moy	9.4	4.0	4.6	3.4	5.1	180.3	1.5	2.4
		Min	6.4	3.0	2.1	0	4.4	61.4	0.9	1.8
		Max	13.2	5.0	7.6	9.4	6.1	375.1	2.6	3.3
Automne	9	Moy	8.9	6.7	3.1	8.1	9.6	173.4	1.6	4.1
		Min	3.6	1.0	1.5	0	3.3	46.2	0.4	2.3
		Max	19.3	13.0	5.1	22.4	20.9	267.1	3.1	5.8
Hiver	9	Moy	5.0	4.2	2.5	4.7	6.5	138.7	1.7	5.8
		Min	2.3	2.0	1.3	2.7	2.7	37.4	0.2	1.5
		Max	8.7	9.0	3.8	11.2	11.2	261.6	4.6	13.9

Tableau 21: Nombre de crues et caractéristiques des épisodes de crues (durée totale (Tps.crue, h), débit maximum (Qmax, L/s), temps de réponse entre le début de la pluie et le début de la crue (Tps.dP.dC, h) et coefficient de ruissellement (CR)) selon les paramètres des épisodes pluvieux (pluviométrie totale (Ptot, mm), durée totale (Tps.Ptot, h), intensité maximum (Imax, mm/h) et pluviométrie des 48h précédentes (P48, mm)) par saison en station ST3 (exutoire du bassin versant).

Saison	Nbr de crues		Ptot	Tps.Ptot	Imax	P48	Tps.crue	Qmax	Tps.dP.dC	CR
Printemps	6	Moy	4.7	5.5	2.1	1.0	4.1	54.8	1.6	1.2
		Min	1.8	1.0	0.6	0	1.7	25.3	0.1	0.5
		Max	7.4	9.0	3.9	2.5	9.2	95.0	2.8	2.8
Automne	6	Moy	5.6	5.2	2.3	10.3	3.5	156.4	1.4	1.8
		Min	3.1	1.0	1.3	0	1.5	105.2	0.2	0.9
		Max	9.4	9.0	5.1	21.8	6.8	206.9	3.3	3.7
Hiver	8	Moy	3.9	4.0	1.8	2.4	2.6	127.0	1.3	2.5
		Min	1.8	2.0	0.8	0	0.7	62.4	0.3	1.1
		Max	8.1	8.0	3.1	12.2	6.1	175.7	2.2	5.3

A l'exutoire du bassin versant (ST3), les évènements de crues printaniers se caractérisent comme en station ST1, par des débit maximums faibles et des temps de réponse élevés (

Tableau 21). Les épisodes pluvieux et les évènements de crues les plus longs sont également enregistrés en cette saison (

Tableau 21). Les caractéristiques des événements de crues estivaux n'ont pas pu être calculés car les hauteurs d'eau étaient supérieures à celles de la courbe de tarage établie (Figure 27C Chapitre 2 section 4.3-1 p. 111). Les épisodes pluvieux ayant les pluviométries et intensités maximums les plus élevées correspondent ainsi à la période automnale et engendrent des événements de crues ayant les débits maximums les plus importants (

Tableau 21). Les événements hivernaux présentent, comme en ST1, les coefficients de ruissellement les plus élevés, mais ceux-ci présentent également les temps de réponse les plus faibles (

Tableau 21).

Afin de comparer la dynamique hydrologique de la partie amont du bassin versant en contexte forestier (ST1) à celle de la partie aval en contexte urbanisé (ST3), les durées, les débits maximums, les temps de réponse et les coefficients de ruissellement des événements de crue communs aux 2 stations sont comparés par saison (Figure 33). En contexte urbanisé, les événements de crue apparaissent plus rapides et moins variables en fonction des saisons qu'en contexte forestier (Figure 33). Les débits maximums sont toujours supérieurs en ST3 qu'en ST1 mais les variations saisonnières de ce paramètre sont similaires (Figure 33). Généralement, les événements de crue ont des temps de réponse plus faibles en contexte urbanisé mais en automne, ils sont similaires (Figure 33). Bien que les coefficients de ruissellement soient croissants du printemps à l'hiver dans les deux contextes (forestier/urbain), ils sont toujours plus élevés en amont du bassin versant (Figure 33). Cette tendance est toutefois liée à la surface prise en compte pour le calcul du coefficient de ruissellement. En effet, pour les deux stations, un ruissellement sur la surface totale du bassin versant a été considérée. Les faibles coefficients de ruissellement mesurés à l'exutoire, malgré une forte imperméabilisation des sols, pourraient tout simplement indiquer que cette station ne draine pas la totalité du bassin versant. Par ailleurs, au sein d'une même saison, les durées des crues et les coefficients de ruissellement sont plus variables en contexte forestier, au contraire de la partie urbanisée du bassin versant où ce sont les débits maximums (Figure 33).

Afin de pouvoir interpréter la dynamique sédimentaire de l'Egoutier, les chroniques de turbidité ont été évaluées pour les crues dont le calcul des paramètres hydrologiques était possible. Ces chroniques ne sont toutefois pas toujours bien enregistrées, notamment en amont du bassin versant. Sur les 10 événements de crues communs aux stations ST1 et ST3, l'évolution de la turbidité est établie pour 6 événements. La turbidité évolue de 0 à 160 FNU en amont du bassin versant et de 0 à 130 FNU en aval. Pour les deux stations, la turbidité augmente avec l'intensité maximale des événements pluvieux. En ST1, la turbidité augmente avec la pluviométrie totale et la durée des crues, tandis qu'elle diminue avec ces paramètres en ST3. Le faible nombre d'événements de crue limite l'établissement de corrélations significatives pour l'interprétation de la variabilité spatio-temporelle de la dynamique sédimentaire.

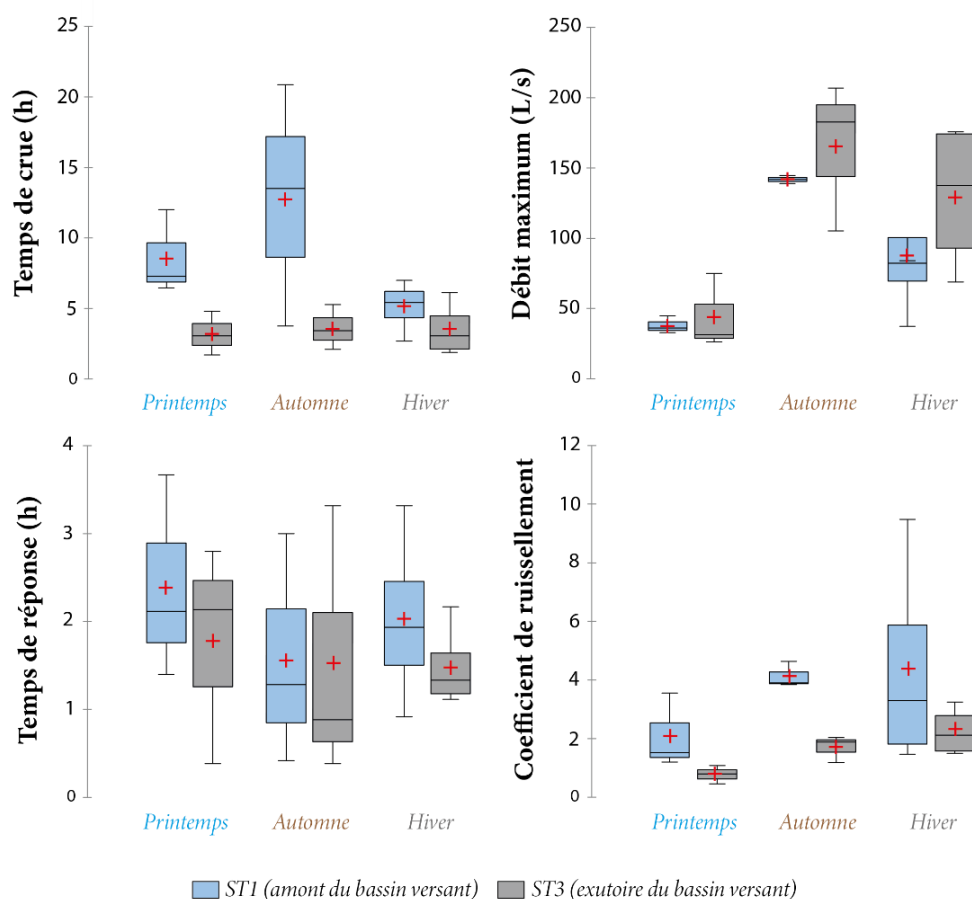


Figure 33: Durées, débits maximum, temps de réponse et coefficients de ruissellement des évènements de crues communs aux stations ST1 et ST3 par saison (printemps, n = 3; automne, n = 3; hiver, n = 4).

2. Les caractéristiques physico-chimiques et sédimentaires du milieu

2.1- Moyennes et variabilités spatiales des conditions physico-chimiques durant les différents échantillonnages de sédiments de fond

Quatre paramètres physico-chimiques ont été mesurés lors des différentes campagnes de prélèvement des sédiments de fond (SF, voir Tableau 8 Chapitre 2 section 2.4 p. 86) : la température (°C), le pH, la conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$) et l'oxygène dissous (%). Ces paramètres présentent des variations temporelles et spatiales (Figure 34).

Le pH présente des variabilités saisonnière et spatiale importantes (Figure 34). Sur 3 ans, les pH des différentes campagnes fluctuent de 7.3 à 7.9 (moyenne sur 3 ans égale à 7.5, Figure 34). Spatialement, les mesures réalisées en tête de bassin versant et au niveau des rejets d'eaux usées témoignent de pH plus acides, tandis que celles réalisées au niveau des zones en écoulement, de l'étang de la Beulie et des zones en accumulation révèlent généralement des pH basiques (

Tableau 22). Le pH présente une plus grande variabilité spatiale au printemps qu'en été (Figure 34,

Tableau 22). Au niveau de l'exutoire, des zones d'accumulation sédimentaire et des rejets d'eaux pluviales, le pH est d'ailleurs plus faible en été qu'au printemps (

Tableau 22).

La conductivité est un paramètre fortement variable de façon saisonnière, annuelle et spatiale (Figure 34). En moyenne, les valeurs mesurées et la variabilité spatiale sont plus faibles au printemps qu'en été (Figure 34). En cette saison, la conductivité est comprise entre 94 et 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 34). Les valeurs maximales sont souvent mesurées au niveau de l'étang, des zones d'écoulement et d'accumulation, ainsi qu'au niveau des rejets d'eaux usées (

Tableau 22). Les valeurs minimales de conductivité se situent généralement en tête de bassin versant (

Tableau 22). En été, la conductivité présente des variations allant de 196 à 1800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figure 34). Spatialement, les valeurs maximales sont mesurées au niveau des rejets d'eaux usées et des zones d'écoulement, mais plus ponctuellement, des valeurs hautes peuvent également être mesurées au niveau des rejets d'eaux pluviales, des zones d'accumulation sédimentaires et à l'exutoire (

Tableau 22).

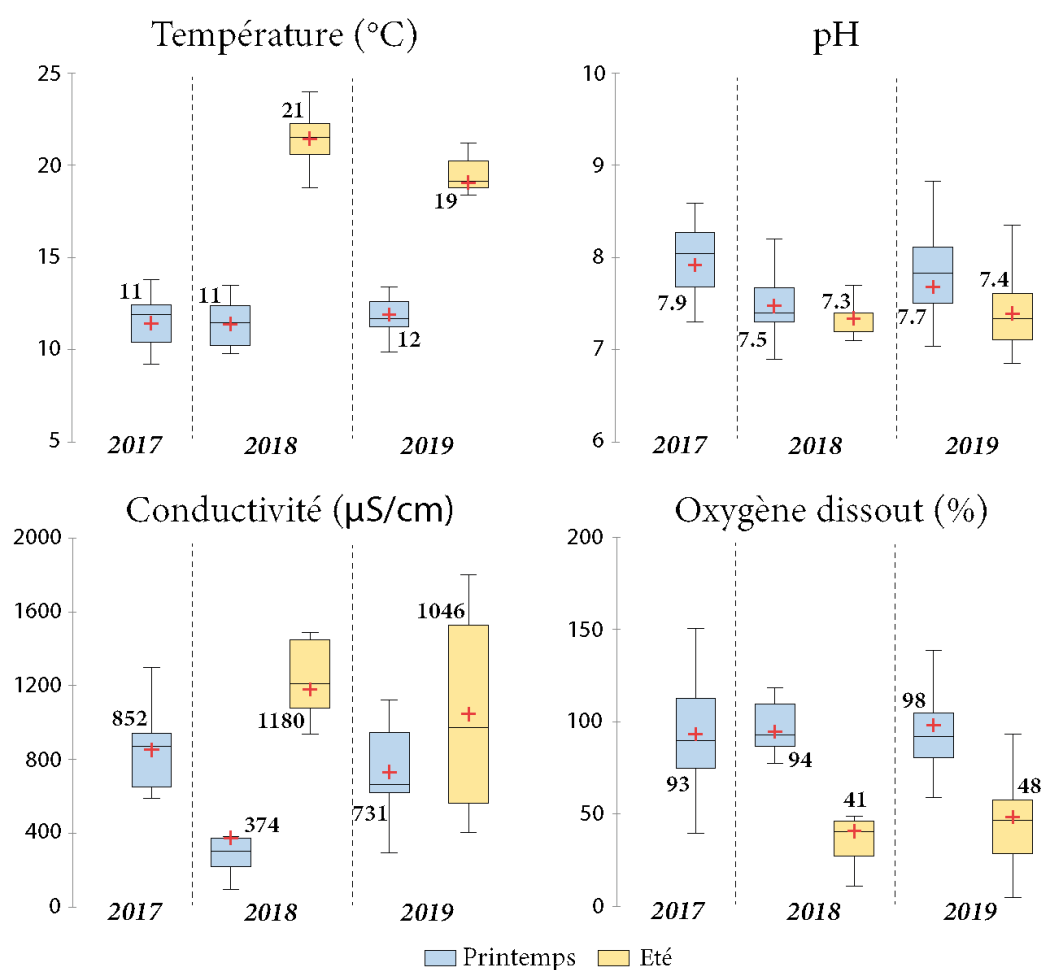


Figure 34: Température, pH, conductivité et pourcentages d'oxygène dissous au printemps 2017 ($n = 14$), 2018 ($n = 18$), 2019 ($n = 19$) et en été 2018 ($n = 12$) et 2019 ($n = 16$).

Les pourcentages d'oxygène dissous sont plus élevés au printemps qu'en été mais relativement stables d'une année à l'autre (Figure 34). En moyenne, le cours d'eau est en conditions oxygénées avec des pourcentages allant de 41 à 98 % (Figure 34). La dispersion des valeurs est cependant très variable d'une année et d'une saison à l'autre (Figure 34). En revanche, quelle que soit l'année considérée, les milieux les plus oxygénés sont les zones en écoulement, d'accumulation et/ou l'étang, tandis que les milieux les moins oxygénés se situent au niveau des rejets en eaux usées (

Tableau 22).

Tableau 22: Température (T°C), pH, conductivité (Cond. en $\mu\text{S}/\text{cm}$) et pourcentages d'oxygène dissous (O_2) au printemps (P) et en été (E) selon les prélèvements de sédiments de fond (SF, localisation Figure 14 Chapitre 2 section 2.4 p. 85) dans les zones spécifiques du cours d'eau.

		Tête de bassin versant (SF-1, 2 et 3)	Etang de la Beulie (SF-13 et 14)	Exutoire (SF-16)	Zones d'écoulement (SF-6, 7 et 8)	Zones d'accumulation (SF-11, 13 et 15b)	Rejets d'eaux usées (SF-4 et 9)	Rejets d'eaux pluviales (SF-5 et 15b)
T°C	P	9.9 - 11.5	10.4 - 12.5	9.2 - 11.5	9.8 - 13.1	10.4 - 14.7	11.4 - 13.8	9.8 - 14.7
	E	14.7 - 15.4	21.2	19.1 - 19.6	18.4 - 22.0	19.3 - 23.0	19.0 - 24.0	15.5 - 21.5
pH	P	6.9 - 7.7	6.7 - 8.8	7.7 - 8.2	7.3 - 9.1	6.7 - 8.8	7.3 - 7.9	7.3 - 8.2
	E	7.0 - 7.3	7.9	6.9 - 7.2	7.4 - 7.7	7.1 - 7.5	7.0 - 7.6	7.0 - 7.5
Cond.	P	139 - 462	304 - 1017	332 - 665	284 - 1063	304 - 1017	657 - 1300	200 - 708
	E	424 - 462	844	785 - 1080	1445 - 1603	196 - 1355	1066 - 1800	196 - 1445
O ₂	P	78 - 88	73 - 171	98 - 108	81 - 151	73 - 171	26 - 75	81 - 103
	E	15 - 49	118	17 - 36	43 - 82	28 - 76	10 - 50	35 - 76

2.2- Épaisseurs des dépôts sédimentaires dans le lit du cours d'eau

Les épaisseurs des dépôts sédimentaires dans le lit du cours d'eau ont été mesurées durant quatre campagnes de prélèvement des SF suivant la même logique amont-aval que l'échantillonnage (Figure 14 Chapitre 2 section 2.4 p. 85). L'épaisseur de sédiments présente des variabilités spatiales et temporelles importantes avec des valeurs comprises entre 1 et 77 cm (Figure 35). Dans la partie amont du cours d'eau, où le lit est bétonné (SF-5, 6, 7, 8, 9 et 10), l'épaisseur de sédiments est limitée, n'excédant pas 10 cm (Figure 35). Dans la partie en amont de l'étang de la Beulie, les épaisseurs les plus importantes ont donc été mesurées en tête de bassin versant (SF-1,2 et 3 ; 10 à 77 cm ;

Tableau 23) et en amont de l'étang de la Beulie (SF-11, 12 et 13 ; 3 à 67 cm, Figure 35). En aval de l'étang (SF-15 et 16), les épaisseurs sédimentaires sont inférieures à 15 cm, sauf en avril 2017 (24 cm, Figure 35). Le bras issu de l'arrivée d'eaux pluviales urbaines à l'ouest du bassin versant présente toutefois des accumulations sédimentaires importantes, allant jusqu'à 75 cm (Figure 35). Plus spécifiquement, les zones à fortes accumulations sont situées au niveau de méandres et/ou d'obstacles à l'écoulement, d'élargissement de la section et/ou de replat.

La variabilité temporelle de l'épaisseur sédimentaire dépend de la zone considérée. Pour la seule année où les épaisseurs sédimentaires ont été mesurées durant les deux saisons (printemps et été 2019), les dépôts sédimentaires se sont avérés localement plus épais en été qu'au printemps en amont du bassin versant (Figure 35). En termes de variabilité annuelle, les épaisseurs sédimentaires sont plus faibles au printemps 2019 que celles mesurées au printemps 2017. Toutefois, une même

épaisseur a été mesurée au niveau du delta de l'étang et des épaisseurs plus importantes ont été mesurées dans l'affluent issu du rejets d'eaux pluviales urbaines à l'ouest du bassin versant (Figure 35). En comparant les étés 2018 et 2019, on peut observer une diminution des épaisseurs sédimentaires dans les principales zones d'accumulation sauf dans le bras à l'ouest du bassin versant (Figure 35).

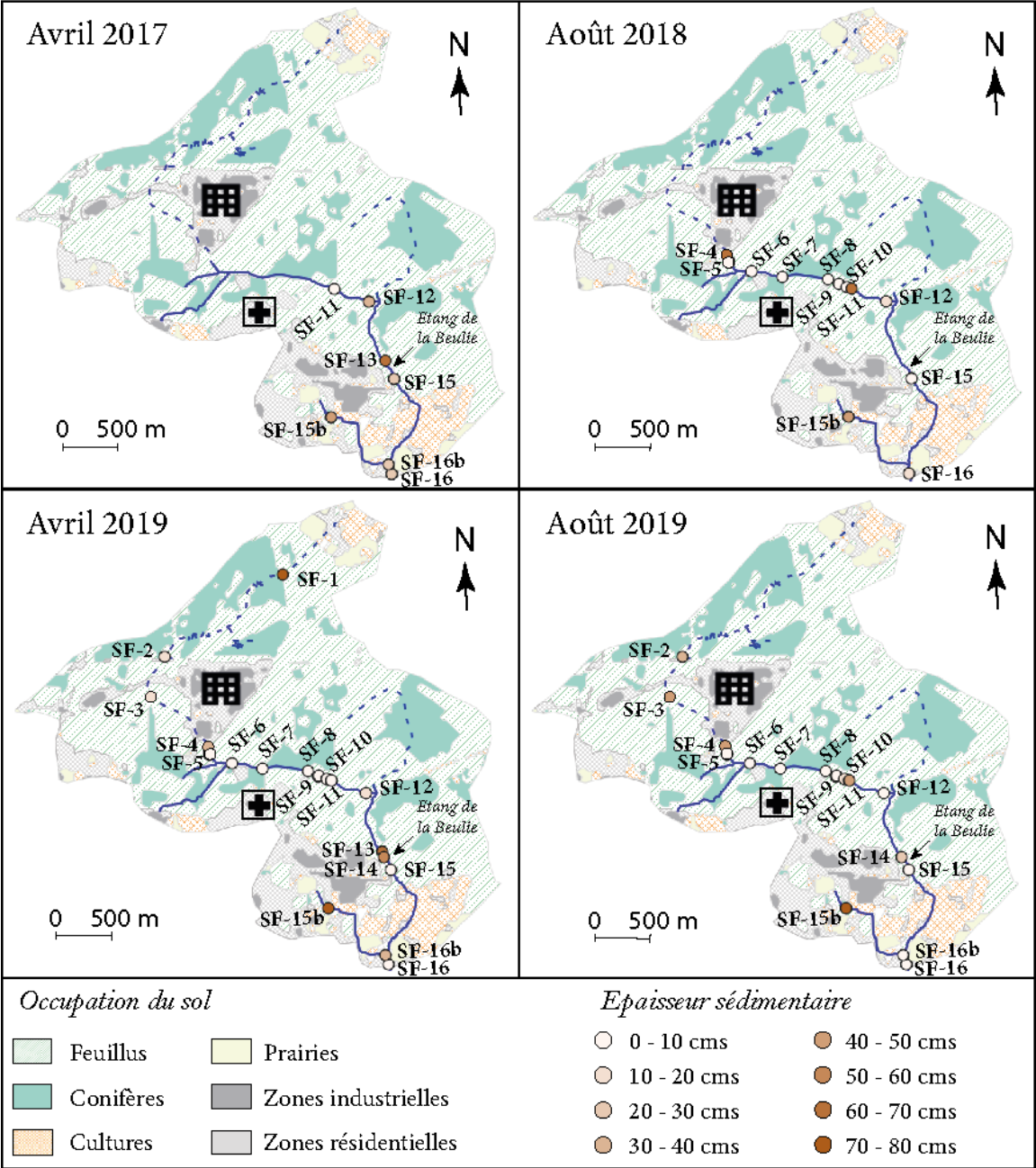


Figure 35: Epaisseurs sédimentaires mesurées dans le lit du cours d'eau durant les campagnes de prélèvements de sédiments de fond réalisées en avril 2017, août 2018, avril et août 2019.

Tableau 23: Epaisseurs des dépôts sédimentaires (en cm) mesurées au printemps (P) et en été (E) dans les zones spécifiques du cours d'eau.

Tête de bassin versant	Etang de la Beulie	Exutoire (SF-16)	Zones d'écoulement (SF-6, 7 et 8)	Zones d'accumulation	Rejets d'eaux usées	Rejets d'eaux pluviales (SF-5 et 15b)
------------------------	--------------------	------------------	-----------------------------------	----------------------	---------------------	---------------------------------------

	(SF-1, 2 et 3)	(SF-13 et 14)			(SF-11, 13 et 15b)	(SF-4 et 9)	
P	10 - 77	53 – 65	8 - 24	0 – 2	3 - 74	4 - 37	1 - 74
E	31 - 43	28	5 - 15	1 - 5	50 - 75	1 - 68	1 - 75

3. La granulométrie des phases particulières

Les pourcentages¹⁸ des différentes fractions granulométriques dans les sols (S), la charge solide (CS), les dépôts de crues (DC), les sédiments de fond (SF) et les sédiments d'interface de l'étang (BE) sont représentés selon une logique source (S), transfert (CS) et accumulation de matière (DC, SF, BE, Figure 36).

En moyenne, les zones sources de matière, les sols (S), présentent des proportions élevées de particules fines, avec 40 à 53 % de particules ayant une taille inférieure à 63 µm. Les horizons superficiels des sols (S-HA) présentent néanmoins une granulométrie plus grossière que les horizons profonds (S-HC), où les pourcentages d'argiles (1 à 8 % de particules comprises entre 0 et 2 µm) et de limons (29 à 78 % de particules comprises entre 2 et 63 µm) sont plus importants. Une forte variabilité spatiale entre les différents prélèvements de sols apparaît également, surtout au niveau des proportions de limons (26 à 78 %) et de sables grossiers (9 à 51 % de particules comprises entre 250 et 1800 µm, Figure 36).

La charge solide (CS) a des proportions de sables fins (63 – 250 µm) comprises entre 8 et 29 % selon la station mais est majoritairement grossière, avec 39 à 97 % de sables grossiers (< 250 µm, Figure 36). A l'échelle du bassin versant, la granulométrie de la CS varie essentiellement à cause de la présence de l'étang. Ainsi, les proportions moyennes de sables grossiers passent d'une moyenne de 78 % en amont de l'étang (CS-ST1) à 87 % en aval (CS-ST2), pour atteindre 69 % à l'exutoire (CS-ST3) en faveur de la fraction des sables fins (28.7 % de particules entre 63 et 250 µm, Figure 36).

Enfin, les particules qui sédimentent lorsque le débit est réduit (DC, SF et BE) ont une granulométrie très hétérogène, avec 1 à 93 % de particules supérieures à 250 µm mais avec des proportions de particules fines (< 63 µm) pouvant aller jusqu'à 58 % (BE, Figure 36). Cela reflète l'énergie nécessaire au déplacement de ces fractions dans le cours d'eau et la dynamique hydro-sédimentaire à un instant t. Logiquement, les dépôts de crue (DC) présentent la granulométrie la plus grossière (65 % de particules supérieures à 250 µm en moyenne) et les sédiments d'interface de l'étang (BE) la plus fine (58 % de particules inférieurs à 63 µm en moyenne, Figure 36). La fraction limoneuse des BE, comprise entre 40 et 72 % présente une grande variabilité spatiale liée à un léger granoclassement des dépôts dans l'axe du bassin, du delta vers l'exutoire (Figure 36). Les sédiments de fond du cours d'eau (SF) présentent généralement une granulométrie intermédiaire (39 à 68 % de particules comprises en 63 et 250 µm, Figure 36) et les proportions de chaque phase granulométrique présentent de fortes variations à l'échelle du bassin versant, hormis celle des argiles (Figure 36), systématiquement très faible.

¹⁸ Les pourcentages mesurés par granulométrie laser pour les sols, les dépôts de crue, les sédiments de fond et les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie, sont des pourcentages volumiques, tandis que ceux calculés pour la charge solide sont des pourcentages massiques.

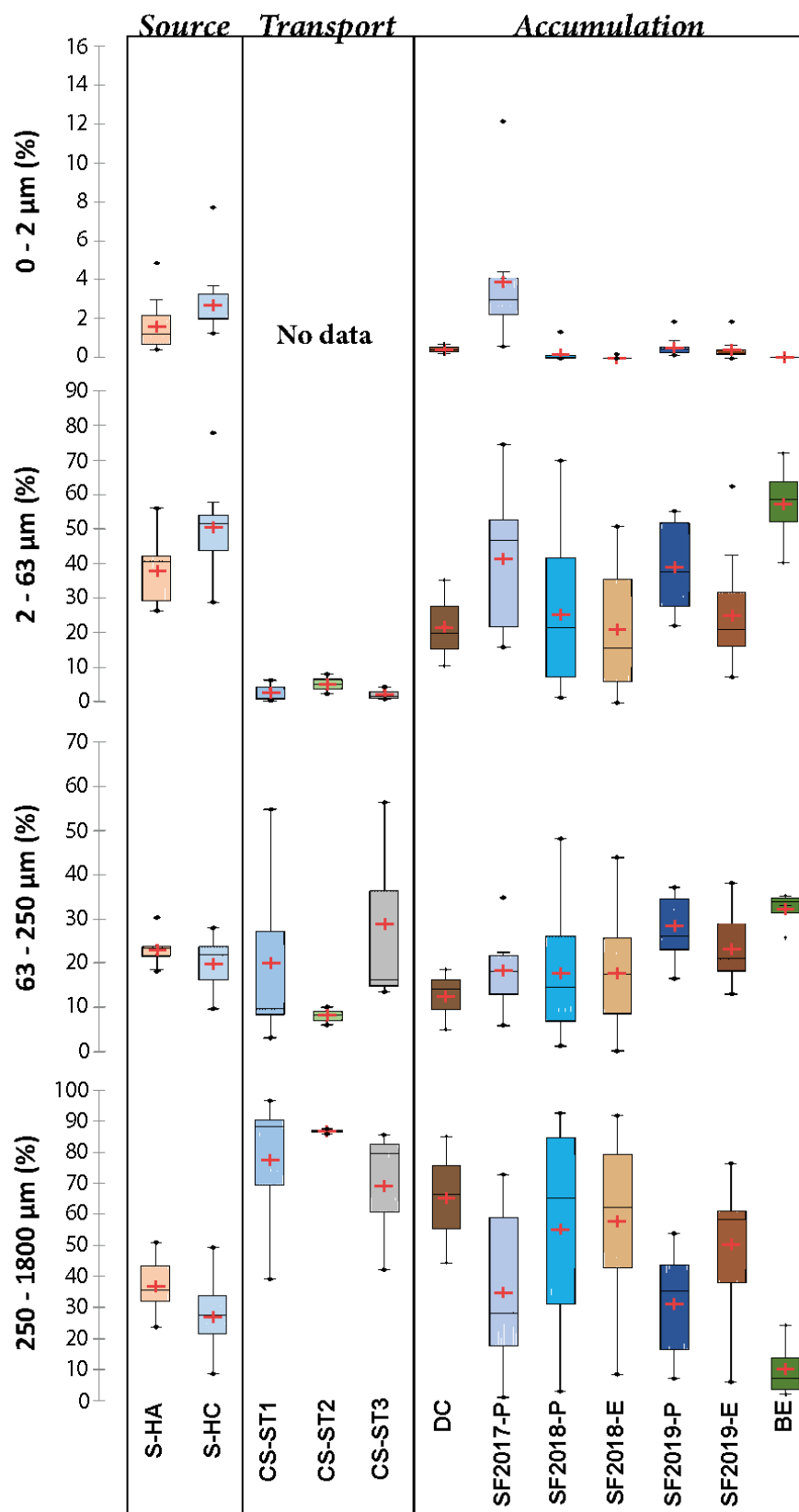


Figure 36: Distribution granulométrique des particules contenues dans les horizons superficiels (S-HA, $n = 13$) et profonds des sols (S-HC, $n = 13$), la charge solide (CS) prélevée au niveau des trois stations de suivi (ST1 ($n = 7$), ST2 ($n = 2$) et ST3 ($n = 3$)), dans les dépôts de crue (DC, $n = 3$) prélevés au niveau de la station 1, dans les sédiments de fond (SF) échantillonnés aux printemps 2017 (2017-P, $n = 8$), 2018 (2018-P, $n = 18$), 2019 (2019-P, $n = 19$) et en été 2018 (2018-E, $n = 12$), 2019 (2019-E, $n = 16$), ainsi que dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE, $n = 4$).

4. La composition minéralogique de la phase particulière

La composition minéralogique a été évaluée pour un échantillon de BE, des horizons superficiels (S-HA) et profonds (S-HC) de 2 profils pédologiques, des échantillons de SF prélevés au niveau de rejets en eaux usées (SF-4) et en eaux pluviales (SF-5 et SF-15b), et en aval de l'étang de la Beulie (SF-15, Tableau 24). Les campagnes concernées ont été réalisées aux printemps 2017 (SF2017-P) et 2018 (SF2018-P, Tableau 24). Les phases minérales identifiées, cohérentes avec le contexte géologique du bassin versant, présentent une variabilité spatiale et temporelle limitée (Tableau 24).

La présence de quartz, d'orthose et d'albite a été identifiée dans la totalité des échantillons analysés (Tableau 24). La calcite a uniquement été détectée dans les échantillons de SF et les BE. Dans les SF échantillonnés dans le bras issu de l'arrivée d'eaux pluviales à l'ouest (SF-15b), sa présence a été confirmée (Tableau 24). La superposition avec les pics caractéristiques d'autres phases minérales ne permet pas d'attester sa présence dans ceux situés au niveau des rejets de la PGA (SF-4) ainsi qu'en aval de l'étang de la Beulie (SF-15), où elle est cependant soupçonnée (Tableau 24). De la smectite a été identifiée dans les échantillons, sauf dans les horizons superficiels de sols (S-HA) où elle n'est que suspectée, et dans les SF prélevés en aval de l'étang (Tableau 24). L'aragonite a uniquement été détectée en 2018, dans les SF prélevés au niveau des rejets de la PGA et dans les BE (Tableau 24).

Tableau 24 : Présence (« X »), absence (« - ») ou présence suspectée (« (X) ») des phases minérales identifiées dans des prélèvements d'horizons superficiels (S-HA) et profonds de sols (S-HC), de sédiments de fond des campagnes réalisées aux printemps 2017 (SF2017-P) et 2018 (SF2018-P), ainsi que pour un échantillon de sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE).

Type d'échantillon	Identifiant	Quartz	Orthose	Albite	Calcite	Aragonite	Smectite
Horizon A (S-HA)	S-HA-2	X	X	X	-	-	(X)
	S-HA-7	X	X	X	-	-	-
Horizon C (S-HC)	S-HC-2	X	X	X	-	-	X
	S-HC-7	X	X	X	-	-	X
Sédiments de fond du cours d'eau (SF)	SF2018-4-P	X	X	X	(X)	X	X
	SF2017-5-P	X	X	X	-	-	X
	SF2017-15-P	X	X	X	-	-	-
	SF2018-15-P	X	X	X	(X)	-	-
	SF2017-15b-P	X	X	X	X	-	X
	SF2018-15b-P	X	X	X	X	-	X
Sédiments superficiels de l'étang (BE)	BE-3	X	X	X	X	X	(X)

5. La géochimie de la phase particulaire

5.1- Teneurs et caractéristiques de la matière organique particulaire

Les teneurs en carbone organique total (COT) ont été mesurées dans toutes les matrices solides échantillonnées (Figure 37). Les caractéristiques de la matière organique (MO), obtenues par pyrolyse Rock-Eval, à savoir le pic S2, l'indice hydrogène (IH) et indice oxygène (IO), ont été évalués afin de poser des hypothèses sur les sources principales et/ou l'état de dégradation de la MO (Figure 38).

Dans les horizons superficiels de sols, les teneurs en COT varient de 1 à 6 % (S-HA, 4 % en moyenne, Figure 37). Une variabilité apparaît selon le type de sol et le couvert végétal, avec des teneurs plus faibles dans les sols prélevés en contexte agricole. Ces teneurs restent supérieures à celles mesurées dans les horizons profonds, où les teneurs en COT sont inférieures à 1 % et donc en limite de détection de l'appareil (S-HC, Figure 37).

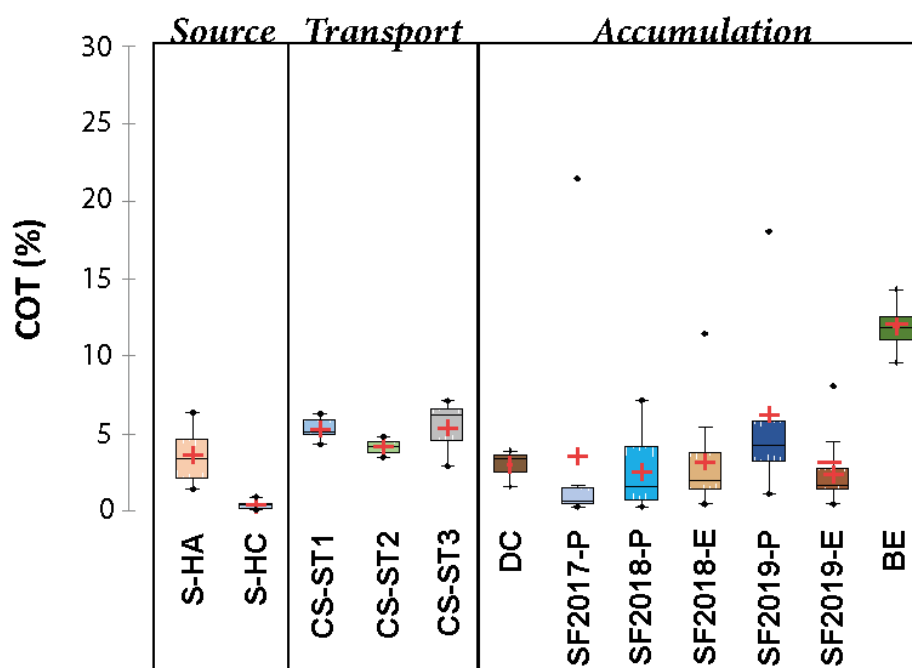


Figure 37: Pourcentage de carbone organique total (COT) contenu dans les horizons superficiels (S-HA, $n = 13$) et profond de sols (S-HC, $n = 13$), la charge solide (CS) prélevée au niveau des trois stations de suivi (ST1 ($n = 6$), ST2 ($n = 2$) et ST3 ($n = 3$)), les dépôts de crue (DC, $n = 3$), les sédiments de fond (SF) prélevés aux printemps 2017 (2017-P, $n = 14$), 2018 (2018-P, $n = 18$), 2019 (2019-P, $n = 19$) et en été 2018 (2018-E, $n = 12$) et 2019 (2019-E, $n = 16$), ainsi que dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE, $n = 4$).

En moyenne, la CS présente de faibles enrichissements en MO par rapports aux S-HA, avec 3 à 7 % de COT (5 % en moyenne, Figure 37). A l'échelle du bassin versant, les teneurs diminuent dans la CS en aval de l'étang (5 % en moyenne en CS-ST1, puis 4 % en CS-ST2) et augmentent vers l'exutoire (6 % en CS-ST3, Figure 37). Une faible variabilité temporelle apparaît au niveau de ST1 (de 4 à 6 % de COT) et ST2 (de 3 à 5 % de COT), mais celle-ci est plus importante en ST3 (de 3 à 7 % de COT, Figure 37).

Les DC présentent des teneurs en COT faibles, comprises entre 2 et 4 % (3 % en moyenne), et les BE les teneurs les plus élevées, comprises entre 10 et 14 % (12 % en moyenne, Figure 37). Les SF montrent des teneurs intermédiaires, fluctuant entre 1 et 21 % (4 % en moyenne, Figure 37). A l'échelle du bassin versant, une forte variabilité spatio-temporelle apparaît dans les SF, avec des teneurs généralement plus élevées au printemps (Figure 37) et dans les zones d'accumulation (

Tableau 25).

Les diagrammes S2/TOC et IH/IO suggèrent que la MO est d'origine terrestre voire mixte. En effet, les échantillons se distribuent entre le pôle de Type II (origine mixte) et le pôle de Type III (origine terrestre, Figure 38), mais cette distribution peut également résulter de l'oxygénation de la MO plus poussée dans le type III. Les horizons pédologiques sont par ailleurs systématiquement dans le type III (Figure 38a). Les échantillons de BE sont, eux, systématiquement dans le pôle de type II, tandis que les échantillons de SF et de CS se retrouvent distribués entre les deux pôles (Figure 38b, c et d). On peut supposer que le signal obtenu pour les échantillons de BE s'explique par une MO issue à la fois de l'érosion des sols et de la production authigène. La signature des sols témoigne, elle, d'une MO terrestre plutôt oxydée. Pour les SF et la CS, il est difficile d'établir des distinctions puisque les signatures observées peuvent témoigner d'apports localement différents (d'origine terrestre ou liés à une production authigène), mais également de conditions favorables à l'oxydation de la MO. Spatialement, il est toutefois intéressant de noter que la signature observée dans les SF prélevés au niveau des rejets d'eaux usées se distinguent de la plupart des SF prélevés à l'échelle du bassin versant (Figure 38c,

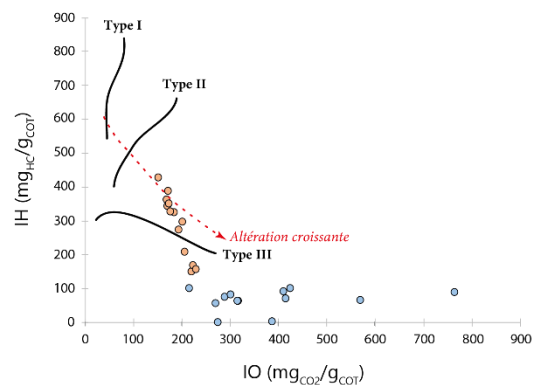
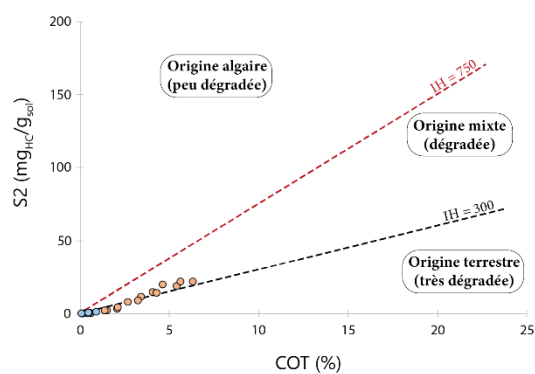
Tableau 25). En effet, les SF prélevés au niveau des rejets d'eaux usées se rapprochent du pôle de type II (Figure 38c,

Tableau 25), suggérant soit une production authigène de MO, soit la remobilisation d'une MO moins dégradée. Les zones d'accumulation sédimentaire en aval de ces rejets tendent ainsi également vers le pôle de type II (Figure 38c,

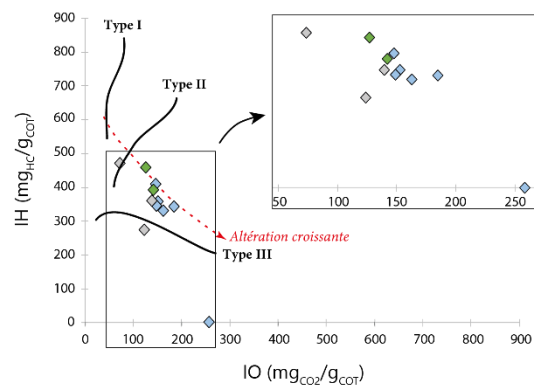
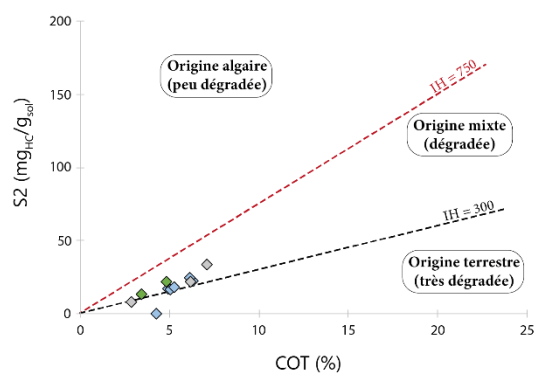
Tableau 25). De la même façon, la signature observée dans la CS montre une distinction nette entre celle prélevée en amont de l'étang de la Beulie (CS-ST1) ayant un IO supérieur à 150, et celle prélevée en aval ayant un IO inférieur (CS-ST2 et ST3, Figure 38b). Les SF prélevés au niveau des rejets d'eaux usées et à l'exutoire tendent davantage vers le type II en été, tandis que la MO de l'étang de la Beulie semble surtout d'origine terrestre (

Tableau 25). Ces paramètres n'apparaissent donc pas suffisamment discriminants pour constituer des traceurs de sources de matière et de la dynamique sédimentaire.

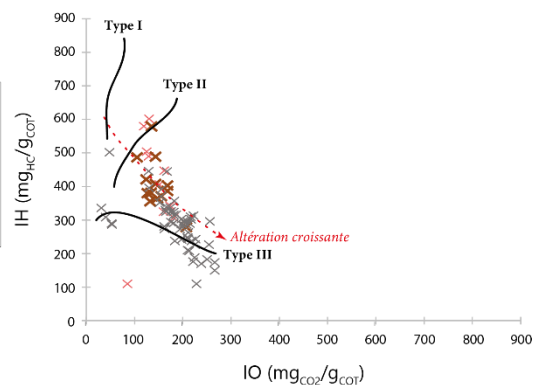
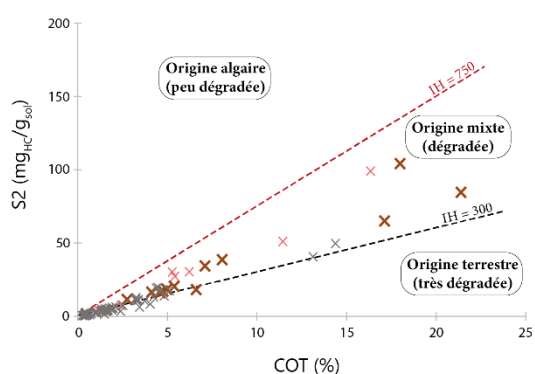
a) Les sols (S)



b) La charge solide (CS)



c) Les sédiments de fond (SF)



d) Les dépôts de crue (DC) et sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE)

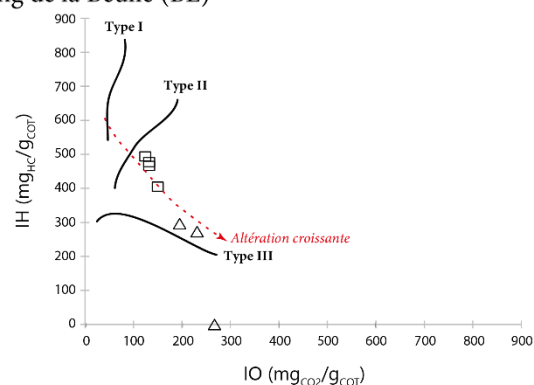
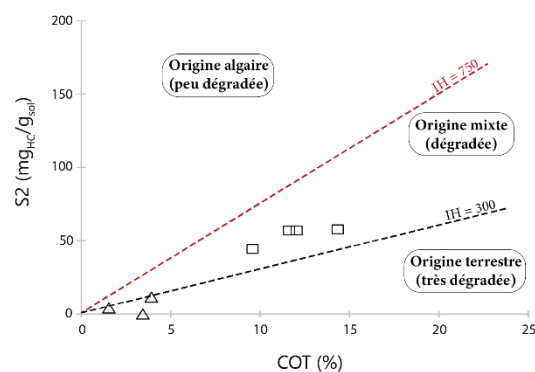


Figure 38: Diagramme S2 / COT et diagramme de Van Krevelen (indice hydrogène (IH) / indice oxygène (IO)) de a) les horizons superficiels (S-HA) et profonds des sols (S-HC), b) de la charge solide (CS) en amont du bassin versant (ST1), en aval de l'étang (ST2) et à l'exutoire, c) des sédiments de fond (SF) à l'échelle du bassin versant, au niveau des rejets anthropiques (eaux usées et eaux pluviales urbaines) et dans les zones d'accumulation sédimentaire, d) des dépôts de crue (DC) et des sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE).

Tableau 25: Pourcentage de carbone organique total (COT) et type de matière organique au printemps (P) et en été (E) selon les prélèvements de sédiments de fond (SF, localisation Figure 14 Chapitre 2 section 2.4 p. 85) dans les zones spécifiques du cours d'eau.

		Tête de bassin versant (SF-1, 2 et 3)	Étang de la Beulie (SF-13 et 14)	Exutoire (SF-16)	Zones d'écoulement (SF-6, 7 et 8)	Zones d'accumulation (SF-11, 13 et 15b)	Rejets d'eaux usées (SF-4 et 9)	Rejets d'eaux pluviales (SF-5 et 15b)
COT	P	2 – 13	5 - 21	< 1 - 2	< 1 - 3	5 - 21	< 1 - 16	2 - 5
	E	2 - 3	< 1	3 - 4	2	3 - 8	1 - 5	1 - 8
Type MO	P	III	II - III	III	II - III	II	II - III	II - III
	E	III	III	II	II - III	II	II	II - III

5.2- Teneurs en éléments majeurs et traces en phase particulière

Sept éléments majeurs (K, Ca, Ti, Fe et Mn) et traces (Rb et Sr) ont été quantifiés dans la totalité des matrices solides échantillonnées. Les résultats sont présentés dans les horizons superficiels des sols (S-HA) des différents types de sols (Figure 39), qui représentent la principale source de matière soumise à l'érosion. La signature des horizons profonds (S-HC) et des sédiments profonds de l'étang de la Beulie (BE-C) sont, quant à eux, présentés à titre de fond géochimique local (Figure 39).

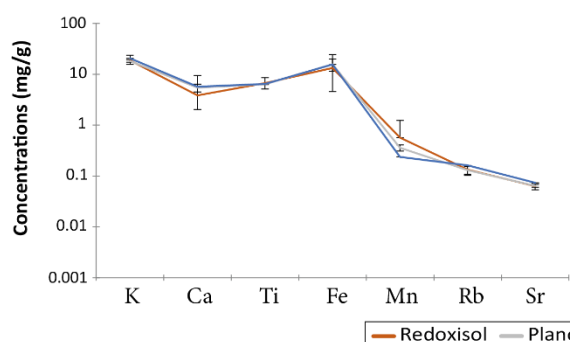
Dans les horizons superficiels (S-HA), le Fe et le K sont les éléments les plus abondants avec des concentrations respectives allant de 4.6 à 24.6 mg/g et de 15.7 à 23.8 mg/g (14.1 et 19.0 mg/g en moyenne, Figure 39a). Le Ca est l'élément le moins concentré, avec des teneurs n'excédant pas 9.4 mg/g (4.4 mg/g en moyenne, Figure 39a). Les concentrations en Ti sont comprises entre 5.2 et 8.6 mg/g (6.6 mg/g en moyenne, Figure 39a). Avec des concentrations comprises entre 0 et 1.24 mg/g (0.48 mg/g en moyenne, Figure 39a), le Mn est considéré comme un élément trace. Le Sr présente les teneurs les plus faibles, avec des valeurs allant de 0.05 à 0.07 mg/g (0.06 mg/g en moyenne) et le Rb présente des teneurs intermédiaires, comprises entre 0.10 et 0.16 mg/g (0.14 mg/g en moyenne, Figure 39a). Le Ca, le Fe et le Mn sont les éléments qui présentent la plus grande dispersion selon les sondages de sols (Figure 39a). La géochimie des S-HA est peu variable entre les différents types de sols, excepté pour Mn qui présente des concentrations plus faibles dans le Brunisol et les Planosols que dans les Rédoxisols (Figure 39a).

Dans les horizons profonds (S-HC), le Fe et le K sont également les éléments les plus concentrés, avec des teneurs respectives allant de 17.8 à 42.8 mg/g et de 14.7 à 21.4 mg/g (29.7 et 17.9 mg/g en moyenne, Figure 39b). Les concentrations en Ca, comprises entre 2.5 et 10.8 mg/g (4.8 mg/g en moyenne), sont également les plus faibles parmi les éléments majeurs mesurés (Figure 39b). Les teneurs en Ti sont comprises entre 5.7 et 7.3 mg/g (6.5 mg/g en moyenne) et celles en Mn entre 0 et 0.57 mg/g (0.19 mg/g en moyenne, Figure 39b). Le Sr est toujours l'élément le moins abondant avec des concentrations allant de 0.05 à 0.07 mg/g (0.06 mg/g en moyenne) et le contenu en Rb est compris entre 0.15 et 0.21 mg/g (0.17 mg/g en moyenne, Figure 39b). Mise à part pour le Mn qui présente des teneurs plus faibles dans les Planosols, la géochimie des S-HC varie peu (Figure 39b).

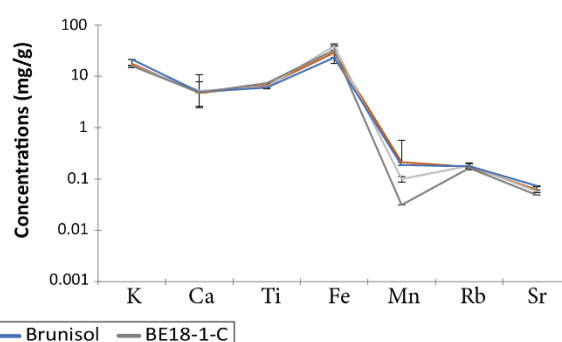
Sauf pour le Mn, les teneurs en éléments majeurs et traces sont de même ordre entre les horizons profonds des sols (S-HC) et les sédiments profonds de l'étang de la Beulie (BE-C, Figure 39b). Dans les BE-C, les concentrations en Fe et en K sont respectivement comprises entre 20.6 et 32.2 mg/g (249 mg/g en moyenne), et entre 16.0 et 17.5 mg/g (16.9 en moyenne, Figure 39b). Les teneurs en Ca

vont de 4.6 à 4.8 mg/g (4.7 mg/g en moyenne) et celles en Ti, de 5.2 à 7.4 mg/g (5.9 mg/g en moyenne, Figure 39b). Le Rb est l'élément trace le plus concentré avec des teneurs comprises entre 0.14 et 0.16 mg/g (0.15 en moyenne, Figure 39b). Les teneurs en Sr sont de 0.05 mg/g et avec des concentrations allant de 0.02 à 0.03 mg/g (0.02 mg/g en moyenne), le Mn est, quant à lui, l'élément le moins concentré (Figure 39b).

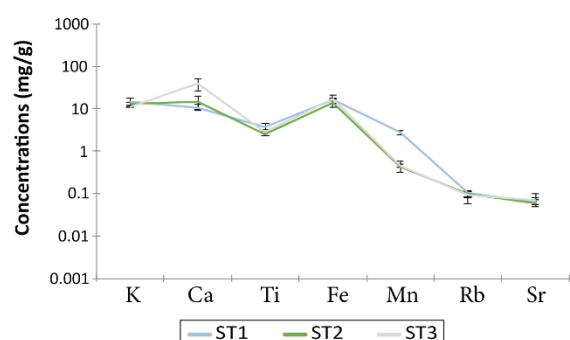
(a) Sols : horizons de surface (S-HA)



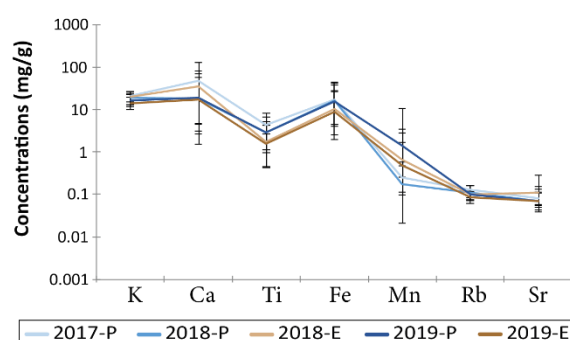
(b) Sols et sédiments de l'étang : horizons profonds (S-HC & BE-C)



(c) Charge solide (CS)



(d) Sédiments de fond (SF)



(e) Dépôts de crues (DC) et sédiments superficiels de l'étang (BE)

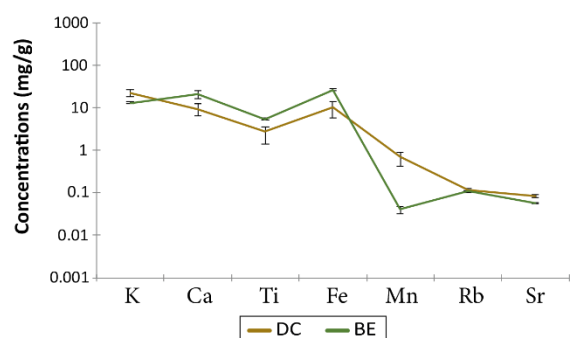


Figure 39: Teneurs en éléments majeurs (K, Ca, Ti, Fe) et traces (Mn, Rb, Sr) dans les horizons superficiels et profonds selon le type de sols (Rédoxisols, n = 10 ; Planosol, n = 2 ; Brunisol, n = 1), dans les sédiments profonds de l'étang (BE-C, n = 1), dans la charge solide (CS) prélevée aux trois stations (ST1, n = 5 ; ST2, n = 2 ; ST3, n = 2), dans les sédiments de fond (SF) prélevés aux printemps 2017 (2017-P, n = 8), 2018 (2018-P, n = 18), 2019 (2019-P, n = 19) et en été 2018 (2018-E, n = 12) et 2019 (2019-E, n = 16), ainsi que dans les dépôts de crues (DC, n = 3) et les sédiments d'interface de l'étang (BE, n = 3).

Dans la CS, le Ca et le Fe sont les éléments les plus concentrés, avec des teneurs allant respectivement de 9.1 à 51.5 mg/g (17.7 mg/g en moyenne) et de 10.5 à 21.1 mg/g (16.0 mg/g en moyenne, Figure 39c). Le K et le Ti présentent des concentrations plus faibles, respectivement comprises entre 10.6 et 17.9 mg/g (13.3 mg/g en moyenne), et entre 2.3 et 4.5 mg/g (3.2 mg/g en moyenne, Figure 39c). Le Mn est l'élément trace le plus concentré avec des teneurs comprises entre 0.31 et 3.05 mg/g (1.74 mg/g en moyenne, Figure 39c). Le Sr est le moins abondant, entre 0.05 et 0.08 mg/g (0.06 mg/g en moyenne) et le Rb présente des teneurs « intermédiaires », comprises entre 0.08 et 0.12 mg/g (0.10 mg/g en moyenne, Figure 39c). Le Ca et le Mn sont les éléments qui présentent les plus grandes dispersions. Les teneurs les plus importantes en Mn sont mesurées dans l'échantillon prélevé dans la partie amont du bassin versant (CS-ST1), tandis que celles en Ca sont quantifiées à l'exutoire (CS-ST3, Figure 39c).

Dans les SF, le Ca et le Fe présentent aussi les plus fortes concentrations, respectivement comprises entre 1.5 et 130.0 mg/g (25.8 mg/g en moyenne), et entre 2.0 et 44.5 mg/g (13.8 mg/g en moyenne, Figure 39d). Le contenu en K est compris entre 9.9 et 26.8 mg/g (18.1 mg/g en moyenne) et celui en Ti est le plus faible des éléments majeurs, allant de 0.4 à 8.2 mg/g (2.7 mg/g en moyenne, Figure 39d). Tel que dans les CS, le Mn présente la plus forte concentration des éléments traces (0 à 10.38 mg/g (0.62 mg/g en moyenne)) et peut d'ailleurs atteindre des concentrations nettement supérieures à celles des horizons superficiels des sols (S-HA, Figure 39a et d). Le Rb a une concentration « intermédiaire » et le Sr la plus faible (respectivement 0.06 à 0.16 mg/g (0.10 mg/g en moyenne) et 0.04 à 0.28 mg/g (0.08 mg/g en moyenne), Figure 39d).

Dans les DC et les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE), le contenu en Ca et Fe est le plus important, avec des concentrations respectives allant de 1.4 à 25.9 mg/g (13.3 mg/g en moyenne) et de 0.4 à 28.2 mg/g (15.4 mg/g en moyenne, Figure 39e). Le Ti présente les teneurs les plus basses, comprises entre 5.1 et 13.8 mg/g (7.5 mg/g en moyenne) et le Fe des teneurs « intermédiaires », comprises entre 6.6 et 13.9 mg/g (11.4 mg/g, Figure 39e). Le Mn a des teneurs comprises entre 0.03 et 0.12 mg/g (0.07 mg/g en moyenne), mais celles-ci sont supérieures dans les DC que dans les BE (Figure 39e). Tout comme dans les autres phases particulières au sein du cours d'eau, le Rb présente des valeurs « intermédiaires » avec des teneurs allant de 0.08 à 0.11 mg/g (0.10 mg/g en moyenne) et le Sr est le plus faiblement concentré avec une teneur de 0.06 mg/g (Figure 39e). La variabilité spatiale au sein de l'étang semble très limitée, en revanche une variabilité temporelle apparaît entre les différents DC (Figure 39e).

Les éléments chimiques ayant des variabilités inter-compartiments, à l'échelle du bassin versant et temporelle particulières

Le Mn

Le Mn apparaît plus concentré dans les horizons superficiels (S-HA) que dans les horizons profonds des sols (S-HC, Figure 39a et b). Par ailleurs, il semble se distinguer entre les différents types de sols. Cet élément chimique présente des teneurs supérieures dans la CS prélevée en amont du bassin versant (CS-ST1) que celle prélevée en aval de l'étang de la Beulie (CS-ST2 et 3, Figure 39b). De même, il est plus concentré dans les DC que dans les BE (Figure 39e).

Le Ca

Le Ca apparaît peu variable au sein des profils pédologiques et entre les différents types de sols (Figure 39a et b). Néanmoins, il est plus concentré dans la CS prélevée à l'exutoire du bassin

versant (CS-ST3) que celle prélevée en amont et en aval de l'étang de la Beulie (CS-ST1 et 2), et les sédiments d'interface de l'étang (BE) présentent des concentrations supérieures aux DC (Figure 39c et e).

Le Ti et le Fe

Les teneurs en Ti et en Fe apparaissent peu variables dans les différents horizons et types de sols, ainsi que dans la CS (Figure 39a,b et c). Dans les SF, ces éléments chimiques sont plus concentrés au printemps qu'en été (Figure 39d). Ils sont également plus concentrés dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE) que dans les DC (Figure 39e).

6. Les contaminants d'origine anthropique

6.1- Teneurs en éléments en traces métalliques

Les teneurs en Pb, en Zn et en Cu ont été mesurées dans toutes les matrices solides échantillonnées. Les résultats sont présentés selon une logique source-puits (Figure 40).

Dans les horizons superficiels des sols (S-HA), le Pb et le Zn présentent des teneurs respectives comprises entre 41.7 et 94.6 µg/g (58.3 µg/g en moyenne), et entre 23.4 et 102.9 µg/g (46.4 µg/g en moyenne, Figure 40). Les teneurs en Cu sont plus faibles, allant de 0 à 105.1 µg/g (16.4 µg/g en moyenne, Figure 40). Les teneurs sont variables d'un sol à un autre : les plus élevées en Pb et en Zn ont été mesurées dans le Brunisol (localisation Figure 13 Chapitre 2 section 2.1 p. 82), et celles en Cu dans les sols prélevés en contexte agricole (localisation Figure 13 Chapitre 2 section 2.1 p. 82).

Dans les horizons profonds (S-HC), les teneurs en Pb et en Cu sont plus faibles que dans les S-HA, avec des concentrations respectives allant de 36.9 à 62.1 µg/g (50.0 µg/g en moyenne) et de 0 à 20 µg/g (5.8 µg/g en moyenne, Figure 40). Le Zn est l'élément le plus concentré, fluctuant entre 39.5 et 89.7 µg/g (69.6 µg/g en moyenne, Figure 40). Dans les sédiments profonds de l'étang de la Beulie (BE-C), le Zn présente des teneurs entre 33.9 et 50.1 µg/g (33.9 µg/g en moyenne) et les gammes de concentrations du Pb et du Cu sont similaires, respectivement de 42.3 à 54.6 µg/g (43.6 µg/g en moyenne), et de 0 à 20.0 µg/g (6.7 µg/g en moyenne, Figure 40).

La CS présente des teneurs en Zn et en Cu plus élevées que dans les sources (Figure 40). Pour le Pb, les teneurs sont du même ordre de grandeur (Figure 40). Zn est l'ETM le plus concentré, entre 163.5 et 424.6 µg/g (283.2 µg/g en moyenne, Figure 40). Le Cu est l'élément le moins abondant, avec des teneurs entre 18.2 et 59.1 µg/g (37.3 µg/g en moyenne), tandis que les teneurs en Pb varient entre 42.5 et 82.3 µg/g (58.2 µg/g en moyenne, Figure 40).

Dans les DC, Zn présente toujours les teneurs les plus élevées, comprises entre 44.4 et 112.1 µg/g (83.6 µg/g en moyenne, Figure 40). Cu présente les concentrations les plus faibles, allant de 11.0 à 20.1 µg/g (14.8 µg/g en moyenne) et Pb des concentrations « intermédiaires », comprises entre 58.8 et 88.2 µg/g (76.2 µg/g en moyenne, Figure 40). Les teneurs en Zn et Pb sont variables d'un événement à un autre (Figure 40).

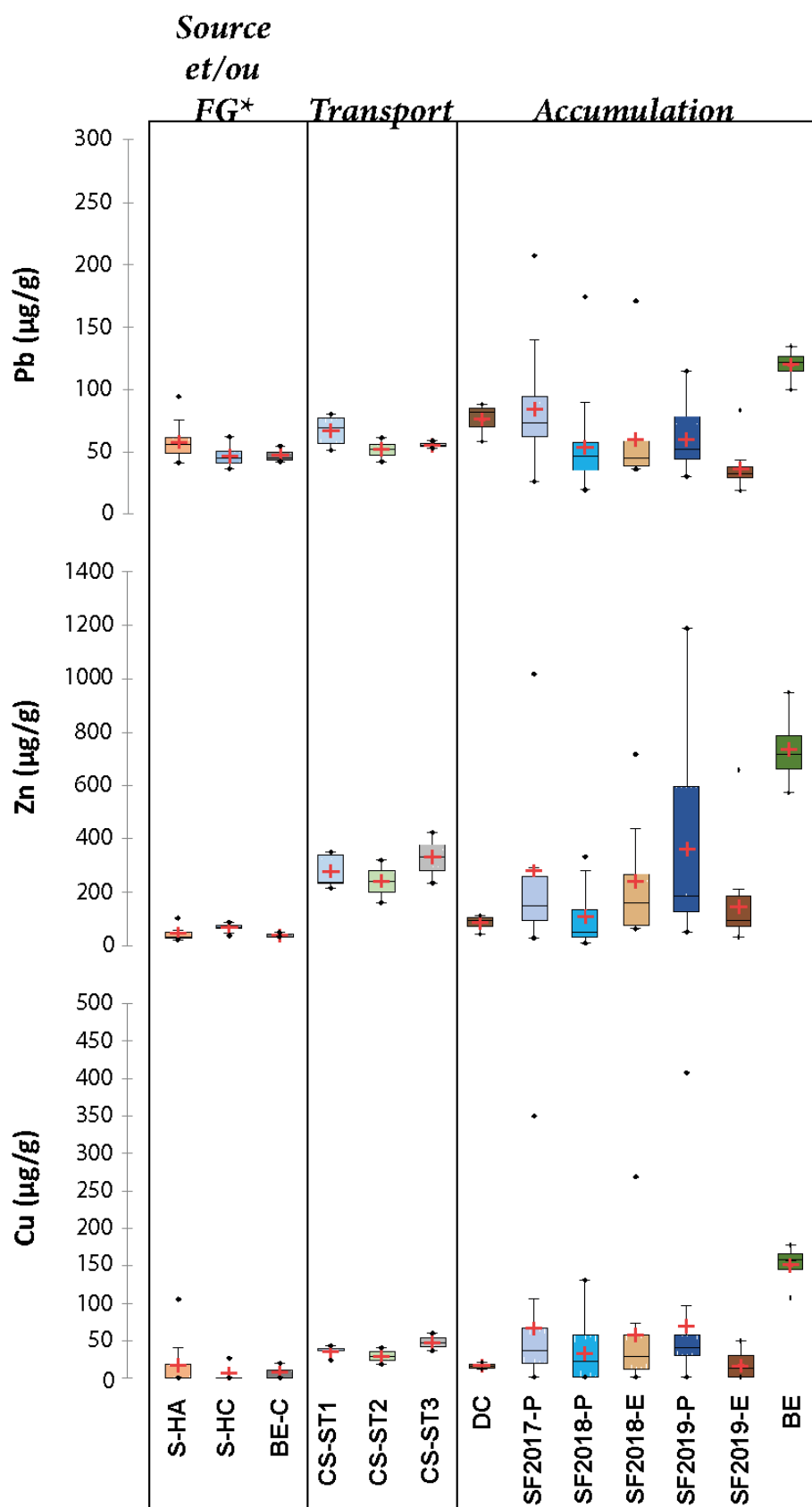


Figure 40: Teneurs en Pb, Zn et Cu contenues dans les horizons superficiels (S-HA, $n = 13$) et profond de sols (S-HC, $n = 13$), la charge solide (CS) prélevée au niveau des trois stations de suivi (ST1 ($n = 6$), ST2 ($n = 2$) et ST3 ($n = 3$)), les dépôts de crue (DC, $n = 3$), les sédiments de fond (SF) prélevés aux printemps 2017 (2017-P, $n = 14$), 2018 (2018-P, $n = 18$), 2019 (2019-P, $n = 19$) et en été 2018 (2018-E, $n = 12$) et 2019 (2019-E, $n = 16$), ainsi que dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE, $n = 4$).

Dans les SF, la dispersion est plus importante que pour les données mesurées dans la CS et les DC, même si les valeurs absolues moyennes sont du même ordre de grandeur (Figure 40). Les 3 ETM investigués ont des tendances similaires dans les différents sets échantillonnés. Aucune tendance saisonnière claire ne se distingue. Le Zn est toujours l'ETM le plus abondant, avec des teneurs allant de 7.2 µg/g à 1.2 mg/g (225.6 µg/g en moyenne, Figure 40). Le Pb et le Cu présentent des concentrations plus faibles, respectivement comprises entre 19.0 et 206.9 µg/g (58.4 µg/g en moyenne), et entre 0 et 406.1 µg/g (47.6 µg/g en moyenne, Figure 40).

Les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE) ont des teneurs en ETM nettement supérieures vis-à-vis des autres compartiments (Figure 40). L'élément le plus abondant est toujours le Zn, avec des teneurs comprises entre 569.6 et 944.1 µg/g (734.6 µg/g en moyenne, Figure 40). En revanche, c'est le Pb qui présente les teneurs les plus faibles et le Cu une concentration « intermédiaire », allant respectivement de 100.2 à 135.0 µg/g (119.7 µg/g en moyenne), et de 106.4 à 176.5 µg/g (149.6 µg/g en moyenne, Figure 40).

Les variabilités spatiales (inter-compartiments et à l'échelle du bassin versant) des ETM

Le Pb

Les horizons profonds des sols (S-HC) et les sédiments de fond de l'étang (BE-C, Figure 40) ont des concentrations en Pb similaires (Figure 40). Les horizons superficiels des sols (S-HA) sont en moyenne légèrement plus concentrés. Le Pb est moins concentré dans la CS prélevée en aval de l'étang de la Beulie (CS-ST2 et 3) que dans celle prélevée en amont (CS-ST1, Figure 40). Les concentrations moyennes en Pb dans la CS, les DC et les SF présentent des ordres de grandeurs similaires (Figure 40). Les concentrations maximales dans les SF sont toutefois très élevées, tout comme les teneurs mesurées dans les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (Figure 40).

Le Zn

Le Zn apparaît en moyenne plus concentré dans les horizons profonds des sols (S-HC) que dans les horizons superficiels (Figure 40). La CS, les SF et les BE ont des concentrations en Zn supérieures à celles mesurées dans les sols (Figure 40). Les teneurs moyennes en Zn augmentent dans la CS prélevée à l'exutoire (CS-ST3, Figure 40). Tout comme pour le Pb, la CS et les SF présentent des concentrations moyennes en Zn proches, mais les SF peuvent présenter des concentrations maximales aussi élevées que celles mesurées dans les BE (Figure 40).

Le Cu

Mise à part dans les sols, le Cu présente les mêmes variations inter-compartiments et à l'échelle du bassin versant que le Zn (Figure 40).

6.2- Teneurs en molécules pharmaceutiques

Les concentrations en produits pharmaceutiques (PPs) ont été mesurées en phase dissoute dans les rejets d'eaux usées de la PGA et de l'HP, sources déclarées de ces molécules (on ne peut éluder de possibles fuites des réseaux d'eaux usées domestiques), ainsi que dans les différentes matrices solides.

Dans les rejets d'eaux usées de la PGA, seuls 5 PPs ont été quantifiés parmi les 10 composés investigués. L'ACA¹⁹ est le plus abondant, avec une concentration égale à 2.17 µg/L, tandis que l'OXA²⁰ et le DIC²¹ sont les moins concentrés, avec des teneurs de 20 ng/L (Figure 41). Le TRI²² et la CBZ²³ ont des concentrations « intermédiaires », respectivement égales à 290 et 120 ng/L (Figure 41). Dans les rejets de l'HP, les 10 PPs ont été mesurés. Le TRA²⁴ et l'ACM²⁵ sont les plus concentrés (respectivement 7.97 et 6.33 µg/L, Figure 41). Les teneurs en OXA²⁰ et en CBZ²³ sont également importantes (respectivement 2.58 et 1.71 µg/L, Figure 41). Le DIA²⁶, le DIC²¹ et le TRI²² présentent des concentrations respectives égales à 80, 70 et 10 ng/L, constituant ainsi les PPs les moins abondants. La COD²⁷, l'ATE²⁸ et l'ACA¹⁹ ont des teneurs « intermédiaires », respectivement égales à 610, 620 et 460 ng/L (Figure 41). Les rejets de l'HP présentent donc un ensemble de PPs plus diversifié que ceux de la PGA et en des concentrations plus importantes. Certains PPs, comme l'ATE²⁸, la COD²⁷, le TRA²⁴, l'ACM²⁵ et le DIA²⁶ sont uniquement détectés au niveau de l'HP (Figure 41), mais la variabilité temporelle de ces rejets n'a pas été évaluée.

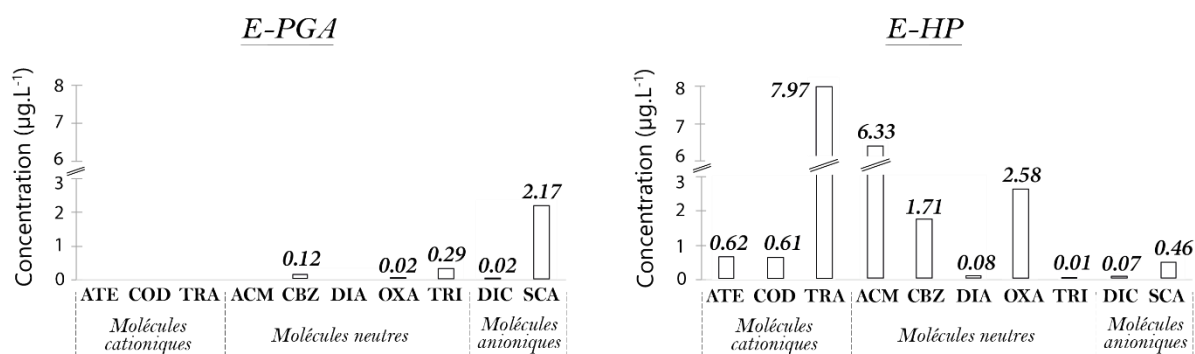


Figure 41: Concentrations en atenolol (ATE), codéine (COD), tramadol (TRA), acétaminophène (ACM), carbamazépine (CBZ), diazépam (DIA), oxazépam (OXA), triméthoprim (TRI), diclofénac (DIC) et acide salicylique (SCA) dans les rejets d'eaux usées de la pharmacie générale des armées (E-PGA) et dans ceux de l'hôpital psychiatrique (E-HP).

¹⁹ Acide salicylique

²⁰ Oxazépam

²¹ Diclofénac

²² Triméthoprim

²³ Carbamazépine

²⁴ Tramadol

²⁵ Acétaminophène

²⁶ Diazépam

²⁷ Codéine

²⁸ Aténolol

Dans la CS, les PP quantifiés sont principalement neutres, mais les anioniques et cationiques sont parfois détectés voire quantifiés (Figure 42). Les composés sont globalement moins concentrés que dans les eaux, hormis dans certains endroits du bassin versant (Figure 42). Plus précisément, l'SCA¹⁹ et la CBZ²³ présentent des concentrations respectivement comprises entre 4.36 et 46.90 ng/g, et entre la limite de quantification (LOQ, Annexe 4) et 24.29 ng/g (Figure 42). L'ACM²⁵ et le DIC²¹ sont les moins concentrés, étant parfois inférieurs à la limite de quantification (LOQ, Figure 42). Quand ils ont pu être quantifiés, l'OXA²⁰ et le TRI²² ont des concentrations « intermédiaires » atteignant respectivement 24.29 et 12.16 ng/g (Figure 42). Le DIA²⁶ n'est, lui, pas toujours détecté mais peut atteindre 24.75 ng/g (Figure 42). Spatialement, la détection du DIC²¹ est uniquement possible en partie amont du bassin versant (CS-ST1), et celle de la COD²⁷, l'est à l'inverse, uniquement en aval de l'étang (CS-ST2, Figure 42). En moyenne, les teneurs en certains PP comme la CBZ²³, l'OXA²⁰ et l'SCA¹⁹ augmentent localement en aval de l'étang (CS-ST2), puis diminuent vers l'exutoire (CS-ST3, Figure 42). Au contraire, les concentrations en DIA²⁶ et en TRI²² diminuent vers l'aval du bassin versant (CS-ST2 et CS-ST3, Figure 42). Une variabilité saisonnière apparaît pour les PP qui ont pu y être quantifiés (CBZ²³, DIA²⁶, OXA²⁰, TRI²² et SCA¹⁹, Figure 42).

Dans les SF, l'ensemble des PP investigués ont été au moins une fois détectés et quantifiés (surtout les PP neutres et anioniques) et les concentrations mesurées sont supérieures à celles quantifiées dans la CS (Figure 42). L'SCA¹⁹, l'OXA²⁰ et la CBZ²³ sont les PP les plus abondants, avec des concentrations respectivement comprises entre leurs LOQ (Annexe 4) et 169.38 ng/g, 141.4 ng/g, et 130.5 ng/g (Figure 42). L'ATE²⁸ et le DIC²¹ présentent les teneurs les plus faibles, n'excédant pas 6.57 ng/g et 6.68 ng/g, respectivement (Figure 42). Les teneurs en DIA²⁶, en TRI²², en COD²⁷ et en ACM²⁵ sont « intermédiaires », respectivement comprises entre leurs LOQ (Annexe 4) et 39.57 ng/g, 27.50 ng/g, 20.31 ng/g, et 16.86 ng/g (Figure 42). Le TRA²⁴ n'a été mesuré que deux fois (41.9 et 77.95 ng/g, Figure 42). De forte variabilités spatiales apparaissent pour l'ensemble des PP. De façon générale, la CBZ²³, le TRI²² et l'SCA¹⁹ sont retrouvés partout (Figure 42). Le DIA²⁶ et l'OXA²⁰ sont aussi quantifiés dans la plupart des zones de prélèvements, tandis que l'ACM²⁵ et le DIC²¹ sont uniquement quantifiés en amont de l'étang de la Beulie (Figure 42). Les échantillons contenant de l'ATE²⁸, de la COD²⁷ et du TRA²⁴ sont, quant à eux, localisés au niveau des rejets de l'HP (Figure 42). Une variabilité temporelle importante est également observée pour l'ensemble des PP (Figure 42). Celle-ci peut possiblement résulter d'une variabilité saisonnière de la composition des rejets mais cette variabilité est considérée comme faible car la PGA et l'HP pratiquent des médications annuelles et que leurs activités n'ont pas changé au cours des 3 dernières années. Cela suggère l'implication d'autres facteurs, tels que la dégradation des molécules, la composition et/ou la texture des particules dans cette variabilité.

Dans les DC prélevés en amont du bassin versant (Chapitre 2 section 2.5 p. 86), sauf pour l'ACM et le TRA, le cortège de PP détecté est similaire à celui de la CS prélevée en ST1 (Figure 42). Les PP quantifiés présentent néanmoins des concentrations plus faibles que dans la CS (Figure 42). SCA¹⁹ et CBZ²³ sont détectés dans les trois DC échantillonnés, tandis que TRI²², OXA²⁰ et DIC²¹ n'ont été détectés que dans les deux premiers (Figure 42). TRI²² et SCA¹⁹ sont les seuls PP à y avoir été quantifiés, atteignant respectivement 11.76 et 17.65 ng/g, mais présentent une forte variabilité événementielle (Figure 42).

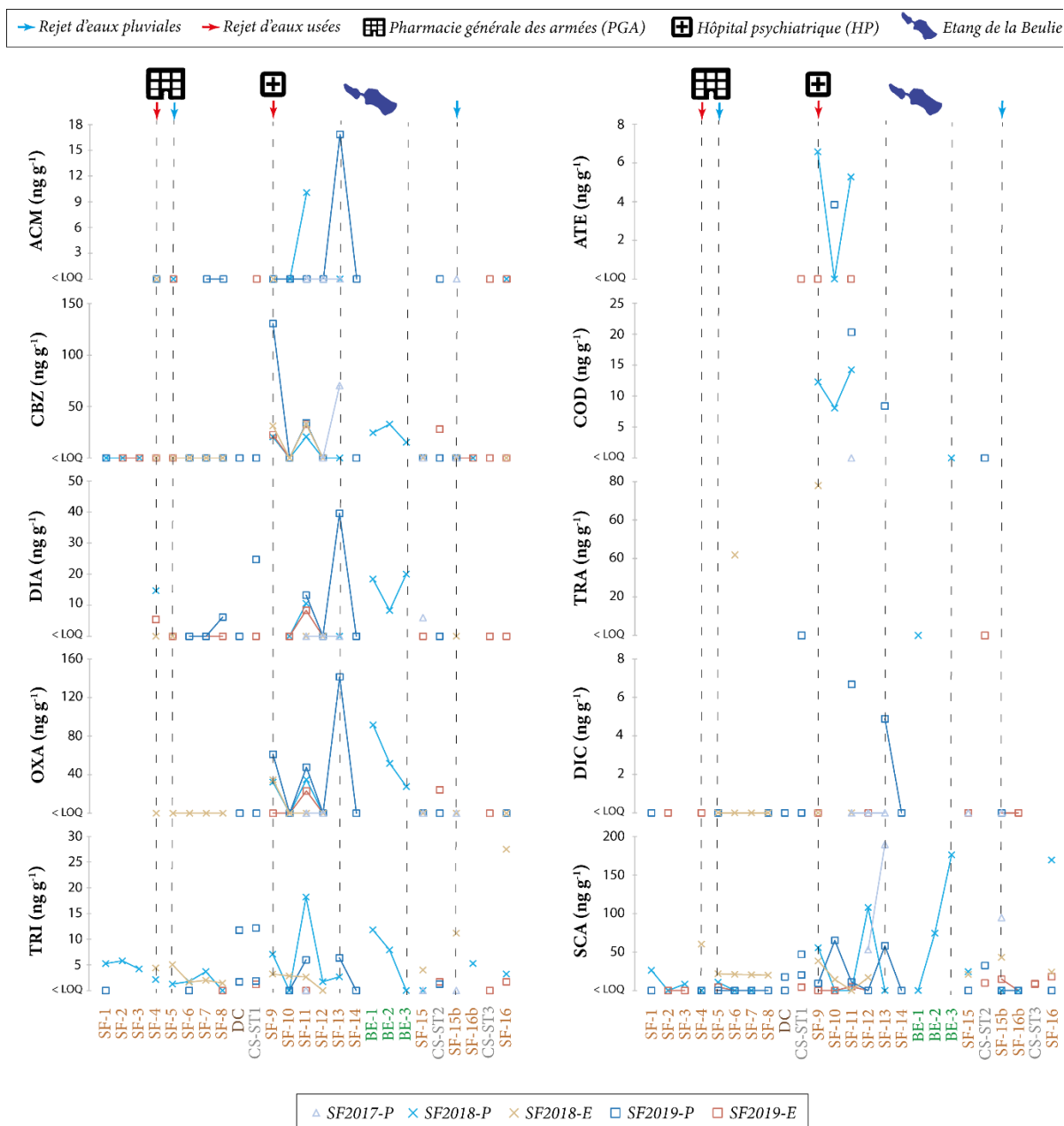


Figure 42: Concentrations en acétaminophène (ACM), carbamazépine (CBZ), diazepam (DIA), oxazepam (OXA), triméthoprime (TRI), atenolol (ATE), codéine (COD), tramadol (TRA), diclofénac (DIC) et acide salicylique (SCA) dans les différents compartiments de la phase particulaire (charge solide (CS), dépôts de crue (DC), sédiments de fond (SF) et sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE)) d'amont en aval du bassin versant et selon les différentes campagnes d'échantillonnage (2017, 2018 et 2019 ; « P » : printemps, « E » : été).

L'OXA²⁰, la CBZ²³ et le DIA²⁶ ont été quantifiés dans des proportions importantes dans toutes les BE échantillonnées. Les concentrations en ces molécules restent globalement inférieures aux teneurs maximales mesurées dans les SF (Figure 42). L'SCA¹⁹ et le TRI²² ont été détectés dans tous les sédiments d'interface de (et quantifiés dans certains), tandis que la COD²⁷ et le TRA²⁴ n'ont été détectés que ponctuellement. L'SCA¹⁹ et l'OXA²⁰ sont les plus concentrés (respectivement 176.20 ng/g et 91.55 ng/g, Figure 42), à l'inverse du TRI²², qui n'excède pas 11.80 ng/g. CBZ²³ et DIA²⁶ présentent des teneurs « intermédiaires », respectivement comprises entre 15.17 et 32.79 ng/g, et entre 8.28 et

20.02 ng/g (Figure 42). Les teneurs en PPs présentent une variabilité spatiale importante dans l'étang et différente selon les molécules (Figure 42).

Les variabilités inter-compartiments, à l'échelle du bassin versant et temporelle des PPs

Les SF présentent des concentrations maximales en tous les PPs supérieures à la CS (Figure 42). Les teneurs en toutes les molécules sont moins élevées en aval de l'étang de la Beulie et sont supérieures au printemps (Figure 42).

La CBZ, le TRI et l'SCA

Ces molécules sont quantifiées dans toutes les matrices solides et dans tout le bassin versant (Figure 42).

Le DIA et l'OXA

Ces molécules sont détectées voire quantifiées en aval des rejets d'eaux usées de la PGA, mais sont surtout concentrées en aval des rejets d'eaux usées de l'HP jusqu'aux sédiments de l'étang de la Beulie (Figure 42).

L'ATE et la COD

Ces molécules sont quantifiées localement en aval du rejet d'eaux usées de l'HP dans les SF, mais ne le sont pas dans la CS et les BE (Figure 42).



Chapitre 4 – Altération chimique, érosion mécanique et transfert particulaire des traceurs inorganiques d'origine naturelle : vers un traçage des modes d'érosion et des variations spatio-temporelles de la dynamique sédimentaire



La phase particulaire constitue un vecteur majeur d'éléments chimiques (Oelkers et al., 2011), qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropique. A l'échelle des hydrosystèmes, les particules peuvent être érodées, transportées ou sédimentées en fonction de l'occupation des sols, du climat et de la géomorphologie. Les variations spatio-temporelles de la composition géochimique de ces particules peuvent dès lors permettre d'apprécier, quantifier, voire modéliser l'altération des sols, l'érosion, le transfert et le stockage d'éléments, voire de contaminants, à l'échelle des bassins versants. Construire une démarche source-puits nécessite alors d'évaluer la géochimie des sols sources (Martin et Meybeck, 1979 ; Cullers et al., 1987 ; Cullers, 1988) afin de mieux appréhender les phénomènes d'altération chimique des sols et les liens étroits avec les processus transverses (i.e. érosion, transfert, sédimentation ; Gaillardet et al., 1999 ; Emberson et al., 2016). Théoriquement, les horizons superficiels et profonds auront ainsi des signatures géochimiques distinctes (Sucharovà et al., 2012) qui permettront de tracer différentes modalités d'érosion, des distances de transfert et des zones de sédimentation.

La surface restreinte du bassin versant de l'Egoutier (8 km²) et l'homogénéité des couvertures géologiques et pédologiques devraient permettre un suivi efficace des processus d'altération, d'érosion, et de transfert. Le gradient d'urbanisation opérant à l'échelle du bassin versant doit également permettre de discuter des modes d'érosion et de la dynamique sédimentaire du cours d'eau, puisque ces derniers sont généralement différents entre des contextes naturels (ici forestier) et anthropisés (ici décrit comme périurbain) (Walling et Fang, 2003 ; Chambers et al., 2016). A terme, ce contexte devrait permettre d'estimer l'impact d'une urbanisation croissante sur les flux sédimentaires et les éléments chimiques associés.

L'essentiel de ce chapitre de discussion fait l'objet d'un article, intitulé « GEOCHEMICAL INSIGHTS INTO SPATIAL AND TEMPORAL EVOLUTION OF SEDIMENT AT CATCHMENT SCALE (Egoutier stream, France) », et publié dans la revue Applied Geochemistry (<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104743>, Annexe 15).

1. Altération chimique et différentiation géochimique des horizons pédologiques

1.1- Uniformité de la signature géogénique du bassin versant et degré d'altération des sols

La géochimie des sols résulte de celle du substrat et de l'effet des processus d'altération qui l'affectent (Négrel et al., 2018b). Les Sables et Argiles de Sologne (SAS) et Sables de l'Orléanais (SO) sont d'anciennes alluvions de la Loire et sont donc des sédiments détritiques issus de l'érosion des roches du Massif Central (Soucémariadin et Verbèque, 2007). La présence de quartz, de feldspaths et de minéraux argileux dans les sols (Tableau 24 Chapitre 3 partie 4 p. 130) est ainsi cohérente avec l'érosion de substrats granitiques. Le contexte fluvial de ces formations pourrait cependant induire une hétérogénéité spatiale dans les dépôts, particulièrement pour les SAS (Soucémariadin et Verbèque, 2007), ce qui induirait possiblement une différentiation géochimique qui ne serait alors pas le témoin des processus d'altération.

Le K et le Ca sont des éléments majeurs solubles concentrés dans des phases minérales différentes et avec des comportements géochimiques différents. Leur évolution dans les horizons superficiels et profonds en fonction d'un élément insoluble, le Ti, permet d'évaluer les sources des phases minérales détritiques et l'effet des processus d'altération.

Au sein du bassin versant de l'Egoutier, les teneurs en Ti démontrent une faible différenciation entre les horizons superficiels et profonds (Figure 43), suggérant de faibles taux d'altération. Ces derniers entraînent généralement une surconcentration en Ti dans les produits d'altération par lixiviation des autres éléments chimiques. Les phases minérales porteuses de Ti sont ainsi souvent retrouvées dans les phases détritiques des roches sédimentaires issues de l'érosion de roches magmatiques (Milnes et Fitzpatrick, 1989). Compte tenu de sa résistance aux processus d'altération, les teneurs en Ti sont également utilisées pour comprendre la genèse des sols (Kabata-Pendias et Pendias, 2001) et estimer leur degré d'altération (Cornu et al., 1999). Dans notre cas, la médiane des teneurs en Ti est de 6.3 mg/g (Figure 39a et b Chapitre 3 section 5.2 p. 135), c'est à dire légèrement supérieure mais dans les mêmes ordres de grandeur que le contenu médian mesuré dans les horizons superficiels et profonds des sols européens (5.7 mg/g ; De Vos et al., 2006). Par ailleurs, les ratios des teneurs en Ti entre les horizons superficiels et profonds sont similaires entre les sondages réalisés au niveau des SAS (i.e. sables et argiles de Sologne, ratio $[Ti]_{S-HA} / [Ti]_{S-HC}$ égal à 1.03 ; Figure 44) et ceux des sols européens (égal à 1.02 ; De Vos et al., 2006). Ces faibles enrichissements en Ti confirment alors le faible degré d'altération des sols du bassin versant de l'Egoutier. En revanche, les profils de sols développés sur les SO (i.e. sables de l'Orléanais) démontrent un ratio plus faible, égal à 0.95 en moyenne (Figure 44), lié à des teneurs en Ti légèrement plus importantes dans les horizons profonds (Figure 39b Chapitre 3 section 5.2 p. 135). Cette différence peut être liée à des apports géogéniques riches en Ti dans les horizons profonds (Reimann et De Caritat, 2000), sachant que les SO ont un contenu en Ti plus important que les SAS (Larue et Etienne, 2000). De plus, dans les profils de sols prélevés au niveau des SO, l'apparition des horizons profonds a été décrite à une profondeur plus importante (de 48 à 90 cm, 71 cm en moyenne, Annexe 3) que dans les profils prélevés au niveau des SAS (de 22 à 65 cm, 39 cm en moyenne, Annexe 3). Cet approfondissement supérieur des profils développés sur les SO, riches en Ti, peut donc contrebalancer l'enrichissement des horizons superficiels par altération. En dehors de la signature différente des substratums, les teneurs en Ti démontrent une faible variabilité à l'échelle du bassin versant de l'Egoutier et sont relativement similaires entre les différents profils de sols (Figure 39a et b Chapitre 3 section 5.2 p. 135).

Les teneurs en K et en Ca dans les sols sont distribuées entre les pôles granitiques et schisteux (Figure 43) suggérant des contributions différentes dans les formations alluviales de la Loire. Ces variations peuvent cependant aussi être le résultat d'une faible altération considérant la lixiviation du Ca et ainsi son appauvrissement dans les sols par rapport au substrat géologique. Le Rb et le Sr sont des éléments en traces aux comportements géochimiques similaires au K et au Ca (Huntley et Hancock, 2001 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; Négrel et al., 2018a). Dans les horizons profonds, les teneurs en Rb et en Sr sont du même ordre de grandeur que celui des granites (Figure 43). Toutefois, ces éléments présentent respectivement un enrichissement et un appauvrissement dans les horizons de surface (Figure 43). Cette observation suggère que le Rb et le Sr ont des cycles géochimiques partiellement différents de ceux du K et du Ca. Par conséquent, la diffusion des teneurs en K et en Ca vers le pôle schisteux (Figure 43) semble davantage refléter une hétérogénéité spatiale des taux d'altération selon les types et l'occupation des sols. Ces différences confirment que l'hétérogénéité géochimique mesurée dans les profils pédologiques résultent surtout des processus d'altération, et est non héritée du substratum.

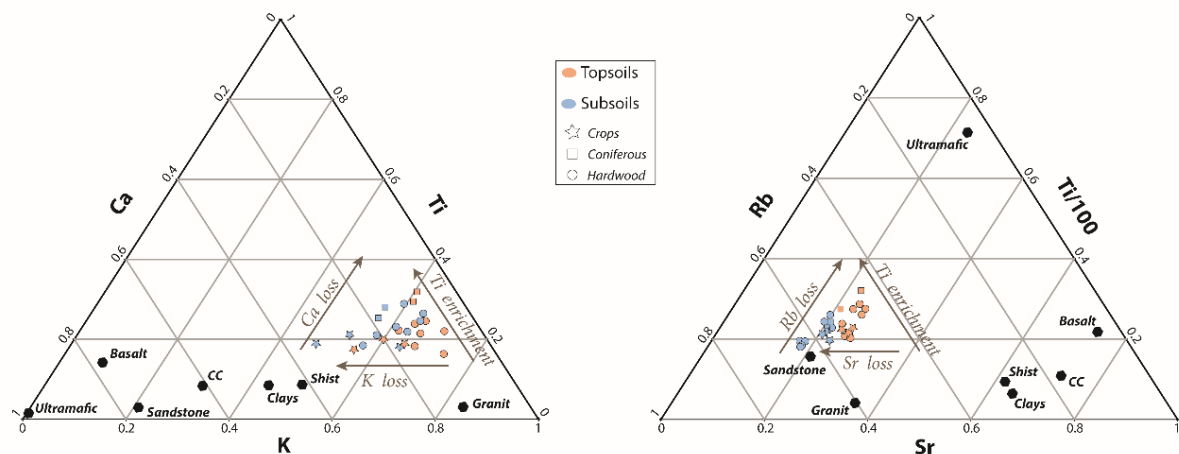


Figure 43: Signatures en éléments majeurs (K, Ca, Ti) et traces (Rb, Sr) des horizons superficiels et profonds des sondages de sols effectués en fonction du couvert végétal comparé aux signatures géochimiques de la croûte continentale et de différents substrats géologiques selon Parker (1967).

Les sols du bassin versant de l'Égoutier sont principalement des Rédoxisols (Figure 13 Chapitre 2 section 2.1 p. 82), dont les pH sont neutres (Soucémariadin et Verbèque, 2007), et dont la faible perméabilité des horizons profonds mène à la formation de nappes perchées temporaires, créant des conditions hydromorphes (Baize et al., 2009). Les variations du niveau d'eau dans les profils pédologiques peuvent entraîner des réactions redox qui modifient la mobilité d'éléments chimiques tels que le Fe (Favrot et Vizier, 1995). De plus, les argiles granulométriques (particules inférieures à 63 μm) peuvent également être soumises à des processus d'illuviation depuis les horizons superficiels jusqu'aux horizons profonds (Pollet, 2009).

Dans les profils de type Rédoxisols, les phases argileuses dérivent de l'altération des phases minérales primaires, mais cette altération est loin d'être complète (Righi et Meunier, 1995). Les smectites de type montmorillonite sont par exemple formées par l'altération des feldspaths en conditions neutres à alcalines dans les sols où il y a peu de drainage (Pickering, 1986). Ainsi, le contenu en phases minérales argileuses des horizons superficiels et profonds de sols (illustré par le ratio $(0 - 63 \mu\text{m})_{S-HC} / (0 - 63 \mu\text{m})_{S-HA}$; Figure 44) peut mettre en évidence des hétérogénéités héritées du substrat ou leur degré d'altération. Selon le type de sol considéré, le ratio $(0 - 63 \mu\text{m})_{S-HC} / (0 - 63 \mu\text{m})_{S-HA}$ montre trois tendances (Figure 44). Le ratio des Rédoxisols est compris entre 1.00 et 1.73 (1.39 en moyenne), alors que celui des Planosols est le plus élevé avec un ratio moyen de 1.83 et celui du Brunisol le plus faible avec un ratio de 0.51 (Figure 44). Ces résultats suggèrent un faible degré d'altération et des processus d'illuviation. En effet, les Rédoxisols démontrent de faibles hétérogénéités à l'échelle de profils pédologiques, tandis que les phases argileuses présentent un enrichissement dans les horizons profonds des Planosols et dans l'horizon superficiel du Brunisol échantillonné. Ces résultats sont cohérents avec la dynamique verticale de ces types de sols. Les Planosols et les Brunisols sont en effet tous deux des sols hydromorphes, et les Planosols sont caractérisés par une forte différenciation texturale, à l'inverse des Brunisols (Baize et al., 2009). Dans ce contexte, la smectite (Tableau 24 Chapitre 3 partie 4 p. 130) aurait été formée par l'altération des minéraux primaires et la dynamique verticale des différents types de sols contrôlerait sa migration depuis les horizons superficiels vers les horizons profonds.

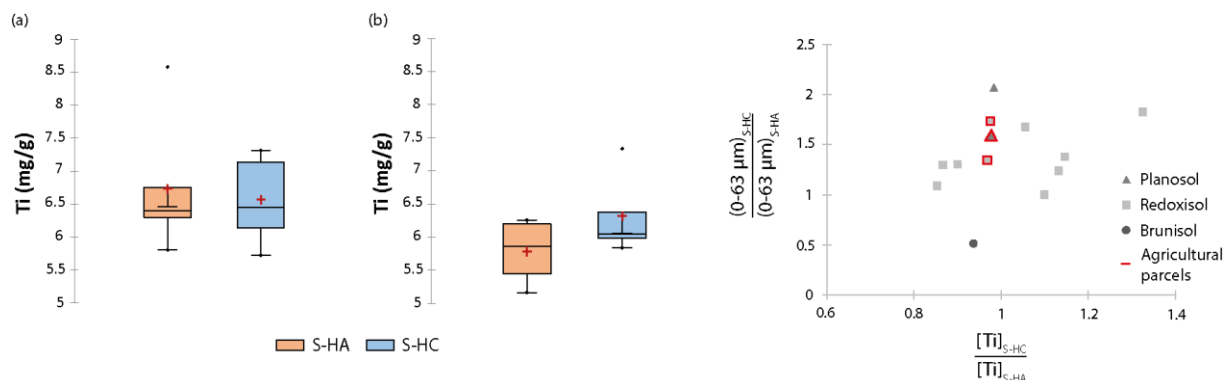


Figure 44: Concentrations du titane dans les horizons superficiels (S-HA) et profonds (S-HC) des profils de sols développés sur (a) les sables et argiles de Sologne et (b) les sables de l'Orléanais. Enrichissement en phases argileuses (0 – 63 µm) et titane (Ti) des horizons profonds par rapport aux horizons superficiels en fonction des différents types de sols.

Compte tenu de la signature géochimique uniforme du substrat géologique dans le bassin versant de l'Egoutier et des processus qui influencent celle des sols, les différences texturales et les caractéristiques géochimiques des sols soulignent leur faible degré d'altération.

1.2- Différentiation géochimique des horizons pédologiques

Identifier les signatures géochimiques spécifiques des horizons pédologiques nécessite de comparer les résultats bruts aux facteurs de forçage pouvant les influencer. Les analyses statistiques multivariées permettent de confronter objectivement différentes variables et de mettre en évidence des relations (Zhang et Selinius, 1998 ; Reimann et al., 2002). La pédogénèse est initiée par l'altération du substrat géologique. Par la suite, le climat, les organismes du sol et la végétation entraînent une différenciation des horizons de sol (Sucharovà et al., 2012). Une analyse en composante principale (ACP, Figure 45a) est ainsi réalisée pour analyser la distribution des signatures géochimiques des horizons superficiels et profonds des différents sondages de sols analysés (Figure 39a et b Chapitre 3 section 5.2 p. 135), avec les types de sols, de couvert végétal et de substrats géologiques, ajoutés en tant que « variables explicatives » pour identifier leurs effets potentiels sur la distribution des éléments chimiques. Avec une p-value < 0.0001 au test de sphéricité de Bartlett, et un indice de Kaiser-Meyer-Olkin de 0.437, l'ACP est considérée comme représentative du set d'échantillons. Les paramètres statistiques du jeu de données sont résumés dans le Tableau 26. L'axe F1 de l'ACP explique 40 % de la variance totale. Le K et le Fe sont les deux éléments qui y contribuent le plus (Tableau 26). L'axe F2 explique, lui, 30 % de la variance, et le Ca et le Rb sont les deux éléments qui contribuent le plus (Tableau 26). Les axes F1 et F2 expliquent donc près de 70 % de la variance totale de la distribution des éléments chimiques au sein des profils pédologiques. Il est à noter que l'axe F3 ajouterait seulement 10 % d'explication.

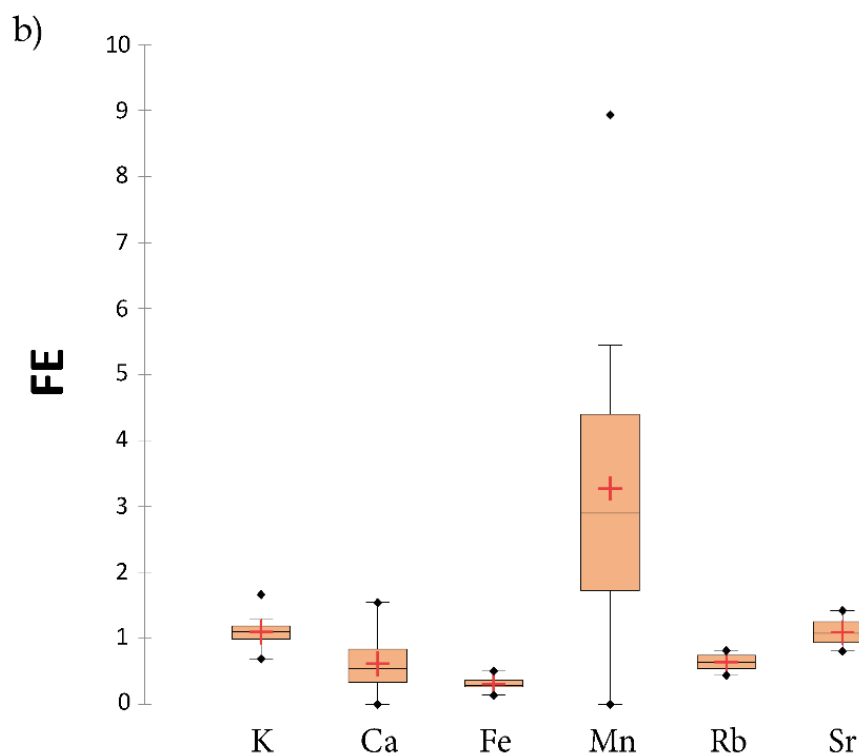
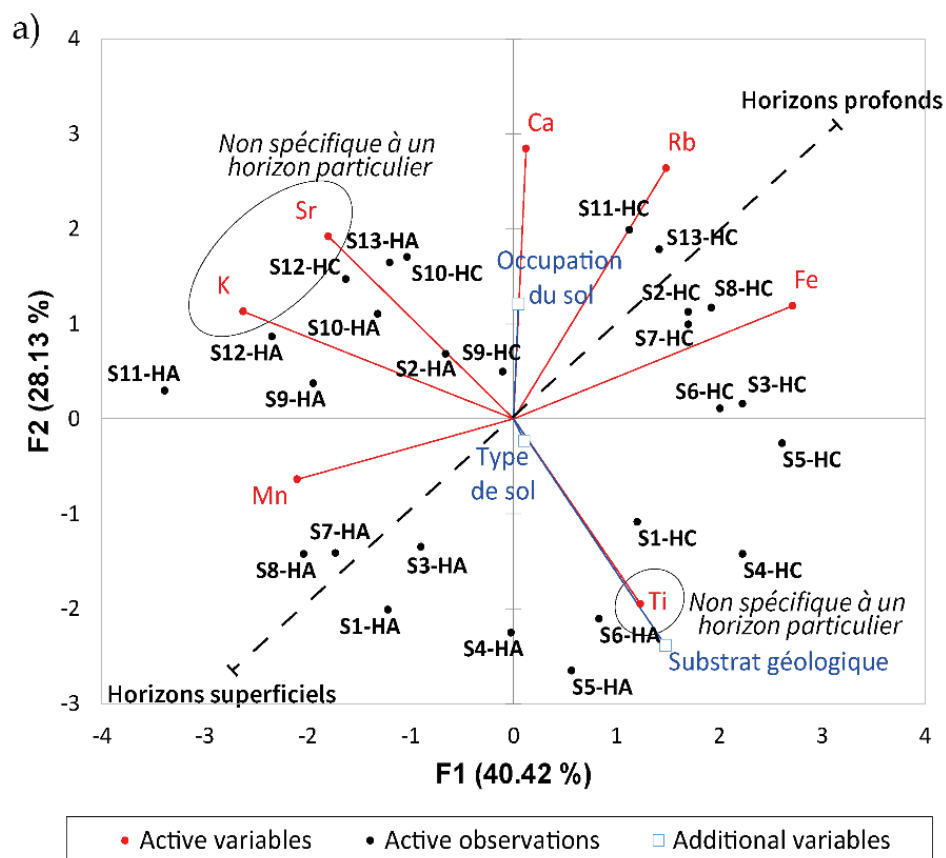


Figure 45: a) Analyse en composante principale (ACP) de la distribution des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Ti, Fe, Mn, Rb, Sr) en fonction de leurs teneurs dans les horizons superficiels (HA) et profonds (HC) et des caractéristiques (types de sols, couvert végétal, lithologie) des sondages de sol réalisés. b) Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans les horizons superficiels des sols (S-HA, n = 13).

Tableau 26: Contribution des variables (%) à la première (F1) et la deuxième (F2) composantes principales de l'analyse en composante principale (ACP) avant et après rotation varimax, et les p-value du test Shapiro-Wilk.

	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Rb	Sr
Contribution à l'axe F1	26.9	0.1	5.9	28.7	17.2	8.6	12.6
Contribution à l'axe F2	5.0	31.6	14.8	5.5	1.6	27.1	14.4
Contribution à l'axe F1 après rotation varimax	30.9	8.4	17.2	10.0	7.7	0.2	25.6
Contribution à l'axe F2 après rotation varimax	3.8	18.0	1.2	29.1	14.2	33.6	0.1
p-value du test Shapiro-Wilk	0.289	0.031	0.032	0.120	0.002	0.590	0.050

Couplé à l'analyse multivariée, le calcul de facteurs d'enrichissement (FE) permet de mesurer la mobilité des éléments chimiques durant les processus d'altération et d'érosion (Ghadiri et Rose, 1991 ; Négrel et Deschamps, 1996 ; Négrel, 1999) pour mettre en évidence des enrichissements ou des pertes, par comparaison entre la composition chimique du sol et celle du matériau parental (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Ces FE sont calculés en divisant la concentration en l'élément considéré (EI) dans l'échantillon (sol, sédiment) par rapport à sa teneur dans un échantillon de référence (ici horizon profond S8-HC ; Barrows et Kilmer, 1963), le tout confronté avec l'évolution d'un élément conservatif (ici le Ti, Eq. 1 ; Chester and Stoner, 1973), dont les teneurs ne doivent pas être régies par des processus d'altération, de fractionnement et/ou des effets de phase (i.e. taille des particules).

$$FE = \frac{([EI]/[Ti])_{ech}}{([EI]/[Ti])_{ref}} \quad \text{Eq. 1}$$

Reimann et Caritat (2005) ont suggéré que les FE reflètent principalement la solubilité relative de chaque élément. Dans le cadre de cette étude, les FE sont par conséquent considérés comme le reflet du fractionnement et de la continuité des processus de surface : l'altération et l'érosion. Afin de mettre en évidence de potentiels effets de phases pour les éléments non conservatifs et de s'abstraire des effets de matrice entre les horizons superficiels et profonds, une normalisation par les proportions de particules fines (pourcentages de particules entre 0 et 63 µm, Eq. 2) est calculée (Figure 46).

$$[EI]_{Norm} = \frac{[EI]_{ech}}{(0-63 \mu m)} \quad \text{Eq. 2}$$

L'analyse multivariée permet de distinguer des éléments typiques des horizons superficiels et profonds. Ainsi, le Ca, le Rb, le Fe et le Ti semblent particulièrement concentrés dans les horizons profonds, tandis que le Sr, le K et le Mn sont préférentiellement mesurés dans les horizons superficiels (Figure 45a). Selon la diagonale arbitrairement dessinée sur l'ACP pour isoler les clusters S-HA et S-HC, on peut donc dire que les horizons sont surtout marqués par les teneurs en Ca, Rb, Fe et Mn (Figure 45a). D'ailleurs, les FE en K et en Sr sont égaux à 1.1 (Figure 45b), confirmant un très faible enrichissement dans les horizons superficiels et témoignant d'une distribution homogène de ces 2 éléments quel que soit les types de sols analysés, la lithologie ou le couvert végétal (Figure 45a). Le K et le Sr sont très mobiles (De Vos et al., 2006), mais le K est essentiellement contenu dans les feldspaths potassiques (Négrel et Grosbois, 1999), tandis que le Sr est présent dans les feldspaths potassiques et les plagioclases (Blum et Erel, 1997). Les feldspaths potassiques sont plus résistants aux processus d'altération que les plagioclases (Goldich, 1938) mais la libération du Sr des feldspaths détritiques est

un processus lent (De Vos et al., 2006). Même si le Sr est connu pour être incorporé dans les phases argileuses (Kabata-Pendias et Pendias, 2001), les cations avec de faibles énergies d'hydratation comme K^+ y sont préférentiellement incorporés (Sawhney, 1972). Toutefois, cette incorporation préférentielle dans les argiles des horizons profonds peut être contrebalancée par la décomposition des litières végétales entraînant des apports importants en K dans les horizons de surface (Laskowski et al., 1995). De la même façon, la mobilité du Sr peut être limitée par sa forte interaction avec la matière organique contenue dans les horizons de surface (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Les teneurs normalisées de K et de Sr présentent une évolution linéaire et similaire ($[K]_{Norm}$ et $[Sr]_{Norm}$, Figure 46). Néanmoins, un effet de phase (Figure 46) illustre bien leur interaction avec les phases minérales argileuses des horizons profonds. Leur déplétion moins importante dans les horizons de surface des sols du bassin versant de l'Egoutier comparativement aux sols européens (Figure 39a Chapitre 3 section 5.2 p. 135 et Tableau 1 Chapitre 1 section 1.1-4 p. 39) peut être liée au faible degré d'altération des sols étudiés.

Le cluster S-HC est caractérisé par des enrichissements en Fe, Ca et Rb (Figure 45a). Les FE de ces éléments sont en effet inférieurs à 1 (Figure 45b), illustrant leur déplétion dans les horizons de surface.

Pour le Fe, ces résultats peuvent refléter l'effet des réactions redox sur sa distribution verticale (Favrot et Vizier, 1995) et sa forte interaction avec les phases argileuses (Pollet, 2009), peu importe les types de sols, de lithologies ou d'occupation du sol. En effet, le Fe est généralement peu mobile (Négre et Deschamps, 1996), mais la saturation des sols hydromorphes favorise sa solubilité puis sa précipitation en oxy/hydroxydes et/ou son adsorption sur les argiles (Kabata-Pendias et Pendias, 2001), surtout présents dans les horizons profonds des profils pédologiques. Les teneurs normalisées en Fe démontrent une légère différenciation entre les horizons superficiels et profonds (Figure 46), confirmant la combinaison de sa précipitation en minéraux secondaires et de son adsorption par les phases argileuses. Ses enrichissements importants dans les horizons profonds des sols du bassin versant de l'Egoutier par rapport à ceux des sols européens (Figure 39b Chapitre 3 section 5.2 p. 135 et Tableau 1 Chapitre 1 section 1.1-4 p. 39) sont d'ailleurs probablement causés par sa forte mobilité induite par les réactions d'oxydo-réduction dans les Rédoxisols (Pollet, 2009).

La lixiviation du Ca dans les sols du bassin versant de l'Egoutier est cohérente avec les tendances observées dans les sols européens (Figure 39a et b Chapitre 3 section 5.2 p. 135 et Tableau 1 Chapitre 1 section 1.1-4 p. 39). Le Ca est principalement contenu dans la calcite et les plagioclases (Négre et Grosbois, 1999). Les faibles concentrations en Ca peuvent donc être en partie expliquées par une faible abondance de calcite à l'échelle du bassin versant (Tableau 24 Chapitre 3 partie 4 p. 130). Le Ca est un élément fortement soluble (De Vos et al., 2006), surtout en conditions de pH acide (Bailey et al., 1996). Les valeurs de pH mesurées dans les horizons superficiels des sols du bassin versant sont comprises entre 6.5 et 8.3 (pH médian de 7.1 ; Soucémariadin et Verbègue, 2007), suggérant que la lixiviation du Ca n'est pas le seul mécanisme à l'origine de sa distribution dans les profils de sols. Le Ca est en effet aussi un nutriment important pour les arbres (Poszwa et al., 2000 ; Drouet et Herbauts, 2008), et la variabilité importante de son FE (Figure 45b) peut s'expliquer par des enrichissements différents selon le couvert végétal : 0.28 dans les horizons superficiels prélevés sous des forêts de conifères, 0.42 sous des forêts de feuillus, et 1.15 dans ceux prélevés dans des parcelles agricoles. Le lien entre les teneurs en Ca et l'occupation du sol apparaît d'ailleurs dans l'ACP (Figure 45a). Ces différences pourraient s'expliquer par un chaulage des parcelles agricoles compte tenu de l'importance du Ca dans la formation de complexes échangeables dans les sols (Drouet et Herbauts, 2008), favorisant la biodisponibilité des nutriments (Holland et al., 2018). De plus, la lixiviation de Ca apparaît supérieure au niveau des forêts de conifères, ce qui peut résulter d'une acidification des sols

dans ces milieux (Hornung, 1985). Toutefois, les teneurs normalisées en Ca suggèrent que les enrichissements des horizons profonds résultent d'un effet textural (Figure 46). Les surfaces négativement chargées des argiles peuvent en effet adsorber des cations divalents plus solidement que des monovalents (De Vos et al., 2006). La distribution du Ca serait ainsi principalement régie par son interaction avec des phases minérales secondaires.

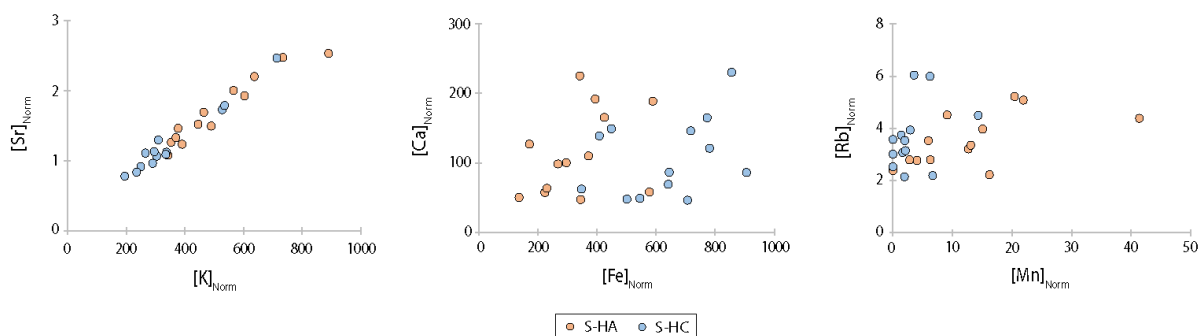


Figure 46: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Sr, Ca / Fe, Rb / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 μm) au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)). En cas d'une distribution des éléments différente de celle mise en évidence par les facteurs d'enrichissement, un effet de phase lié à la texture des profils de sols est mis en évidence.

Le Rb est principalement contenu dans les feldspaths potassiques (Beaucaire et Michard, 1982) et a de fortes interactions avec les phases argileuses secondaires (Négre et al., 2018a). Sa distribution résulterait donc de la combinaison de feldspaths inaltérés dans les horizons de surface, hypothèse soutenue par la distribution du K, et l'illuviation des argiles vers les horizons profonds. Les processus d'illuviation typiques des types de sols du bassin versant de l'Egoutier (Righi et Meunier, 1995) peuvent en effet expliquer les teneurs plus importantes dans les horizons profonds des sols, à l'inverse des sols européens où un contenu constant en Rb a été mesuré (Figure 39a et b Chapitre 3 section 5.2 p. 135 et Tableau 1 Chapitre 1 section 1.1-4 p. 39). Cette combinaison est d'ailleurs confirmée par l'absence d'effet de phase après la normalisation par la fraction fine (Figure 46). Les teneurs en Rb supérieures à celles des sols européens (Figure 39a et b Chapitre 3 section 5.2 p. 135 et Tableau 1 Chapitre 1 section 1.1-4 p. 39) peuvent également être liées à l'origine granitique du substrat ainsi qu'aux sols sablo-argileux, entraînant des apports en feldspaths potassiques et en minéraux secondaires importants.

Le cluster S-HA est, lui, marqué par le Mn (Figure 45a), qui présente d'ailleurs un FE moyen de 3.3 (Figure 45b), mettant en évidence un enrichissement dans les horizons superficiels. Solubles et échangeables, les cations Mn^{2+} sont habituellement immobilisés dans des sols aux conditions neutres à basiques (Adam et Beaugelin-Seiller, 2005 ; De Vos et al., 2006), des conditions retrouvées au sein du bassin versant de l'Egoutier (Soucémariandin et Verbèque, 2007). Leur mobilité est généralement faible par la formation rapide d'oxydes de Mn en conditions oxydées (Leeper, 1947 ; Norvell, 1988). Ces enrichissements peuvent également être expliqués par des complexations entre les cations Mn^{2+} et la MO (Kabata-Pendias et Pendias, 2001) ainsi que par des apports liés à la décomposition des litières (Björn et Hakan, 1987). De plus, les teneurs normalisées en Mn (Figure 46), suggèrent que les enrichissements mesurés résultent davantage des variabilités texturales au sein des profils pédologiques.

Dans le bassin versant de l'Egoutier, la géochimie multi-élémentaire permet de distinguer les horizons profonds (enrichis en Ca, Rb et Fe), des horizons superficiels (enrichis en Mn), tandis que le K et le Sr semblent immobiles dans les profils pédologiques. Les facteurs expliquant cette distribution verticale sont multiples. Nos hypothèses sont que la faible mobilité du K et du Sr soient liées à des apports biologiques et/ou une fixation par la matière organique. L'enrichissement en Mn dans les horizons superficiels pourrait, lui, s'expliquer par des processus de rétention liés à des réactions redox, tandis que la lixiviation du Fe, du Ca et du Rb vers les horizons profonds pourrait être favorisée par des réactions redox (Fe), des processus d'illuviation (Rb) et/ou une acidification des sols en lien avec un couvert végétal forestier (Ca).

2. Géochimie des sédiments : reflet des processus d'érosion

2.1- Comportement et signature géochimie de la phase particulaire

La texture et la composition de la phase particulaire présente au sein d'un hydrosystème résultent de l'érosion des roches et des sols environnants. Le comportement des éléments chimiques dans le « cycle sédimentaire » (Nesbitt et al., 1980) est régi par des processus de sorption-désorption des éléments, la dissolution-précipitation des phases minérales (Négre, 1997) et le partage transport-sédimentation des particules (Viers et al., 2009). Selon les conditions physico-chimiques mesurées dans l'Egoutier (i.e. neutralité et conditions oxygénées) et sous l'hypothèse que les processus d'érosion s'effectuent à l'état d'équilibre, le fractionnement des éléments chimiques dans les différents compartiments de l'hydrosystème doit davantage refléter la déplétion des particules de sols et leur dynamique sédimentaire que le résultat de réactions physico-chimiques. A l'instar de la démarche suivie pour discuter de la signature géogénique du bassin versant, la géochimie multi-élémentaire et la granulométrie de la phase particulaire représentent alors deux paramètres clés pour déchiffrer cette partition (Defersha et Mélesse, 2012). Basée sur les mesures réalisées dans les S-HA, la CS, les SF, les DC et les BE, cette démarche permet de mettre en exergue de potentiels effet de phase liés à la sélectivité des particules érodées et/ou du partage transport-sédimentation (Figure 47 et Figure 48).

Tous les éléments chimiques investigués présentent des FE supérieurs dans la phase particulaire présente au sein du cours d'eau par rapport aux horizons superficiels de sols (Figure 47). Cette observation suggère une érosion importante des phases porteuses de l'ensemble de ces éléments chimiques et des sources correspondantes. Cet enrichissement généralisé semble ainsi souligner que les horizons superficiels et profonds sont affectés par l'érosion mécanique et contribuent à la signature géochimique des sédiments transportés dans l'Egoutier. Le Mn est l'élément le plus enrichi dans la CS et les SF, suggérant que les sédiments en transit sont préférentiellement issus du ruissellement de surface et de l'érosion des horizons superficiels. D'ailleurs, les teneurs normalisées en Mn, proches de celles des horizons superficiels de sols (Figure 48), soutiennent cette hypothèse. De plus, le Mn est supposé immobilisé sous forme d'oxydes, souvent contenus dans les fractions fines (Singh, 2009), ce qui pourrait favoriser son érosion et expliquer ses enrichissements importants dans la phase particulaire (Figure 47). Des enrichissements en Mn dans les phases particulières résiduelles, par lixiviation des éléments chimiques plus solubles, ont par ailleurs déjà été mis en évidence dans les hydrosystèmes soumis à des coefficients de ruissellement importants (Viers et al., 2009 et références incluses). Dans la CS, l'enrichissement du Mn semble davantage lié à sa dilution dans les SF par les

phases minérales grossières riches en K, Ca, Rb et Sr. Cet effet expliquerait d'ailleurs sa dilution dans toutes les zones d'accumulation sédimentaire (SF, DC et BE) par rapport à la CS (Figure 47).

Compte tenu de la présence, au moins en faibles proportions, des éléments chimiques investigués dans les phases minérales secondaires des sols, une érosion sélective des argiles peut expliquer ces enrichissements. Toutefois, on ne peut négliger les phénomènes de fragmentation (Anderson et al., 2007), l'impact des gouttes de pluies (Defersha et Melesse, 2012) et la déstabilisation comme la néoformation d'agrégats (Ghadiri et Rose, 1991) qui peuvent favoriser le transport des autres phases minérales et entraîner un effet de matrice en modifiant les fractions granulométriques dans lesquelles se trouvent les éléments chimiques. La normalisation des résultats par la fraction fine des échantillons suggère des effets de phase particulièrement marqués dans la CS et certains échantillons de SF (Figure 48). Cela souligne (1) l'idée d'une signature géochimique spécifique des sources soumises à l'érosion, mais (2) suggère également que les compartiments de la phase particulaire aient des signatures différentes.

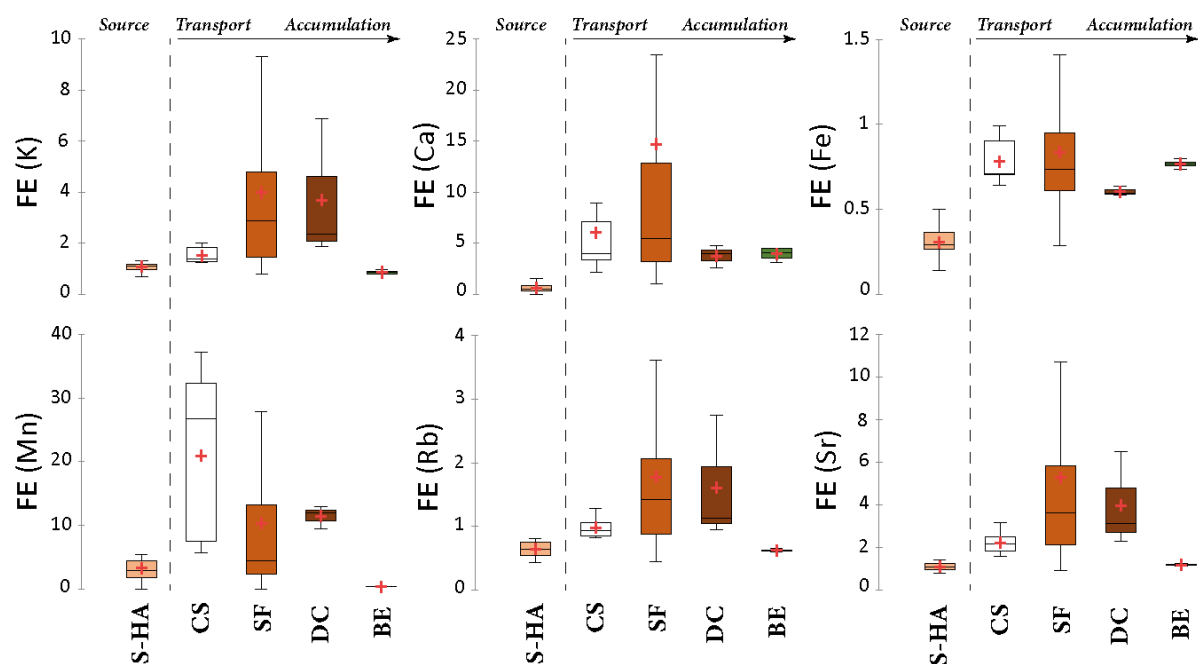


Figure 47: Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans la charge solide (CS, $n = 9$), les sédiments de fond (SF, $n = 74$), les dépôts de crue (DC, $n = 3$) et les sédiments de l'étang de la Beulie (BE, $n = 4$) par rapport à ceux des horizons superficiels des sols (S-HA, $n = 13$).

Les enrichissements du K, du Ca, du Rb et du Sr dans les SF (Figure 47) ne correspondent pas à ceux calculés dans d'autres études (Gaillardet et al., 1995 ; Dupré et al., 1996 ; Négrel et Deschamps, 1996) et ne sont que partiellement cohérents avec les ratios moyens observés à l'échelle européenne (De Vos et al., 2006). Pour autant, Ghadiri et Rose (1991) ont déjà démontré que les sédiments présentent généralement des concentrations en éléments chimiques supérieures à celles des sols. Dans notre étude, ces enrichissements pourraient s'expliquer par un dépôt préférentiel des particules grossières composées de feldspaths potassiques et de plagioclases, respectivement riches en K, Ca, Rb et Sr. Cet effet de phase semble également souligné par les teneurs en ces éléments supérieures dans

la CS après normalisation par les particules fines (Figure 48). L'enrichissement en Fe pourrait, lui, résulter d'une forte déplétion de ses phases porteuses (Dupré et al., 1996 ; Négrel, 1997). Néanmoins, dans tous les compartiments de la phase particulaire, les FE calculés pour le Fe restent en moyenne inférieurs à 1 (Figure 47), ce qui pourrait résulter d'une dilution de ses phases porteuses par des apports en particules riches en feldspaths potassiques (Négrel, 1999). De plus, compte tenu de la distribution du Fe dans les profils pédologiques (section 1.2.), ces FE inférieurs à 1 pourraient également résulter d'une érosion plus importante des horizons superficiels. Les teneurs en Fe normalisées dans les SF se rapprochent d'ailleurs davantage de celles observées dans les horizons superficiels des sols (Figure 48).

Les DC ont des FE « intermédiaires » à ceux calculés pour la CS et les SF, sauf pour le Ca et le Fe, pour lesquels les DC présentent les FE les plus faibles des différentes matrices solides du cours d'eau (Figure 47). Les SF représentent une accumulation partielle de CS tandis que les DC peuvent être considérés comme une accumulation totale de CS à un instant t. Aux vues de la distribution des DC dans les bi-plots des teneurs normalisées (Figure 48), cette tendance semble liée à la dilution des dépôts grossiers par la sédimentation de phases fines pour le K et le Rb. Des taux de dilution différents selon l'évènement de crue sont par ailleurs cohérents avec une forte variabilité inter-évènementielle malgré une faible variabilité au sein de la CS (Figure 47). De plus, cette hypothèse est supportée par les corrélations positives entre les proportions de particules grossières (250 – 1800 μm) et les teneurs en K (R^2 de 0.94, p-value de 0.22) et en Rb (R^2 de 0.98, p-value de 0.14) dans les DC. Dans ces derniers, les teneurs en Mn résulteraient à l'inverse d'une dilution des apports de phases fines de la CS par les apports de particules grossières des SF. Comme le Fe est principalement transporté par les phases minérales secondaires argileuses, l'échelle évènementielle des DC pourrait expliquer ses FE inférieurs à ceux de la CS, intégrant un apport en particules fines durant deux mois, et des SF qui intègrent, eux, plusieurs évènements de crues. En effet, ses teneurs normalisées présentent des teneurs similaires entre les DC et les SF (Figure 48). Par ailleurs, ces hypothèses sont également cohérentes avec les corrélations positives observées entre les proportions des particules ayant une taille inférieure à 250 μm et les teneurs en Mn (R^2 de 0.77, p-value de 0.44) et en Fe (R^2 de 0.95, p-value de 0.19) dans les DC. Bien que les teneurs normalisées du Ca et du Sr semblent également démontrer des effets de dilution, leur présence dans différentes phases minérales et fractions granulométriques entraîne l'absence de réelles corrélations entre les proportions des différentes fractions granulométriques et les teneurs en ces éléments chimiques.

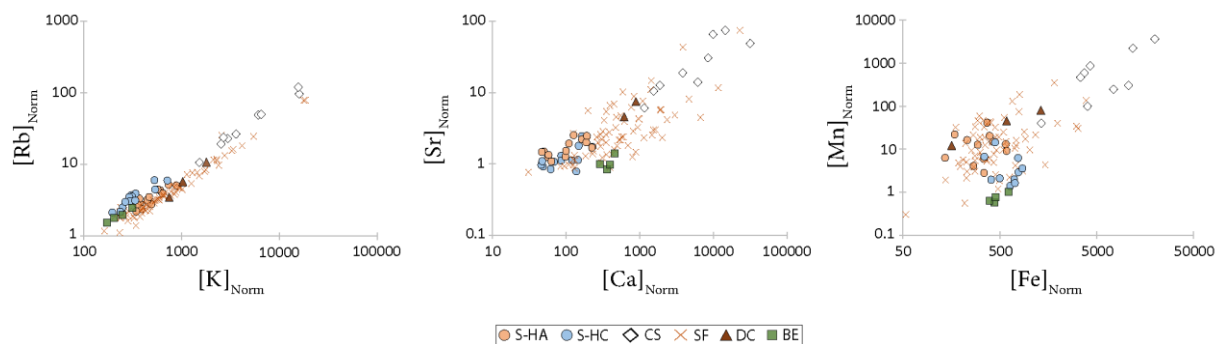


Figure 48: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Rb, Ca / Sr, Fe / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 μm), au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)), de la charge solide (CS), des sédiments de fond (SF), des dépôts de crues (DC) et des sédiments de l'étang (BE).

Dans l'étang, les sédiments d'interface (BE) sont surtout enrichis en Ca et en Fe, très pauvres en Mn (Figure 47). Les valeurs calculées des FE sont systématiquement cohérentes avec les valeurs de FE calculées pour la CS, les SF et les DC, démontrant que la géochimie des sédiments de l'étang résulte de l'accumulation des particules véhiculées dans le bassin versant. Tout comme dans les SF et la CS, l'enrichissement en Fe (Figure 47) résulterait de la décantation favorisée des particules fines dans le bassin. De plus, les BE intègrent une plus grande échelle de temps et l'étang constitue une zone d'accumulation sédimentaire plus importante, les proportions de particules fines y sont donc plus élevées (Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129). Cette proportion importante de particules fines pourrait également expliquer la légère différence observée pour les autres éléments (K, Mn, Rb et Sr) qui aurait pour effet de diluer les phases porteuses de ces éléments. A cela s'ajoute une potentielle dilution par la MO (Dupré et al., 1996), également présente en plus grandes proportions au sein de l'étang de la Beulie (Figure 37 Chapitre 3 section 5.1 p. 131).

Le K, le Rb et le Sr ont des distributions similaires entre les différents compartiments de la phase particulaire (i.e. CS, SF, DC et BE). La remobilisation des phases riches en K, Rb et Sr entraîne leur enrichissement dans différentes fractions granulométriques en phase particulaire mais leur distribution semble davantage liée à la dynamique sédimentaire des particules grossières. Ainsi, les phases porteuses de ces éléments chimiques s'accumulent préférentiellement dans les SF et sont diluées par les fractions fines dans la CS et les DC, et surtout dans les BE. De cette façon, le K, le Rb et le Sr sont transportées sur des distances limitées et leurs enrichissements s'effectuent essentiellement le long des zones d'accumulation dans le cours d'eau plutôt que dans de fortes zones d'accumulation comme l'étang. Bien que le Ca ait un comportement similaire à celui du K, du Rb et du Sr dans la CS, les SF et les DC, sa distribution dans les BE présente des similitudes avec celle du Fe, illustrant son association avec la dynamique sédimentaire des particules grossières comme celle des particules fines. Le Fe, quant à lui, semble uniquement lié à la dynamique sédimentaire des particules fines. Le Ca et le Fe sont donc transportées sur des distances plus importantes et s'enrichissent préférentiellement dans les zones de rupture de la cascade sédimentaire comme l'étang. Toutefois, le Fe, tout comme le Mn, décrivent également des effets de sources en particules. Compte tenu de leurs distributions au sein des profils pédologiques, leurs FE respectifs démontrent en effet une érosion sélective des particules à granulométrie fine et contenues dans les horizons superficiels des sols.

2.2- Variabilité spatiale des flux sédimentaires : une déconnexion amont/aval

Les processus d'érosion, ainsi que les flux hydrosédimentaires dépendent de l'érodabilité des surfaces, des propriétés physiques du sol (texture, porosité, état de saturation), de son occupation et des caractéristiques des événements pluvieux (durée, pluviométrie totale, intensité ; Defersha et Melesse, 2012). Toute variabilité du phénomène d'érosion ou des flux qui lui sont associés doit donc s'expliquer par une hétérogénéité des critères cités précédemment (Dupré et al., 1996 ; Négrel, 1999 ; Navratil et al., 2012 ; Perks et al., 2015 ; Vercruysse et al., 2017). Dans le bassin versant de l'Egoutier, l'homogénéité spatiale de la géochimie des différents sols (section 1.1) et des caractéristiques des événements pluvieux à l'échelle du bassin versant suggère que l'occupation du sol et les zones sources de sédiments soient les principaux critères à investiguer pour expliquer toute variabilité spatiale. Pour rappel, le bassin versant de l'Egoutier est caractérisé par un contexte forestier en partie amont,

déconnecté d'un contexte périurbain en partie aval, par la présence de l'étang de la Beulie (Figure 9 Chapitre 2 section 1.3 p. 76).

Le Ca est l'élément chimique qui présente le plus fort FE entre les parties amont et aval du bassin versant (Figure 49). Ces enrichissements peuvent sembler surprenants compte tenu du peu de phases carbonatées décrites au sein du bassin versant (Tableau 24 Chapitre 3 partie 4 p. 130) et de la lixiviation importante du Ca dans les profils de sols. La calcite a surtout été identifiée dans les SF prélevés à proximité d'espaces aménagés par l'Homme (Tableau 24 Chapitre 3 partie 4 p. 130) et notamment des chemins en calcaire. Ici, le Ca ne témoignerait donc pas d'une quelconque dynamique hydrosédimentaire mais davantage de l'érosion et la remobilisation de matériaux de construction, comme cela a par ailleurs été décrit dans d'autres bassins versants (péri)urbains (Chambers et al., 2016 et références incluses).

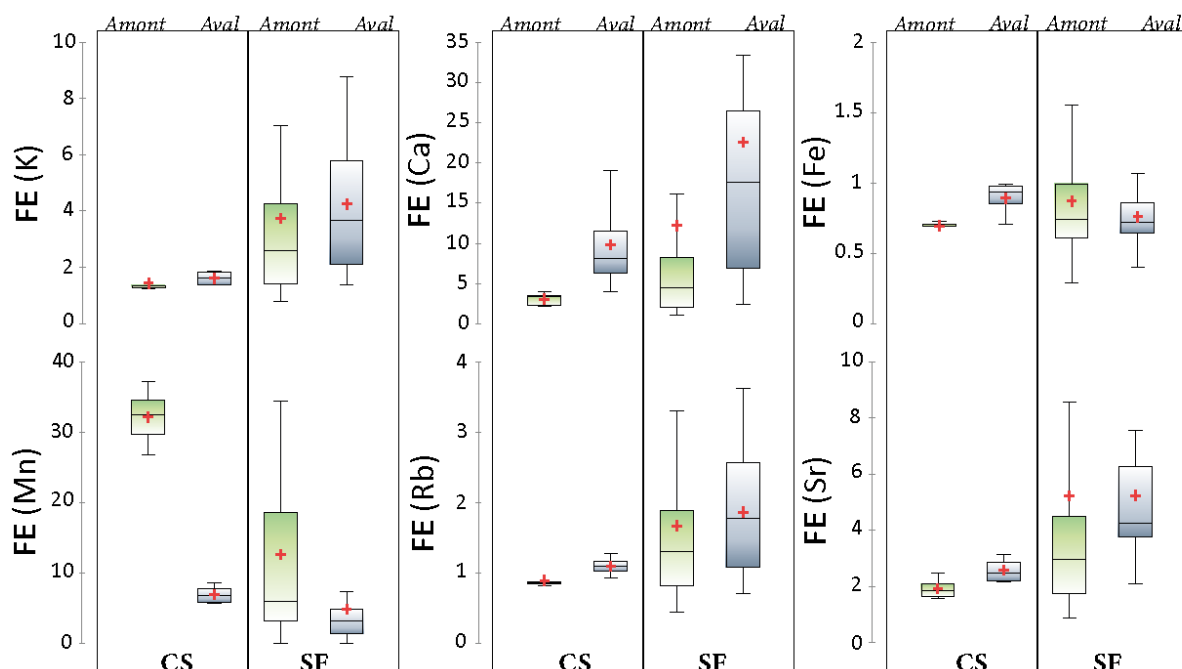


Figure 49: Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans la charge solide (CS) et les sédiments de fond (SF), en amont ($n_{(CS)} = 5$; $n_{(SF)} = 53$) et en aval de l'étang de la Beulie ($n_{(CS)} = 4$; $n_{(SF)} = 18$).

Le Mn, marqueur des horizons superficiels, est le seul élément à présenter un appauvrissement dans les SF et la CS prélevées en aval du bassin versant (Figure 49) sans que cette différence ne soit liée à un effet de phase (Figure 50). Cela suggère qu'en partie aval du bassin versant, l'érosion des horizons superficiels soit limitée, alors qu'elle constitue l'un des phénomènes majeurs de la partie amont. La normalisation des teneurs en Fe démontre également une contribution des sources différente entre l'amont et l'aval du bassin versant. En effet, les SF prélevés en partie aval ont une signature géochimique plus proche de celle des horizons profonds/substrat que celle des horizons superficiels (Figure 50). Cette incision plus poussée des sols en partie aval peut s'expliquer par l'amplification des réponses hydrologiques en contexte (péri)urbain, celle-ci ayant pour principale conséquence de favoriser l'érosion des berges (Gurnell et al., 2007). Les événements de crues enregistrés à l'exutoire du bassin versant (ST3) sont d'ailleurs plus rapides, ont un débit maximum plus

élevés et un temps de réponse généralement plus court que ceux enregistrés en amont du bassin versant (ST1, Figure 33 Chapitre 3 partie 1 p. 124).

Le Fe et les autres éléments (K, Rb et Sr) sont sensibles à un effet granulométrique (Figure 50). Comme vu précédemment, la distribution spatiale du K, du Rb et du Sr peut être le reflet de la dynamique hydrosédimentaire des particules grossières (section 2.1). Leurs enrichissements (Figure 49) suggèrent donc une sédimentation de particules grossières plus importante en aval du bassin versant, supportée par les résultats des analyses granulométriques. La sédimentation préférentielle des particules grossières peut donc également expliquer la différence observée pour le Fe, dont le FE est inférieur dans les SF en aval du bassin versant au contraire de la CS (Figure 49). Résultant d'un effet de phase (Figure 50), cette différence souligne bien une sédimentation moindre des particules fines porteuses de Fe, en faveur d'un transport plus important dans la CS prélevée en aval du bassin versant, dont la granulométrie est d'ailleurs plus fine (Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129). Cette observation est par ailleurs cohérente avec l'imperméabilisation des surfaces périurbaines, favorisant le ruissellement (Chambers et al., 2016 et références incluses) et amplifiant le transport sédimentaire des particules fines par intensification des réponses hydrologiques (Gurnell et al., 2007).

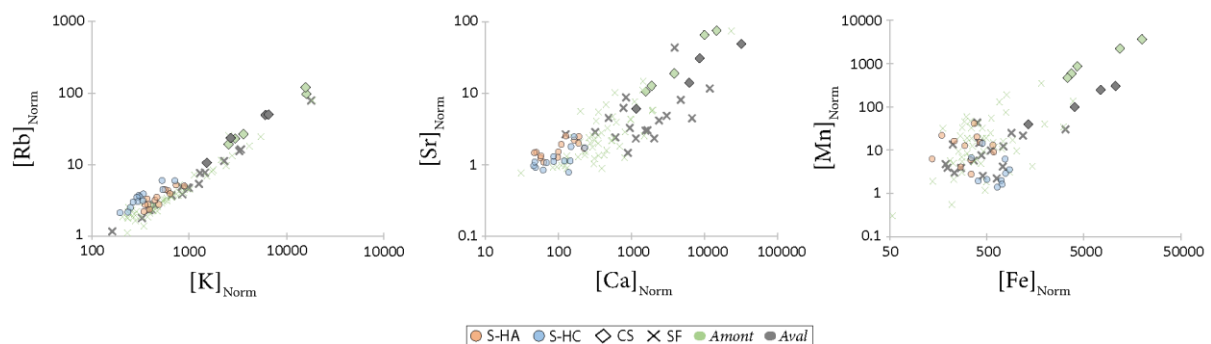


Figure 50: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Rb, Ca / Sr, Fe / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 µm), au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)), de la charge solide (CS) et des sédiments de fond (SF) en fonction de leur localisation dans le bassin versant (amont et aval de l'étang de la Beulie).

Dans le cas de l'Egoutier, la présence de l'étang de la Beulie en partie centrale du bassin versant induit une rupture importante de la connectivité du réseau hydrologique, suffisante pour que les résultats de la géochimie multi-élémentaire permettent de distinguer des éléments traceurs des zones soumises à l'érosion. Il est alors possible de décrire clairement deux dynamiques distinctes en fonction de l'occupation du sol et de discuter des effets locaux d'aménagements d'origine anthropique. La dynamique hydrosédimentaire de la partie amont du bassin versant, sous contexte forestier, démontre surtout une érosion et une remobilisation des horizons superficiels des sols. A l'inverse, en partie aval sous contexte périurbain, les signatures en Fe et en Mn suggèrent une érosion majoritaire des horizons profonds et des berges. On constate également une sédimentation préférentielle de phases grossières dans les SF, tandis que la CS est enrichie en éléments chimiques contenus dans les phases secondaires argileuses. Ceci illustre un transport sédimentaire très important en partie aval du bassin versant, qui pourrait être mis en lien avec l'artificialisation des surfaces soumises au ruissellement et l'amplification du transport particulaire. D'ailleurs, les enrichissements en Ca en partie aval semblent valider une érosion importante des surfaces artificialisées.

2.3- Variabilité temporelle des flux sédimentaires et des processus d'érosion

A moyen ou à long terme, les conditions météorologiques et hydrologiques sont des facteurs dominants dans les variations du transport sédimentaire (Horowitz et al., 2015). En effet, celles-ci régissent les conditions d'humidité du sol (Navratil et al., 2012), influant sur la mobilisation et les chemins de transfert des particules (Perks et al., 2015), ainsi que la capacité de charriage et le type de particules transportées (Négrel et Grosbois, 1999 ; Horowitz et al., 2015). Afin de comparer la géochimie mesurée en phase particulaire avec les variabilités temporelles des flux sédimentaires, mais comme les flux sédimentaires de l'Egoutier n'ont pas pu être calculés (Chapitre 2 section 4.3-2), les teneurs en éléments chimiques sont comparées à la pluviométrie efficace relative à chaque campagne de prélèvements (Figure 51). Comme tous les épisodes pluvieux ne permettent pas forcément de générer du ruissellement, la pluviométrie efficace est considérée comme étant la pluviométrie totale des épisodes pluvieux pour lesquels un épisode de crue est engendré. Comme les prélèvements de CS sont réalisés durant deux mois, c'est également cette durée qui a été considérée pour calculer la pluviométrie efficace relative aux campagnes de prélèvements de SF.

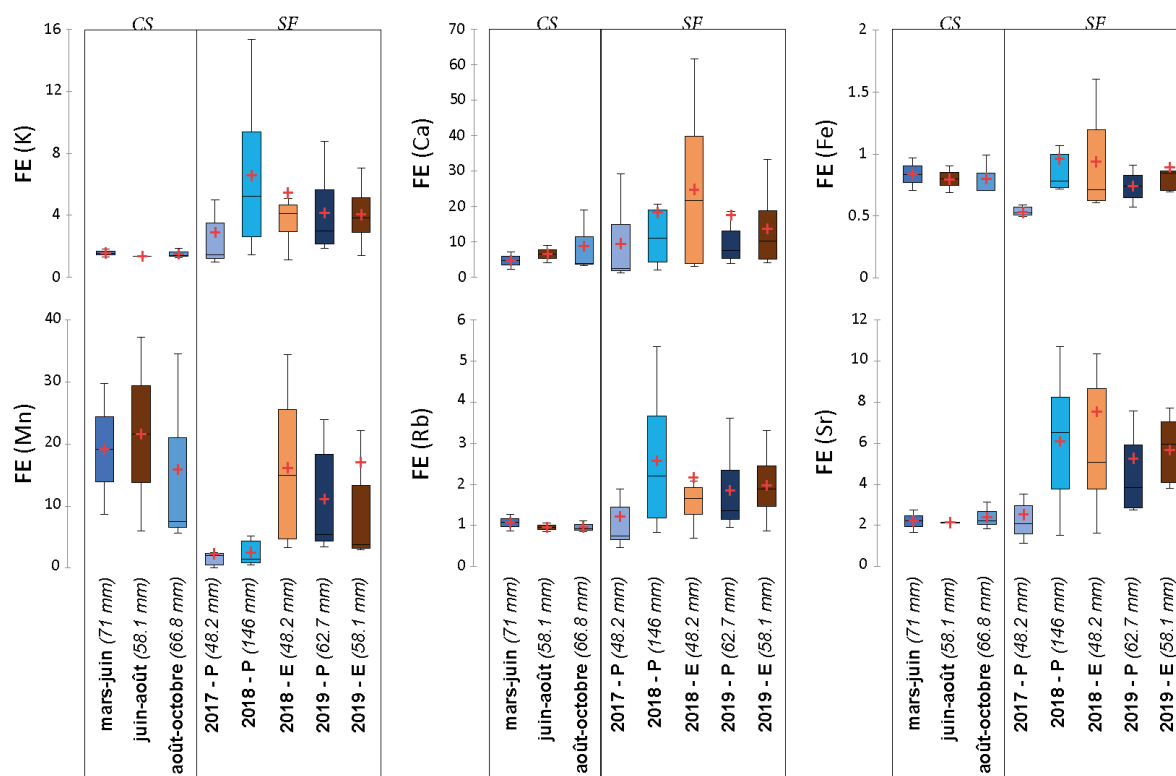


Figure 51: Facteurs d'enrichissement (FE) des éléments chimiques étudiés (K, Ca, Fe, Mn, Rb, Sr) dans la charge solide (CS) et les sédiments de fond (SF), en fonction de leurs périodes de prélèvements (mars-juin, n = 2 ; juin-août, n = 2 ; août-octobre, n = 3 ; « P » : printemps, « E » : été, n = 7 pour chaque set) et de la pluviométrie efficace associée.

A une échelle interannuelle, le K, le Ca, le Rb et le Sr présentent des FE plus importants en période de hautes eaux avec l'augmentation de pluviométrie efficace (Figure 51), ce qui suggère logiquement qu'une pluviométrie efficace importante permet l'érosion et, dans le cas de l'Egoutier, le

transport et l'accumulation de feldspaths potassiques et de plagioclases. Les SF prélevés en période pluvieuse démontrent d'ailleurs les granulométries les plus grossières (Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129). Cet effet se visualise également dans la CS, où le transport sédimentaire de K et de Rb augmente avec une pluviométrie efficace croissante (Figure 51) et dans les DC, où les FE de tous les éléments chimiques sont les plus élevés lors de la pluviométrie la plus importante. Des tendances similaires lorsque la charge solide est plus élevée ont d'ailleurs déjà été observées pour ces éléments chimiques (Négre et Grosbois, 1999 ; Viers et al., 2009). Comme le Fe est, lui, davantage associé aux fractions fines, les enrichissements sont plus modérés (Figure 51), de façon cohérente avec une dilution par les particules grossières. En lien avec les signatures géochimiques précédemment discutées (section 2.2) et au-delà des effets de phase précédemment évoqués, il n'est pas aberrant de poser l'hypothèse que ces FE (Figure 51) reflètent également la dynamique d'incision et d'érosion des sols. Ainsi, la signature géochimique du printemps 2018 (pluviométrie efficace maximale de la période étudiée) est en effet cohérente avec une érosion préférentielle des horizons profonds et des berges à l'échelle du cours d'eau. En effet, les teneurs en Mn et en Fe normalisées démontrent une signature proche de celle des horizons profonds dans les SF prélevés au printemps 2018 (Figure 52). En période d'étiage, les FE du Mn sont à l'inverse croissants avec l'augmentation de pluviométrie efficace (Figure 51), suggérant que pour des pluviométries plus faibles (en été notamment), c'est l'érosion des horizons superficiels qui est privilégiée.

Compte tenu de la variabilité spatiale de la dynamique hydrosédimentaire (section 2.2), les différences (Δ) entre les FE calculés dans les SF en période de hautes eaux et ceux calculés en période d'étiage en 2018 et 2019 ont été étudiées en chaque point de prélèvement d'amont en aval (Figure 53). Dans les SF prélevés en 2018, les FE du K, du Fe et du Rb sont plus faibles en période d'étiage, au contraire de ceux du Ca et du Sr (Figure 51). Les éléments contenus dans les phases minérales primaires et secondaires comme le K, le Rb et le Sr démontrent une forte disparité entre des zones en érosion et d'autres en accumulation (Figure 53). La variabilité saisonnière différente entre le K et le Rb (Figure 51), résulterait uniquement d'une érosion importante de particules riches en K et Rb au sein du cours d'eau par rapport à une faible accumulation (Figure 53). Les accumulations plus importantes de Ca et Sr pourraient, elles, s'expliquer par une remobilisation plus importante des plagioclases, moins résistants à l'altération (Goldich, 1938), lors d'épisodes pluvieux plus intenses ; ou par une précipitation de calcite favorisée en période de basses eaux (Négre et Grosbois, 1999). La distribution de Fe démontre, quant à elle, une érosion globale des particules fines accumulés au sein du cours d'eau au printemps (Figure 53). Ces différences impliquent que des saisons fortement contrastées en termes de pluviométrie entraînent surtout une relocalisation de l'accumulation sédimentaire dans la partie amont du cours d'eau, de façon cohérente avec la variabilité temporelle des épaisseurs sédimentaires mesurées (Figure 35 Chapitre 3 section 2.2 p. 127). La dynamique hydrologique dans la partie amont du bassin présente d'ailleurs des variabilités saisonnières plus marquées que dans la partie aval (Chapitre 3 partie 1).

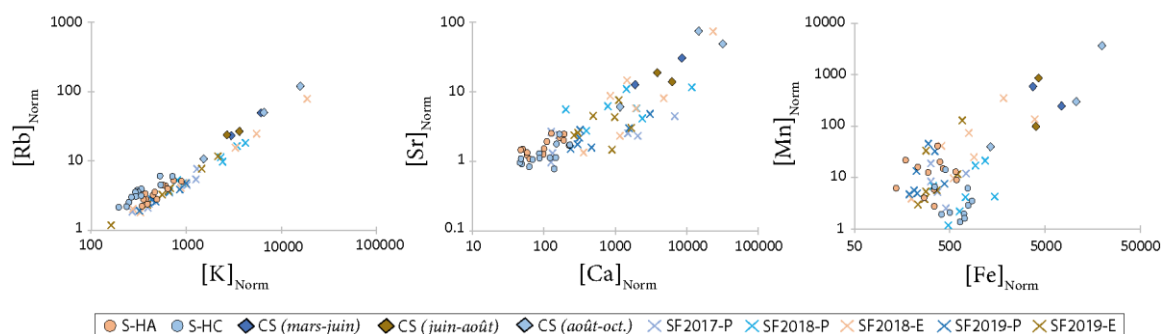


Figure 52: Evolution des teneurs en éléments chimiques (K / Rb, Ca / Sr, Fe / Mn) normalisées par le pourcentage de particules fines (0 – 63 μm), au sein des profils de sols (horizons superficiels (S-HA) et horizons profonds (S-HC)), de la charge solide (CS) et des sédiments de fond (SF) en fonction de leur période d'échantillonnage (« P » : printemps, « E » : été).

En 2019, tous les éléments chimiques démontrent une accumulation générale dans les SF en amont du cours d'eau (Figure 53) et une teneur normalisée supérieure en période d'été (Figure 52). Cette distribution suggère une accumulation sédimentaire cohérente avec la granulométrie fine des SF prélevés durant cette saison (Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129) et les FE du K, du Fe, du Rb et du Sr dans la CS (Figure 51), illustrant un faible transport sédimentaire. Dans la CS, la variabilité spatiale apparaît plus importante en période de hautes eaux (Figure 51), suggérant que la différence amont/aval de dynamique sédimentaire induite par la présence de l'étang et la différence d'occupation du sol est plus marquée en période de hautes eaux. Dans les SF, le K et le Ca présentent pourtant un FE supérieur au printemps (Figure 51). Néanmoins, cette différence résulte d'une érosion plus importante en aval que l'accumulation de leurs phases porteuses en amont de l'étang (Figure 53). Cela suggère que des saisons à pluviométries peu contrastées amplifient uniquement la différence de dynamique sédimentaire des particules grossières entre les parties amont et aval de l'étang. Ces hypothèses sont d'ailleurs supportées par les dynamiques hydrologiques observées en amont du bassin versant (ST1) et à son exutoire (ST3). En hiver, les différences de débits maximums observées entre les stations ST1 et ST3 pour les mêmes épisodes de crues sont en effet supérieures à celles observées au printemps et en automne (Figure 33 Chapitre 3 partie 1 p. 124), suggérant une capacité de charriage des particules grossières d'autant plus différente entre les deux parties du bassin versant. La variabilité inter-événementielle des particules grossières apparaît également plus importante dans les DC que celles des particules fines (Figure 47).

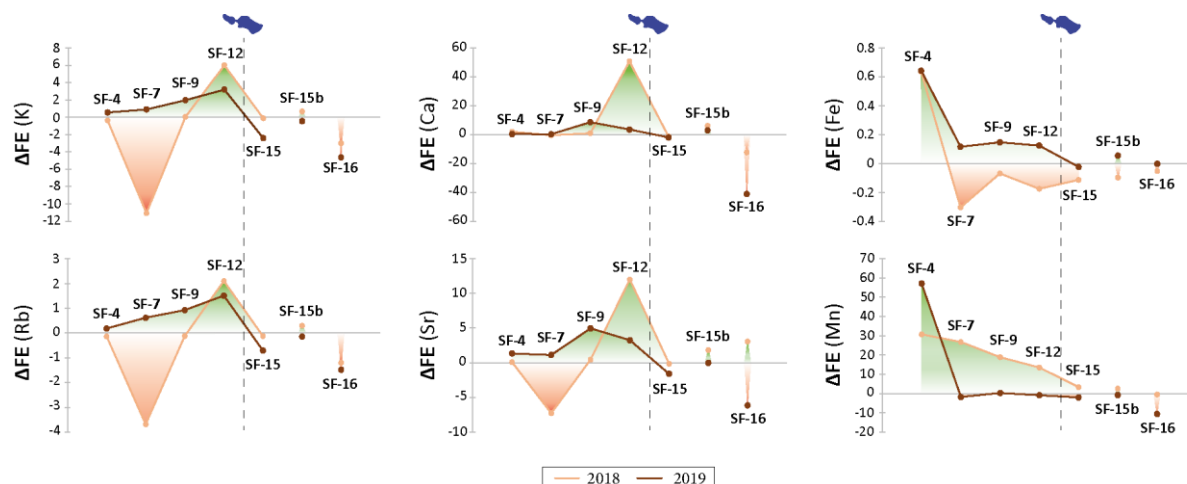


Figure 53: Différence (Δ) d'enrichissement des éléments chimiques investigués (K, Ca, Fe, Rb, Sr, Mn) dans les sédiments de fond, entre les périodes de hautes eaux et les périodes de basses eaux, d'amont en aval en fonction de leur localisation dans le cours d'eau. L'emplacement de l'étang de la Beulie est remplacé sur le linéaire du cours d'eau.

La variabilité temporelle reflète la dynamique hydrosédimentaire du cours d'eau, contrôlée par les caractéristiques des épisodes pluvieux et la dynamique hydrologique qui en découle. La géochimie des particules peut ainsi fortement varier à l'échelle interannuelle comme à l'échelle saisonnière. A l'échelle interannuelle en période de hautes eaux, une pluviométrie efficace croissante amplifie logiquement l'érosion, le transport et l'accumulation de particules. En période d'étiage, le transport particulaire est, à l'inverse, limité, favorisant l'accumulation sédimentaire. Au-delà d'une érosion des berges et des horizons profonds plus importante en aval du bassin versant (section 2.2), ce mode d'érosion semble être favorisé à l'échelle de tout le bassin versant en cas de pluviométrie efficace très importante et donc de saturation des sols en période de hautes eaux. Pour de plus faibles pluviométries et en période d'étiage, c'est essentiellement l'érosion des horizons de surface qui entraîne des apports en particules dans le cours d'eau. Dans le cas de l'Egoutier, la dichotomie du bassin versant précédemment discutée (section 2.2) semble être accentuée par des saisons fortement contrastées qui augmentent les disparités entre les zones de transport et d'accumulation dans la partie forestière du bassin versant. Dans ce contexte, les variations temporelles entraînent une plus grande dispersion des résultats de géochimie multi-élémentaire. Dans la partie périurbaine, les sédiments accumulés en période de hautes eaux semblent toujours érodés en période d'étiage indépendamment de la pluviométrie estivale et des contrastes pluviométriques saisonniers.

3. Conclusions du chapitre 4

Le bassin versant de l'Egoutier permet une bonne visualisation des processus d'altération des silicates et de l'érosion des sols, tout comme de la dynamique sédimentaire du cours d'eau. Les facteurs d'enrichissements (FE) sont un outil performant pour comprendre à la fois le fractionnement des éléments chimiques et la variabilité spatio-temporelle de la cascade sédimentaire.

Les profils de sols sont peu différenciés. La plupart des éléments chimiques sont faiblement sujets à la lixiviation, excepté ceux fortement immobilisés, à cause des réactions redox par exemple. La géochimie des sols illustre donc un faible taux d'altération. Les sols hydromorphes du bassin versant de l'Egoutier sont fortement contrôlés par les réactions redox et la distribution des éléments chimiques dans les profils pédologiques dépend ici principalement de la résistance des minéraux primaires à l'altération. De plus, certains paramètres comme la consommation et le rejet des plantes semblent jouer un rôle ubiquiste, tandis que d'autres, comme les processus d'illuviation ou l'acidification des sols, s'avèrent spécifiques à certains types de sols.

Comme cela a déjà pu être démontré, la sélectivité des particules érodées favorise la remobilisation des particules fines argileuses, et des processus de désagrégation et d'éclatement des minéraux peuvent modifier leur granulométrie et encourager l'érosion d'autres phases minérales. Ces processus engendrent un enrichissement en tous les éléments chimiques investigués au sein de la phase particulaire de l'Egoutier. La géochimie des particules semble néanmoins principalement contrôlée par les taux d'érosion, les sources en particules et le partage transport/sédimentation au sein du cours d'eau. La géochimie multi-élémentaire permet une bonne compréhension de ces phénomènes et de leurs variabilités spatio-temporelles.

Les différents compartiments de la phase particulaire ont ainsi une géochimie variable et régie par la dynamique sédimentaire. Les particules fines sont plus facilement transportées au sein du cours d'eau et s'accumulent donc préférentiellement dans les zones de rupture de la cascade sédimentaire comme l'étang. Au contraire, les particules grossières sont moins facilement charriées et s'accumulent davantage dans les sédiments de fond. Les dépôts de crue présentent alors un comportement intermédiaire à la charge solide et aux sédiments de fond. Ces différences entraînent des phénomènes de concentration et de dilution des différentes phases minérales. La rupture de la cascade sédimentaire induite par l'étang permet de mettre en évidence les signatures géochimiques spécifiques entre les contextes forestier et périurbain du bassin versant. Cette différence d'occupation du sol provoque un changement de dynamique hydrologique occasionnant des sources en particules et une dynamique sédimentaire variable. En contexte forestier, la charge solide est principalement issue de l'érosion des horizons superficiels des sols par ruissellement. A l'inverse, les particules sont davantage remobilisées par une érosion des berges et des horizons profonds en contexte périurbain. L'intensification de la dynamique hydrologique en aval du bassin versant favoriserait ainsi le transport sédimentaire, entraînant une accumulation plus faible et moins hétérogène qu'en contexte forestier. L'artificialisation des surfaces entraîne aussi des apports en Ca dans cette partie du bassin versant.

La géochimie de la phase particulaire apparaît également directement dépendante des caractéristiques pluviométriques. De façon logique, la charge solide est croissante avec la pluviométrie en période de hautes eaux. La remobilisation, le transport et l'accumulation des particules fines sont encouragés durant ces périodes. Une pluviométrie suffisante peut également entraîner une saturation des sols et permettre une contribution des particules des horizons profonds à l'échelle du bassin

versant. Toutefois, ces périodes amplifient la différence de dynamique observée entre les contextes forestier et périurbain. En contexte forestier, l'accumulation sédimentaire apparaît plus importante en période d'étiage et l'est d'autant plus à pluviométrie faible. Durant ces périodes, les particules sont principalement issues du ruissellement sur les horizons superficiels de sols et la remobilisation des phases minérales est encouragée par des événements pluvieux plus intenses. En contexte urbanisé, la faible contribution des horizons superficiels de sol entraîne davantage d'érosion que d'accumulation durant ces périodes. La variabilité saisonnière plus contrastée en contexte forestier renforce l'hétérogénéité spatiale des dépôts sédimentaires.

Par conséquent, la géochimie du transport particulaire met en évidence différentes sensibilités à l'érosion des profils de sols et des variations de dynamiques sédimentaires entre les différents compartiments, le long du cours d'eau et à faible échelle temporelle. Ces observations fournissent des informations importantes pour comprendre et prévoir le comportement de la phase particulaire et de la géochimie associée, notamment face à une urbanisation croissante.



**Chapitre 5 – La cascade sédimentaire des traceurs
inorganiques et organiques d’origine anthropique : vers un
traçage des sources et de chemins de transfert des
particules, ainsi que des contaminations**



Les cocktails géochimiques de contaminants émis dans les milieux aquatiques en contexte (péri)urbain peuvent être utilisés pour tracer leurs sources et leur transport en phase dissoute (Kaushal et al., 2020). Une fois une signature spécifique identifiée, la grande diversité de processus qui animent son devenir spatio-temporel (dégradation, précipitation, complexation, adsorption, désorption, ...) peut donner plus d’informations sur les chemins de transfert et les temps de résidence dans les milieux (Warner et al., 2019). Bien que les études sur l’occurrence et la dispersion des contaminants dans les hydrosystèmes de surface se soient souvent focalisées sur la phase dissoute, la phase particulaire joue également un rôle important dans le transfert et l’accumulation de certains d’entre eux (Taylor et Owens, 2009 et références incluses ; Droppo et al., 2015 et références incluses), et notamment des ETM et des PP (Paul et Meyer, 2001 ; Clozel et al., 2006 ; Amalric et al., 2011). Dans un contexte favorable à leur adsorption, l’analyse des ETM et des PP adsorbés sur la phase particulaire pourrait permettre (1) l’identification des sources de sédiments (Roussiez et al., 2006 ; Poletto et al., 2009 et références incluses ; Owens et al., 2016 et références incluses), et (2) le traçage de la variabilité spatio-temporelle de la cascade sédimentaire. La dynamique spatio-temporelle des ETM et des PP en milieu (péri)urbain nécessite plus de recherches (Du Laing et al., 2009 ; Kumar et al., 2017 ; Le Gall et al., 2018), de même que l’identification des compartiments de la phase particulaire (MES, sédiments de fond, sédiments d’étang) les plus appropriés au suivi de ces contaminants (Mokwe-Ozonzeadi et al., 2019). Or, la compréhension et la caractérisation de cette variabilité est indispensable pour identifier les opérations nécessaires à la remédiation de ces contaminants (Alary et Demougeot-Renard, 2010).

La partie de ce chapitre de discussion traitant des PP fait l’objet d’un article, actuellement en correction, intitulé « Spatial distribution of pharmaceuticals within the particulate phases of a peri-urban stream », et prochainement soumis dans la revue Chemosphere (Annexe 16).

1. L’adsorption des ETM sur la phase particulaire

1.1- Selon les conditions physico-chimiques du milieu aqueux

L’adsorption des ETM est influencée par les conditions de pH et de redox du milieu aqueux (Ritter et al., 2002 et références incluses ; Tabelin et al., 2018). Afin de visualiser l’effet de ces paramètres sur leur adsorption et potentielle désorption, les teneurs en ETM mesurées dans les SF sont comparées avec les valeurs de pH et le pourcentage d’oxygène dissous mesuré durant chaque campagne de prélèvement (Figure 54). Comme la MO constitue une phase porteuse d’ETM importante (Lazzari et al., 2000 ; De Castro-Català et al., 2016 ; Mertz, 2017), les teneurs en Pb, en Zn et en Cu sont normées par les pourcentages de COT²⁹ dans le but de s’abstraire, au moins en partie, de l’effet des phases porteuses (Figure 54).

Le pH mesuré durant les différentes campagnes de prélèvement de SF au sein de l’Egoutier est toujours supérieur à 6 (Figure 54). Ces conditions de pH impliquent une bonne affinité entre les ETM, sous forme de cations divalents, et les charges de surface négatives de la phase particulaire (Rose et Shea, 2007 et références incluses). De plus, cela suggère l’absence d’une potentielle désorption des ETM car celle-ci survient généralement en conditions acides (pH < 6) par effet de compétition avec l’abondance des protons H⁺ (Tabelin et al., 2018).

²⁹ Carbone organique total

L'adsorption du Pb est optimale à des pH compris entre 6 et 8 (Tabelin et al., 2018, Tableau 2 Chapitre 1 section 2.1-2.a p. 50). Bien qu'une diminution de ces teneurs semble apparaître au-delà d'un pH de 8.5 (Figure 54), ces tendances ne semblent pas résulter des conditions physico-chimiques. En effet, les SF prélevés au printemps 2019 démontrent des ratios [Pb]/COT globalement faibles alors que les valeurs de pH présentent la dispersion la plus importante (Figure 54). L'adsorption du Zn et du Cu sont optimales à des valeurs de pH comprises entre 6 et 10 (Tabelin et al., 2018, Tableau 2 Chapitre 1 section 2.1-2.a p. 50), de façon cohérente avec les ratios [Zn]/COT et [Cu]/COT qui ne semblent pas présenter de variations en fonction du pH dans les gammes de valeurs mesurées au sein de l'Egoutier (Figure 54).

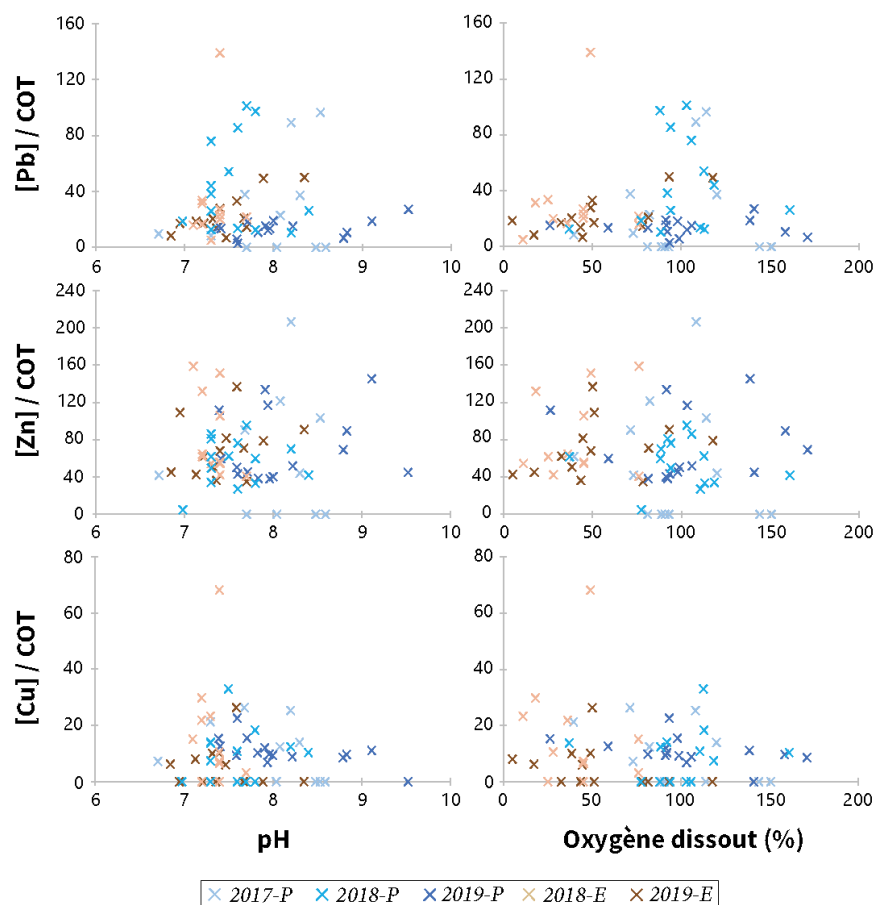


Figure 54 : Teneurs en plomb (Pb), zinc (Zn) et cuivre (Cu), normées par les proportions de carbone organique total (COT), dans les différents échantillons de sédiments de fond prélevés en 2017, 2018 et 2019 (« P » : printemps, « E » : été), en fonction des conditions de pH et d'oxygène dissous.

Bien que les pourcentages d'oxygène dissous soient généralement plus faibles en été, l'Egoutier présente généralement des conditions oxygénées (Figure 54). Ce paramètre ne semble pas influencer l'adsorption des ETM. En effet, les variations des teneurs en Pb, en Zn et en Cu apparaissent plus variables en fonction des années et des saisons de prélèvements qu'en fonction des variations d'oxygène dissous à l'échelle du cours d'eau (Figure 54).

Ainsi, dans l’Egoutier, les paramètres de pH et d’oxygène dissous se situent dans des gammes où l’adsorption des ETM s’opère de façon optimale. De plus, ces conditions physico-chimiques suggèrent que de potentiels processus de désorption sont négligeables.

1.2- Selon la texture et la composition de la phase particulaire

Dans les sols, les phases porteuses de Pb, de Zn et de Cu sont difficiles à identifier (Figure 55a). Le Zn et le Pb ne semblent que faiblement associés aux particules fines (0 - 63 μm , R^2 respectifs de 0.6 et 0.5, p-values respectives de 0.001 et 0.096), ainsi qu’aux oxydes de Fe (R^2 respectifs de 0.7 et 0.5, p-values respectives inférieure à 0.0001 et de 0.086 ; Figure 55a). Cette corrélation suggère que le Zn et le Pb sont, au moins en partie, portés par les phases argileuses à limoneuses dans les sols, et/ou par les oxydes de Fe présents dans les fractions fines des sols (Kabata-Pendias et Pendias, 2001 ; De Vos et al., 2006 et références incluses). Comme le Fe est contenu dans les phases secondaires argileuses (Chapitre 4 section 1.2) et que les oxydes de Fe peuvent recouvrir les argiles, les rôles respectifs de ces différentes phases minérales sont souvent difficiles à déterminer (Rose et Shea, 2007). Les teneurs éparées en Cu ne permettent pas d’identifier ses principales phases porteuses (Figure 55a). Ces concentrations se situent d’ailleurs dans les sols agricoles et le Brunisol, suggérant des enrichissements d’origine anthropique.

En phase particulaire, quel que soit le compartiment étudié (i.e. charge solide, sédiments de fond, dépôts de crue, sédiments d’interface de l’étang de la Beulie), le Pb, le Zn et le Cu sont systématiquement positivement corrélés avec les teneurs en COT (R^2 respectifs de 0.7, 0.9 et 0.8 ; p-values inférieures à 0.0001 ; Figure 55b, c et d). Comme cette corrélation n’est pas observée dans les sols, elle confirme l’adsorption d’ETM d’origine anthropique au sein de l’Egoutier et suggère que ces derniers ont une meilleure affinité avec la MO quel que soit l’ETM considéré. Des échange d’ions entre les charges de surface négatives de la MO et les charges positives des ETM sont en effet souvent mis en cause dans leur adsorption (Foster et Charlesworth, 1996 ; Lazzari et al., 2000 ; De Castro-Català et al., 2016).

Cependant, même s’il n’apparaît pas statistiquement, un lien entre les teneurs en ETM et les particules fines semble apparaître dans les SF jusqu’à des teneurs seuils au-delà desquelles ces phases ne semblent plus jouer de rôle (Figure 55c). Cette tendance apparaît également entre les teneurs en ETM et les teneurs en Fe (Figure 55c). Cette évolution semble confirmer l’implication des argiles, limons et oxydes de Fe dans le transport et l’accumulation des ETM en phase particulaire de façon cohérente avec la bibliographie (Lazzari et al., 2000 ; Bibby et Webster-Brown, 2006 ; De Castro-Català et al., 2016) et leurs phases porteuses dans les sols (Figure 55a). L’implication de ces phases apparaît d’ailleurs aussi dans les DC (Figure 55d). Toutefois, les teneurs maximales en ETM mesurées dans les SF sont uniquement corrélées aux teneurs en COT (Figure 55c), ce qui pourrait résulter des faibles proportions d’argiles et de limons (Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129) limitant l’adsorption des ETM et/ou entraînant une saturation rapide de leurs sites d’adsorption au profit de ceux de la MO. Comme les BE ont les proportions de particules fines et de COT les plus élevées (Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129 et Figure 37 section 5.1 p. 131), l’absence de corrélation entre les ETM et les particules fines dans ces sédiments semble confirmer la meilleure affinité des ETM avec les phases organiques.

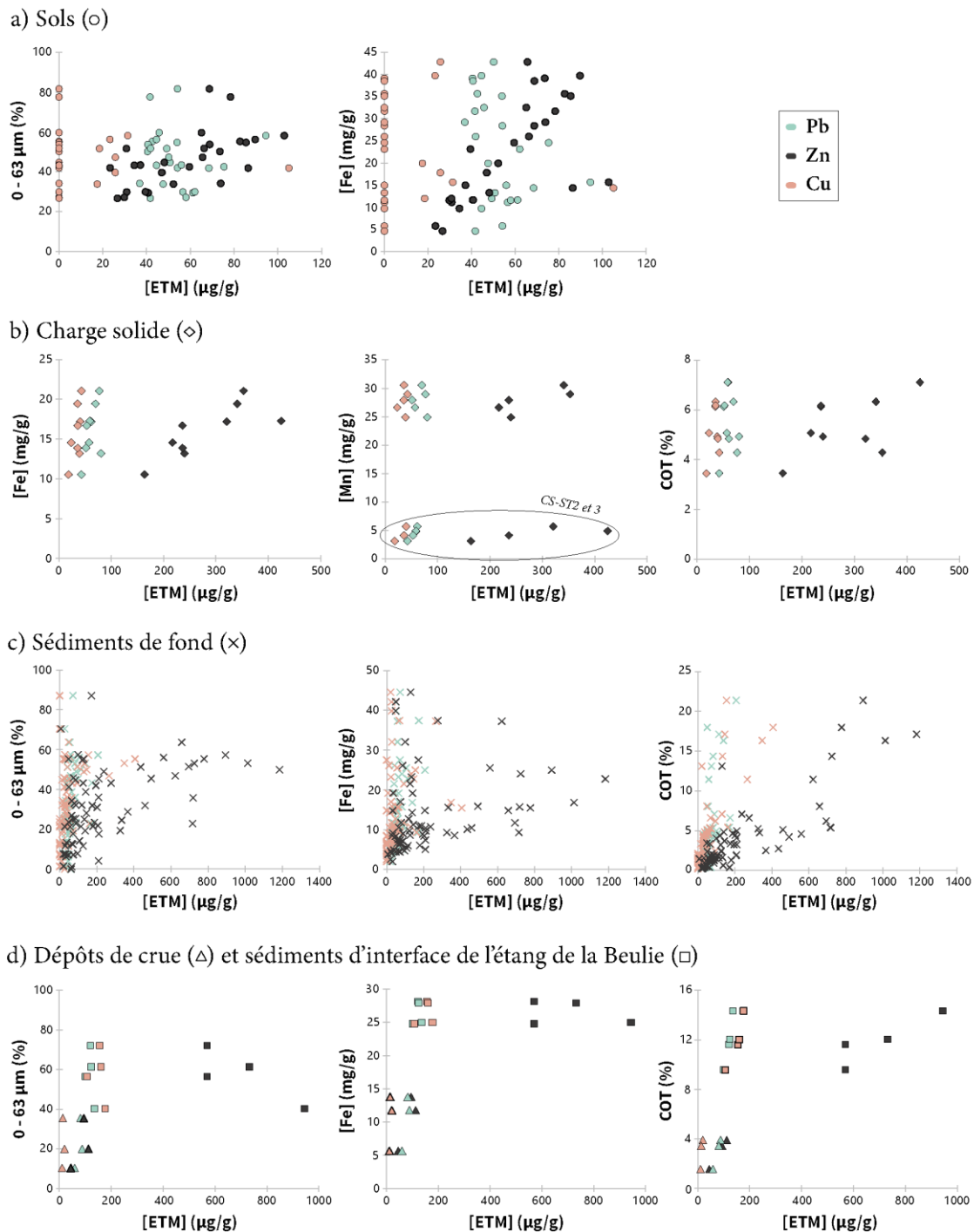


Figure 55: Corrélations positives entre les teneurs en plomb (Pb), en zinc (Zn) et en cuivre (Cu) dans les sols, la charge solide, les sédiments de fond, les dépôts de crue et les sédiments d'interface de l'étang de la Beulie, et les teneurs en fer (Fe), en manganèse (Mn), les proportions de particules fines (0-63 µm) et de carbone organique total (COT).

Bien que les ETM soient généralement transportés par les particules fines (Grosbois et al., 2012 et références incluses), l'absence de corrélation avec ces fractions granulométriques (0 – 63 µm) dans la CS de l'Egoutier suggère que les contributions des ETM d'origine anthropique prédominent celles liées à l'érosion des sols. Dans la CS, les oxydes de Fe semblent également impliqués dans le transport du Pb, du Zn et du Cu (R^2 respectifs de 0.5, 0.8, 0.6, p-values respectives de 0.130, 0.011 et 0.101 ; Figure 55b). Le rôle des oxydes métalliques peut être recrudescant en milieu (péri)urbain (Taylor et

Owens, 2009), ce qui peut expliquer la corrélation des ETM avec les teneurs en Mn (R^2 de 0.9 pour le Pb, 0.8 pour le Zn et 0.8 pour le Cu, p-values respectives de 0.405, 0.113 et 0.053) en aval de l’étang de la Beulie (CS-ST2 et 3, Figure 55b). En milieu (péri)urbain, les ETM peuvent également avoir une association particulière avec les carbonates (Espinosa et al., 2002 ; Bur et al., 2009 ; Le Pape et al., 2012). Or, des apports anthropiques en calcite sont observés dans la partie urbanisée du bassin versant (Tableau 24 Chapitre 3 partie 4 p. 130 et Chapitre 4 section 2.2) et le Pb, le Zn et le Cu y présentent effectivement des corrélations positives avec les teneurs en Ca (R^2 respectifs de 0.6 pour le Pb, 0.9 pour le Zn et 0.9 pour le Cu, p-values respectives de 0.025, 0.234 et 0.299). L’origine des ETM semblent donc influencer leurs phases porteuses.

L’étude de Mertz (2017) avait déjà permis de révéler l’affinité entre le Zn, le Pb et les fractions organiques de la phase particulaire mais les phases porteuses de Cu restaient difficiles à identifier. Même si certaines études ont observé des phases porteuses différentes selon l’ETM considéré dans plusieurs rivières (Bibby et Webster-Brown, 2006 ; Du Laing et al., 2009), les nouveaux prélèvements effectués au sein de l’Egoutier permettent d’affirmer que les particules organiques constituent les principales phases porteuses de Pb, de Zn et de Cu. Par ailleurs, Mertz (2017) observait une corrélation positive entre le Pb, le Zn et les proportions de limons dans les sédiments. Bien que les phases minérales (argiles/limons/oxydes métalliques) semblent jouer un rôle dans l’adsorption des ETM, ces phases porteuses sont difficiles à discriminer, compte tenu des potentielles complexations qui existent entre elles et avec la MO, d’autant que toutes ces phases sont essentiellement présentes dans les fractions granulométriques fines (0 - 63 μm). Néanmoins, les phases porteuses d’ETM semblent également être influencées par l’origine des contaminants (Le Pape et al., 2012 ; Jean-Soro et al., 2014) et les phases minérales semblent davantage impliquées dans leur adsorption en milieu urbain.

2. Les ETM comme traceurs de sources ?

L’utilisation du Pb, du Zn et du Cu peut permettre de tracer les apports d’origine anthropique dans la phase particulaire par rapport au fond géochimique naturel du bassin versant (De Miguel et al., 1999). Compte tenu des conditions favorables à l’adsorption des ETM dans l’Egoutier, les ordres de grandeurs des teneurs en Pb, en Zn et en Cu quantifiés dans la CS, les SF, les DC et les BE échantillonnés au sein du cours d’eau sont comparés à ceux mesurés dans les deux potentielles sources de ces ETM : la phase dissoute et les sols (Figure 56). Afin de permettre au lecteur d’avoir du recul vis-à-vis des teneurs mesurées sur site dans les différentes matrices, les normes réglementaires des concentrations en Pb, en Zn et en Cu sont représentées.

La faible mobilité du Pb fait de lui un marqueur inorganique stable et intéressant pour suivre le transfert particulaire à l’échelle d’un bassin versant (Adriano, 2001). Dans les sols du bassin versant de l’Egoutier, les teneurs en Pb sont faibles et ne dépassent que rarement les normes réglementaires établies pour les sols (Figure 56). La moyenne des concentrations mesurées en phase particulaire (61 $\mu\text{g/g}$) est proche de celle des sols (52 $\mu\text{g/g}$, Figure 56), indiquant que les phases porteuses de cet ETM sont essentiellement issues de l’érosion. Les teneurs en Pb mesurées en phase dissoute ne démontreraient d’ailleurs pas d’apports anthropiques clairs pour cet ETM (Desaulty et Millot, 2017). Toutefois, localement, des apports des rejets d’eaux usées et/ou d’eaux pluviales pourraient expliquer

des concentrations élevées à certains endroits du bassin versant (Figure 56), notamment dans les zones à forte accumulation sédimentaire comme l'étang de la Beulie. L'étude des isotopes du Pb réalisée par Desaulty et Millot (2017) a en effet permis de révéler des rejets anthropiques dans le cours d'eau. Les faibles concentrations mesurées en phase dissoute résultent donc principalement de sa faible solubilité (Foster et Charlesworth, 1996 ; Lazzari et al., 2000 ; Zgheib et al., 2011 ; Briand et al., 2018) et suggèrent que bien qu'elles soient faibles, les contributions anthropiques en cet ETM se visualisent davantage en phase particulaire.

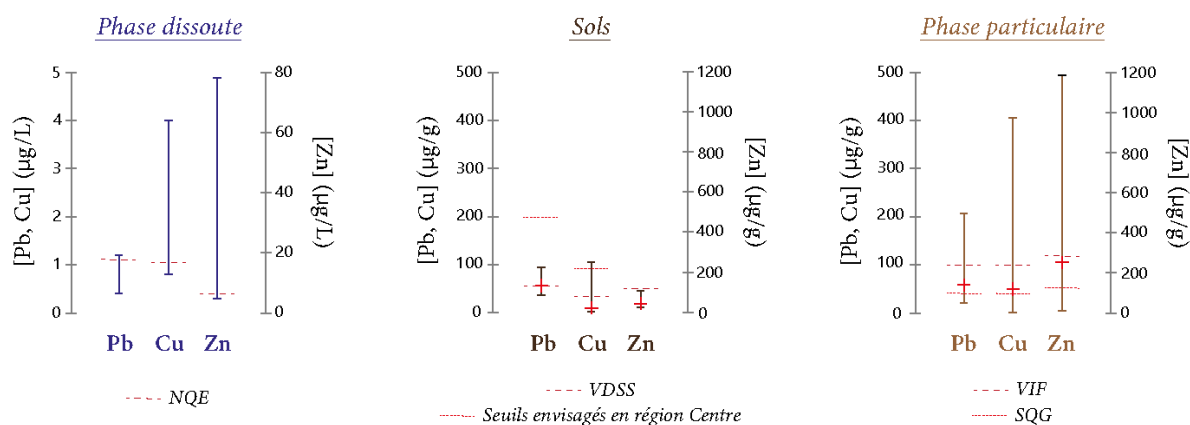


Figure 56: Teneurs (et moyennes : croix rouges) en plomb (Pb), cuivre (Cu) et zinc (Zn), mesurées dans la phase dissoute (Desaulty et Millot, 2017), dans les sols, et la phase particulaire du bassin versant (charge solide, dépôts de crue, sédiments de fond et d'interface de l'étang de la Beulie) de l'Egoutie. Les valeurs réglementaires des concentrations admises dans les différents compartiments sont précisées (normes de qualité environnementales dissoute (NQE, Directive 2013/39/UE), valeurs de définition source-sol (VDSS) et seuils de référence envisagés pour les sols en région Centre (Mathieu et al., 2007), valeurs d'impact françaises (VIF, Arrêté du 09/08/2006) et directives canadiennes de qualité des sédiments (SQG, CCME, 2001).

Dans les sols du bassin versant de l'Egoutier, les teneurs en Zn et en Cu sont faibles (Figure 56). Bien que le Cu puisse dépasser ces normes dans les sols agricoles, il est en moyenne très peu concentré à l'échelle du bassin versant (Figure 56). Les concentrations en Cu et en Zn mesurées en phase particulaire sont, elles, supérieures aux moyennes mesurées dans les sols (Figure 56), confirmant qu'en plus des apports liés à l'érosion des sols, une part de ces teneurs soit également liée à des apports d'origine anthropique. Desaulty et Millot (2017) ont d'ailleurs démontré des contributions claires des rejets d'eaux usées de l'HP (i.e. hôpital psychiatrique) dans les teneurs en Zn et en Cu mesurées en phase dissoute, et généralement supérieures aux normes de qualité environnementales (NQE, Figure 56). En phase dissoute comme en phase particulaire, le Zn est l'élément le plus concentré (Figure 56), illustrant des apports anthropiques supérieurs en cet ETM et une forte interaction avec les particules organiques malgré sa solubilité plus élevée que le Cu (Lazzari et al., 2000 ; Bibby et Webster-Brown, 2006 ; Zgheib et al., 2011).

Les différentes sources anthropiques émettent les ETM dans des ordres de grandeur différents, ce qui permet souvent de remonter aux origines de ces contaminants (Brown et Peake, 2006 ; Vystavna et al., 2013 ; Becouze-Lareure et al., 2016 ; Dhivert et al., 2016). Comme présenté dans le Tableau 27, les rejets en phase dissoute sont par exemple différents entre des effluents d'eaux usées, d'eaux pluviales issues du ruissellement sur des surfaces urbaines résidentielles, et celles issues du ruissellement routier. Dans ces trois types de rejets anthropiques, le Zn est l'élément le plus concentré (Tableau 27). Le Pb et le Cu, moins concentrés, ont des gammes de concentrations proches.

Cependant, le Cu présente généralement des teneurs plus importantes dans les eaux usées, et le Pb dans les eaux pluviales issues du ruissellement routier (Tableau 27). Au sein du bassin versant de l’Egoutier, les sources anthropiques ont des rejets ponctuels et bien distincts géographiquement (rejets d’eaux usées en amont, rejets d’eaux pluviales en aval, Figure 9 Chapitre 2 section 1.3 p. 76), permettant d’identifier des signatures spécifiques de ces types de rejets en phase dissoute (Desaulty et Millot, 2017 ; Tableau 27). Comme les apports en ETM d’origine anthropique se visualisent bien en phase particulaire, les signatures spécifiques des différents types de rejets pourraient également se refléter dans cette phase.

Tableau 27: Exemples de concentrations (en µg/L) en plomb (Pb), en zinc (Zn) et en cuivre (Cu) mesurées dans la phase dissoute d’effluents d’eaux usées, d’eaux pluviales issues du ruissellement sur des surfaces résidentielles et du ruissellement routier.

	Pb	Zn	Cu	Références
Eaux usées	≈ 1 - 30	≈ 100 - 1000	≈ 10 - 100	Briand et al., 2018 et références incluses
	0 - 289	23.5 - 3525	14.1 - 1180	Zgheib, 2009 et références incluses
	4 - 7.9	127 - 150	17 - 79	Lamprea et Ruban, 2011 et références incluses
	≈ 0.4 - 0.7	≈ 25 - 50	≈ 0.8 - 3.7	Desaulty et Millot, 2017
Eaux pluviales urbaines (quartiers résidentiels)	≈ 8 - 15	≈ 300 - 700	≈ 10 - 25	Briand et al., 2018 et références incluses
	0 - 240	12 - 5300	5.9 - 220	Bressy, 2010 et références incluses
	≈ 0.4 - 0.8	≈ 10 - 30	≈ 1.5 - 2.5	Desaulty et Millot, 2017
Ruissellement routier	≈ 40 - 140	≈ 100 - 1000	≈ 20 - 90	Briand et al., 2018 et références incluses
	15 - 535	44 - 1300	7 - 175	Durand, 2003 et références incluses
	2.3 - 300	28 - 15200	0.1 - 320	Bressy, 2010 et références incluses

Dans la phase dissoute de plusieurs rivières en contexte urbanisé, l’utilisation de ratios comme Cu/Pb et Pb/Zn permettent une distinction de deux pôles représentant des sources d’ETM d’origine anthropique différentes (Figure 57a). Le premier pôle est représenté par les rejets des eaux usées, ayant un ratio Cu/Pb élevé et Pb/Zn faible, et le deuxième par les eaux issues du ruissellement routier ayant un ratio Pb/Zn plus élevé et Cu/Pb plus faible (Figure 57a). Les eaux pluviales issues du ruissellement urbain présentent une signature « intermédiaire » entre les deux pôles, mais proche de celle des eaux usées (Figure 57a). Dans la phase particulaire de l’Egoutier, les ratios Pb/Zn sont généralement plus élevés et les ratios Cu/Pb plus faibles qu’en phase dissoute (Figure 57a,b). L’ordre d’affinité des ETM avec la phase particulaire étant $Zn < Cu < Pb$ (Lazzari et al., 2000 ; Bibby et Webster-Brown, 2006 ; Zgheib et al., 2011 ; Gasperi et al., 2014), ces différences résultent de la meilleure affinité du Pb avec les particules. De plus, dans les eaux pluviales urbaines et les poussières de route, les ETM se retrouvent davantage en phase particulaire (Taylor et Owens, 2009), tandis que la MO dissoute émise par les rejets d’eaux usées peut limiter les interactions entre les ETM et la phase particulaire (Kumar et al., 2017 et références incluses). Les signatures observées en phase particulaire semblent donc démontrer des effets de partition, influencés à la fois par l’ETM considéré et par les sources investiguées. Les distributions des BE et des DC décrivent néanmoins deux tendances (Figure 57b). Comparativement aux pôles identifiés en phase dissoute, les BE décrivent une contribution principale de rejets d’eaux usées et les DC du ruissellement routier (Figure 57b). Bien que ces tendances ne soient

pas aberrantes compte tenu du lieu de prélèvement des BE et des DC dans le bassin versant (Figure 15 Chapitre 2 section 2.6 p. 87 et section 2.5), la distribution graphique des SF et de la CS suggère que les contributions des différents rejets anthropiques ne suffisent pas à expliquer les signatures observées (Figure 57b). En effet, malgré la différence de sources anthropiques en ETM entre la partie amont et la partie aval du bassin versant, aucune réelle distinction amont-aval n'apparaît dans les SF et la CS (Figure 57b), suggérant une homogénéisation de la signature géochimique pendant le transport.

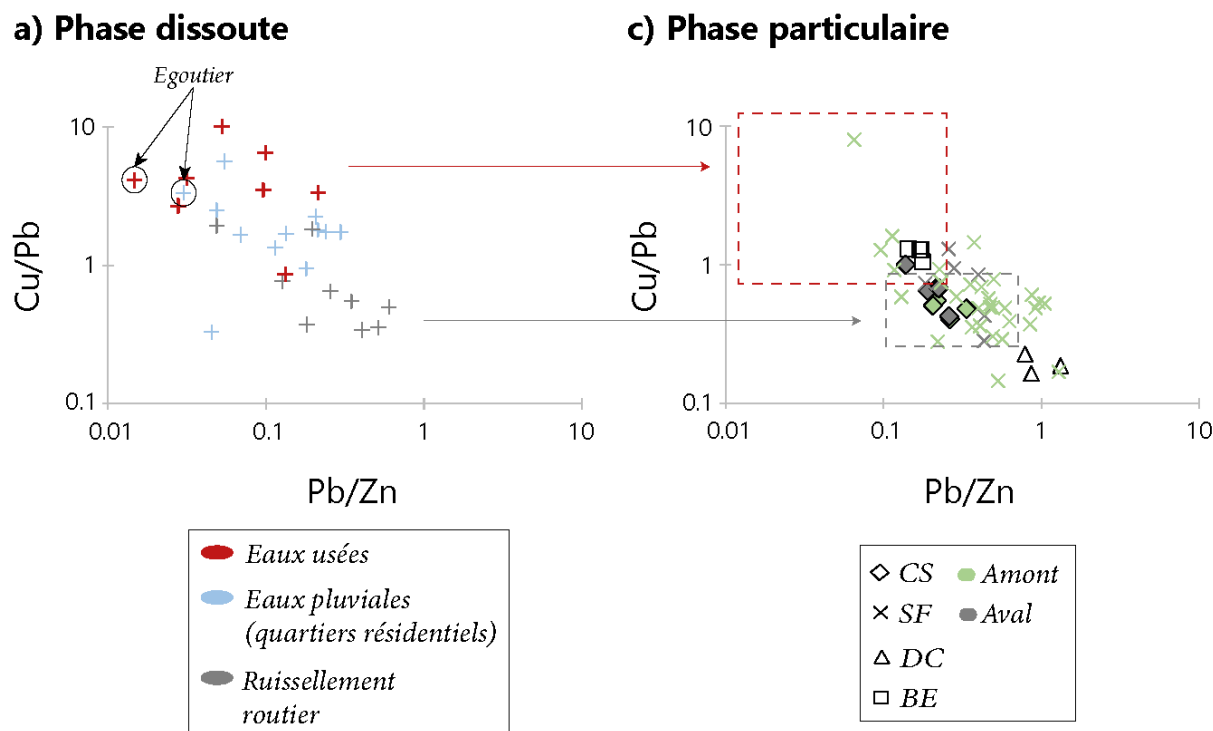


Figure 57: Ratio Cu/Pb vs ratio Pb/Zn en fonction des différentes sources anthropiques en éléments en traces métalliques (eaux usées, eaux pluviales urbaines et ruissellement routier) dans a) la phase dissoute (Durand, 2003 et références incluses ; Zgheib, 2009 et références incluses ; Bressy, 2010 et références incluses ; Lamprea et Ruban, 2011 et références incluses ; Desautly et Millot, 2017) et dans c) les différents compartiments de la phase particulaire (charge solide (CS), sédiments de fond (SF), dépôts de crue (DC) et sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE)) au sein de l'Egoutier et en fonction de leurs lieux de prélèvement dans le cours d'eau (amont/aval).

Comme écrit précédemment, la CS et les SF présentent une signature proche et dispersée entre celles des DC et des BE (Figure 57b). Cette dispersion semble liée à une concentration croissante en Cu et en Zn. Comme ces deux ETM sont les plus concentrés en phase dissoute (Figure 56), cette tendance pourrait davantage être liée à des niveaux de contaminations différents qu'aux origines mêmes de ces contaminations. En effet, si l'on compare les FE (i.e. facteurs d'enrichissements) du Pb, du Zn et du Cu, au sein des différents compartiments de la phase particulaire, force est de constater que le Zn et le Cu, transportés en concentrations importantes dans la CS, sont quantifiés en proportions élevées dans les zones d'accumulation sédimentaire, comme l'étang de la Beulie (Figure 58). Au contraire, le Pb, faiblement émis par les rejets anthropiques au sein du bassin versant, ne présente que peu de différence entre les différents compartiments de la phase particulaire (Figure 58). De plus, compte tenu de l'affinité du Zn et du Cu avec les particules organiques, ces tendances suivent les proportions de MO des différents compartiments (Figure 37 Chapitre 3 section 5.1 p. 131). Des concentrations plus importantes dans les sédiments que dans les MES ont déjà été mesurées mais

cette tendance ne résultait pas d'une cinétique d'adsorption différente (Jelodar et al., 2012 et références incluses) et illustraient le lien important entre les teneurs en ETM et la dynamique sédimentaire des particules. La signature observée dans les BE (Figure 57b) semble donc liée à la forte accumulation de CS et de MO. De la même façon, les SF présentent la dispersion la plus importante (Figure 57b, Figure 58) suggérant une forte variabilité spatio-temporelle des zones de transfert et d'accumulation sédimentaire à l'échelle du bassin versant. Les FE maximums en Pb, Zn et Cu sont d'ailleurs observés dans ce compartiment (Figure 58), impliquant la présence de zones à forte accumulation sédimentaire, autres que l'étang de la Beulie. D'après les ratios Cu/Pb et Pb/Zn, ces zones apparaissent surtout en amont de l'étang (Figure 57b).

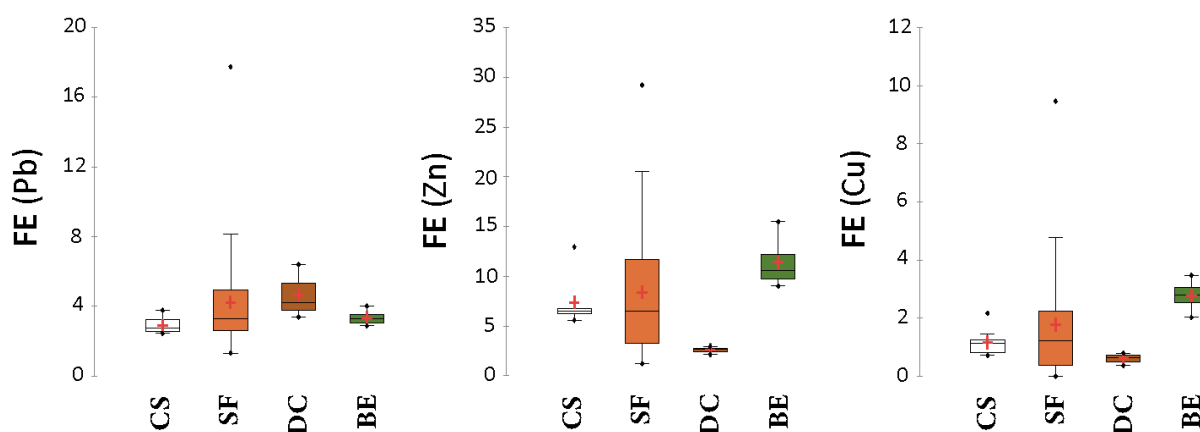


Figure 58: Facteurs d'enrichissements (FE) du plomb (Pb), du zinc (Zn) et du cuivre (Cu) en fonction de leur fond géochimique (teneurs dans l'horizon profond de sol, S8-HC), dans les différents compartiments de la phase particulaire : charge solide (CS), sédiments de fond (SF), dépôts de crue (DC) et sédiments d'interface de l'étang de la Beulie (BE).

Même si le Pb, le Zn et le Cu permettent de tracer l'influence des apports d'origine anthropique sur la géochimie de la phase particulaire à l'échelle du bassin versant, la variabilité spatio-temporelle des teneurs en ETM ne reflète pas uniquement la contribution des différentes sources mais davantage la dynamique sédimentaire des phases porteuses (Becouze-Lareure et al., 2016), à savoir les particules organiques, dans le cas de l'Egoutier.

3. L'adsorption des PP sur la phase particulaire

Si l'adsorption des PP sur la phase particulaire dépend en premier lieu de leur émission dans le milieu aquatique, elle est également régie par leur persistance dans le milieu (Veatch et Bernot, 2011 ; Vazquez-Roig et al., 2012) selon leur résistance aux processus de dégradation (i.e. photolyse (PY), biodégradation (BT)) et les propriétés chimiques des composés (solubilité et charge notamment, Martínez-Hernández et al., 2014), eux-mêmes variant avec le pH de l'eau³⁰ (Kümmerer, 2009).

³⁰ Dans l'Egoutier, les conditions de pH varient peu à l'échelle annuelle et oscillent autour de 7.5. Dans ces conditions, l'ATE³⁴, la COD³⁷ et le TRA³⁵ sont sous forme cationique, l'ACM³¹, la CBZ³⁸, le DIA⁴⁰ et l'OXA³⁹ sont sous forme neutre, tandis que l'SCA³² et le DIC³³ sont sous forme anionique (Tableau 4 Chapitre 1 section 2.2-2b p.

L’ACM³¹ est peu persistant (Lam et al., 2004 ; Yu et al., 2006 ; Figure 59) et très soluble, de façon cohérente avec ses faibles concentrations, voire son absence, dans la phase particulaire de l’Egoutier (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142). Tout comme l’ACM³¹, l’SCA³² est classé comme faiblement persistant (Baena-Nogueras et al., 2017 ; Figure 59) et fortement soluble. Il est pourtant quantifié dans les échantillons, ce qui peut résulter de sa présence dans tous les effluents anthropiques en concentrations importantes (Figure 41 Chapitre 3 section 6.2 p. 140). Ce comportement a d’ailleurs déjà été observé dans d’autres milieux aquatiques (Togola et al., 2008 ; Huber et al., 2016). Le DIC³³ est également peu persistant (Ashton et al., 2004) mais sa faible solubilité semble permettre sa détection fréquente dans la phase particulaire (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142), malgré des concentrations faibles mesurées en phase dissoute (Figure 41 Chapitre 3 section 6.2 p. 140). L’ATE³⁴ et le TRA³⁵ sont peu détectés et quantifiés en phase particulaire (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142), malgré leurs persistances modérées à élevées (Bendz et al., 2005 ; Ramil et al., 2010 ; Müller et al., 2018 ; Figure 59) et des teneurs en phase aqueuses assez importantes, au moins pour le TRA³⁵ (Figure 41 Chapitre 3 section 6.2 p. 140). Le TRI³⁶ et la COD³⁷ sont également des molécules très persistantes (Lam et al., 2004 ; Bendz et al., 2005 ; Fekadu et al., 2019 ; Figure 59), ce qui peut expliquer leur adsorption sur la phase particulaire (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142) malgré des concentrations modérées mesurées dans les effluents d’eaux usées (Figure 41 Chapitre 3 section 6.2 p. 140). Cependant, la COD³⁷ est uniquement quantifiée dans les échantillons prélevés au printemps (Figure 59b), suggérant une saisonnalité des apports et/ou de son adsorption sur la phase particulaire. La CBZ³⁸ et l’OXA³⁹ sont résistants aux processus de dégradation (Lam et al., 2004 ; Bendz et al., 2005 ; Löffler et al., 2005) et concentrés dans les effluents d’eaux usées, de façon cohérente avec leurs teneurs élevées en phase particulaire (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142). Le DIA⁴⁰ est également résistant aux processus de dégradation (Löffler et al., 2005 ; Figure 59) mais est par contre très peu concentré dans les rejets d’eaux usées (Figure 41 Chapitre 3 section 6.2 p. 140), suggérant qu’en plus de la teneur initiale dans la phase dissoute, de la persistance et de la solubilité, la charge de la molécule joue également un rôle dans leur adsorption sur la phase particulaire.

Quantifiées très localement à l’échelle du bassin versant (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142), l’ATE³⁴, la COD³⁷ et le TRA³⁵ suggèrent un effet des conditions de station sur la variabilité spatiale du signal. Ces molécules sont mesurées au niveau des rejets d’eaux usées de l’HP et dans les zones d’accumulation de matière au sein du bassin versant. Leurs charges cationiques pourraient alors expliquer une meilleure adsorption et surtout préservation de ces composés dans ces zones riches en MO et en fraction fine. Différentes études ont en effet démontré une meilleure affinité des composés cationiques avec la phase particulaire (Ramil et al., 2010), compte tenu des charges négatives de surface des argiles et de la MO (Martínez-Hernández et al., 2014 ; Svahn et Björklund, 2015 ; Boulard et al., 2020). Dans ce cas, l’échange cationique est le mécanisme dominant dans l’adsorption des PP (Thiebault et al. 2016) et leurs concentrations sont corrélées avec la capacité d’échange cationique

61). Seul le TRI³⁶ peut être variable dans cette gamme de pH, même si sa forme la plus stable sera vraisemblablement neutre (i.e. pKa = 7.2, Tableau 4 Chapitre 1 section 2.2-2b p. 61).

³¹ Acétaminophène

³² Acide salicylique

³³ Diclofénac

³⁴ Aténolol

³⁵ Tramadol

³⁶ Triméthoprim

³⁷ Codéine

³⁸ Carbamazépine

³⁹ Oxazépam

⁴⁰ Diazépam

(CEC) des particules (Al-Khazraji et Boxall, 2016). Dans le cas de l'Egoutier, les molécules cationiques s'avèrent être pourtant celles qui présentent les plus faibles F.D. en phase particulaire (Figure 59). Différents facteurs peuvent expliquer cette différence. En effet, la composition et la texture de la phase particulaire sont variables d'un milieu aquatique à un autre. Les sédiments de rivière investigués par Svahn et Björklund (2015) ont une teneur en MO de 33 %, bien au-delà des teneurs observées dans les SF de l'Egoutier, ne dépassant pas une teneur en COT de 15 %. Dans d'autres études (Svahn et Björklund, 2015 ; Boulard et al., 2020), la granulométrie des particules n'a pas été caractérisée et pourrait être différente de celles du cours d'eau de l'Egoutier, impliquant des différences de CEC. Les proportions limitées de phases argileuses au sein de la phase particulaire de l'Egoutier (Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129) pourraient donc expliquer ces résultats. Enfin, les liaisons hydrophobes contribuent fortement aux interactions de toutes les familles de PP avec la phase particulaire, la lipophilicité des molécules (représentée par le coefficient de partage octanol/eau « K_{ow} », Tableau 4 Chapitre 1 section 2.2-2b p. 61) jouent donc un rôle important dans leur accumulation en phase particulaire (Yamamoto et al., 2008). Ainsi, la faible interaction des molécules cationiques investiguées avec la phase particulaire pourrait également résulter de leur hydrophobicité modérée (Tableau 4 Chapitre 1 section 2.2-2b p. 61)

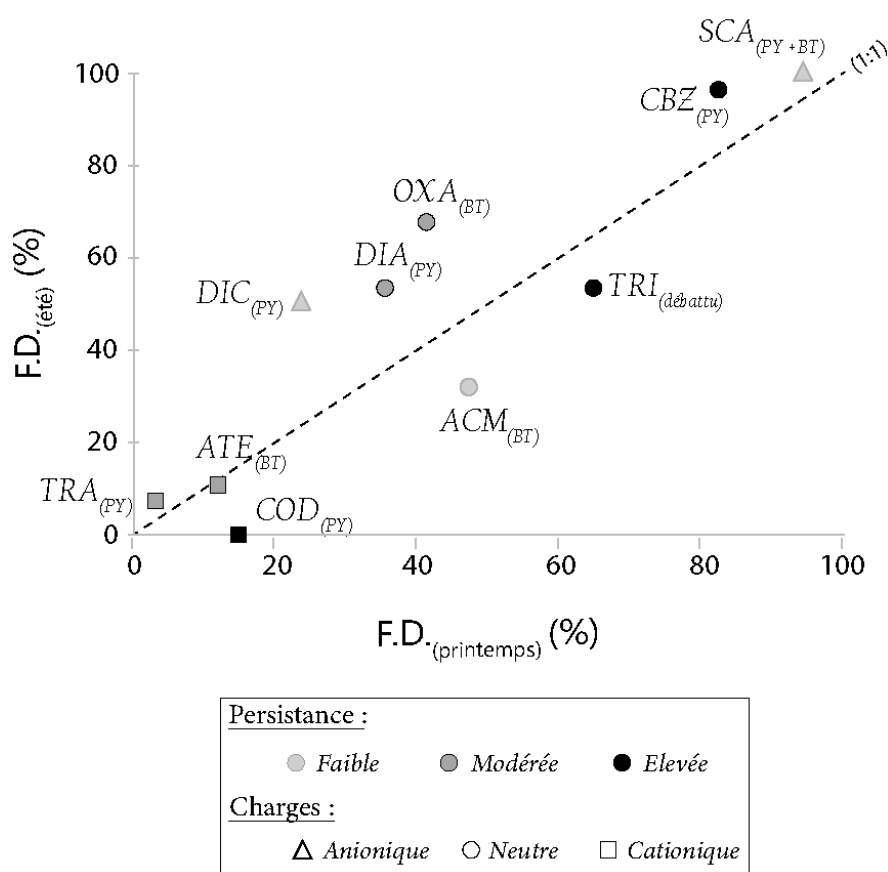


Figure 59: Fréquences de détection (F.D.) de l'aténolol (ATE), la codéine (COD), le tramadol (TRA), l'acétaminophène (ACM), l'oxazépam (OXA), le triméthoprim (TRI), la carbamazépine (CBZ), le diazépam (DIA), l'acide salicylique (SCA) et le diclofénac (DIC), au printemps et en été, en fonction de leur persistance, leurs charges et des principaux processus de dégradation auxquels ils sont sensibles (PY : photolyse ; BT : biotransformation).

Dans les SF, la plupart des PP étudiés montrent des concentrations plus élevées au printemps (Figure 59). Seuls le TRA³⁵, l’ATE³⁴ et l’SCA³² ne semblent pas influencés par la période d’échantillonnage. Si la saisonnalité des apports ne peut être totalement éludée, les molécules concernées par ce constat s’avèrent être de persistance et de charge différente. Ce point suggère que la partition solide-liquide des PP dépendent également de conditions de station localement réunies, soit pour favoriser le piégeage, soit pour atténuer la dégradation des molécules. La comparaison entre les F.D. printemps/été des PP fait d’une part apparaître une différence entre les PP sensibles aux processus de photolyse (PY) et ceux sensibles à la biotransformation (BT, Figure 59). Le printemps est caractérisé par des périodes froides et pluvieuses. Les processus biotiques semblent ainsi atténués au printemps, en lien avec une diminution de l’activité microbienne en cette saison (Kim et Carlson, 2007), au profit des processus abiotiques probablement favorisés par une présence plus importante d’acides humiques pouvant jouer le rôle de photosensibilisateurs (Koumaki et al., 2015). D’autre part, dans le cas de l’Egoutier, les zones d’accumulation riches en MO et en particules fines, d’ores et déjà identifiées comme propices au piégeage des ETM, s’avèrent également clé dans le piégeage des PP. Ces fractions constituent en effet les meilleures phases pour leur adsorption (Aminot et al., 2015). Or, les molécules ayant une F.D. plus importante au printemps (la COD³⁷, l’ACM³¹ et le TRI³⁶, Figure 59) présentent de faibles lipophilicités. L’ACM³¹ et le TRI³⁶ présentent d’ailleurs les logK_{ow} les plus faibles des PP neutres investigués. Comme les apports en MO et en particules fines sont plus importants au printemps (Figure 37 Chapitre 3 section 5.1 p. 131 et Figure 36 Chapitre 3 partie 3 p. 129), cette différence suggère que l’adsorption des PP les moins lipophiles est davantage dépendante des apports de potentielles phases porteuses au sein du milieu que les PP les plus hydrophobes.

4. Les PP comme traceurs de sources ?

Les cocktails de PP rejetés par les différentes sources anthropiques sont généralement différents. En effet, les molécules consommées dans les hôpitaux sont par exemple différentes de celles utilisées dans le cadre de médicaments domestiques (Kümmerer, 2001). Dans le cas de l’Egoutier, les molécules utilisées dans la PGA sont différentes de celles consommées à l’HP, suggérant des cortèges différents émis en phase dissoute. Afin d’évaluer leurs différences et leurs spécificités, les PP détectés et quantifiés en phases dissoute et particulaire sont comparés entre les deux rejets d’eaux usées. Enfin, des PP peuvent également être détectés dans les échantillons d’eaux pluviales, suggérant des fuites de réseaux d’eaux usées domestiques. Ce signal a donc aussi été analysé (Figure 60).

Les cocktails de PP quantifiés dans les deux rejets d’eaux usées sont différents (Figure 41 Chapitre 3 section 6.2 p. 140). Les molécules détectées et quantifiées en phase particulaire sont cohérentes avec celles identifiées en phase aqueuse (Figure 60). Les rejets de la PGA émettent de la CBZ³⁸, de l’OXA³⁹, du TRI³⁶, du DIC³³ et de l’SCA³². Toutefois, les émissions du DIC³³, de la CBZ³⁸ et de l’OXA³⁹ ne semblent pas suffisantes pour permettre leur détection et/ou quantification en phase particulaire (Figure 60). Uniquement le TRI³⁶ et l’SCA³² apparaissent donc comme de bons traceurs de ce type de rejets en phase particulaire. L’HP émet l’ensemble des PP investigués (Figure 60), impliquant que le TRI³⁶ et l’SCA³² ne sont pas des traceurs spécifiques de la PGA mais des traceurs de rejets d’eaux usées en général. De plus, de l’ACM³¹ et du DIA⁴⁰ sont détectés dans les SF prélevés au niveau des rejets de la PGA (Figure 60), suggérant des rejets épisodiques en ces PP comme les sédiments intègrent une plus grande échelle de temps que la phase dissoute (Zhou et Broodbank,

2014). Uniquement l'ATE³⁴, la COD³⁷ et le TRA³⁵ semblent donc spécifiquement émis dans l'Egoutier par les rejets d'eaux usées de l'HP (Figure 60) et pourraient constituer de bons traceurs de ces rejets. Par ailleurs, les différences relatives des concentrations moyennes de certains PP entre les deux effluents (PGA et HP) présentent les mêmes tendances en phase particulaire qu'en phase dissoute. C'est notamment le cas de PP persistants et hydrophobes comme la CBZ³⁸ et l'OXA³⁹, qui sont plus concentrés au niveau de l'effluent de l'HP que celui de la PGA (Figure 60). Ces PP ont d'ailleurs déjà été utilisées en tant que traceurs de l'impact anthropique sur l'environnement (Clara et al., 2004 ; Maskoui et Zhou, 2010, Amalric et al., 2011).

Comme les PP détectés dans les SF prélevés au niveau des effluents d'eaux usées sont cohérents avec les cortèges présents en phase dissoute, il est raisonnable de considérer que ceux détectés et/ou quantifiés dans la phase particulaire prélevée au niveau des rejets d'eaux pluviales (ACM³¹, CBZ³⁸, DIA⁴⁰, OXA³⁹ et DIC³³, Figure 60) puissent être liés à des fuites de réseaux d'eaux usées domestiques. En effet, leur présence a déjà été associée à ce type de rejets dans de nombreux cours d'eau (Amalric et al., 2011 ; Fekadu et al., 2019 et références incluses). Les teneurs en TRI³⁶ et en SCA³² sont quantifiées (Figure 60), confirmant leur qualité de traceurs des rejets d'eaux usées de façon générale. Leur présence ubiquiste à l'échelle du cours d'eau (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142) suggère toutefois des fuites également en tête de bassin versant.

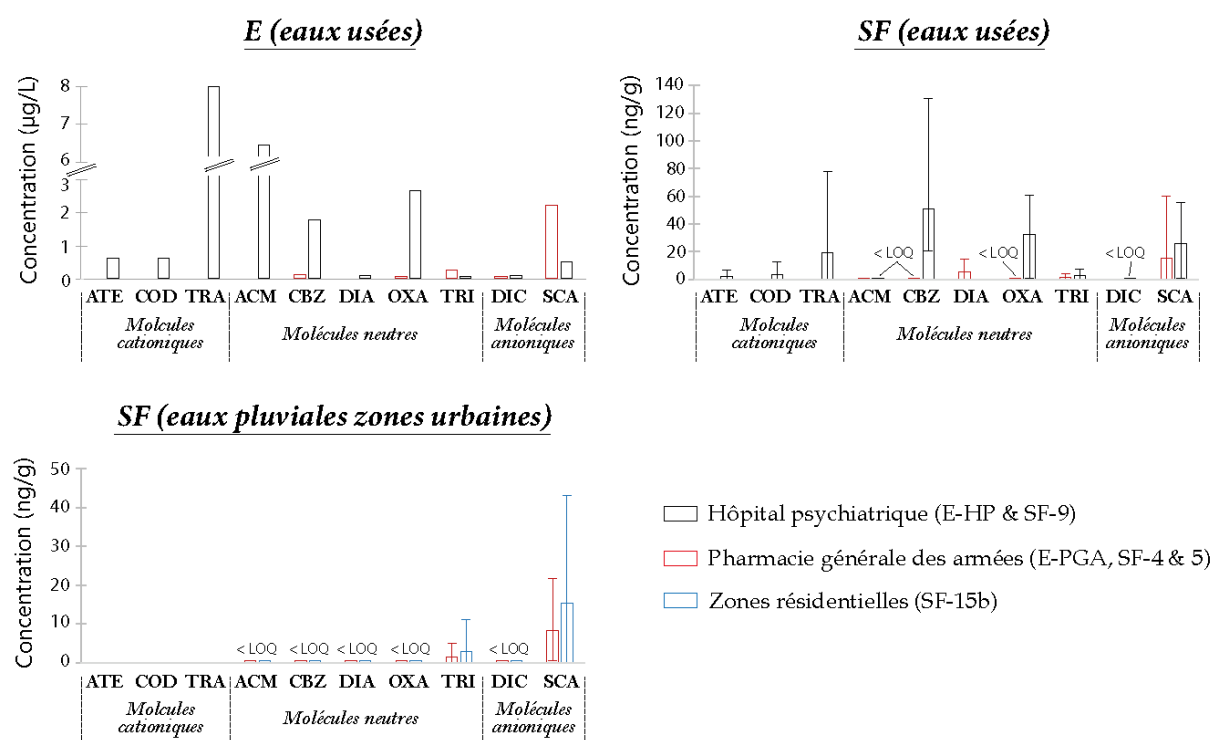


Figure 60: Comparaison des détections et quantifications de l'aténolol (ATE), la codéine (COD), le tramadol (TRA), l'acétaminophène (ACM), la carbamazépine (CBZ), le diazépam (DIA), l'oxazépam (OXA), le triméthoprime (TRI), le diclofénac (DIC) et l'acide salicylique (SCA) dans les effluents d'eaux usées (E) de la pharmacie générales des armées (PGA) et de l'hôpital psychiatrique (HP), et les sédiments de fond (SF) prélevés au niveau de leurs rejets, ainsi que dans les SF prélevés au niveau de rejets en eaux pluviales issues du ruissellement urbain (au niveau de la PGA et de zones résidentielles).

Les eaux usées de la PGA n'ont donc pas une signature significativement différente de celle des eaux usées domestiques (Figure 60). En revanche, l'HP a une signature spécifique, notamment

en ATE³⁴, COD³⁷ et TRA³⁵ (Figure 60). Ces 3 molécules seraient alors de bons candidats comme traceurs de cette activité et des particules ayant cheminées en aval du rejet de l’HP. Leur présence est d’ailleurs uniquement détectée dans les SF prélevés en aval de ces rejets (Figure 40 Chapitre 3 section 6.2 p. 138). Il convient cependant de s’assurer que les rejets sont homogènes dans le temps et d’identifier clairement les facteurs influençant la partition solide-liquide des PPs.

En effet, malgré la cohérence entre les cocktails de molécules mesurés en phase dissoute et en phase particulaire, les PPs étudiés montrent des teneurs variables selon le compartiment sédimentaire investigué (Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142). Les molécules détectées sont moins diversifiées, et celles quantifiées moins concentrées dans la CS que dans les SF. Les concentrations totales en PPs ne dépassent pas 64 ng/g dans la CS alors qu’elles atteignent 212 ng/g dans les SF (en excluant la concentration exceptionnelle du TRA mesurée dans un échantillon). Cette tendance est valable pour toutes les molécules mais n’est pourtant pas en accord avec de nombreuses autres études, mesurant, elles, des concentrations plus élevées dans les MES de petits comme de grands hydrosystèmes fluviaux (Da Silva et al., 2011 ; Aminot et al., 2015). Ces recherches évoquent une meilleure capacité d’adsorption de la CS liée à une texture plus fine et des teneurs en MO plus importantes. Cependant, dans le cas de l’Egoutier, l’érosion des sols sablo-argileux du bassin versant mène au transport de particules à textures grossières. De plus, la CS étant prélevée dans les zones de transfert, son contenu en particules fines et en MO est par conséquent inférieur à ceux des SF prélevés dans les zones d’accumulation. Cette différence de composition et de texture peut expliquer l’occurrence plus faible des molécules les moins lipophiles, notamment les composés cationiques. Comme leur adsorption régule leur distribution dans les différents compartiments de la phase particulaire (Lahti et Oikari, 2011), la faible interaction des PPs cationiques avec les particules transportées limiterait leur transport sur de longues distances. D’ailleurs, les PPs ne sont pas détectés dans les BE (Figure 62) dont les apports en particules sont principalement issus de transport et de l’accumulation de la CS en transit. De plus, les DC, également formés par une accumulation de CS, présentent les mêmes tendances (Figure 62, Figure 42 Chapitre 3 section 6.2 p. 142).

Ainsi, bien que les rejets aient des signatures spécifiques et identifiables en phase particulaire, la distribution des PPs dans les différents compartiments (i.e. CS, SF, DC et BE) à l’échelle du bassin versant tient davantage compte de la persistance des molécules, de la texture/composition des particules et de la dynamique sédimentaire de leurs phases porteuses.

5. Evolution spatio-temporelle des traceurs anthropiques en phase particulaire

5.1- La variabilité spatiale des flux sédimentaires et des contaminants associés à l’échelle du bassin versant

Les ETM et les PP apparaissent donc comme de bons traceurs de la dynamique spatio-temporelle des flux sédimentaires. Afin d’avoir une bonne visualisation et une haute résolution de l’évolution spatiale des traceurs anthropiques à l’échelle du bassin versant, les ETM et PP détectés et quantifiés sont représentés d’amont en aval le long du cours d’eau (Figure 61, Figure 62). Comme la MO est la principale phase porteuse des ETM dans tous les compartiments de la phase particulaire, les variations spatiales des proportions de COT sont également représentées (Figure 61). Suivant la même logique, les variations spatiales des PP sont mises en relation avec celles du COT et des particules fines (Figure 62). Dans le but de distinguer les effets de sources, des effets de la dynamique sédimentaire, dans l’accumulation de ces contaminants et de leurs phases porteuses, les rejets d’eaux usées, d’eaux pluviales et l’étang de la Beulie sont placés sur le linéaire du cours d’eau (Figure 61, Figure 62).

En tête de bassin versant, les concentrations en ETM et PP sont faibles voire nulles (Figure 61, Figure 62), confirmant de faibles apports en ETM par érosion des sols et de légères fuites de réseaux d’eaux usées à sa source. Ainsi, ces contaminants sont essentiellement émis par les rejets d’eaux usées. En effet, des concentrations plus importantes sont mesurées au niveau de ces effluents, même si les proportions de COT n’y sont pas très élevées (Figure 61, Figure 62). La PGA émet du Zn, du Cu, et de faibles concentrations en PP neutres (Figure 61, Figure 62). Entre cet effluent et celui de l’HP, les concentrations en ETM et PP restent faibles de façon cohérente avec les faibles émissions de cette source (Figure 61, Figure 62). Toutefois, cela implique également un transport sédimentaire important, mis en évidence par les concentrations mesurées dans la CS (Figure 62), ainsi qu’une faible sédimentation, logique avec les épaisseurs sédimentaires mesurées dans cette partie canalisée du cours d’eau (Figure 35 Chapitre 3 section 2.2 p. 127). La géomorphologie et l’hydrologie du cours d’eau jouent un rôle important dans la distribution des contaminants à l’échelle des bassins versants (Becouze-Lareure et al., 2016 ; Chambers et al., 2016 et références incluses). La canalisation du lit de l’Egoutier pourrait ainsi expliquer la prédominance du transfert sédimentaire dans cette partie du cours d’eau.

Le rejets d’eaux usées de l’HP émet des concentrations en ETM et en PP plus élevées que celui de la PGA, l’accumulation des traceurs d’origine anthropique y est par conséquent plus importante (SF-9, Figure 61). Les rejets anthropiques en Pb ne se visualisent d’ailleurs qu’au niveau de cet effluent (Figure 61), de même que les PP spécifiquement émis par cette établissement (ATE³⁴ et COD³⁷, Figure 62). Cependant, les concentrations maximums en ETM et PP se situent en aval de ce rejet d’eaux usées, au niveau de SF-11 et en amont de l’étang de la Beulie (SF-13, Figure 61, Figure 62). Elles suggèrent la présence de zones d’accumulation spécifiques dans cette partie du bassin versant, au contraire de la partie canalisée du cours d’eau entre la PGA et l’HP (Figure 61, Figure 62). Cette dynamique sédimentaire est cohérente avec les observations réalisées par géochimie multi-élémentaire (Chapitre 4 section 2.2) et avec les épaisseurs sédimentaires mesurées sur le terrain (Figure 35 Chapitre 3 section 2.2 p. 127). Ces accumulations correspondent par ailleurs aux fortes zones d’accumulation de MO qui permettent un stockage d’ETM et de PP important (Figure 61, Figure 62). Différentes études ont déjà observé une accumulation de ces contaminants au niveau des rejets d’eaux usées (Da Silva et al., 2011 ; Zhou et Broodbank, 2014 ; Aminot et al., 2015) mais des concentrations

décroissantes avec l’éloignement de la source par effet de dilution (Hudson-Edwards et al., 1995 et références incluses ; Alary et Demougeot-Renard, 2010). Dans le cas de l’Egoutier, les concentrations supérieures en aval des rejets d’eaux usées suggèrent un transfert important de ces contaminants vers l’aval. Néanmoins, la présence de fortes zones d’accumulation sédimentaire ne permet leur transport que sur des distances de l’ordre du km. Ces zones d’accumulation deviennent dès lors des hot spots de contaminations et toute remobilisation du sédiment qui y est accumulé, ou modification locale des conditions physico-chimiques, pourrait alors relarguer dans l’hydrosystème les contaminants jusqu’à présent piégés.

Les ETM et PPs ayant les meilleures affinités avec la CS (Pb, Zn, PPs neutres) sont les plus concentrés dans l’étang de la Beulie (Figure 61, Figure 62), illustrant la capacité de transport de ces particules et leur accumulation importante dans cette zone de rupture de la cascade sédimentaire. Une distribution spatiale liée aux zones d’accumulation en sédiments en aval des sources a d’ailleurs déjà été observée pour les ETM (Callender et Rice, 2000), confirmant que la distribution spatiale de ces traceurs suit la dynamique sédimentaire des particules. De plus, les concentrations en ETM et en PPs mesurées en aval de l’étang (SF-15) se rapprochent de celles mesurées en tête de bassin versant (Figure 61, Figure 62) mettent bien en évidence sa capacité de stockage de MO, de particules fines et des contaminants associés.

En aval de l’étang de la Beulie (SF-15), les teneurs en ETM et PPs sont supérieures dans la CS (CS-ST2, Figure 61, Figure 62), suggérant un transport des contaminants et de leurs phases porteuses important. Cette tendance peut résulter d’un transfert sédimentaire au-delà de l’étang. Les concentrations en ETM sont d’ailleurs supérieures au printemps, lorsque le débit plus important du cours d’eau peut permettre un transfert sédimentaire de particules fines et de MO sur de plus grandes distances. Cette tendance peut toutefois être liée à la différence d’occupation du sol. Une prédominance du transfert sédimentaire a en effet déjà été observée dans les cours d’eau (péri)urbains où l’imperméabilisation des surfaces entraîne des variations du débit des cours d’eau plus élevées et des apports plus faibles en particules (Chambres et al., 2016). Cette dynamique hydrosédimentaire a d’ailleurs été observée dans la partie aval de l’Egoutier (Chapitre 3 partie 6). Dans cette partie du bassin versant, les rejets d’eaux pluviales urbaines constituent une nouvelle source d’ETM et de PPs. Les SF prélevés dans l’affluent issu de ces rejets (SF-15b) présentent d’ailleurs une accumulation de ces contaminants anthropiques importante (Figure 61, Figure 62). Cette accumulation apparaît liée au faible débit de cet affluent favorisant l’accumulation sédimentaire de particules fines et de MO (Figure 61, Figure 62), de façon cohérente avec les épaisseurs sédimentaires mesurées sur site (Figure 35 Chapitre 3 section 2.2 p. 127). Cette nouvelle source en contaminants semble entraîner une augmentation des concentrations en ETM et en PPs mesurées à l’exutoire du bassin versant (SF-16, Figure 61, Figure 62). Par ailleurs, des apports en ETM peuvent également provenir du ruissellement urbain (Briand et al., 2018 et références incluses). Néanmoins, les teneurs en contaminants restent supérieures dans la CS (CS-ST3, Figure 61, Figure 62), illustrant la prédominance du transfert sédimentaire jusqu’à l’exutoire. Les proportions de COT et de particules fines sont d’ailleurs moins importantes dans les SF en aval de l’étang de la Beulie que ceux accumulés en amont (SF-16, Figure 61, Figure 62). De plus, la recrudescence du transport sédimentaire dans la partie urbanisée du bassin versant est également mise en évidence par la géochimie multi-élémentaire de la phase particulaire (Chapitre 4 section 2.2).

La distribution des traceurs anthropiques (ETM comme PPs) à l’échelle du bassin versant confirme leurs zones d’émissions mais permet surtout d’illustrer la dynamique sédimentaire de leurs

phases porteuses. Comme le présente la géochimie multi-élémentaire et de façon cohérente avec les dynamiques hydrosédimentaires mesurées sur site, le bassin versant présente deux dynamiques sédimentaires distinctes. En amont de l'étang, le transport de MO et de particules fines transfère les contaminants vers l'aval mais la présence de zones d'accumulation sédimentaire importantes entraîne leur concentration dans des zones spécifiques à quelques km de leurs zones d'émission. La présence de l'étang permet ainsi une filtration importante des contaminants propagés dans l'Egoutier, diminuant les teneurs en ETM et en PP de façon considérable en son aval. Toutefois, la présence de nouvelles sources et la prédominance du transport sédimentaire en aval de l'étang entraînent une propagation de ces contaminants sur de plus grandes distances et dans des proportions supérieures aux recommandations canadiennes pour la qualité des sédiments (CCME, 2001), également aux valeurs d'impact françaises pour le Zn (Arrêté du 09/08/2006).

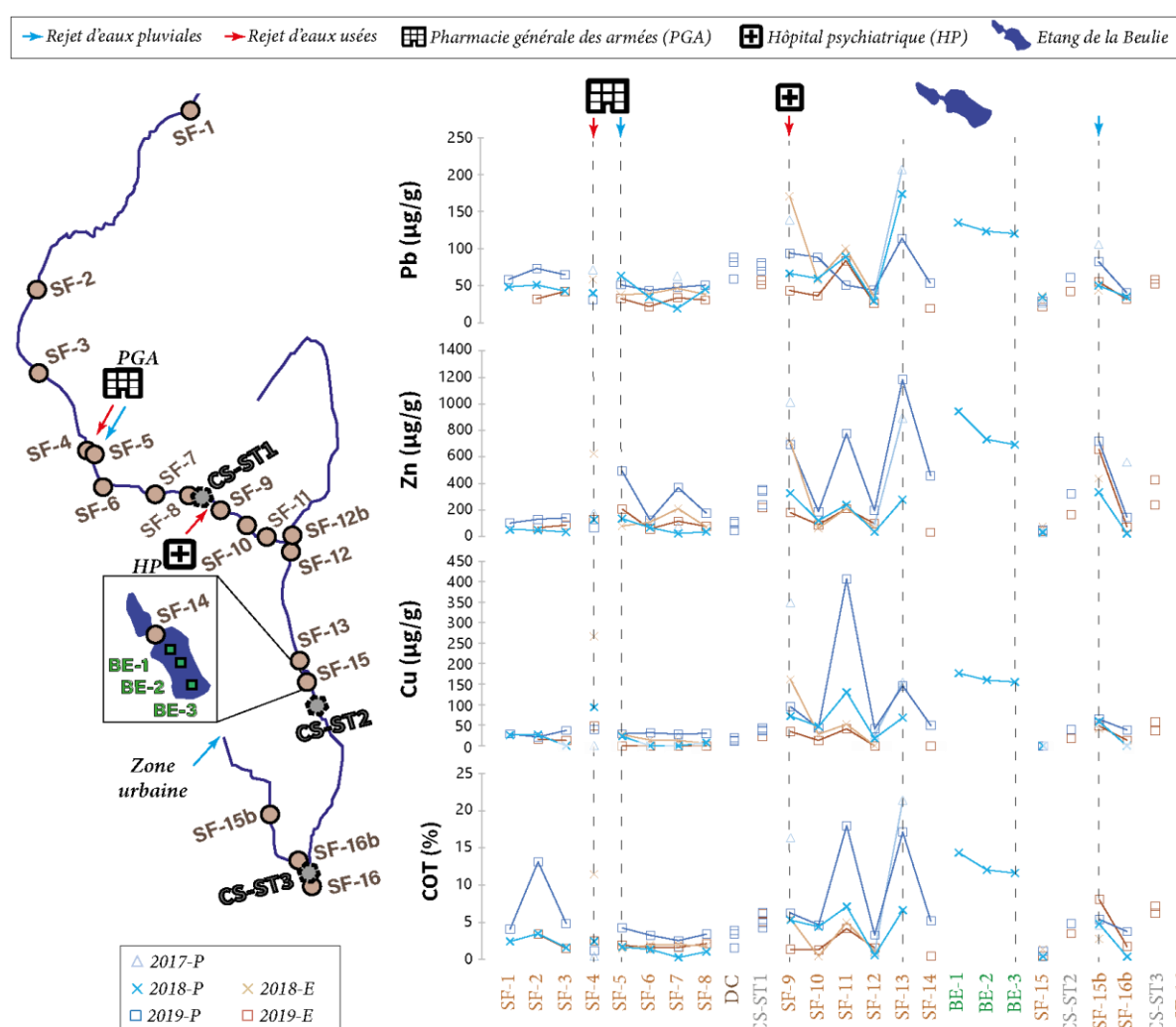


Figure 61: Distribution du plomb (Pb), du zinc (Zn) et du cuivre (Cu) dans la phase particulaire, d'amont en aval à l'échelle du bassin versant, comparée aux distributions de la matière organique (COT), durant les différentes campagnes de prélèvement (2017, 2018 et 2019, « P » : printemps, « E » : été). Les emplacements des différents rejets anthropiques (rejets d'eaux usées et pluviales) et de l'étang de la Beulie ont été placés le long du transect.

5.2- La saisonnalité des flux sédimentaires et contaminants associés

Jouant sur l'érosion de particules fines et la remobilisation de particules lors du ruissellement, la fréquence et l'intensité des événements pluvieux, peuvent influencer la variabilité temporelle des teneurs en contaminants dans les cours d'eau (Angrill et al., 2017). De même, le partage transport/sédimentation des particules et donc des contaminants associés est influencé par les conditions hydrologiques des cours d'eau (Estèbe et al., 1997; Benabdelkader et al., 2018). Les teneurs en ETM et PP mesurées sont donc comparées entre les différentes campagnes de prélèvements en fonction de la pluviométrie efficace mesurée durant les différentes saisons (Figure 51 Chapitre 4 section 2.3 p. 161, Figure 61, Figure 62).

De façon générale, les contaminants sont plus concentrés au printemps en phase particulaire car les apports en MO dans l'Egoutier sont supérieurs en cette saison (Figure 61, Figure 62). Toutefois, au niveau des rejets d'eaux usées de la PGA (SF-4) et de l'HP (SF-9), les teneurs en ETM, comme en COT, sont les plus importantes au printemps 2017 et en été 2018 (Figure 61), périodes où les pluviométries efficaces ont été les plus faibles (Figure 51 Chapitre 4 section 2.3 p. 161). Ces concentrations suggèrent une dilution plus importante des rejets d'eaux usées lors des périodes à pluviométries efficaces plus élevées. Kolpin et al. (2004) ont d'ailleurs déjà observé ces effets de dilution sur des teneurs en PP. Alors que cet effet peut être accentué par un temps de contact entre les PP et la phase particulaire en période d'étiage (Fairbairn et al., 2015), les PP ne présentent pourtant pas cette tendance dans le cas de l'Egoutier (Figure 62). Les concentrations supérieures en PP au niveau du rejet d'eaux usées de l'HP au printemps peuvent néanmoins s'expliquer par la variabilité saisonnière des processus de dégradation (Figure 59 partie 3 p. 179). D'autant plus que ces derniers peuvent aussi être limités par un temps de résidence des PP plus court lié au débit plus élevé (Amalric et al., 2011). Les différences entre les ETM et les PP peuvent également s'expliquer par des effets de compétition. En effet, pour des valeurs de COT faibles (environ 5 % en SF-9), les ETM, émis dans des concentrations supérieures en phase dissoute, pourraient s'adsorber en plus grande quantité.

Par ailleurs, des accumulations en ETM plus importantes en période d'étiage ont déjà été observées et reliées aux plus faibles capacité de transport des cours d'eau en cette saison (Benabdelkader et al., 2018). En effet, les ETM et les PP présentent des distances de transfert plus élevées au printemps en amont de l'étang de la Beulie (Figure 61, Figure 62), ce qui peut s'expliquer par le débit plus fort du cours d'eau. Ce transport sédimentaire plus important est d'ailleurs illustré par des concentrations en ETM plus élevées dans la CS prélevée au printemps, malgré des proportions de COT proches de celles en périodes estivales (Figure 61). Concernant les PP, ces tendances se visualisent surtout pour les molécules neutres et hydrophobes (Figure 62) qui ont les meilleures interactions avec la phase particulaire. Ainsi, pour le Zn et le Cu et les PP neutres, les distances de transfert apparaissent importantes au printemps 2019 (Figure 61, Figure 62), où la pluviométrie efficace (Figure 51 Chapitre 4 section 2.3 p. 161) était suffisante pour permettre un transport particulaire important. Au printemps 2018, la pluviométrie efficace supérieure (Figure 51 Chapitre 4 section 2.3 p. 161) semble avoir surtout entrainé l'accumulation des particules dans l'étang de la Beulie (Figure 61, Figure 62).

En aval de l'étang, la variabilité saisonnière est moins visible, notamment pour les PP (Figure 61, Figure 62). Néanmoins, les teneurs en Zn et en Cu suggèrent un transport sédimentaire favorisé au printemps, expliquant leur accumulation plus importante dans les SF à l'exutoire en été (SF-16, Figure 61).

La dynamique temporelle des PPs semble plus variable et dépendante des processus de dégradation, des apports de leurs phases porteuses et de leur interaction avec les particules qui peut être influencée par des effets de compétition. Les ETM semblent donc plus adéquats pour évaluer la variabilité temporelle des flux sédimentaires. En période d'étiage, une plus faible dilution et un transfert sédimentaire limité entraînent ainsi une concentration des ETM au niveau des rejets d'eaux usées. A l'inverse, un transport sédimentaire favorisé par une pluviométrie efficace importante et un débit plus élevé du cours d'eau, entraîne une forte accumulation d'ETM à une plus grande distance de leurs zones d'émission. Ainsi, lors de la période ayant la plus forte pluviométrie efficace (printemps 2018, Figure 51 Chapitre 4 section 2.3 p. 161), les phases porteuses de contaminants se sont surtout accumulées dans l'étang. Cet effet est néanmoins aussi démontré par les PPs les plus hydrophobes et persistants

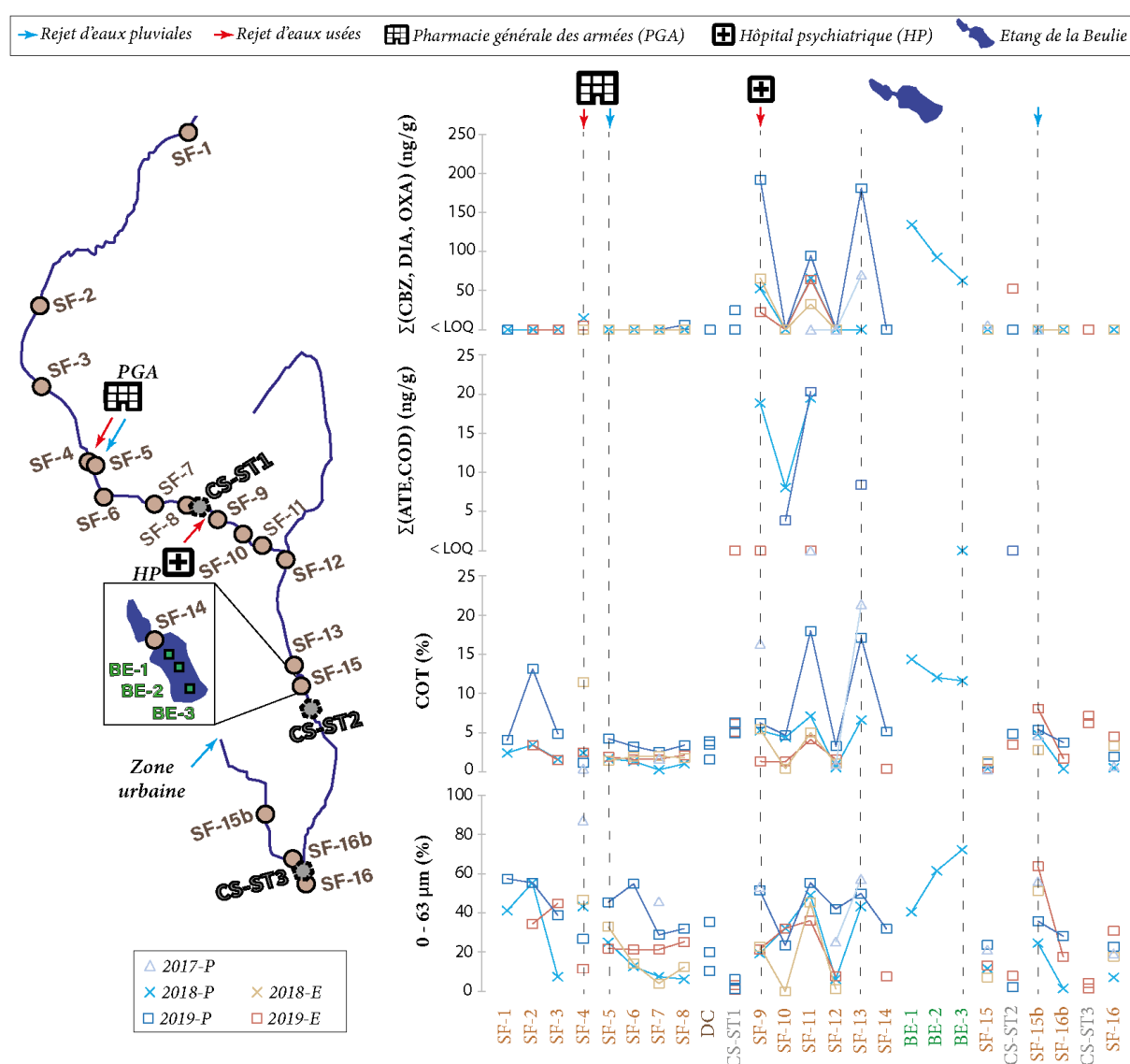


Figure 62: Distribution des molécules neutres (carbamazépine (CBZ), diazepam (DIA), oxazépam) et cationiques (atenolol (ATE), codéine (COD)) dans la phase particulaire d'amont en aval à l'échelle du bassin versant, comparée aux distributions de la matière organique (COT) et des particules fines (0-63 µm), durant les différentes campagnes de prélèvement (2017, 2018 et 2019, « P » : printemps, « E » : été). Les emplacements des différents rejets anthropiques (rejets d'eaux usées et pluviales) et de l'étang de la Beulie ont été placés le long du transect.

6. Conclusions du chapitre 5

La partition solide-liquide des ETM et des PP est influencée par de nombreux facteurs. Les ETM présentent une adsorption différente selon la solubilité de l’élément considéré, ses concentrations en phase dissoute, ses sources ainsi que selon la composition et la texture de la phase particulaire. De la même façon, l’interaction entre les PP et la phase particulaire est variable selon la persistance, la charge et l’hydrophobicité des molécules. Toutefois, ces paramètres ont un impact sur les différences relatives observées entre les éléments chimiques et molécules, pas sur leur évolution spatiale et temporelle à l’échelle du bassin versant. En effet, les conditions physico-chimiques de l’Egoutier sont favorables à une bonne interaction entre les contaminants et la phase particulaire. De plus, la texture et la composition de la phase particulaire au sein de ce cours d’eau font que les particules organiques constituent les principales phases porteuses d’ETM et de PP.

Les rejets anthropiques ponctuels au sein de l’Egoutier permettent une bonne caractérisation des cocktails de contaminants spécifiques émis par chaque type de rejets. Comme les contaminants étudiés démontrent une bonne affinité avec la phase particulaire, la géochimie de cette phase met également en évidence l’influence des apports anthropiques au sein du bassin versant. Toutefois, les variabilités spatio-temporelles de ces contaminants sont importantes et traduisent davantage la dynamique sédimentaire que les contributions respectives des différentes sources.

Même si les ETM sont persistants et ont une adsorption en phase particulaire moins variable que les PP, les distributions de ces deux familles de contaminants décrivent les mêmes caractéristiques et évolutions spatiales de la dynamique sédimentaire au sein de l’Egoutier. Comme mis en évidence par la géochimie multi-élémentaire de la phase particulaire, le bassin versant de l’Egoutier présente deux dynamiques sédimentaires distinctes entre la partie en amont de l’étang de la Beulie et la partie en aval. En contexte forestier (en amont), la canalisation du cours d’eau entraîne une prédominance du transport particulaire, alors que plusieurs zones d’accumulation sédimentaire apparaissent dans la partie où son lit n’est pas canalisé. Ainsi, dans cette partie du cours d’eau, les contaminants sont transportés sur des distances de l’ordre du km et fortement accumulés dans des zones spécifiques de dépôt. Les sédiments de ces zones d’accumulation sont de fait fortement contaminés en PP, surtout en ETM. En contexte urbain, l’accumulation de particules est moindre, en faveur du transfert particulaire qui permet la propagation des contaminants sur de plus grandes distances. Bien que les eaux pluviales issues du ruissellement urbain constituent une nouvelle source de contaminants en aval de l’étang, la présence de ce dernier induit une forte rupture de la cascade sédimentaire permettant de limiter la propagation des contaminants émis en concentrations plus élevées par les rejets d’eaux usées et donc d’abaisser les niveaux de contaminations de la phase particulaire en aval.

La distribution des ETM et PP dans la phase particulaire permet également d’évaluer la variabilité temporelle de la dynamique sédimentaire et celle-ci apparaît aussi différente entre les parties amont et aval du bassin versant. En amont du bassin versant, les apports en MO généralement plus importants au printemps permettent une meilleure séquestration des contaminants. Ces derniers s’accumulent en plus grandes proportions au niveau des effluents d’eaux usées en été, par une plus faible dilution des rejets, tandis qu’ils semblent transportés et accumulés à plus grande distance des sources au printemps. La distance de transport augmente d’ailleurs avec la pluviométrie efficace. En aval du bassin versant, les variabilités temporelles des ETM et des PP restent difficiles à interpréter compte tenu de la grande variété des processus mis en jeu et de la faible résolution temporelle des

campagnes d’échantillonnages (2 ans voire 3 ans). Le transfert particulaire des ETM apparaît toutefois plus élevé au printemps.



Conclusions générales, limites et perspectives



Les conclusions de cette étude

Le contexte peu morphogène de l'Egoutier permet une bonne visualisation des processus d'altération et d'érosion mécanique par géochimie multi-élémentaire. En effet, l'illuviation des argiles, les réactions redox caractéristiques des sols hydromorphes et l'altération des minéraux primaires engendrent des différenciations physiques et chimiques, discriminant les horizons pédologiques par des signatures géochimiques distinctes. Les horizons superficiels se caractérisent notamment par des enrichissements en Mn, tandis que les horizons profonds se caractérisent par des enrichissements en Ca, Fe et Rb. Dans tous les compartiments de la phase particulaire, tous les éléments chimiques étudiés présentent des enrichissements par rapport au fond géochimique du bassin versant. Ces enrichissements illustrent la sélectivité des particules à granulométrie fine lors de l'érosion mécanique, et les processus d'éclatement permettant également l'érosion des particules de granulométrie moyenne à grossière comme les feldspaths. L'analyse des différents compartiments de la phase particulaire (i.e. charge solide, sédiments de fond, dépôts de crue, sédiments de l'étang) à l'échelle du bassin versant, sur plusieurs années et durant des saisons contrastées permet de mettre en évidence que les ordres de grandeur de ces enrichissements sont variables selon les éléments chimiques, les compartiments étudiés, le lieu de prélèvement et l'échelle annuelle/saisonnière. La comparaison de ces variations avec leurs facteurs d'influence, tels que la morphologie du cours d'eau, l'occupation du sol et la pluviométrie permet d'identifier différents modes d'érosion et d'évaluer la dynamique sédimentaire du bassin versant.

Par ailleurs, le contexte périurbain de l'Egoutier permet l'utilisation des contaminants d'origine anthropique comme traceurs des sources de contaminations et des chemins de transfert des particules (Annexe 11). Les mesures des conditions physico-chimiques du milieu aqueux et des teneurs en contaminants, tant en phase dissoute qu'en phase particulaire, mettent en évidence la bonne affinité des contaminants ciblés (ETM et PPs) avec la phase particulaire et plus particulièrement la matière organique. Les échantillons solides prélevés au niveau des rejets d'eaux usées et d'eaux pluviales issues du ruissellement urbain présentent alors des signatures géochimiques spécifiques des activités. Les rejets d'eaux usées de l'HP (i.e. hôpital psychiatrique) sont par exemple caractérisés par des teneurs en Zn et en Cu importantes, ainsi que des concentrations en aténolol, en codéine et en tramadol. Toutefois, à l'échelle du bassin versant, les teneurs en contaminants mesurées dans les différents compartiments de la phase particulaire ne reflètent pas seulement les contributions respectives des différentes sources, mais davantage la cascade sédimentaire et notamment les zones d'accumulation de sédiments. Couplées aux mesures de géochimie multi-élémentaire, la variabilité spatio-temporelles de l'occurrence et des teneurs en contaminants renseignent alors également sur les chemins et les distances de transfert de leurs phases porteuses.

Communément, le transport en suspension est majoritairement composé de particules fines riches en Ca, en Fe, en ETM et en PPs, qui sont alors véhiculées sur des distances importantes et concentrées dans les zones d'accumulation sédimentaire, comme l'étang de la Beulie. Ces zones présentent ainsi des teneurs en contaminants importantes, voire préoccupantes. De façon logique, la remobilisation et les distances de transfert de ces

particules sont supérieures en période de hautes eaux et croissantes avec la pluviométrie. À l'inverse, les particules à granulométrie grossière riches en K, en Rb et en Sr, sont surtout transportées par saltation de fond et accumulées dans les sédiments du lit du cours d'eau. En période d'étiage, les particules fines comme grossières ont tendance à s'accumuler dans ce compartiment.

La distribution spatiale des traceurs investigués démontre une dynamique sédimentaire différente entre la partie amont du bassin versant en contexte forestier, et la partie aval, elle, en contexte périurbain. Cette distinction est notamment possible par la présence de l'étang au centre du bassin versant, créant une rupture abrupte de la cascade sédimentaire qui stocke les particules en transit dans l'hydrosystème. En amont du bassin versant, les enrichissements en Mn permettent d'identifier que les particules transportées et accumulées sont essentiellement issues de l'érosion des horizons superficiels des sols sous forêt, même si lors de périodes à forte pluviométrie, une saturation des profils de sols peut permettre la contribution d'éléments des horizons profonds, notamment enrichis en Fe. Dans cette partie du bassin versant, la distribution des ETM et des PP souligne une hétérogénéité importante entre les zones en transfert et celles en accumulation sédimentaire. Cette hétérogénéité est surtout liée à la morphologie du cours d'eau et est d'autant plus marquée lorsque les pluviométries printanières et estivales sont très contrastées. L'érosion des sols dans cette partie du bassin versant entraîne donc des apports sédimentaires significatifs. Bien que l'accumulation sédimentaire printanière puisse être remobilisée en période estivale, les distances de transfert des contaminants adsorbés sur ces fractions particulières sont alors de l'ordre du km. Au contraire, dans la partie aval du bassin versant, les enrichissements en Fe et les appauvrissements en Mn indiquent que les particules sont essentiellement issues de l'érosion des berges et donc des horizons profonds des sols. Cette évolution spatiale du mode d'érosion, marquée par une plus forte incision du système, est attribuée à la différence d'occupation des sols et à l'imperméabilisation des surfaces dans cette partie du bassin versant. Dans cette partie, le transport particulaire est toujours prédominant peu importe la morphologie du cours d'eau et les contrastes pluviométriques annuels ou saisonniers. Ainsi, l'accumulation sédimentaire y est moins importante et les sédiments accumulés en période de hautes eaux sont toujours remobilisés en période d'étiage. Les particules sont ainsi transportées sur de plus grandes distances et sont souvent remobilisées. D'ailleurs, les teneurs en éléments chimiques et en contaminants démontrent une faible hétérogénéité entre les zones en transfert et celles en accumulation sédimentaire. La présence de l'étang permet alors un stockage important des contaminants émis en partie amont du bassin versant mais les teneurs mesurées dans la phase particulaire véhiculée en partie aval sont souvent supérieures aux valeurs réglementaires établies pour la qualité des sédiments.

Le suivi de la dynamique hydrosédimentaire du cours d'eau permet de confirmer les facteurs d'influence mis en cause dans les variabilités spatio-temporelles observées. En effet, la dynamique hydrologique du cours d'eau varie entre l'amont et l'exutoire du bassin versant étudié. De façon cohérente avec un ruissellement important et une artificialisation des axes d'écoulement, les événements de crue surviennent plus vite, sont plus rapides et plus intenses dans la partie périurbaine du cours d'eau. Cette intensification explique l'incision des berges ainsi que l'efficacité du transport particulaire. De plus, l'artificialisation réduit le partage

infiltration/ruissellement et la variabilité saisonnière des conditions d'humidité des sols. Ainsi, les durées des événements de crues et les coefficients de ruissellement sont peu variables. L'atténuation du rôle des conditions météorologiques (pluviométrie, intensité des événements pluvieux, température) dans la réponse hydrosédimentaire du cours d'eau explique la faible variabilité temporelle des transferts particuliers observée dans la zone périurbaine du bassin versant.

Le couplage : analyses géochimiques multi-élémentaires sur les différents compartiments de l'hydrosystème (i.e. sols, charge solide, sédiments de fond, dépôts de crue et sédiments d'étang), quantification de contaminants dans ces mêmes matrices à l'échelle du bassin versant, et suivi des paramètres hydrodynamiques du cours d'eau, est, l'une des originalités du travail. L'entière caractérisation des compartiments de la phase particulaire, l'utilisation de différents traceurs et la prise en compte des différents facteurs d'influence, aura permis une description détaillée du rôle de la phase particulaire dans les cycles géochimiques des éléments, et de l'influence des facteurs de forçage (météorologiques/anthropiques) qui régissent ces flux.

De façon plus appliquée, cette étude aura également permis de prouver le sous-dimensionnement de la station d'épuration de l'hôpital psychiatrique, qui a d'ores et déjà fait des démarches pour améliorer son rendement épuratoire et ce à partir des résultats produits dans le cadre de cette étude.

Les conclusions d'ordre général

Il a été largement démontré que la géochimie multi-élémentaire apportait de précieuses informations sur les sources des particules et les taux d'érosion depuis maintenant de nombreuses années. Couplée à l'étude des contaminants d'origine anthropique, eux, utilisés comme traceurs des chemins et distances de transfert, l'ensemble permet une meilleure compréhension de la dynamique sédimentaire d'un bassin versant. Même si les isotopes d'ETM et certains PP ont déjà prouvé leur qualité de traceurs en phase dissoute, leurs teneurs en phase particulaire apparaissent également adaptés au traçage des transferts sédimentaires, à minima dans des bassins versants ayant des rejets anthropiques spécifiques et/ou ponctuels, ainsi que des conditions physico-chimiques favorables à leur adsorption. Les ETM semblent toutefois plus adaptés à l'étude de variations temporelles que les PP car les processus de dégradation de ces derniers peuvent compliquer l'interprétation de leurs distributions.

De la même façon, bien que le suivi de la dynamique hydrosédimentaire de l'Egoutier reste à compléter, cette étude aura également permis de démontrer la complémentarité de son couplage avec des analyses géochimiques. Comme le transport particulaire s'effectue principalement lors des épisodes de crues, le suivi des variables hydrodynamiques du cours d'eau permet en effet l'identification de différentes variables explicatives de la distribution observée des éléments chimiques.

Concernant les différents traceurs investigués, cette étude permet d'illustrer l'efficacité du couple Fe/Mn pour tracer différents modes d'érosion des sols hydromorphes à pH neutres. Le Ca peut permettre d'identifier des apports d'origine anthropique dans des bassins versants ayant des sols peu carbonatés. Les couples Cu/Pb et Pb/Zn semblent permettre une distinction entre des apports de rejets d'eaux usées, riches en Cu et en Zn, et des apports du ruissellement routier, riches en Pb et en Zn, en phase dissoute. En phase particulaire, ces ratios permettent une distinction des sources principales d'ETM mais uniquement dans les zones à accumulation sédimentaire importantes, tandis que les teneurs en ETM à l'échelle d'un bassin versant décrivent les distances de transfert et les zones d'accumulation des particules. Enfin, parmi les PPs, le TRI et l'SCA sont des marqueurs de rejets (voire de fuites de réseaux) d'eaux usées (Annexe 11).

De façon appliquée, cette étude aura ainsi permis de :

- (1) démontrer l'intérêt des couplages géochimie multi-élémentaire/géochimie des contaminants
- (2) souligner l'intérêt des approches multidisciplinaires couplant pédologie/géochimie/hydrologie
- (3) préciser les qualités de traceurs des PPs, et surtout des ETM, pour le traçage des distances et des chemins de transfert des particules
- (4) identifier des marqueurs spécifiques pour tracer des contributions de sources de particules et/ou de contaminants
- (5) estimer les distances de transfert des contaminants à l'échelle d'un bassin versant et évaluer les niveaux de contaminations selon la dynamique du transport particulaire

Bien que la plupart des recherches effectuées sur les flux particuliers se concentrent dans des contextes soumis à des taux d'érosion importants (montagnards, agricoles), des forçages climatiques intenses (milieu tropical, glaciaire) ou ayant des flux sédimentaires conséquents (grands fleuves), cette étude aura permis de démontrer que les petits bassins versants en contexte peu morphogène jouent également un rôle important dans ces flux et les cycles géochimiques des éléments qui y sont associés. Ils constituent d'autant plus des sites de choix pour évaluer finement la continuité des processus d'altération chimique, d'érosion mécanique, de transport et d'accumulation sédimentaire. Par ailleurs, compte tenu de l'urbanisation croissante, de nombreux bassins versants se situent aujourd'hui en contexte périurbain. Aux vues des effets de l'imperméabilisation des sols sur la dynamique hydrosédimentaire des cours d'eau dans ce type de contexte, la compréhension de leur évolution morphologique et géochimique nécessite plus d'investigations. De plus, ces besoins sont importants pour évaluer le transport sédimentaire des contaminants, émis en concentrations élevées dans ces contextes. Le bassin versant de l'Egoutier constitue d'ailleurs un cas particulier, car sans la présence de l'étang, la propagation des contaminants serait sans

doute plus importante. Les bassins versant en contexte urbain et/ou sans zones à forte accumulation sédimentaire représentent ainsi des enjeux considérables.

De façon plus fondamentale, cette étude aura alors permis de:

- (6) mettre en évidence l'importance du transport particulaire dans les bassins versants en contexte peu morphogène et périurbain
- (7) mieux comprendre les variabilités spatio-temporelles de la dynamique sédimentaire et leurs facteurs d'influence dans ce type de contexte
- (8) renforcer la connaissance des enjeux environnementaux que représente une urbanisation croissante

Limites et perspectives

Cette étude comprend certains manques principalement liés à l'étude des contaminants. D'une part, certains des contaminants investigués doivent certainement présenter une variabilité temporelle en phase dissoute qui n'est pas prise en compte dans l'interprétation de la distribution des contaminants observée en phase particulaire. La variabilité temporelle des rejets d'eaux usées devrait par exemple être davantage investiguée. De plus, la présence de MO dissoute, de même que l'état de dégradation de la MO particulaire, peuvent influencer l'affinité des contaminants avec la phase particulaire. Compte tenu de l'évolution de l'occupation du sol au sein du bassin versant de l'Egoutier, ces paramètres sont susceptibles de varier. Les sources et/ou l'état de dégradation apparaissent d'ailleurs différents selon les matrices analysées et à l'échelle du bassin versant. Toutefois, il est difficile de caractériser ces variations et la compréhension de leur influence sur l'adsorption des contaminants reste encore peu comprise. De façon similaire, les cinétiques d'adsorption des contaminants sont considérées comme « instantanées » dans le cadre de cette étude, ce qui est cohérent avec les signatures géochimiques observées dans les sédiments prélevés au niveau des effluents d'origine anthropique. Des processus intervenant dans les zones à forte accumulation sédimentaire, comme la décomposition de la MO par exemple, peuvent néanmoins modifier localement les conditions physico-chimiques à l'interface eau-sédiments et ainsi faire varier la partition solide-liquide des contaminants. Des mesures de potentiels redox permettraient de mieux apprécier les variations de ces conditions physico-chimiques pouvant influencer l'adsorption des contaminants. Ce paramètre est dorénavant mesuré lors des campagnes d'échantillonnage. De même, le rôle des colloïdes et les effets de compétition entre contaminants nécessiteraient plus de recherches, mais ces facteurs restent de façon générale encore peu élucidés dans les hydrosystèmes naturels. Enfin, des concentrations importantes en certains contaminants ont localement été mesurées mais il est difficile de statuer sur l'enjeu environnemental que de telles teneurs représentent. En effet, bien que des valeurs d'impact soient établies pour les teneurs ETM dans les sédiments en France (VIF, Arrêté du 09/08/2006), aucune réglementation stricte ne détermine actuellement des seuils au-delà desquels une remédiation des sédiments s'impose. De plus, aucune teneur de référence n'existe au sujet des contaminants émergents en phase particulaire. Ainsi, les

niveaux de contaminations des sédiments nécessitent encore des recherches pour caractériser leur impact et pouvoir en définir des normes. Ajouté à cela, les méthodes de traitement des sédiments contaminés soulèvent encore de nombreuses questions.

D'autre part, le suivi de la dynamique hydrosédimentaire de l'Egoutier nécessite l'acquisition de plus de données pour permettre une bonne calibration des courbes de tarages hauteur/débit et turbidité/concentration en MES (i.e. matières en suspension). Une meilleure calibration passerait objectivement par l'affectation d'une personne à plein temps et uniquement sur ce suivi. Ces calibrations permettront de mieux appréhender la dynamique hydro-sédimentaire de l'Egoutier, par le calcul de flux sédimentaires et le calcul de paramètres hydrologiques sur des événements de crue plus importants. De même, peu d'événements de crues sont pour l'instant pris en compte dans l'interprétation de la dynamique hydrologique de l'Egoutier et le temps d'acquisition ne permet pas un recul suffisant pour juger correctement de la variabilité temporelle de cette dynamique. L'interprétation de la dynamique sédimentaire nécessiterait également une étude plus fine des chroniques de turbidité acquises. Par ailleurs, ces chroniques suggèrent une turbidité plus importante dans la partie amont du bassin versant. Ces indications induisent que le transport particulaire qualifié de prédominant dans la partie aval du bassin versant, serait essentiellement sous forme de particules fines et non de charge solide totale. Toutefois, les valeurs de turbidité mesurées peuvent également être influencées par la composition des MES et les particules véhiculées en amont du bassin versant apparaissent comme étant plus organiques. Aucune des deux hypothèses ne peut être validée pour l'instant et ne pourra l'être qu'à terme de la finalisation des courbes de tarage turbidité/concentration en MES. Les tendances qui se dessinent pour le moment semblent d'ailleurs différentes entre les parties amont et aval du bassin versant. Ces différences induisent également que les facteurs influençant les valeurs de turbidité mesurées nécessitent encore d'être explorés, notamment afin de pouvoir développer de nouveaux outils, capables soit d'intégrer cette variabilité, soit de s'en abstraire. Enfin et de façon plus globale, les processus d'érosion et de transport particulaire sont des processus diffus ayant une forte variabilité spatio-temporelle, ce qui rend leur caractérisation d'autant plus fastidieuse. Leur étude repose sur des mesures ponctuelles et des méthodes de prélèvement adaptés aux différents contextes, ainsi que sur des résolutions spatiales et temporelles adaptées aux objectifs visés. La représentativité des choix réalisés mériterait néanmoins d'être explorée. En effet, dans le cadre du bassin versant de l'Egoutier, une simple caractérisation à l'exutoire n'aurait pas permis d'identifier la déconnection hydrologique entre les parties amont et aval de l'étang de la Beulie. Toutefois, une caractérisation à plus haute résolution demande davantage d'investissements, mais également de réussir à intégrer toute la variabilité spatiale mesurée. De même, la variabilité des méthodologies employées, notamment en termes de méthodes de prélèvements existantes (préleveurs automatiques/échantillonneurs passifs de différentes formes) mériterait d'être évaluée afin de ne pas limiter les comparaisons entre les différentes études et de standardiser les méthodologies pour les études sur le transport particulaire.

Au-delà des manques qui viennent d'être énoncés, différentes perspectives peuvent être proposées à ce travail. Premièrement, les flux sédimentaires calculés pourront servir à modéliser les chemins de transfert et les bilans érosifs du bassin versant de l'Egoutier pour

valider les données mesurées sur site et simuler des scénarios prospectifs. Ces derniers pourront être liés à l'urbanisation croissante du bassin versant ou à plus long terme, au dérèglement climatique. Ce travail amène donc la possibilité de paramétrer un module permettant de modéliser les chemins de transfert et les flux des contaminants dans les modèles d'érosion et de transport sédimentaire (Annexe 12). Deuxièmement, compte tenu des activités anthropiques présentes au sein du bassin versant, il serait intéressant d'évaluer la qualité de traceurs d'autres contaminants. Ce travail a déjà été commencé pour les HAP (i.e. hydrocarbures aromatiques polycycliques) mais la compréhension de leur évolution dans le bassin versant nécessite plus d'investigations. Etant donné la grande diversité de PPs, l'analyse de davantage de molécules pourrait aussi permettre d'identifier d'autres traceurs. De même, l'analyse, par exemple, d'acides biliaires et/ou de microbilles de verres pourrait permettre de discriminer et de tracer les apports liés aux rejets d'eaux usées et d'eaux pluviales issues du ruissellement urbain, comme cela a déjà pu être effectué par Jacob et al. (2020). Enfin, considérant la forte accumulation sédimentaire de l'étang de la Beulie et sa forte capacité de piégeage des contaminants, ses sédiments constituent une importante archive sédimentaire. Les résultats préliminaires des séquences sédimentaires prélevées dans le cadre du projet MOSAIC démontrent une rétro-observation possible sur les 250 dernières années (Simonneau et al., en préparation). L'analyse des mêmes traceurs dans les sédiments de la Beulie pourrait alors permettre de reconstruire l'évolution des flux sédimentaires et des contaminants associés, en fonction de l'évolution de l'occupation du sol. Les ETM et certains PPs investigués dans le cadre de cette étude ont d'ailleurs déjà été utilisés comme marqueurs pour ces applications.

Références bibliographiques

A

- Académie des Sciences** (1998). Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42, Tec et Doc. Edition Lavoisier.
- Académie nationale de Pharmacie** (2019). Médicaments et environnement. Rapport.
- Adam, C., & Beaugelin-Seiller, K.** (2005). Manganèse 54 et environnement. Fiche radionucléide de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire.
- Adriano, D. C.** (2001). Trace Elements in Terrestrial Environments. Springer, New York, NY.
- Agunbiade, F. O., & Moodley, B.** (2015). Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(1), 36-46.
- Alary, C., & Demougeot-Renard, H.** (2010). Factorial kriging analysis as a tool for explaining the complex spatial distribution of metals in sediments. *Environmental science & technology*, 44(2), 593-599.
- Albarède, F., & Semhi, K.** (1995). Patterns of elemental transport in the bedload of the Meurthe River (NE France). *Chemical Geology*, 122(1-4), 129-145.
- Al-Khazrajy, O. S., & Boxall, A. B.** (2016). Impacts of compound properties and sediment characteristics on the sorption behaviour of pharmaceuticals in aquatic systems. *Journal of hazardous materials*, 317, 198-209.
- Amalric, L., Togola, A., & Lopez, B.** (2011). Suivi des résidus de substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques du bassin Loire-Bretagne. Rapport final. BRGM/RP-59371-FR.
- Aminot, Y., Litrico, X., Chambolle, M., Arnaud, C., Pardon, P., & Budzinski, H.** (2015). Development and application of a multi-residue method for the determination of 53 pharmaceuticals in water, sediment, and suspended solids using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 407(28), 8585-8604.
- Anderson, S. P., von Blanckenburg, F., & White, A. F.** (2007). Physical and chemical controls on the critical zone. *Elements*, 3(5), 315-319.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P.** (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319-1330.
- Angrill, S., Petit-Boix, A., Morales-Pinzón, T., Josa, A., Rieradevall, J., & Gabarrell, X.** (2017). Urban rainwater runoff quantity and quality—A potential endogenous resource in cities?. *Journal of Environmental Management*, 189, 14-21.
- Arrêté du 09/08/2006.** Arrêté relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée au décret n°93-743 du 29 mars 1993. DEVO0650505A.
- Arrêté du 08/07/2010.** Arrêté établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects respectivement des substances prioritaires et des substances dangereuses visées à l'article R. 212-9 du code de l'environnement. DEVO1017166A.

ASEF (2013). Quand les médicaments polluent notre eau. Les dialogues de l'Association Santé Environnement France.

Ashton, D., Hilton, M., & Thomas, K. V. (2004). Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the total environment*, 333(1-3), 167-184.

Ayrault, S., Le Pape, P., Evrard, O., Priadi, C. R., Quantin, C., Bonté, P., & Roy-Barman, M. (2014). Remanence of lead pollution in an urban river system: a multi-scale temporal and spatial study in the Seine River basin, France. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(6), 4134-4148.

B

Bache, B. W. (1984). The role of calcium in buffering soils. *Plant, Cell & Environment*, 7(6), 391-395.

Baena-Nogueras, R. M., González-Mazo, E., & Lara-Martín, P. A. (2017). Degradation kinetics of pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation. *Science of the total environment*, 590, 643-654.

Bailey, S. W., Hornbeck, J. W., Driscoll, C. T., & Gaudette, H. E. (1996). Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes. *Water Resources Research*, 32(3), 707-719.

Baize, D., Girard, M. C. (2009). *Référentiel pédologique 2008*. Editions Quae.

Baranowska, I., & Kowalski, B. (2010). The development of SPE procedures and an UHPLC method for the simultaneous determination of ten drugs in water samples. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1-4), 417-425.

Barrows, H. L., & Kilmer, V. J. (1963). Plant nutrient losses from soils by water erosion. In *Advances in agronomy* (Vol. 15, pp. 303-316). Academic Press.

Batley, G. E. (1987). Heavy metal speciation in waters, sediments and biota from Lake Macquarie, New South Wales. *Marine and Freshwater Research*, 38(5), 591-606.

Beaucaire, C., & Michard, G. (1982). Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. *Geochemical Journal*, 16(5), 247-258.

Beausse, J. (2004). Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23(10-11), 753-761.

Bechet, B., Le Bissonnais, Y., Ruas, A., Aguilera, A., André, M., Andrieu, H., Ay, J-S., Beaumont, C., Barbe, E., Beaudet-Vidal, L., Belton-Chevallier, L., Berthier, E., Billet, Ph., Bonin, O., Cavailhès, K., Cohen, M., Coisnon, T., Colas, R., Cornu, S., Cortet, J., Dablang, L., Darly, S., Delolme, C., Fack, G., Fromin, N., Gadal, S., Gauvreau, B., Géniaux, G., Gilli, F., Guelton, S., Guérois, M., Hedde, M., Houet, T., Humbertclaude, S., Jolivet, L., Keller, C., Le Berre, I., Madec, P., Mallet, C., Marty, P., Mering, C., Musy, M., Oueslati, W., Paty, S., Polèse, M., Pumain, D., Puissant, A., Riou, S., Rodriguez, F., Ruban, V., Salanié, J., Schwartz, C., Sotura, A., Thébert, M., Thévenin, T., Thisse, J., Vergnès, A., Weber, C., Wery, C., & Desrousseaux, M. (2017). *Sols artificialisés et processus d'artificialisation des sols: déterminants, impacts et leviers d'action*. Rapport INRA.

Becouze-Lareure, C., Bazin, C., Namour, P., Breil, P., & Perrodin, Y. (2012). Multi-level approach of the ecotoxicological impact of a combined sewer overflow on a peri-urban stream.

Becouze-Lareure, C., Thiebaud, L., Bazin, C., Namour, P., Breil, P., & Perrodin, Y. (2016). Dynamics of toxicity within different compartments of a peri-urban river subject to combined sewer overflow discharges. *Science of the Total Environment*, 539, 503-514.

- Becouze-Lareure, C.,** Dembélé, A., Coquery, M., Cren-Olivé, C., & Bertrand-Krajewski, J. L. (2019). Assessment of 34 dissolved and particulate organic and metallic micropollutants discharged at the outlet of two contrasted urban catchments. *Science of The Total Environment*, 651, 1810-1818.
- Behar, F.,** Beaumont, V., Penteado, H. D. B. (2001). Rock-Eval 6 technology: performances and developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), 111-134.
- Belliard, D.** (2014). La bataille des médicaments. Hors-série pratique, 66.
- Benabdelkader, A.,** Taleb, A., Probst, J. L., Belaidi, N., & Probst, A. (2018). Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Science of The Total Environment*, 626, 899-914.
- Bendz, D.,** Paxéus, N. A., Ginn, T. R., & Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of hazardous materials*, 122(3), 195-204.
- Berger, G.,** & Desprez, N. (1969). Carte de France (1/50 000), "Orléans (363)". BRGM, Orléans.
- Bernick, M. B.,** Kalnicky, D. J., Prince, G., & Singhvi, R. (1995). Results of field-portable X-ray fluorescence analysis of metal contaminants in soil and sediment. *Journal of Hazardous Materials*, 43(1-2), 101-110.
- Bertsch, P. M.,** & Seaman, J. C. (1999). Characterization of complex mineral assemblages: Implications for contaminant transport and environmental remediation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96(7), 3350-3357.
- Beuselinck, L.,** Govers, G., Poesen, J., Degraer, G., & Froyen, L. (1998). Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method. *Catena*, 32(3-4), 193-208.
- Bibby, R. L.,** & Webster-Brown, J. G. (2006). Trace metal adsorption onto urban stream suspended particulate matter (Auckland region, New Zealand). *Applied Geochemistry*, 21(7), 1135-1151.
- Birsan, M. V.,** Molnar, P., Burlando, P., & Pfaundler, M. (2005). Streamflow trends in Switzerland. *Journal of hydrology*, 314(1-4), 312-329.
- Björn, B.,** & Hakan, S. (1987). Release of nutrients from decomposing white birch leaves and Scots pine needle litter. *Pedobiologia*, 30, 55-63.
- Blum, J. D.,** & Erel, Y. (1997). Rb-Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: The importance of biotite weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(15), 3193-3204.
- Blume, T.,** Zehe, E., & Bronstert, A. (2007). Rainfall—runoff response, event-based runoff coefficients and hydrograph separation. *Hydrological Sciences Journal*, 52(5), 843-862.
- Boës, X.,** Rydberg, J., Martinez-Cortizas, A., Bindler, R., & Renberg, I. (2011). Evaluation of conservative lithogenic elements (Ti, Zr, Al, and Rb) to study anthropogenic element enrichments in lake sediments. *Journal of paleolimnology*, 46(1), 75-87.
- Boreen, A. L.,** Arnold, W. A., & McNeill, K. (2003). Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Aquatic Sciences*, 65(4), 320-341.
- Bormann, F. H.,** & Likens, G. E. (1967). Nutrient cycling. *Science*, 155(3761), 424-429.
- Bouchez, J.,** Gaillardet, J., France-Lanord, C., Maurice, L., & Dutra-Maia, P. (2011). Grain size control of river suspended sediment geochemistry: Clues from Amazon River depth profiles. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(3).

- Boulard, L.**, Dierkes, G., Schlüsener, M. P., Wick, A., Koschorreck, J., & Ternes, T. A. (2020). Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers. *Water Research*, 171, 115366.
- Bouvier, M.**, Durand, F., & Guillet, R. (2010). Médicament et environnement: La régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental. Conseil général de l'Environnement et du Développement durable, 007058-01.
- Bowen, H. M.**, & Dymond, J. A. (1955). Strontium and barium in plants and soils. *Proceedings of the Royal Society of London. Series B-Biological Sciences*, 144(916), 355-368.
- Boyle, J. R.**, & Voigt, G. K. (1973). Biological weathering of silicate minerals. *Plant and Soil*, 38(1), 191-201.
- Bressy, A.** (2010). Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets de différents modes de gestion à l'amont. Thèse de l'Université de Paris-Est.
- Briand, C.**, Bressy, A., Ghassan, C., Deroubaix, J. F., Deshayes, S., Deutsch, J. C., Gasperi, J., Gromaire, M.C., Le Roux, J., Moilleron, R., Tassin, B., Varrault, G., Barraud, S., Bertrand-Krajewski, J-C., & Ruban, V. (2018). Que sait-on des micropolluants dans les eaux urbaines ?. ARCEAU IdF. Agence française pour la biodiversité.
- Bringmark, L.**, Lundin, L., Augustaitis, A., Beudert, B., Dieffenbach-Fries, H., Dirnböck, T., Grabner, M-T., Hutchins, M., Kram, P., Lyulko, I., Ruoho-Airola, T., & Vana, M. (2013). Trace metal budgets for forested catchments in Europe—Pb, Cd, Hg, Cu and Zn. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(4), 1502.
- Brook, E. J.**, & Moore, J. N. (1988). Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork river, Montana (USA). *Science of the Total Environment*, 76(2-3), 247-266.
- Brown, J. N.**, & Peake, B. M. (2006). Sources of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban stormwater runoff. *Science of the total environment*, 359(1-3), 145-155.
- 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). *Applied Geochemistry*, 24(7), 1324-1338.
- C
- Calisto, V.**, & Esteves, V. I. (2009). Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere*, 77(10), 1257-1274.
- Callender, E.**, & Rice, K. C. (2000). The urban environmental gradient: anthropogenic influences on the spatial and temporal distributions of lead and zinc in sediments. *Environmental science & technology*, 34(2), 232-238.
- Campos-Mañas, M. C.**, Ferrer, I., Thurman, E. M., & Agüera, A. (2018). Opioid occurrence in environmental water samples—a review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 20, e00059.
- Canfield, D. E.** (1997). The geochemistry of river particulates from the continental USA: major elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(16), 3349-3365.
- Carrie, J.**, Sanei, H., & Stern, G. (2012). Standardisation of Rock–Eval pyrolysis for the analysis of recent sediments and soils. *Organic Geochemistry*, 46, 38-53.
- Carter, J.**, Owens, P. N., Walling, D. E., & Leeks, G. J. (2003). Fingerprinting suspended sediment sources in a large urban river system. *Science of the total environment*, 314, 513-534.

- Carter, L. J.**, Wilkinson, J. L., & Boxall, A. (2020). Evaluation of Existing Models to Estimate Sorption Coefficients for Ionisable Pharmaceuticals in Soils and Sludge. *Toxics*, 8(1), 13.
- CCME** (2001). Tableaux récapitulatifs des recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement établis par le Conseil canadien des ministres de l'Environnement.
- CGDD** (2016). L'eau et les milieux aquatiques, Chiffres clés, Edition 2016. Rapport du Commissariat Général au Développement Durable.
- Chambers, L. G.**, Chin, Y. P., Filippelli, G. M., Gardner, C. B., Herndon, E. M., Long, D. T., Lyons, W. B., Macpherson, G. L., McElmurry, S. P., McLean, C. E., Moore, J., Moyer, R. P., Neumann, K., Nezat, C. A., Soderberg, K., Teutsch, N., & Moore, J. (2016). Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Applied Geochemistry*, 67, 1-20.
- Chenhall, B. E.**, Yassini, I., Depers, A. M., Caitcheon, G., Jones, B. G., Batley, G. E., & Ohmsen, G. S. (1995). Anthropogenic marker evidence for accelerated sedimentation in Lake Illawarra, New South Wales, Australia. *Environmental Geology*, 26(2), 124-135.
- Chester, R.**, & Stoner, J. H. (1973). Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature*, 245(5419), 27-28.
- Chiffre, A.**, Degiorgi, F., Buleté, A., Spinner, L., & Badot, P. M. (2016). Occurrence of pharmaceuticals in WWTP effluents and their impact in a karstic rural catchment of Eastern France. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 25427-25441.
- Clara, M.**, Strenn, B., & Kreuzinger, N. (2004). Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water research*, 38(4), 947-954.
- Clozel, B.**, Ruban, V., Durand, C., & Conil, P. (2006). Origin and mobility of heavy metals in contaminated sediments from retention and infiltration ponds. *Applied Geochemistry*, 21(10), 1781-1798.
- Collins, A. L.**, Walling, D. E., & Leeks, G. J. L. (1997). Sediment sources in the Upper Severn catchment: a fingerprinting approach.
- Collins, A. L.**, & Walling, D. E. (2002). Selecting fingerprint properties for discriminating potential suspended sediment sources in river basins. *Journal of hydrology*, 261(1-4), 218-244.
- Collins, A. L.**, Walling, D. E., Webb, L., & King, P. (2010). Apportioning catchment scale sediment sources using a modified composite fingerprinting technique incorporating property weightings and prior information. *Geoderma*, 155(3-4), 249-261.
- Combest, K. B.** (1991). TRACE METALS IN SEDIMENT: SPATIAL TRENDS AND SORPTION PROCESSES 1. *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 27(1), 19-28.
- Commission Européenne** (2015). Décision d'exécution (UE) 2015/495 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil. C(2015)1756.
- Cornu, S.**, Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J. P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M., & Neal, C. (1999). Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma*, 91(3-4), 281-295.
- Cui, Q.**, Brandt, N., Sinha, R., & Malmström, M. E. (2010). Copper content in lake sediments as a tracer of urban emissions: Evaluation through a source-transport-storage model. *Science of the total environment*, 408(13), 2714-2725.

Cullers, R. L., Barrett, T., Carlson, R., & Robinson, B. (1987). Rare-earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA. *Chemical geology*, 63(3-4), 275-297.

Cullers, R. L., Basu, A., & Suttner, L. J. (1988). Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, USA. *Chemical Geology*, 70(4), 335-348.

Cullers, R. (1988). Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, USA. *Lithos*, 21(4), 301-314.

D

Da Silva, B. F., Jelić, A., López-Serna, R., Mozeto, A. A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2011). Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere*, 85(8), 1331-1339.

Davis, C. M., & Fox, J. F. (2009). Sediment fingerprinting: review of the method and future improvements for allocating nonpoint source pollution. *Journal of Environmental Engineering*, 135(7), 490-504.

DCE (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel des Communautés européennes*, L327.

De Castro-Català, N., Kuzmanovic, M., Roig, N., Sierra, J., Ginebreda, A., Barceló, D., Pérez, S., Petrovic, M., Picó, Y., Schuhmacher, M., & Muñoz, I. (2016). Ecotoxicity of sediments in rivers: Invertebrate community, toxicity bioassays and the toxic unit approach as complementary assessment tools. *Science of the total environment*, 540, 297-306.

Décret 2005-935 (2005). Décret relatif à la partie réglementaire du code de l'Environnement. DEVG530078D.

Defersha, M. B., & Melesse, A. M. (2012). Effect of rainfall intensity, slope and antecedent moisture content on sediment concentration and sediment enrichment ratio. *Catena*, 90, 47-52.

Delmas, M., Pak, L. T., Cerdan, O., Souchère, V., Le Bissonnais, Y., Couturier, A., & Sorel, L. (2012). Erosion and sediment budget across scale: A case study in a catchment of the European loess belt. *Journal of Hydrology*, 420, 255-263.

De Miguel, E., Llamas, J. F., Chacon, E., & Mazadiego, L. F. (1999). Sources and pathways of trace elements in urban environments: a multi-elemental qualitative approach. *Science of the Total Environment*, 235(1-3), 355-357.

De Miguel, E., Charlesworth, S., Ordóñez, A., & Seijas, E. (2005). Geochemical fingerprints and controls in the sediments of an urban river: River Manzanares, Madrid (Spain). *Science of the Total Environment*, 340(1-3), 137-148.

Desauty, A-M. & Millot, R. (2017). Projet ISOP2: Origine, mobilité et répartition eaux/sédiments des métaux (Pb, Zn, Cu): exemple de deux sous-bassins versants (Argos et Egoutier) du bassin Loire-Bretagne. Rapport BRGM, RP-66799-FR.

De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M. J., Marsina, K., Ottesen, R. T., O'Connor, P. J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamić, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E. L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-Ian, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G. & Petersell, V. (2006). *Geochemical Atlas of Europe: Part 2: Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications*. Geological Survey of Finland.

- Dhivert, E.**, Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Bourrain, X., & Desmet, M. (2016). Dynamics of metallic contaminants at a basin scale—spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). *Science of the Total Environment*, 541, 1504-1515.
- Di-Giovanni, C.**, Disnar, J. R., Bichet, V., Campy, M., & Guillet, B. (1998). Geochemical characterization of soil organic matter and variability of a postglacial detrital organic supply (Chaillexon Lake, France). *Earth Surface Processes and Landforms: The Journal of the British Geomorphological Group*, 23(12), 1057-1069.
- Directive 2013/39/UE** (2013) Directive du Parlement européen et du Conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Journal officiel de l'Union européenne, L226.
- Disnar, J. R.**, Guillet, B., Kéravis, D., Di-Giovanni, C., & Sebag, D. (2003). Soil organic matter (SOM) characterization by Rock-Eval pyrolysis: scope and limitations. *Organic geochemistry*, 34(3), 327-343.
- Dobor, J.**, Varga, M., & Záray, G. (2012). Biofilm controlled sorption of selected acidic drugs on river sediments characterized by different organic carbon content. *Chemosphere*, 87(2), 105-110.
- Douglas, I.** (2006). Peri-urban ecosystems and societies transitional zones and contrasting values. *Peri-urban interface: Approaches to sustainable natural and human resource use*, 18-29.
- Douglas, I.** (2012). Urban ecology and urban ecosystems: understanding the links to human health and well-being. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 4(4), 385-392.
- DREAL** (2018). Indicateurs clés pour l'environnement, L'environnement dans votre poche. Rapport de la Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement Centre-Val de Loire.
- Drobenko, B.**, & Fromageau, J. (2015). La loi sur l'eau de 1964: bilans et perspectives. Editions Johanet.
- Droppo, I. G.**, D'Andrea, L., Krishnappan, B. G., Jaskot, C., Trapp, B., Basuvaraj, M., & Liss, S. N. (2015). Fine-sediment dynamics: towards an improved understanding of sediment erosion and transport. *Journal of soils and sediments*, 15(2), 467-479.
- Drouet, T.**, & Herbauts, J. (2008). Evaluation of the mobility and discrimination of Ca, Sr and Ba in forest ecosystems: consequence on the use of alkaline-earth element ratios as tracers of Ca. *Plant and soil*, 302(1-2), 105-124.
- Druine, F.**, Lafite, R., Deloffre, J., Verney, R., Lemoine, J-P. (2016). Rapport technique sur la variabilité des coefficients de calibration NTU/mg.l⁻¹ du réseau SYNAPSES. Rapport du GIP Seine Aval.
- Du Laing, G.**, Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., & Tack, F. M. (2009). Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the total environment*, 407(13), 3972-3985.
- Dupré, B.**, Gaillardet, J., Rousseau, D., & Allègre, C. J. (1996). Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(8), 1301-1321.
- Durand, C.** (2003). Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial : origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Thèse de l'Université de Poitiers.
- Durand, C.**, Ruban, V., & Amblès, A. (2004). Mobility of trace metals in retention pond sediments. *Environmental technology*, 25(8), 881-888.

E

- Emberson, R.**, Hovius, N., Galy, A., & Marc, O. (2016). Chemical weathering in active mountain belts controlled by stochastic bedrock landsliding. *Nature Geoscience*, 9(1), 42-45.

- Erostate, M.**, Huneau, F., Garel, E., Vystavna, Y., Santoni, S., & Pasqualini, V. (2019). Coupling isotope hydrology, geochemical tracers and emerging compounds to evaluate mixing processes and groundwater dependence of a highly anthropized coastal hydrosystem. *Journal of Hydrology*, 578, 123979.
- Espinosa, A. J. F.**, Rodríguez, M. T., de la Rosa, F. J. B., & Sánchez, J. C. J. (2002). A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment*, 36(5), 773-780.
- Espitalié, J.**, Laporte, J. L., Madec, M., Marquis, F., Lepat, P., Paulet, J., & Boutefeu, A. (1977). Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et leur degré d'évolution: Review, Institut Français du Pétrole, 32.
- Espitalié, J.**, Deroo, G., & Marquis, F. (1985a). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Institut Français du Pétrole, 40(5), 563-579.
- Espitalié, J.**, Deroo, G., & Marquis, F. (1985b). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Institut Français du Pétrole 40(6), 755-783.
- Espitalie, J.**, Deroo, G., & Marquis, F. (1986). La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Troisième partie. Institut Français du Pétrole, 41(1), 73-89.
- Estèbe, A.**, Boudries, H., Mouchel, J. M., & Thévenot, D. R. (1997). Urban runoff impacts on particulate metal and hydrocarbon concentrations in river Seine: suspended solid and sediment transport. *Water Science and Technology*, 36(8-9), 185-193.
- Evrard, O.**, Chaboche, P. A., Ramon, R., Foucher, A., & Laceby, J. P. (2020). A global review of sediment source fingerprinting research incorporating fallout radiocesium (¹³⁷Cs). *Geomorphology*, 107103.
- F**
- Fairbairn, D. J.**, Karpuzcu, M. E., Arnold, W. A., Barber, B. L., Kaufenberg, E. F., Koskinen, W. C., Novak, P. J., Rice, P. J., & Swackhamer, D. L. (2015). Sediment–water distribution of contaminants of emerging concern in a mixed use watershed. *Science of the total environment*, 505, 896-904.
- Favrot, J.**, & Vizier, J. F. (1995). Solums à caractères hydromorphes. *Référentiel pédologique*, 181-189.
- Fekadu, S.**, Alemayehu, E., Dewil, R., & Van der Bruggen, B. (2019). Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of the Total Environment*, 654, 324-337.
- Finlayson, B. L.** (1985). Field calibration of a recording turbidity meter. *Catena*, 12(2-3), 141-147.
- Förstner, U.**, & Prosi, F. (1979). Heavy metal pollution in freshwater ecosystems. In *Biological aspects of freshwater pollution*, 129-161.
- Förstner, U.**, & Salomons, W. (1980). Trace metal analysis on polluted sediments: Part I: Assessment of sources and intensities. *Environmental Technology*, 1(11), 494-505.
- Foster, I. D. L.**, & Charlesworth, S. M. (1996). Heavy metals in the hydrological cycle: trends and explanation. *Hydrological processes*, 10(2), 227-261.
- Frank, M.** (2002). Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input. *Reviews of geophysics*, 40(1).
- Froger, C.**, Ayrault, S., Quantin, C., Monvoisin, G., Evrard, O., Bordier, L., & Gaspéri, J. (2017). Evaluer la contamination de l'Orge par une approche multi-traceurs. Rapport PIREN-Seine.

Fukushima, M., Ishizaki, A., Sakamoto, M., & Hayashi, E. (1970). On distribution of heavy metals in rice field soil in the "Itai-itai" disease epidemic district. *Nippon Eiseigaku Zasshi (Japanese Journal of Hygiene)*, 24(5-6), 526-535.

G

Gaillardet, J., Dupré, B., & Allègre, C. J. (1995). A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin rivers: erosion rates and continental crust composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(17), 3469-3485.

Gaillardet, J., Dupré, B., & Allègre, C. J. (1999). Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(23-24), 4037-4051.

Gasperi, J., Garnaud, S., Rocher, V., & Moilleron, R. (2009). Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: case study of Paris (France). *Science of the Total Environment*, 407(8), 2900-2908.

Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., Mirande, C., Caupos, E., Damre, D., Diallo Kesso Kesso, M., Saad, M., Schwartz, J. J., Dubois, P., Fratta, C., Wolff, H., Moilleron R., Chebbo, G., Cren, C., Millet, M. Barraud, S., & Gromaire, M. C. (2014). Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(8), 5267-5281.

Ghadiri, H., & Rose, C. W. (1991). Sorbed chemical transport in overland flow: II. Enrichment ratio variation with erosion processes. *Journal of Environmental Quality*, 20(3), 634-641.

Gippel, C. J. (1989). The use of turbidimeters in suspended sediment research. *Hydrobiologia*, 176(1), 465-480.

Gippel, C. J. (1995). Potential of turbidity monitoring for measuring the transport of suspended solids in streams. *Hydrological processes*, 9(1), 83-97.

Goldberg, W. H. (1991). *Windows on a New World: The Third Industrial Revolution*. J. Finkelstein, North-Holland.

Goldich, S. S. (1938). A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 46(1), 17-58.

Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., & Hernández, F. (2010). Simultaneous determination of acidic, neutral and basic pharmaceuticals in urban wastewater by ultra high-pressure liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(5), 622-632.

Greenwood, J. (1997). The third industrial revolution: Technology, productivity, and income inequality (No. 435). American Enterprise Institute.

Gregory, K. J., Walling, D. E. (1971). Field measurements in the drainage basin. *Geography*, 277-292.

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). *Science of the total environment*, 435, 290-305.

Guéguen, C., & Dominik, J. (2003). Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*, 18(3), 457-470.

Guo, L., & Lin, H. (2016). Critical zone research and observatories: Current status and future perspectives. *Vadose Zone Journal*, 15(9).

Gurnell, A., Lee, M., & Souch, C. (2007). Urban rivers: hydrology, geomorphology, ecology and opportunities for change. *Geography compass*, 1(5), 1118-1137.

H

- Haddadchi, A.**, Ryder, D. S., Evrard, O., & Olley, J. (2013). Sediment fingerprinting in fluvial systems: review of tracers, sediment sources and mixing models. *International Journal of Sediment Research*, 28(4), 560-578.
- Haley, T. J.** (1971). Saturnism, pediatric and adult lead poisoning. *Clinical toxicology*, 4(1), 11-29.
- Halling-Sørensen, B. N. N. S.**, Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.
- Harris, W.**, & Norman White, G. (2008). X-ray diffraction techniques for soil mineral identification. *Methods of soil analysis part 5—Mineralogical methods*, 5, 81-115.
- Hart, B. T.** (1982). Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. In *Sediment/freshwater interaction* (pp. 299-313). Springer, Dordrecht.
- Hassan, S. M.**, Garrison, A. W., Allen, H. E., Di Toro, D. M., & Ankley, G. T. (1996). Estimation of partition coefficients for five trace metals in sandy sediments and application to sediment quality criteria. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 15(12), 2198-2208.
- Heberer, T.** (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131(1-2), 5-17.
- Hewlett, J. D.**, & Hibbert, A. R. (1967). Factors affecting the response of small watersheds to precipitation in humid areas. *Forest hydrology*, 1, 275-290.
- Hjulstrom, F.** (1935). Studies of the morphological activity of rivers as illustrated by the River Fyris, *Bulletin. Geological Institute Upsala*, 25, 221-527.
- Hoffman, E. J.**, Mills, G. L., Latimer, J. S., & Quinn, J. G. (1984). Urban runoff as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons to coastal waters. *Environmental science & technology*, 18(8), 580-587.
- Holland, J. E.**, Bennett, A. E., Newton, A. C., White, P. J., McKenzie, B. M., George, T. S., Pakeman, R. J., Bailey, J. S., Fornara, D. A., & Hayes, R. C. (2018). Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: a review. *Science of the Total Environment* 610, 316-332.
- Holtzman, R. B.** (1970). Isotopic composition as a natural tracer of lead in the environment. *Comments. Environmental Science & Technology*, 4(4), 314-317.
- Horkeby, B.**, & Malmquist, P. A. (1977). Microsubstances in urban storm water. Effects of Urbanization and Industrialization on the Hydrological Regime and on Water Quality, 252-264.
- Hornung, M.** (1985). Acidification of soils by trees and forests. *Soil use and management* 1(1), 24-27.
- Horowitz, A. J.**, Clarke, R. T., & Merten, G. H. (2015). The effects of sample scheduling and sample numbers on estimates of the annual fluxes of suspended sediment in fluvial systems. *Hydrological Processes*, 29(4), 531-543.
- Huber, S.**, Remberger, M., Kaj, L., Schlabach, M., Jörundsdóttir, H. Ó., Vester, J., Arnórsson, M., Mortensen, I., Swartson R., & Dam, M. (2016). A first screening and risk assessment of pharmaceuticals and additives in personal care products in waste water, sludge, recipient water and sediment from Faroe Islands, Iceland and Greenland. *Science of The Total Environment*, 562, 13-25.

Hudson-Edwards, K. A., Macklin, M. G., Curtis, C. D., & Vaughan, D. J. (1995). Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing minerals in the Tyne Basin, northeast England: Implications for metal-contaminated river systems. *Environmental science & technology*, 30(1), 72-80.

Hughes, S. R., Kay, P., & Brown, L. E. (2013). Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental science & technology*, 47(2), 661-677.

Huntley, D. J., Hancock, R. G. V., & Ancient, T. L. (2001). The Rb contents of the K-feldspar grains being measured in optical dating. *Ancient TL*, 19(2), 43-46.

Huser, B., Köhler, S., Wilander, A., Johansson, K., & Fölster, J. (2011). Temporal and spatial trends for trace metals in streams and rivers across Sweden (1996-2009).

I

INERIS (2006). Eléments traces métalliques. Guide méthodologique. Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines. Rapport d'étude INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a.

INERIS (2011). Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Diclofenac. Rapport INERIS-DRC-11-118962-11075A.

Inglada, J., Vincent, A., & Thierion, V. (2017). Theia OSO Land Cover Map 2106 [Data set]. Zenodo.

Istok, J. D., Boersma, L. (1986). Effect of antecedent rainfall on runoff during low-intensity rainfall. *Journal of Hydrology*, 88(3-4), 329-342.

J

Jacob, J., Thibault, A., Simonneau, A., Sabatier, P., Le Milbeau, C., Gautret, P., Ardito, L. & Morio, C. (2020). High-resolution sedimentary record of anthropogenic deposits accumulated in a sewer decantation tank. *Anthropocene*, 100238.

Jain, C. K., & Sharma, M. K. (2001). Distribution of trace metals in the Hindon River system, India. *Journal of hydrology*, 253(1-4), 81-90.

Jain, S. K., & Singh, V. P. (2003). *Water resources systems planning and management*. Elsevier.

Jain, C. K., Singhal, D. C., & Sharma, M. K. (2005). Metal pollution assessment of sediment and water in the river Hindon, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 105(1-3), 193-207.

Jarvie, H. P., Neal, C., Rowland, A. P., Neal, M., Morris, P. N., Lead, J. R., Lawlor, A. J., Woods, C., Vincent, C., Guyatt, H., & Hockenhull, K. (2012). Role of riverine colloids in macronutrient and metal partitioning and transport, along an upland–lowland land-use continuum, under low-flow conditions. *Science of the total environment*, 434, 171-185.

Jean-Soro, L., Le Guern, C., Bechet, B., Lebeau, T., & Ringear, M. F. (2015). Origin of trace elements in an urban garden in Nantes, France. *Journal of Soils and Sediments*, 15(8), 1802-1812.

Jelodar, A. H., Rad, H. A., Navaiynia, B., & Zazouli, M. A. (2012). Heavy metal ions adsorption by suspended particle and sediment of the Chalus River, Iran. *African Journal of Biotechnology*, 11(3), 628-634.

Jjemba, P. K. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 63(1), 113-130.

Johnson, N. M., Likens, G. E., Bormann, F. H., & Pierce, R. S. (1968). Rate of chemical weathering of silicate minerals in New Hampshire. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32(5), 531-545.

Johnson, N., Revenga, C., & Echeverria, J. (2001). Managing water for people and nature. *Science*, 292(5519), 1071-1072.

Jouanneau, J. M., Weber, O., Grousset, F. E., & Thomas, B. (1998). Pb, Zn, Cs, Sc and rare earth elements as tracers of the Loire and Gironde particles on the Biscay shelf (SW France). *Oceanologica acta*, 21(2), 233-241.

K

Kabata-Pendias, A., & Pendias, H. (2001). Trace elements in soils and plants CRC Press Inc. Boca Raton, FL, USA.

Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*, 122(2-4), 143-149.

Kalnicky, D. J., & Singhvi, R. (2001). Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of hazardous materials*, 83(1-2), 93-122.

Karbassi, A. R., Bayati, I., & Moattar, F. (2006). Origin and chemical partitioning of heavy metals in riverbed sediments. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 3(1), 35-42.

Karvonen, E. (2001). Informational societies: understanding the third industrial revolution. Tampere University Press.

Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2009). Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment—Forensic applications of environmental data, Part 2: Pharmaceuticals as chemical markers of faecal water contamination. *Environmental Pollution*, 157(6), 1778-1786.

Kaushal, S. S., Wood, K. L., Galella, J. G., Gion, A. M., Haq, S., Goodling, P. J., Haviland, K. A., Reimer, J. E., Morel, C. J., Wessel, B., Nguyen, W., Hollingsworth, J. W., Mei, K., Leal, J., Widmer, J., Sharif, R., Mayer, P. M., Newcomer Johnson, T. A., Delaney Newcomb, K., Smith, E. & Belt, K. T. (2020). Making ‘chemical cocktails’—Evolution of urban geochemical processes across the Periodic Table of elements. *Applied Geochemistry*, 119, 104632.

Kim, S. C., & Carlson, K. (2007). Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in aqueous and river sediment matrices. *Environmental science & technology*, 41(1), 50-57.

Klaminder, J., Brodin, T., Sundelin, A., Anderson, N. J., Fahlman, J., Jonsson, M., & Fick, J. (2015). Long-term persistence of an anxiolytic drug (oxazepam) in a large freshwater lake. *Environmental science & technology*, 49(17), 10406-10412.

Koba, O., Grabicova, K., Cervený, D., Turek, J., Kolarova, J., Randak, T., Zlabek, V., & Grabic, R. (2018). Transport of pharmaceuticals and their metabolites between water and sediments as a further potential exposure for aquatic organisms. *Journal of hazardous materials*, 342, 401-407.

Koiter, A. J., Owens, P. N., Petticrew, E. L., & Lobb, D. A. (2013). The behavioural characteristics of sediment properties and their implications for sediment fingerprinting as an approach for identifying sediment sources in river basins. *Earth-Science Reviews*, 125, 24-42.

Kolpin, D. W., Skopec, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T., & Zaugg, S. D. (2004). Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*, 328(1-3), 119-130.

- Koumaki, E.,** Mamais, D., Noutsopoulos, C., Nika, M. C., Bletsou, A. A., Thomaidis, N. S., Eftaxias, A., & Stratogianni, G. (2015). Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-products. *Chemosphere*, 138, 675-681.
- Kresic, N., & Bonacci, O.** (2010). Spring discharge hydrograph. *Groundwater hydrology of springs*, 129-163). Butterworth-Heinemann.
- Kucuksezgin, F.,** Uluturhan, E., & Batki, H. (2008). Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environmental Monitoring and Assessment*, 141(1-3), 213-225.
- Kuhlmann, H.,** Claassen, N., & Wehrmann, J. (1985). A method for determining the K-uptake from subsoil by plants. *Plant and Soil*, 83(3), 449-452.
- Kumar, M.,** Gogoi, A., Kumari, D., Borah, R., Das, P., Mazumder, P., & Tyagi, V. K. (2017). Review of perspective, problems, challenges, and future scenario of metal contamination in the urban environment. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21(4), 04017007.
- Kümmerer, K.** (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45(6-7), 957-969.
- Kümmerer, K.** (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90(8), 2354-2366.
- Kurland, T.,** Faro, S. N., & Siedler, H. (1960). Minamata disease. The outbreak of a neurologic disorder in Minamata, Japan, and its relationship to the ingestion of seafood contaminated by mercuric compounds. *World neurology*, 1(5), 370-95.
- L**
- Laceyby, J. P.,** Evrard, O., Smith, H. G., Blake, W. H., Olley, J. M., Minella, J. P., & Owens, P. N. (2017). The challenges and opportunities of addressing particle size effects in sediment source fingerprinting: a review. *Earth-Science Reviews*, 169, 85-103.
- Lagerwerff, J. V., & Specht, A. W.** (1970). Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead, and zinc. *Environmental Science & Technology*, 4(7), 583-586.
- Lahti, M., & Oikari, A.** (2011). Pharmaceuticals in settleable particulate material in urban and non-urban waters. *Chemosphere*, 85(5), 826-831.
- Lam, M. W.,** Young, C. J., Brain, R. A., Johnson, D. J., Hanson, M. A., Wilson, C. J., Richards, S. M., Solomon, K. R., & Mabury, S. A. (2004). Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm study. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 23(6), 1431-1440.
- Lamoureaux, E. M., & Brownawell, B. J.** (1999). Chemical and biological availability of sediment-sorbed hydrophobic organic contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 18(8), 1733-1741.
- Lamprea, K., & Ruban, V.** (2011). Pollutant concentrations and fluxes in both stormwater and wastewater at the outlet of two urban watersheds in Nantes (France). *Urban water journal*, 8(4), 219-231.
- Lantzy, R. J., & Mackenzie, F. T.** (1979). Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(4), 511-525.
- Larue, J-P., & Etienne, R.** (2000). Les Sables de Lozère dans le Bassin parisien : nouvelles interprétations. *Géologie de la France* 2, 81-94.

- Laskowski, R.,** Berg, B., Johansson, M. B., & McClaugherty, C. (1995). Release pattern for potassium from decomposing forest needle and leaf litter. Long-term decomposition in a Scots pine forest. IX. Canadian Journal of Botany, 73(12), 2019-2027.
- Laverne, X.** (1968). La forêt domaniale d'Orléans. Revue Forestière Française.
- Lawler, D. M.,** Petts, G. E., Foster, I. D., & Harper, S. (2006). Turbidity dynamics during spring storm events in an urban headwater river system: The Upper Tame, West Midlands, UK. Science of the Total Environment, 360(1-3), 109-126.
- Lazzari, L.,** Sporni, L., Bertin, P., & Pavoni, B. (2000). Correlation between inorganic (heavy metals) and organic (PCBs and PAHs) micropollutant concentrations during sewage sludge composting processes. Chemosphere, 41(3), 427-435.
- Ledieu, L.** (2017). Sources et flux de marqueurs géochimiques dans le cadre d'une emprise urbaine croissante. Rapport de stage de recherche de fin de master à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans.
- Lee Jr, R. E.,** & Von Lehmden, D. J. (1973). Trace metal pollution in the environment. Journal of the Air Pollution Control Association, 23(10), 853-857.
- Leeper, G. W.** (1947). The forms and reactions of manganese in the soil. Soil Science, 63(2), 79-94.
- Lefrançois, J.,** Grimaldi, C., Gascuel-Oudou, C., & Gilliet, N. (2007). Suspended sediment and discharge relationships to identify bank degradation as a main sediment source on small agricultural catchments. Hydrological Processes: An International Journal, 21(21), 2923-2933.
- 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). Environmental Pollution, 240, 125-139.
- Le Meur, M.,** Montargès-Pelletier, E., Bauer, A., Gley, R., Migot, S., Barres, O., Delus, C., & Villières, F. (2016). Characterization of suspended particulate matter in the Moselle River (Lorraine, France): evolution along the course of the river and in different hydrologic regimes. Journal of soils and sediments, 16(5), 1625-1642.
- Lemiere, B.,** Laperche, V., Haouche, L., & Auger, P. (2014). Portable XRF and wet materials: application to dredged contaminated sediments from waterways. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 14(3), 257-264.
- Lemière, B.** (2018). A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. Journal of Geochemical Exploration, 188, 350-363.
- Le Pape, P.,** Ayrault, S., & Quantin, C. (2012). Trace element behavior and partition versus urbanization gradient in an urban river (Orge River, France). Journal of Hydrology, 472, 99-110.
- Le Riche, H. H.** (1968). Metal contamination of soil in the Woburn Market-Garden experiment resulting from the application of sewage sludge. The Journal of Agricultural Science, 71(2), 205-207.
- Lin, A. Y. C.,** Lin, Y. C., & Lee, W. N. (2014). Prevalence and sunlight photolysis of controlled and chemotherapeutic drugs in aqueous environments. Environmental pollution, 187, 170-181.
- Lisk, D. J.** (1972). Trace metals in soils, plants, and animals. In Advances in Agronomy (Vol. 24, pp. 267-325). Academic Press.
- Liu, Q. T.,** & Williams, H. E. (2007). Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers in water. Environmental science & technology, 41(3), 803-810.
- Löffler, D.,** Römbke, J., Meller, M., & Ternes, T. A. (2005). Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. Environmental science & technology, 39(14), 5209-5218.

Loi 64-1245 (1964). Loi relative au régime et à la répartition des eaux et à la lutte contre leur pollution.

Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental pollution*, 157(2), 561-568.

López-Ruiz, R., Romero-González, R., & Frenich, A. G. (2019). Ultrahigh-pressure liquid chromatography-mass spectrometry: An overview of the last decade. *Trends in Analytical Chemistry*.

Lucci, P., Pacetti, D., Núñez, O., & Frega, N.G. (2012). Current trends in sample treatment techniques for environmental and food analysis. *Chromatography*, L. Calderon Edition.

Luck, J. M., & Othman, D. B. (1998). Geochemistry and water dynamics: II. Trace metals and Pb–Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. *Chemical Geology*, 150(3-4), 263-282.

Lyne, V., & Hollick, M. (1979). Stochastic time-variable rainfall-runoff modelling. Institute of Engineers Australia National Conference, 79(10), 89-93.

M

MacLean, A. J., Halstead, R. L., & Finn, B. J. (1969). Extractability of added lead in soils and its concentration in plants. *Canadian journal of soil science*, 49(3), 327-334.

Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., & de Bustamante, I. (2014). Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Science of the total environment*, 472, 273-281.

Martin, J. M., & Meybeck, M. (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry*, 7(3), 173-206.

Maskaoui, K., & Zhou, J. L. (2010). Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(4), 898-907.

Mathieu, A., Baize, D., Raoul, C., & Daniau, C. (2007). Proposition de référentiels régionaux en éléments traces métalliques dans les sols : leur utilisation dans les évaluations des risques sanitaires. *Environnement, Risques et Santé* 7(2), 112-122.

Mertz, S. (2017). Etude des contaminants métalliques dans des sédiments prélevés en contexte anthropisé (cas de l'Egoutier à Orléans) : identification des phases porteuses minérales. Rapport de travail encadré de recherche de l'Observatoire des Sciences de l'Univers en région Centre.

Merz, R., & Blöschl, G. (2003). A process typology of regional floods. *Water Resources Research*, 39(12).

Meybeck, M. (1988). How to establish and use world budgets of riverine materials. *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*, 247-272.

Milnes, A. R., & Fitzpatrick, R. W. (1989). Titanium and zirconium minerals. *Minerals in soil environments*, 1, 1131-1205.

Ministère de l'Agriculture (1979). Résultats de l'inventaire forestier dans le département du Loiret, Tome I.

Mitchem, C. E. Jr. (1998). A Comparative Study of Stream-Gaging Methods Employed in Nonpoint Source Pollution Studies in Small Streams. Doctoral dissertation, Virginia Tech.

Mokwe-Ozonzeadi, N., Foster, I., Valsami-Jones, E., & McEldowney, S. (2019). Trace metal distribution in the bed, bank and suspended sediment of the Ravensbourne River and its implication for sediment monitoring in an urban river. *Journal of Soils and Sediments*, 19(2), 946-963.

- Moon, C. H.**, Lee, Y. S., & Yoon, T. H. (1994). Variation of trace Cu, Pb and Zn in sediment and water of an urban stream resulting from domestic effluents. *Water Research*, 28(4), 985-991.
- Motha, J. A.**, Wallbrink, P. J., Hairsine, P. B., & Grayson, R. B. (2002). Tracer properties of eroded sediment and source material. *Hydrological Processes*, 16(10), 1983-2000.
- Motto, H. L.**, Daines, R. H., Chilko, D. M., & Motto, C. K. (1970). Lead in soils and plants: its relation to traffic volume and proximity to highways. *Environmental Science & Technology*, 4(3), 231-237.
- Mowery, D. C.** (2009). Plus ça change: Industrial R&D in the “third industrial revolution”. *Industrial and corporate change*, 18(1), 1-50.
- Mukundan, R.**, Pierson, D. C., Wang, L., Matonse, A. H., Samal, N. R., Zion, M. S., & Schneiderman, E. M. (2013). Effect of projected changes in winter streamflow on stream turbidity, Esopus Creek watershed in New York, USA. *Hydrological Processes*, 27(21), 3014-3023.
- Müller, M. E.**, Escher, B. I., Schwientek, M., Werneburg, M., Zarfl, C., & Zwiener, C. (2018). Combining in vitro reporter gene bioassays with chemical analysis to assess changes in the water quality along the Ammer River, Southwestern Germany. *Environmental Sciences Europe*, 30(1), 20.
- Munoz, J. F.** (2009). Résidus de médicaments dans les milieux aquatiques: besoins et outils pour la surveillance, évaluation des risques. Rapport Onema.

N

- Nabelkova, J.**, & Kominkova, D. (2012). Trace metals in the bed sediment of small urban streams. *The Open Environmental & Biological Monitoring Journal*, 5(1).
- Nabity, F. A.**, Fritz, L. L., & Carson, D. T. (1996). Doppler Shift Velocity Measuring System With Correction Factors. U.S. Patent and Trademark Office, 5, 557-536.
- Navratil, O.**, Evrard, O., Esteves, M., Legout, C., Ayrault, S., Némery, J., Marin, A. M., Ahmadi, M., Lefèvre, I., Poirel, A., & Bonté, P. (2012). Temporal variability of suspended sediment sources in an alpine catchment combining river/rainfall monitoring and sediment fingerprinting. *Earth Surface Processes and Landforms*, 37(8), 828-846.
- Neal, C.**, Jarvie, H., Rowland, P., Lawler, A., Sleep, D., & Scholefield, P. (2011). Titanium in UK rural, agricultural and urban/industrial rivers: Geogenic and anthropogenic colloidal/sub-colloidal sources and the significance of within-river retention. *Science of the Total Environment*, 409(10), 1843-1853.
- Négrel, P.**, & Deschamps, P. (1996). Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central (France): chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquatic Geochemistry*, 2(1), 1-27.
- Négrel, P.** (1997). Multi-element chemistry of Loire estuary sediments: anthropogenic vs. natural sources. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 44(4), 395-410.
- Négrel, P.** (1999). Geochemical study of a granitic area—the Margeride Mountains, France: chemical element behavior and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ constraints. *Aquatic Geochemistry* 5(2), 125-165.
- Négrel, P.**, & Grosbois, C. (1999). Changes in chemical and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chemical Geology*, 156(1-4), 231-249.
- Négrel, P.**, Grosbois, C., & Kloppmann, W. (2000). The labile fraction of suspended matter in the Loire River (France): multi-element chemistry and isotopic (Rb–Sr and C–O) systematics. *Chemical Geology*, 166(3-4), 271-285.

- Négre, P.**, Kloppmann, W., Garcin, M., & Giot, D. (2004). Lead isotope signatures of Holocene fluvial sediments from the Loire River valley. *Applied Geochemistry*, 19(6), 957-972.
- Négre, P.**, Pauwels, H., & Chabaux, F. (2018a). Characterizing multiple water-rock interactions in the critical zone through Sr-isotope tracing of surface and groundwater. *Applied Geochemistry*, 93, 102-112.
- Négre, P.**, Ladenberger, A., Reimann, C., Birke, M., Sadeghi, M., & the GEMAS Project Team (2018b). Distribution of Rb, Ga and Cs in agricultural land soils at European continental scale (GEMAS): Implications for weathering conditions and provenance. *Chemical Geology* 479, 188-203.
- Nelson, D. J.**, 1973. Measurement and sampling of outputs from watersheds. In *Analysis of temperate forest ecosystems*, 257-267. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Nelson, W. O.**, & Campbell, P. G. (1991). The effects of acidification on the geochemistry of Al, Cd, Pb and Hg in freshwater environments: a literature review. *Environmental Pollution*, 71(2-4), 91-130.
- Nesbitt, H. W.**, & Markovics, G. (1980). Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44(11), 1659-1666.
- Net, S.**, Rabodonirina, S., Sghaier, R. B., Dumoulin, D., Chbib, C., Tlili, I., & Ouddane, B. (2015). Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in the dissolved, particulate and sedimentary phases from transboundary rivers (France–Belgium). *Science of the total environment*, 521, 152-159.
- Nicholson J.** (2017). Validation of handheld X-Ray Fluorescence for In-Situ Measurement of Mercury. *Soils, Environment, HazMat, Remediation*.
- Nissenbaum, A.**, & Swaine, D. J. (1976). Organic matter-metal interactions in recent sediments: the role of humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(7), 809-816.
- Norvell, W. A.** (1988). Inorganic reactions of manganese in soils. In *Manganese in soils and plants* (pp. 37-58). Springer, Dordrecht.
- Nunes, C. N.**, Dos Anjos, V. E., & Quinária, S. P. (2019). Are there pharmaceutical compounds in sediments or in water? Determination of the distribution coefficient of benzodiazepine drugs in aquatic environment. *Environmental Pollution*, 251, 522-529.
- Nriagu, J. O.** (1979). Global inventory of natural and anthropogenic emissions of trace metals to the atmosphere. *Nature*, 279(5712), 409-411.
- Nriagu, J. O.**, & Pacyna, J. M. (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333(6169), 134-139.
- Nystuen, J. A.**, Proni, J. R., Black, P. G., & Wilkerson, J. C. (1996). A comparison of automatic rain gauges. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 13(1), 62-73.

O

- 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. *Applied Geochemistry*, 26, S365-S369.
- Owens, P. N.**, Blake, W. H., Gaspar, L., Gateuille, D., Koiter, A. J., Lobb, D. A., Petticrew, E. L., Reiffarth, D. G., Smith, J. C. & Woodward, J. C. (2016). Fingerprinting and tracing the sources of soils and sediments: Earth and ocean science, geoarchaeological, forensic, and human health applications. *Earth-Science Reviews*, 162, 1-23.

P

- Page, E. R.** (1962). Studies in soil and plant manganese. *Plant and Soil*, 16(2), 247-257.
- Parker, R.L.** (1967). Composition of the earth's crust. In *data of geochemistry*. United States Government Printing Office.
- Patrolecco, L.,** Ademollo, N., Capri, S., Pagnotta, R., & Polesello, S. (2010). Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). *Chemosphere*, 81(11), 1386-1392.
- Paul, M. J., & Meyer, J. L.** (2001). Streams in the urban landscape. *Annual review of Ecology and Systematics*, 32(1), 333-365.
- Perdrial, J.,** Dere, A., West, N., & Sullivan, P. L. (2020). Critical Zone (CZ) Export to Streams as Indicator for CZ Structure and Function. *Frontiers Media SA*.
- Perks, M. T.,** Owen, G. J., Benskin, C. M. H., Jonczyk, J., Deasy, C., Burke, S., Reaney, S.M., & Haygarth, P. M. (2015). Dominant mechanisms for the delivery of fine sediment and phosphorus to fluvial networks draining grassland dominated headwater catchments. *Science of the Total Environment*, 523, 178-190.
- Petrie, B.,** Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*, 72, 3-27.
- Pfannkuche, J., & Schmidt, A.** (2003). Determination of suspended particulate matter concentration from turbidity measurements: particle size effects and calibration procedures. *Hydrological Processes*, 17(10), 1951-1963.
- Phillips, D. J.** (1977). The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments—a review. *Environmental Pollution* (1970), 13(4), 281-317.
- Pickering, W. F.** (1986). Metal ion speciation—soils and sediments (a review). *Ore Geology Reviews*, 1(1), 83-146.
- Pierret, M. C.,** Cotel, S., Ackerer, P., Beaulieu, E., Benarioumlil, S., Boucher, M., Boutin, R., Chabaux, F., Delay, F., Fourtet, C., Friedmann, P., Fritz, B., Gangloff, S., Girard, J-F., Legtchenko, A., Viville, D., Weill, S. & Probst, A. (2018). The Strengbach catchment: A multidisciplinary environmental sentry for 30 years. *Vadose Zone Journal*, 17(1), 1-17.
- Poleto, C.,** Merten, G. H., & Minella, J. P. (2009). The identification of sediment sources in a small urban watershed in southern Brazil: an application of sediment fingerprinting. *Environmental technology*, 30(11), 1145-1153.
- Pollet, E.** (2009). *Vademecum des sols hydromorphes*. Office national de l'eau et des milieu aquatiques.
- Poszwa, A.,** Dambrine, E., Pollier, B., & Atteia, O. (2000). A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. *Plant and Soil*, 225(1-2), 299-310.
- Probst, J. L.** (1992). *Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années* (Vol. 94, No. 1). Persée-Portail des revues scientifiques en SHS.
- Purves, D., & Mackenzie, E. J.** (1969). Trace-element contamination of parklands in urban areas. *Journal of Soil Science*, 20(2), 288-296.

Pye, K., & Blott, S. J. (2004). Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry. *Forensic Science International*, 144(1), 19-27.

Q

R

Rabiet, M., Coquery, M., Carluier, 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. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(23), 19224-19239.

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. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 77(2), 285-295.

Ramil, M., El Aref, T., Fink, G., Scheurer, M., & Ternes, T. A. (2010). Fate of beta blockers in aquatic-sediment systems: sorption and biotransformation. *Environmental science & technology*, 44(3), 962-970.

Reimann, C., & de Caritat, P. (2000). Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science & Technology* 34(24), 5084-5091.

Reimann, C., Filzmoser, P., & Garrett, R. G. (2002). Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied geochemistry* 17(3), 185-206.

Reimann, C., & de Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, 337(1-3), 91-107.

Renberg, I., Bindler, R., & Brännvall, M. L. (2001). Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene*, 11(5), 511-516.

Richardson, M. L., & Bowron, J. M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37(1), 1-12.

Richter, D. D., Bacon, A. R., Brecheisen, Z., & Mobley, M. L. (2015). Soil in the Anthropocene. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 25(1).

Richter, D. D., & Billings, S. A. (2015). 'One physical system': Tansley's ecosystem as Earth's critical zone. *New Phytologist*, 206(3), 900-912.

Righi, D., & Meunier, A. (1995). Origin of clays by rock weathering and soil formation. In *Origin and mineralogy of clays* (pp. 43-161). Springer, Berlin, Heidelberg.

Ritter, L., Solomon, K., Sibley, P., Hall, K., Keen, P., Mattu, G., & Linton, B. (2002). Sources, pathways, and relative risks of contaminants in surface water and groundwater: a perspective prepared for the Walkerton inquiry. *Journal of Toxicology and Environmental Health Part A*, 65(1), 1-142.

Rogers, H. R. (1996). Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the total environment*, 185(1-3), 3-26.

Rose, S., & Shea, J. A. (2007). Environmental geochemistry of trace metal pollution in urban watersheds. *Developments in environmental science*, 5, 99-131.

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. *Continental Shelf Research*, 26(16), 1843-1857.

Ruessink, B. H., & Harville, D. G. (1992). Quantitative analysis of bulk mineralogy: The applicability and performance of XRD and FTIR. Society of Petroleum Engineers Formation Damage Control Symposium.

Rybicka, E. H., Adamiec, E., & Aleksander-Kwaterczak, U. (2005). Distribution of trace metals in the Odra River system: water–suspended matter–sediments. *Limnologica*, 35(3), 185-198.

S

Sawhney, B.L. (1972). Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clays and clay minerals* 20(2), 93-100.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., & Heberer, T. (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere*, 60(2), 245-253.

Schnitzer, M., & Khan, S. U. (1975). Soil organic matter. Elsevier.

Schultz, M. M., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Werner, S. L., Schoenfuss, H. L., Barber, L. B., Blazer, V. S., Norris, D. O., & Vajda, A. M. (2010). Antidepressant pharmaceuticals in two US effluent-impacted streams: occurrence and fate in water and sediment, and selective uptake in fish neural tissue. *Environmental science & technology*, 44(6), 1918-1925.

Shackley, M. S. (2012). Portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF): the good, the bad, and the ugly. *Archaeology Southwest Magazine*, 26(2), 1-8.

Shiller, A. M., & Boyle, E. A. (1987). Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River. *Geochimica et cosmochimica acta*, 51(12), 3273-3277.

Sigg, L., Xue, H., Kistler, D., & Schönenberger, R. (2000). Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland. *Aquatic Geochemistry*, 6(4), 413-434.

Simonneau, A., Chapron, E., Courp, T., Tachikawa, K., Le Roux, G., Baron, S., Galop, D., Garcia, M., Di Giovanni, C., Motelica-Heino, M., Mazier, F., Foucher, A., Houet, T., Desmet, M. & Mazier, F. (2013). Recent climatic and anthropogenic imprints on lacustrine systems in the Pyrenean Mountains inferred from minerogenic and organic clastic supply (Vicdessos valley, Pyrenees, France). *The Holocene*, 23(12), 1764-1777.

Simonneau, A., Simonneau, J., & Hatton, M. (2020) Granulometric pAssive Capture of dissolved matter & Sediment (GEACOS), Zenodo.

Simonneau, A., Ledieu, L., Foucher, A., Jacob, J., Le Milbeau, C., Thiebault, T., & Hatton, M. *In prep for Journal of Soils and Sediments*.

Singh, V. (1998). Entropy-based parameter estimation in hydrology (Vol. 30). Springer Science & Business Media.

Singh, P. (2009). Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: influence of provenance and sedimentary processes. *Chemical geology*, 266(3-4), 242-255.

Smith, H. G., & Blake, W. H. (2014). Sediment fingerprinting in agricultural catchments: a critical re-examination of source discrimination and data corrections. *Geomorphology*, 204, 177-191.

Soucémariadin L., & Verbègue, B. (2007). Notice explicative de la carte des sols de Orléans (1/50 000). Chambre d'agriculture du Loiret, Orléans.

Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., & Ternes, T. A. (2008). Analysis and sorption of psychoactive drugs onto sediment. *Environmental science & technology*, 42(17), 6415-6423.

- Stoltenberg, N. L., & White, J. L.** (1953). Selective loss of plant nutrients by erosion. *Soil Science Society of America Journal*, 17(4), 406-410.
- Sucharovà, J.,** Suchara, I., Hola, M., Marikova, S., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., & Englmaier, P. (2012). Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: what do they really show?. *Applied Geochemistry*, 27(1), 138-145.
- Sumpter, J. P.,** Jobling, S., & Tyler, C. R. (1996). Oestrogenic substances in the aquatic environment and their potential impact on animals, particularly fish. *Seminar series-society for experimental biology*, 57, 205-224.
- Sun, H.,** Ge, X., Lv, Y., Wang, A. (2012). Application of accelerated solvent extraction in the analysis of organic contaminants, bioactive and nutritional compounds in food and feed. *Journal of Chromatography A*, 1237, 1-23.
- Sutherland, R. A.** (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental geology*, 39(6), 611-627.
- Sutherland, R. A.** (2003). Lead in grain size fractions of road-deposited sediment. *Environmental pollution*, 121(2), 229-237.
- Svahn, O., & Björklund, E.** (2015). Describing sorption of pharmaceuticals to lake and river sediments, and sewage sludge from UNESCO Biosphere Reserve Kristianstads Vattenrike by chromatographic asymmetry factors and recovery measurements. *Journal of chromatography A*, 1415, 73-82.

T

- Tabelin, C. B.,** Igarashi, T., Villacorte-Tabelin, M., Park, I., Opiso, E. M., Ito, M., & Hiroyoshi, N. (2018). Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. *Science of the Total Environment*, 645, 1522-1553.
- Taboada, T.,** Cortizas, A. M., García, C., & García-Rodeja, E. (2006). Particle-size fractionation of titanium and zirconium during weathering and pedogenesis of granitic rocks in NW Spain. *Geoderma*, 131(1-2), 218-236.
- Tamtam, F.,** Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q. T., Clément, M., & Chevreuil, M. (2008). Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of the Total Environment*, 393(1), 84-95.
- Tang, J.,** Wang, S., Fan, J., Long, S., Wang, L., Tang, C., Tam, N. F., & Yang, Y. (2019). Predicting distribution coefficients for antibiotics in a river water–sediment using quantitative models based on their spatiotemporal variations. *Science of the Total Environment*, 655, 1301-1310.
- Taylor, K. G., & Owens, P. N.** (2009). Sediments in urban river basins: a review of sediment–contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *Journal of Soils and Sediments*, 9(4), 281-303.
- Tekle, T. T.** (2014). Ultrasonic stream bridge sensors (USBS) error in water level estimation. Doctoral dissertation, University of Iowa
- Thiebault, T.,** Boussafir, M., Le Forestier, L., Le Milbeau, C., Monnin, L., & Guégan, R. (2016). Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC advances*, 6(69), 65257-65265.
- Thiebault, T.,** Fougère, L., Destandau, E., Réty, M., & Jacob, J. (2017a). Temporal dynamics of human-excreted pollutants in wastewater treatment plant influents: Toward a better knowledge of mass load fluctuations. *Science of the Total Environment*, 596, 246-255.

- Thiebault, T.**, Chassiot, L., Fougère, L., Destandau, E., Simonneau, A., Van Beek, P., Souhaut, M., & Chapron, E. (2017b). Record of pharmaceutical products in river sediments: a powerful tool to assess the environmental impact of urban management?. *Anthropocene*, 18, 47-56.
- Thollet, F.**, Le Coz, J., Antoine, G., François, P., Saguintaah, L., Launay, M., & Camenen, B. (2013). Influence de la granulométrie des particules sur la mesure par turbidimétrie des flux de matières en suspension dans les cours d'eau. *La Houille Blanche*, (4), 50-56.
- Thomas, R. B.** (1985). Measuring suspended sediment in small mountain streams (Vol. 83). US Department of Agriculture, Forest Service, Pacific Southwest Forest and Range Experiment Station.
- Thomsen, V.**, & Schatzlein, D. (2002). Advances in field-portable XRF. *Spectroscopy*, 17(7), 14-21.
- Togola, A.**, Amalric, L., & Bristeau, S. (2008). Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne. Rapport final. BRGM/RP-55578-FR
- Truhlar, J. F.** (1978). Determining suspended sediment loads from turbidity records/La détermination des charges en suspension des rapports sur la turbidité. *Hydrological Sciences Journal*, 23(4), 409-417.
- Tusseau-Vuillemin, M. H.**, Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J. M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J-L., & Elbaz-Poulitchet, F. (2007). Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of the total environment*, 375(1-3), 244-256.
- U
- V
- Van Metre, P.** (2003). Occurrence, trends, and sources in particle-associated contaminants in selected streams and lakes in Fort Worth, Texas (No. 3). US Department of the Interior, US Geological Survey.
- Van Wesemael, B.**, Paustian, K., Andrén, O., Cerri, C. E., Dodd, M., Etchevers, J., Goidts, E., Grace, P., Katterer, T., McConkey, B., Ogle, S., Pan, G., & Ogle, S. (2011). How can soil monitoring networks be used to improve predictions of organic carbon pool dynamics and CO₂ fluxes in agricultural soils?. *Plant and Soil*, 338(1-2), 247-259.
- Vazquez-Roig, P.**, Segarra, R., Blasco, C., Andreu, V., & Picó, Y. (2010). Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2471-2483.
- Vazquez-Roig, P.**, Andreu, V., Blasco, C., & Picó, Y. (2012). Risk assessment on the presence of pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego-Oliva Marshlands (Valencia, eastern Spain). *Science of the Total Environment*, 440, 24-32.
- Veach, A. M.**, & Bernot, M. J. (2011). Temporal variation of pharmaceuticals in an urban and agriculturally influenced stream. *Science of the total environment*, 409(21), 4553-4563.
- Vercruysse, K.**, Grabowski, R. C., & Rickson, R. J. (2017). Suspended sediment transport dynamics in rivers: Multi-scale drivers of temporal variation. *Earth-Science Reviews*, 166, 38-52.
- Verlicchi, P.**, Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*, 389(3-4), 416-428.
- 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.

Vystavna, Y., Le Coustumer, P., & Huneau, F. (2013). Monitoring of trace metals and pharmaceuticals as anthropogenic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters. *Environmental monitoring and assessment*, 185(4), 3581-3601.

W

Walling, D. E., & Moorehead, P. W. (1989). The particle size characteristics of fluvial suspended sediment: an overview. *Sediment/Water Interactions*, 125-149.

Walling, D. E., Owens, P. N., & Leeks, G. J. (1999). Fingerprinting suspended sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. *Hydrological processes*, 13(7), 955-975.

Walling, D. E., & Fang, D. (2003). Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Global and planetary change*, 39(1-2), 111-126.

Walling, D. E. (2005). Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. *Science of the total environment*, 344(1-3), 159-184.

Walling, D. E. (2006). Human impact on land–ocean sediment transfer by the world's rivers. *Geomorphology*, 79(3-4), 192-216.

Walling, D. E., Collins, A. L., & Stroud, R. W. (2008). Tracing suspended sediment and particulate phosphorus sources in catchments. *Journal of Hydrology*, 350(3-4), 274-289.

Walling, D. E. (2013). The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. *Journal of Soils and Sediments*, 13(10), 1658-1675.

Warner, W., Licha, T., & Nödler, K. (2019). Qualitative and quantitative use of micropollutants as source and process indicators. A review. *Science of the total environment*, 686, 75-89.

Warren, H. V., & Delavault, R. E. (1962). Lead in some food crops and trees. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 13(2), 96-98.

Warren, L. J. (1981). Contamination of sediments by lead, zinc and cadmium: a review. *Environmental Pollution Series B, Chemical and physical*, 2(6), 401-436.

Wilkinson, J. L., Hooda, P. S., Swinden, J., Barker, J., & Barton, S. (2017). Spatial distribution of organic contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and dissolved in water. *Science of the Total Environment*, 593, 487-497.

Williams, M., Ong, P. L., Williams, D. B., & Kookana, R. S. (2009). Estimating the sorption of pharmaceuticals based on their pharmacological distribution. *Environmental toxicology and chemistry*, 28(12), 2572-2579.

WWF (2020). Living Planet Report 2020 - Bending the curve of biodiversity loss. Almond, R.E.A., Grooten M. and Petersen, T. (Eds). WWF, Gland, Switzerland.

X

Y

Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirate, Y., Hayashi, A., & Sekizawa, J. (2009). Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water research*, 43(2), 351-362.

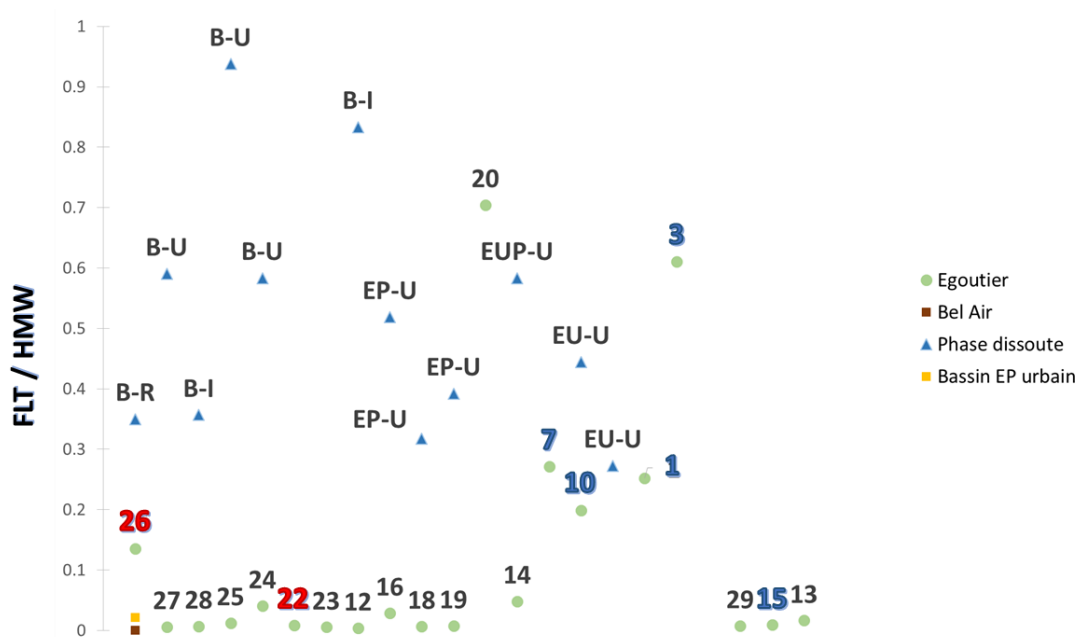
- Young, L. B.,** & Harvey, H. H. (1992). The relative importance of manganese and iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(3), 1175-1186.
- Yu, J. T.,** Bouwer, E. J., & Coelhan, M. (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural water management*, 86(1-2), 72-80.
- Yunker, M. B.,** Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., & Sylvestre, S. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic geochemistry*, 33(4), 489-515.

Z

- Zgheib, S.** (2009). Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Zgheib, S.,** Moilleron, R., Saad, M., & Chebbo, G. (2011). Partition of pollution between dissolved and particulate phases: what about emerging substances in urban stormwater catchments?. *Water Research*, 45(2), 913-925.
- Zhang, C.,** & Selinus, O. (1998). Statistics and GIS in environmental geochemistry—some problems and solutions. *Journal of Geochemical Exploration* 64(1-3), 339-354.
- Zhou, J.,** & Broodbank, N. (2014). Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river environment. *Water research*, 48, 61-70.

Annexe 1 : Questions en suspens sur la signature géochimique des HAP dans la phase particulaire de l'Egoutier

Les analyses réalisés dans le cadre de l'étude de Ledieu (2017) et en début de ces travaux de thèse démontrent que les proportions de HAP légers (du phénanthrène au chrysène) et lourds (du benzo(b)fluoranthène au benzo(ghi)pérylène) semblent varier entre la partie amont du bassin versant et la partie aval. Afin de mieux visualiser ces différences, le rapport fluoranthène (FLT)/composés lourds (HMW) a été calculé (figure ci-dessous).



Comme les caractéristiques des sédiments, la dynamique hydrologique et les sources de HAP varient entre les parties amont et aval du bassin versant, il est difficile de statuer sur le facteur qui engendre cette différence. Pour voir un potentiel effet des sources en HAP, les rapports mesurés dans les sédiments de fond prélevés en amont (points verts n°12, 16, 18 19 et supérieurs à 20) et en aval (points verts n°20, 15, 13, 14, 10, 7, 3 et 1) de l'Egoutier ont été comparés avec le même rapport, calculé selon des teneurs mesurées en phase dissoute dans différents contextes : « EU » désigne des effluents d'eaux usées, « EP » désigne des effluents d'eaux pluviales, « EUP » désigne des effluents de réseaux unitaires (Becouze-Lareure, 2010 et références incluses⁴¹ ; figure ci-dessus). Les sédiments de l'Egoutier prélevés au niveau de rejets d'eaux usées sont représentés en rouge, ceux prélevés au niveau de rejets d'eaux pluviales de zones urbaines sont représentés en bleu (figure ci-dessus). Afin d'évaluer un potentiel effet des temps de résidence dans le milieu aqueux, ces rapports ont également été calculés avec des teneurs mesurées dans la phase dissoute de bassins de retenues en eaux pluviales

⁴¹ Becouze-Lareure, C. (2010). Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux. Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

(B, figure ci-dessus). Enfin, pour évaluer un potentiel rôle de la dynamique sédimentaire, ces rapports ont également été calculés avec des teneurs mesurées dans des sédiments de bassins de retenue (Bel Air, Ledieu, 2016⁴² ; Bassin EP urbain, Durand, 2003⁴³ ; figure ci-dessus). Les lettres R, U et I désignent respectivement des contextes ruraux, urbain et industriels (figure ci-dessus).

Ce rapport semble distinguer les sédiments prélevés au niveau de rejets d'eaux usées, caractérisé par des rapports FLT/HMW faibles, et ceux prélevés au niveau de rejets d'eaux pluviales de zones urbaines, caractérisés par des rapports FLT/HMW plus élevés. Les points 15 et 26 apparaissent opposés à cette hypothèse mais la STEP à l'origine des rejets au niveau du point 26 a un bon rendement épuratoire et des fuites de réseaux d'eaux usées ont été détectées dans les eaux pluviales rejetées au niveau du point 15. Ces différences suggèrent soit des rejets plus concentrés en HAP lourds dans les eaux usées, soit un effet des temps d'interaction entre la phase dissoute et la phase particulaire. La seconde hypothèse est privilégiée car les sédiments prélevés au niveau des rejets d'eaux usées ont des rapports FLT/HMW proches de ceux calculés dans des sédiments de bassins de retenue en eaux pluviales urbaines. De plus, les sédiments prélevés au niveau de rejets d'eaux pluviales, pouvant être qualifiés « d'eaux ruisselantes », ont un rapport FLT/HMW proche de ceux calculés en phase dissoute. Enfin, comme démontré dans le cadre de cette étude, les sédiments accumulés dans la partie aval du bassin versant de l'Egoutier ont des temps de résidence plus courts par une efficacité supérieure du transport particulaire.

L'hypothèse serait donc plus précisément que les sédiments véhiculés par des eaux ruisselantes n'enregistreraient qu'une « empreinte » des HAP transitant en phase dissoute, tandis que ceux accumulés dans les zones d'accumulation sédimentaire et d'eaux stagnantes, auraient le temps de concentrer les HAP lourds, plus hydrophobes que les HAP légers.

Le rapport FLT/HMW pourrait ainsi permettre le traçage des temps de résidence des sédiments, mais la vérification de cette hypothèse nécessiterait davantage de recherches.

⁴² Ledieu, L. (2016). Transport de micropolluants par les eaux pluviales et les matières en suspension dans le bassin versant de la Loire orléanaise. Stage de 1^{ère} année de master à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans.

⁴³ Durand, C. (2003). Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial : origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Thèse de l'Université de Poitiers.

Origine

« On a calculé les 5 rapports suivants : FLT/PYR, CHY/BaA, FLT/(FLT+PYR), BaA/(BaA+CHY), IcdP/(IcdP+BghiPL). Les deux premiers rapports sont plus généraux et différencient une source pétrogénétique, d'une source pyrolytique. Pour le premier rapport, on obtient une valeur supérieure à 1 pour tous les échantillons, cela nous indique donc que les HAPs produits sont d'origine pyrolytique. Le deuxième rapport (inférieur à 1) corrobore l'origine pyrolytique des HAPs. Les rapports FLT/(FLT+PYR) et IcdP/(IcdP+BghiPL) indiquent que la contamination est due à la combustion d'herbe, de bois ou bien de charbon. Alors que BaA/(BaA+CHY) indique plutôt des émissions de véhicules, à l'exception d'un échantillon (EG19-15-TS) pour lequel la contamination serait due à la combustion de charbon. De façon générale, les rapports indiquent la même origine pyrolytique et plus précisément une combustion d'herbe, de bois ou bien de charbon »

Variations spatiale et temporelle

« Ils ont une répartition spatiale hétérogène, suivant la station regardée dans le bassin versant et suivant la matrice. En représentant les données en dendrogrammes : on remarque qu'on a d'un côté les sédiments de la Beulie qui ont une signature particulière de celle du reste du bassin versant. Néanmoins, la station 15⁴⁵ reste quand même relativement proche des sédiments de l'étang, ils n'ont qu'un seul embranchement d'écart. Pour la partie droite du dendrogramme, on distingue au deuxième embranchement une différence entre les sédiments en amont et les sédiments en aval du bassin versant. Les MES se rapprochent des échantillons de sédiments prélevés en aval en été. On n'observe pas une grande différence de signature entre les sédiments prélevés en temps sec et ceux prélevés en temps de pluie. »

La répartition spatiale selon des clusters représentés en deux dimensions montrent les mêmes regroupements. Cette représentation permet toutefois une meilleure distinction entre la station 15⁴⁵ et les sédiments de l'étang.

« Sur le dendrogramme, les clusters sont tirés par la dimension 1 qui représente 75 % de la variance cumulée alors que la dimension 2 ne représente que 9,7 % de la variance cumulée. Si on regarde la contribution des variables selon les deux dimensions on peut voir que la dimension 1 est majoritairement expliquée par les HAPs ayant une masse plus importante alors que la dimension 2 est principalement expliquée par les paramètres du Rock-Eval (S2, Tmax et le TOC). La dimension 2 est donc importante à prendre en compte lors de la discussion de la répartition spatiale, et elle montre ainsi la différence entre les sédiments de la Beulie très riches en TOC et les sédiments de la station 15⁴⁵ moins riches. Cette répartition spatiale peut donc être expliquée par les différents paramètres géochimiques des échantillons. »

Les facteurs influençant les teneurs en HAP

« Avec une représentation en ACP, on peut voir que les sommes de HAPs légers et lourds sont très fortement corrélées entre elles. L'épaisseur de sédiment a aussi un fort lien avec la concentration en HAPs, donc plus les sédiments sont épais, plus la quantité de HAPs sera grande. Sur l'ACP, on ne

⁴⁴Asselin, C. (2020). Répartition spatiale, facteur de station et origine des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin versant de l'Egoutier (Loiret, France). Stage de recherche de 1^{ère} année de master à l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans.

⁴⁵ Ce point correspond au point SF-15b dans le cadre de ces travaux, prélevé dans l'affluent issu d'une arrivée d'eaux pluviales de zones urbaines (voir localisation Figure 14 dans le chapitre 2 section 2.4).

voit pas vraiment de différence de corrélation entre les HAPs et les deux fractions granulométriques, on pourrait dire que les contaminants se trouvent autant dans les matrices entre 0 et 63 μm que dans les sédiments entre 63 et 250 μm . Le TOC est lui aussi corrélé positivement avec la présence de HAPs. Le pH n'est pas corrélé du tout avec les HAPs, on peut donc dire que la quantité de HAPs n'est pas du tout dépendante du pH du milieu étudié. »

Annexe 3 : Fiches de description pédologique des sondages de sols réalisés

N° de sondage : S1	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,9565136 ; 47,964347 (WGS84)		Battance : Ø	Végétation : chêne / ronce
		Pente (%) : 0	Orientation pente : Ø
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textures	HCL	Couleur	Humi.	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn FeMn %
Hz 1	0 à 8	LASf	/	10YR4/4	frais	50	racine	mm	Ø	Ø	Ø	Ø
Hz 2	8 à 36	LASg	/	10YR5/4	frais	8	racine	mm cm	25 10YR4/6	25 10YR5/1	Ø	Ø
Hz 3	36 à 67	AloSg	/	10YR5/4	frais	1	racine	mm	50 10YR4/6	50 6/0Y	Ø	1

Topographie : plan	Commentaires : Hz 3 = Gley 1 Lombrics, nappe à 44 cms	
	Humus : Mull (OL/OF (réduit))	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

N° de sondage : S2	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,953761 ; 47,966013 (WGS84)		Battance : Ø	Végétation : agricole
		Pente (%) : 0	Orientation pente : Ø
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Texture s	HCL	Couleur	Humi .	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn FeM n %
Hz 1	0 à 22	ASg	/	10YR4/ 3	Frais -	1/5 5	Sable racine	Mm mm	5	Ø	Ø	Ø
Hz 2	22 à 60	ASg	/	5YR5/8 7/OY	Frais -	10 1	Sable racine	mm mm	30	70	Ø	Ø

Topographie : plan	Commentaires : Hz 2 = Gley 1, sables grossiers avec grains blancs	
	Lombrics fréquents	
	Humus : Ø	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

Photo :



N° de sondage : S3	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,945194 ; 47,967194 (WGS84)		Battance : Ø	Végétation : chêne
		Pente (%) : 0	Orientation pente : Ø
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textures	HCL	Couleur	Humi.	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn FeMn %
H _z 1	0 à 4	ASg	/	10YR2	frais	50	Racine graine	fine	Ø	Ø	Ø	Ø
H _z 2	4 à 15	LASf	/	10YR4/3	+	4	racine	mm	2	Ø	Ø	Ø
H _z 3	15 à 36	ASg	/	10YR5/6 10YR6/1	+	6	racine	mm	40	60	Ø	2
H _z 4	36 à 54	AloSg	/	10YR5/6 6N	frais	1 4	Racine Q	Mm c	30	70	Ø	Ø

Topographie : plan	Commentaires : H_z 4 = Gley 1	
	Transitions, nappe à 36 cms, structure grumeleuse	
	Humus : Mull (OL + OF + OH)	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

Photo :



N° de sondage : S4	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,946944 ; 47,963333 (WGS84)	Battance : Ø		Végétation : chêne
	Pente (%) : 5		Orientation pente : N-O
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textures	HCL	Couleur	Humi.	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn FeMn %
Hz 1	0 à 7	ASf	Ø	10YR2/1	frais	50	Racine	fine	Ø	Ø	Ø	Ø
Hz 2	7 à 16	LASf	fum	10YR4/3	frais	2	racine	fine	5	Ø	Ø	Ø
Hz 3	16 à 45	ASg	Ø	10YR6/8 10YR6/2	frais +	4	racine	Fine moy	30	70	Ø	Ø
Hz 4	45 à 70	AloSg	fum	75YR5/8 75GY	frais	1	Racine	fine	40	60	Ø	Ø

Topographie : 5 %	Commentaires : Hz 2 = équilibré, Hz 4 = Gley 1 Transitions, nappe vers 45 cms, 55 – 70 cms secs	
	Humus : Mull OL/OF	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

Photo :



N° de sondage : S5	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,945139 ; 47,963333 (WGS84)	Battance : Ø		Végétation : molinie / pin
	Pente (%) : 0		Orientation pente : Ø
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textures	HCL	Couleur	Humi.	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn FeMn %
Hz 1	0 à 3	ASf	Ø	10YR4/4	frais	25	Racine	fine	Ø	Ø	Ø	Ø
Hz 2	3 à 34	ASg	fum	10YR5/8 10YR6/2	+	2	racine	fine	50	50	Ø	Ø
Hz 3	34 à 68	AloSg	fum	10YR5/8 10YR6/1	frais +	1	racine	Fine	10	90	Ø	Ø

Topographie : plan	Commentaires : transition 34 / 47 humide Nombreux touradon, molinie + sphaigne	
	Humus : Moder OL / OF (2 cms) / OH peu marqué	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

Photo :



N° de sondage : S6	N° doneSol :	Date : 19/04/2018	Auteurs : LL, FR
Coordonnées : 1,944395 ; 47,962971 (WGS84)	Battance : ∅		Végétation : pin
	Pente (%) : 0		Orientation pente : ∅
EG en surface : ∅			

	Prof. (cms)	Text ures	HCL	Couleur	Humi .	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn Fe Mn %
Hz 1	0 à 19	AS	/	10YR4/3	Frais -	4	Racine	mm	10 75YR4/ 6	10 10YR6/ 2	Ø	Ø
Hz 2	19 à 46	AS	/	10YR5/8 10YR6/2	frais	3 1	Racine charbon	Mm mm	50	40	Ø	0 60- 70
Hz 3	46 à 72	AS	/	10YR5/8 10YR6/1	frais -	3 4	Racine graviers	Fine mm	20	80	Ø	Ø

Topographie : plan	Commentaires : Hz2 = niveau noir en bas de l'Hz	
	Humus : Moder OL / OF (2 cms) / OH peu marqué	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

N° de sondage : S7	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,932667 ; 47,95625 (WGS84)		Battance : Ø	Végétation : chêne
		Pente (%) : 0	Orientation pente : Ø
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textures	HCL	Couleur	Humi.	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn FeMn %
H _z 1	0 à 5	Sma	Ø	10YR4/2	frais	50 1	Racine Q	Fine c	Ø	Ø	Ø	Ø
H _z 2	5 à 20	Sma	Ø	10YR5/3	frais	25 2	Racine Qr	Fine c	Ø	Ø	Ø	Ø
H _z 3	20 à 65	Sma	Ø	75YR6/6 610Y	+	4	Qr	c	10	90	Ø	1 Fe 1 Mn
H _z 4	65 à 82	ASg	Ø	75YR5/8 610B	frais	50 4	Qroulé Qr	Sg c	20	80	Ø	Ø

Topographie : plan	Commentaires : H_z 3 = Gley 1, H_z 4 = Gley 2, transitions Argile de l'Orléanais / fluviatile, lombrics nombreux	
	Humus : Mull	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

Photo :



N° de sondage : S8	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,931722 ; 47,954833 (WGS84)		Battance : Ø	Végétation : chêne
		Pente (%) : 2	Orientation pente : N-O
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textures	HCL	Couleur	Humi.	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn FeMn %
H _z 1	0 à 3	Sga	Ø	10YR5/3	frais	50	Racine	Fine	Ø	Ø	Ø	Ø
H _z 2	3 à 23	Sga	Ø	10YR5/4	frais	4	Racine	± Fine	1 ?	Ø	Ø	Ø
H _z 3	23 à 30	Asf	fum	10YR6/6	frais	2	Racine	moy	25 75YR5/8	25 85GY	Ø	Ø
H _z 4	30 à 63	ALo	fum	75YR6/8 75G	Frais +	2	Racine	moy	50	50	Ø	Ø

Topographie : 5 %	Commentaires : H_z 3 = Gley 1 (H_z 4), H_z 3 + 5 = argile bariolée Transitions, buttée 63 cms	
	Humus : Mull (OL + OF)	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

Photo :



N° de sondage : S9	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,9498382 ; 47,9490253 (WGS84)	Battance : Ø		Végétation : chêne
	Pente (%) : 0		Orientation pente : Ø
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textur es	H C L	Couleur	Humi .	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn Fe Mn %
H z 1	0 à 3	ALSf	/	10YR4/2	frais	10	Racine	mm	Ø	Ø	Ø	Ø
H z 2	3 à 15	ALSf	/	10YR4/3	frais	2	Racine	mm	2	Ø	Ø	Ø
H z 3	15 à 65	ALSf	/	10YR5/6	frais	5	Racine	mm	30 10YR6/6	70 10YR6/2	Ø	Ø
H z 4	65 à 120	ALo	/		Frais	3	Racine	mm	10 75YR4/6	90 610G	Ø	Ø

Topographie : plan	Commentaires : H z 3 = lentilles matrice	
	Humus : Mull	Nb photos :

Cause arrêt description : maximum de la tarière

Photo :



N° de sondage : S10	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,9559532 ; 47,9476712 (WGS84)	Battance : Ø		Végétation : pin
	Pente (%) : 0		Orientation pente : Ø
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Text ures	HCL	Couleur	Humi .	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn Fe Mn %
Hz 1	0 à 8	ASf	/	10YR5/1	Frais +	6	Racine	Mm cm	Ø	Ø	Ø	Ø
Hz 2	8 à 52	SgA	/	10YR4/6 10YR5/1	+	1	Racine	mm	10	90	Ø	Ø
Hz 3	52 à 76	ALoS g	/	10YR5/6 610G	++	1	Racine	mm	50	50	Ø	Ø

Topographie : plan	Commentaires : H3 = Gley 2 Nappe = 52.5 cms	
	Humus : Ø	Nb photos :

Cause arrêt description : homogène / arrêt choisi

N° de sondage : S11	N° doneSol :	Date : 17/04/2018	Auteurs : AS, LL, CD, FR, SV
Coordonnées : 1,955412 ; 47,947162 (WGS84)		Battance : Ø	Végétation : chêne
		Pente (%) : 5	Orientation pente : E
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textur es	H C L	Couleur	Humi .	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn Fe Mn %
H z 1	0 à 5	Sgo	/	10YR4/2	sec	40	Racine	fine	Ø	Ø	Ø	Ø
H z 2	5 à 50	SgL	/	10YR5/6	frais	10	Racine	Fine moy	Ø	Ø	Ø	Ø
H z 3	50 à 80	SgL	/	10YR5/8	humide	5	Racine	fine	0 20 - 30	Ø	Ø	Ø
H z 4	80 à 90	SgL	/	10YR5/3	Humide +	5	Racine	moy	Ø	> 90	Ø	Ø
H z 5	90 à 110	ASg	/	10YR6/8 65DG	Frais	5 5	gravier s Racine	Fine moy	30 - 35	70	Ø	Ø

Topographie : 5 %	Commentaires : H z 5 = Gley 2	
	Humus : Mull OLv + un peu OF	Nb photos :

Cause arrêt description : maximum de la tarière + niveau de référence atteint

Photo :



N° de sondage : S12	N° doneSol :	Date : 19/04/2018	Auteurs : LL, FR
Coordonnées : 1,961223 ; 47,939268 (WGS84)	Battance : Ø		Végétation : agricole (blé ?)
	Pente (%) : 2		Orientation pente : S - E
EG en surface : Ø			

	Prof. (cms)	Textur es	H C L	Couleur	Humi .	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn Fe Mn %
H z 1	0 à 29	SLa	/	25YR3/2	frais	6-7 1	Racine charbo n	Fine- moy cm	Ø	Ø	Ø	Ø
H z 2	29 à 65	SL	/	25Y4/4	Frais -	2	Racine	fine	25 25Y7/6	15-20 25Y6/1	Ø	Ø
H z 3	65 à 82	SA	/	25Y4/4	Frais +	3-4	Racine	fine	10 25Y7/6	20-25 25Y6/1	Ø	Ø
H z 4	82 à 117	AS	/		Frais	2-3	Racine	Fine moy	30 10YR5/6	60 5Y6/1	Ø	Ø

Topographie : 2 %	Commentaires : H z 2 = sables grossiers	
	Humus : Ø	Nb photos :

Cause arrêt description : maximum de la tarière + niveau de référence atteint

N° de sondage : S13	N° doneSol :	Date : 19/04/2018	Auteurs : LL, FR
Coordonnées : 1,965071 ; 47,9385 (WGS84)		Battance : ∅	Végétation : agricole (maïs)
		Pente (%) : 2	Orientation pente : S - O
EG en surface : briques, calcaire, carrelage, gravier, galet			

	Prof. (cms)	Textur es	H C L	Couleur	Humi .	EG %, nature, taille			Tâches Oxy%, Red%, Dec%			Cn Fe Mn %
H z 1	0 à 20	SLa	/	10YR3/2	frais	1-2	Racine	Fine	3	3	Ø	Ø
H z 2	20 à 48	ASg	/	10YR5/4	Frais -	Ø	Ø	Ø	30 10YR5/8	40 10YR5/ 1	Ø	2-3
H z 3	48 à 105	AS	/		Frais	Ø	Ø	Ø	40 10YR5/6	60 610BG	Ø	1-2

Topographie : 2 %	Commentaires : H_z 1 = couche plus noire en bas (3 – 4 cms) H_z 3 = Gley 2	
	Humus : Ø	Nb photos :

Cause arrêt description : maximum de la tarière + niveau de référence atteint

Annexe 4 : Paramètres analytiques pour la quantification des produits pharmaceutiques

Groupe thérapeutique, pourcentages de récupération en phase dissoute (DP) et particulaire (PP), limite de détection et de quantification en phase particulaire (en ng/g) de l'acétaminophène (ACM), l'acide salicylique (SCA), le triméthoprim (TRI), le diclofénac (DIC), l'aténolol (ATE), la codéine (COD), le tramadol (TRA), la carbamazépine (CBZ), le diazépam (DIA) et l'oxazépam (OXA). Coefficients de corrélation (R^2) et écart-types des courbes d'étalonnage construites pour le calcul de leurs concentrations dans la phase particulaire :

Groupe thérapeutique	Abbréviation	Pourcentages de récupération	Limite de détection	Limite de quantification	R^2	Ecart-type
Analgésiques	ACM	99.6 ± 9.99 (DP ^a) 92.6 ± 13 (PP ^b)	1.8	5.1	0.993	12.6
	SCA	22.1 ± 9.24 (DP ^a) 108.2 ± 4.9 (PP ^b)	1.2	3.9	0.999	4.1
Antibiotique	TRI	71.4 ± 3.81 (DP ^a) 76.4 ± 3.8 (PP ^b)	0.3	1.2	0.999	11.6
Anti-inflammatoire non-stéroïdien	DIC	62.9 ± 2.00 (DP ^a) 68.4 ± 6.4 (PP ^b)	0.9	2.4	1	9.1
B-bloquant	ATE	68.3 ± 3.56 (DP ^a) 101.2 ± 4.9 (PP ^b)	0.9	2.4	0.998	8.1
Opioïdes	COD	58.1 ± 2.88 (DP ^a) 61.3 ± 2.9 (PP ^b)	1.5	4.2	0.988	6.1
	TRA	99 ± 2.46 (DP ^a) 78.3 ± 3.0 (PP ^b)	6.3	19.5	0.982	49.6
Antiépileptique	CBZ	101.1 ± 4.75 (DP ^a) 120.7 ± 6.9 (PP ^b)	4.8	13.8	0.997	9.4
Psychotropes	DIA	n.d. (DP ^a) 65 ± 0.8 (PP ^b)	1.8	5.2	0.994	7.0
	OXA	103.5 ± 1.15 (DP ^a) 103.5 ± 5.9 (PP ^b)	6.9	19.2	0.999	9.7

n.d : no data

a : Thiebault et al., 2017a

b : Thiebault et al., 2017b

Annexe 5 : Protocole suivi pour l'entretien, la récupération des données et la programmation de l'instrumentation sur site

A faire systématiquement

- Déblayer - nettoyer les sondes
- Déblayer si matière dans les GEACOS (tamis n°1)
- Attention : relever les GEACOS si besoin de déblayer ou de marcher dans le cours d'eau en amont
- Télécharger les données des périphériques
- Vérifier les données et les batteries (pas moyen de vérifier l'état des batteries des préleveurs)
- Récupérer les échantillons ou programmer les échantillonneurs passifs
- Relever le pluviomètre plastique standard

Turbidimètres

1. Allumer l'ordi de terrain, brancher le kit de connexion radio
2. Lancer Avelour
3. Pour voir les mesures captées en temps réel : onglet « Fenêtres » -> voir les mesures reçues en RF. *Permet de voir si les turbidimètres ont des mesures anormales (encrassées, ensablées ou prises dans un bouchon de feuilles)*

	VALEURS DE TURBIDITE NORMALES	VALEURS DE TURBIDITE ANORMALES
SI COURS D'EAU CLAIR	0 à 20 FNU	Au-delà de 20 FNU
SI COURS D'EAU CHARGE	20 à 200 FNU	Au-delà de 200 FU

4. Pour se connecter à un périphérique : Appuyer sur se connecter à un périphérique sans fil, choisir le périphérique auquel se connecter (voir noms et n° des capteurs dans la liste des équipements)
5. Une fois la connexion établie, 3 choix :
 - « ne pas récupérer » *s'il y a juste besoin de faire une modification dans la configuration ou de vérifier l'état de la batterie*
 - « récupérer sans supprimer » *pour récupérer la totalité des données mais les garder stockées dans le logger*
 - « récupérer et supprimer » *pour récupérer la totalité des données mais que la mémoire du logger est faible (affichée une fois la connexion avec le périphérique établie ou Avelour affiche un message d'avertissement lorsqu'on a récupéré les données)*
6. Pour changer la configuration de la sonde : possibilité de changer le pas de temps des mesures et le type de donnée mesurée dans « Modifier » de la partie « Mesures », ensuite « ok », puis « enregistrer la configuration »
7. Pour visualiser les données : les données récupérées s'affichent dans le 2^{ème} onglet qui s'ouvre. Possibilité de sélectionner une période donnée avec « Depuis le zoom ». Appuyer sur « Voir la liste » pour voir les valeurs mesurées.
8. Pour voir l'état de la batterie lithium : onglet « Fenêtres » -> Propriétés du périphérique
Si batterie à 3.15-3.20, la batterie est faible et nécessite d'être changée sous peu mais normalement Avelour averti qu'il faut la changer
LA BATTERIE EST A COMMANDER AUPRES D'IJINUS -> contact Kévin Schuler (kschuler@ijinus.fr)
9. Nettoyer les sondes à la main et bien les replacer vers l'aval dans le cours d'eau, le capteur oblique vers le haut

Débitmètre / Piézomètre

1. Même procédure de connexion et de récupération des données qu'avec les turbidimètres
2. Même méthode que précédemment pour changer la configuration de la sonde (*les tables de relation hauteur – surface sont déjà rentrées et le volume d'asservissement est déjà configuré*) et visualiser les données
3. Pour corriger la mesure de hauteur d'eau si nécessaire : sélectionner « modifier » dans la partie « mesures », « Etalonnage », et indiquer la valeur attendue, puis « enregistrer (je crois) »
4. La façon de voir l'état de la batterie lithium est la même qu'avec celle des turbidimètres
5. Pour voir l'état de la batterie plomb : sélectionner « modifier » dans « Options du système », puis « forcer une mesure » (*si inférieur à 11 V, la batterie est faible, Avelour affichera un message d'avertissement*)
6. Si récupération de la batterie, débrancher la sonde et le câble d'asservissement et essayer de les protéger de l'humidité en ST1 (pochon plastique autour)

Echantillons ISCO

Vérifier que l'ISCO est à la même heure que l'ordinateur, si non, cliquer sur le bouton orange sur l'ISCO « Prog.Config. », sélectionner « config ». -> « Mise à l'heure » et la modifier

-> Si configuration d'un prélèvement :

1. Appuyer sur la touche orange « Prog. Config. », sélectionner « Prog. »
2. Définir si on prélève selon un pas de « Temps » ou un asservissement au « Débit »

Si temps (ST2 et ST3 pour l'instant) :

3. Juste définir le pas de temps, l'heure et la date de démarrage, le volume prélevé est déjà configuré et il ne faut pas faire d'échantillonnage multiplexe
4. Ajuster le pas de temps selon l'intensité et la durée de la pluie (je me réfère aux prévisions de Météo60 à Semoy)
5. Ajuster l'heure et la date de démarrage selon le débit et l'intensité de la pluie annoncée (je me réfère aux prévisions de Météo60 à Semoy)

Intensité annoncée	Durée annoncée	Pas de temps	Démarrage du prélèvement
0 à 2 mm/3h	3 à 6h	Pas de prélèvements	Pas de prélèvements
0 à 2 mm/3h	Au-delà de 9h	Un prélèvement / h	3h après le début annoncé
2 à 6 mm/3h	3h	Un prélèvement / 15-30 min	A l'heure du début annoncé
2 à 6 mm/3h	Au-delà de 3h	Un prélèvement / 45 min	A l'heure du début annoncé
Au-delà de 6 mm/3h	3h	Un prélèvement / 15-30 min	Une heure avant le début annoncé
Au-delà de 6 mm/3h	Au-delà de 3h	Un prélèvement / 45 min	Une heure avant le début annoncé

6. Lancer le prélèvement : appuyer sur « Départ prélèvement »

Si débit (ST1) :

3. Juste définir le nombre d'impulsions (une impulsion est envoyée par la sonde H/V lorsque le volume d'asservissement configuré est passé), le volume prélevé est déjà configuré, le programme va être lancé directement et il ne faut pas faire d'échantillonnage multiplexe
4. Ajuster le nombre d'impulsions selon l'intensité et la durée de la pluie (je me réfère aux prévisions de Météo60 à Semoy)

Attention : si crue non turbide en cours au moment du passage sur site et que prochaine crue visée est dans longtemps, taper heure de démarrage voulu

Intensité annoncée	Durée annoncée	Pas d'impulsions
0 à 3 mm/3h	Toute durée	Un prélèvement / 10 impulsions
Au-delà de 3 mm/3h	3h	Un prélèvement / 5-7 impulsions
Au-delà de 3 mm/3h	Au-delà de 3h	Un prélèvement / 10 impulsions

5. Lancer le prélèvement : appuyer sur « Départ prélèvement », puis sur « Valid. » deux fois

-> Si récupération de prélèvements effectués :

1. Appuyer sur « visualiser », valider « revoir » avec la touche orange « valid. », se déplacer sur « résultats » avec les flèches et valider avec la touche orange « valid. »
2. Ensuite passer les infos avec les flèches : d'abord date et heure du lancement du prélèvement, ensuite date et heure de prélèvement de chaque flacon
3. Noter la date de prélèvement, le numéro, l'heure et le nombre d'impulsions pour chaque flacon

Attention :

*- le message « att remplacer tuyau » n'est pas important, passer avec « valid. » ou attendre qu'il passe tout seul
- des fois certains flacons non remplis par « perte d'alimentation », c'est que la batterie plomb-acide est faible
- des fois certains flacons non remplis par « liquide non détecté » (je crois que c'est ça le terme), ça peut être que la crépine est mal placée ou que le tuyau d'adduction est vrillé ou pincé
- si le nombre d'impulsions (de la pompe à eau) est très hétérogènes entre les différents flacons, c'est que la crépine est mal placée*

4. Vérifier les valeurs de turbidité mesurées à l'heure de chaque prélèvement, jeter ceux inférieurs à 20 FNU, garder ceux au-dessus. Si un flacon est prélevé entre deux mesures de turbidité, prendre la moyenne des deux mesures. Essayer de ne prendre que 8 flacons par crue prélevée maximum, sélectionner les valeurs de turbidité les plus élevées.

Attention :

*- vérifier que les prélèvements correspondent bien à une hausse de turbidité (liée à la pluie, à la crue) et que la turbidité rebaisse bien après, pas à une turbidité constamment élevée (encrassement des sondes)
- vérifier que les flacons ont bien un peu de matière si turbidité élevée (à savoir cours d'eau normal : 0-20 FNU, 20-50 FNU : peu de matière, 50-100 FNU : assez de matière, au-delà de 100 FNU : pas mal de matière, variable selon les stations à cause de la granulométrie et de la quantité de MO, il faut se faire l'œil)*

5. Ouvrir le préleveur et à chaque flacon récupéré : noter dessus (pas sur le bouchon) au marqueur n° de la station, date de prélèvement et n° de l'échantillon
6. Remplacer les flacons récupérés par des flacons vides de rechange, refermer le préleveur et le relancer si besoin est.

Pluviomètres

1. Même procédure de connexion et de récupération des données qu'avec les turbidimètres
2. Même méthode que précédemment pour changer la configuration et visualiser les données
3. Pas de correction nécessaire mais, si répétition de pics à intervalles réguliers après une grosse pluie, vérifier si le pluviomètre n'est pas bouché
4. La façon de voir l'état de la batterie lithium est toujours la même (onglet « Fenêtres » -> Propriétés du périphérique)



Gamme Pluviomètres RG25



La solution « tout-intégré » pour l'enregistrement de la pluie

Gamme de pluviomètres intégrant selon modèle, l'enregistreur autonome permettant la récupération en local des données par radio, ou un envoi par GSM vers les superviseurs compatibles tel que Topkapi, Lerne, Dev I/O, Floe, ijitrack.com. Il est aussi possible de raccorder le pluviomètre directement sur l'entrée TOR d'un automate

- Pluviomètre à auget basculant
- Résolution de 0,254mm
- Logger intégré : Récupération des données sur site par radio
- Logger GSM / GPRS
- Raccordement Automate sur entrée TOR
- Installation simple et rapide
- Fonctionnement en horodatage ou cumul des précipitations, T°C
- Exportation des données en Csv, Excel ou HTML

Installation :

- 1- Choisissez une surface herbeuse plane et de niveau
- 2- Installez le pluviomètre sous les vents dominants
- 3- Installez le pluviomètre à 1 m du sol
- 4- Installez le pluviomètre à une distance de 4 fois la hauteur des obstacles environnants.



RG25

Pluviomètre	Auget basculant
Surface de réception	0,033m ²
Câble	1 mètre
Connecteur	M12 5 points
Signal de sortie	TOR
Dimensions	h=200mm Ø=210mm
Résolution	0,254mm

Référence

RG25	Pluviomètre seul (1 sortie TOR)
RG25G	Pluviomètre avec enregistreur autonome GSM/GPRS
RG25H	Pluviomètre avec enregistreur autonome (relève radio locale)
G0A00018	Pied à visser Inox (85cm)
M0A00005	Platine inox et pied à planter acier galvanisé Ø33,4MM – L. 1,50M

Également disponible à la location

IJINUS 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France
Tél : +33 2 98 09 03 30 - Fax : +33 2 98 96 29 01
www.ijinus.com
info@ijinus.com

www.ijinus.com
info@ijinus.com

DOI: 10.1002/for

Annexe 7 : Fiche technique des capteurs hauteur/vitesse installés sur site



L'instrumentation connectée
Capteur - Enregistreur - Superviseur

VLI Capteur Hauteur/Vitesse numérique IJINUS

VLI Capteur Hauteur Vitesse numérique intelligent

Le capteur VLI est conçu pour optimiser les performances globales des mesures Hauteur /Vitesse lors de couplage sur les solutions Autonome GSM/GPRS IJINUS.

Ultra compacte à ultra longue durée

Polyvalent avec des possibilités de raccordement variées il est possible d'auto-alimenter directement le capteur avec un logger Modbus classique pour une mesure de courte durée ou de lui adjoindre un pack batterie pour une autonomie supérieure à une année.

Qualité et précision de la mesure de Hauteur

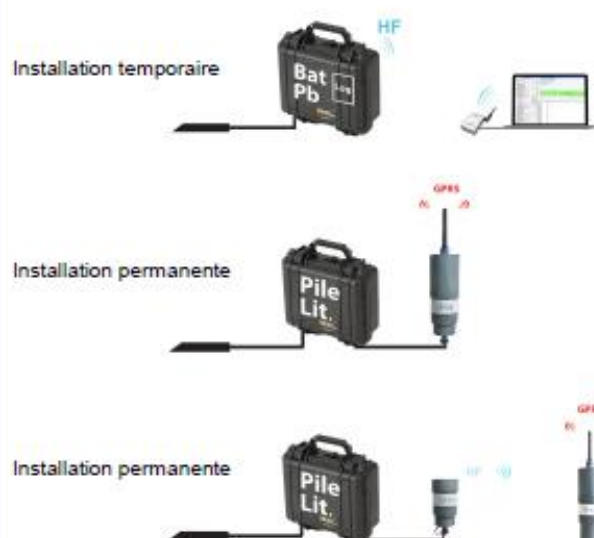
Équipé d'un capteur de pression numérique plat, il permet une mesure de hauteur dès 2 mm de hauteur d'eau. Compensé en température et pression il permet un calage de hauteur à la pression atmosphérique en s'affranchissant des dérives possibles du capteur pour un gain de temps de pose accru.

Performance unique pour un capteur de vitesse

Mesure de vitesse dès 25 mm de hauteur d'eau.

D'une technologie numérique unique, il est possible sur des applications déversoir d'orage, d'utiliser la fonction « Overflow » qui permet de ne solliciter qu'une mesure de hauteur pour vérifier la pertinence de lancer une mesure de vitesse plus énergivore.

Installation en poste fixe autonome ou pour une campagne de mesures ponctuelles :



Expertise poussée de la qualité de la mesure de vitesse

Disposant de trois indicateurs de qualité pour la mesure de vitesse il est possible de connaître :

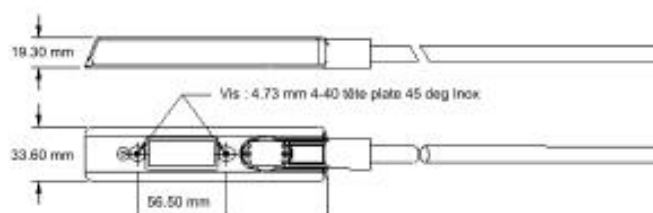
- La puissance du signal nécessaire à la mesure de vitesse (Eaux claires ou eaux chargées)
- La discrimination du spectre de vitesse reçue (difficulté à mesurer une vitesse)
- La qualité de l'écoulement mesuré (Écoulement laminaire ou non)

L'ensemble de ces indicateurs permet de valider ou non la qualité de la mesure de vitesse et les conditions inhérentes à cette mesure.



KDV00101-01A05 du 02/03/17

CAPTEUR VLI	
Dimensions :	H 1,9 cm L 3,3 cm x Longueur 15,2 cm
Poids sur 10 m de câble	1,68 Kg
Longueur de câble	-10 m -23 m
Alimentation électrique requise	7 à 14 V Conso 100 mA sous 12V
Données Techniques	
Gamme de mesure	Vitesse : -1,5 à 6,1 m/s bidirectionnelle Hauteur : 0,001 à 3,05 m
Précision sur la vitesse	+/- 0,03 m/s de -1,5 m/s à 1,5 m/s +/- 2% au delà
Précision sur la Hauteur	+/- 0,10% de la pleine échelle de 0°C à 70°C
Hauteur Minimum pour mesure de Vitesse	25 mm
Hauteur d'éclatement	10,5 m
Stabilité de Hauteur	± 0,007 m/an



Matériaux	Epoxy/PVC
Technologie	Vitesse : Doppler Immergé continu 500KHz Hauteur : Capteur numérique de pression différentielle
Angle de mesure	20° / Horizontal
Cycle de mesure	Réglable et limitable à 30 secondes



Annexe 8 : Fiche technique du piézomètre installé sur site

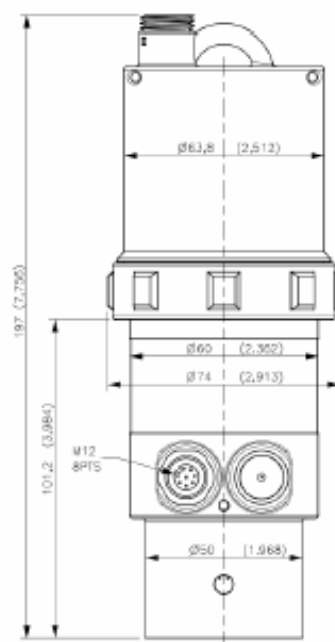
Gamme capteurs de niveau autonomes avec modem intégré LNU06V3



- Paramétrage sans fil par Rfid
- Batterie lithium, longue durée
- Communication : GSM/GPRS/3G/Sigfox (selon modèle)
- Mémoire : 500 000 mesures
- Entrées : Alimentation externe (7V...30V), 2 Contacts 1Hz, Modbus
- Sorties : 1 switch, 1 open drain, Modbus
- Étanchéité IP68
- Tableaux de conversions intégrés (hauteur, débit, volume)

Les LNU06V3 est un de nos nouveaux capteurs de niveau par imagerie acoustique, particulièrement adapté aux mesures de niveau dans des environnements difficiles. Entièrement autonome avec sa batterie longue durée, son enregistreur et son modem intégré. Simple d'installation et d'utilisation, la programmation se fait en sécurité par liaison radio sans action physique sur le capteur.

Caractéristiques	LNU06V3-82-3G (868 MHz) LNU06V3-92-3G (915 MHz)
Plage de mesure	0,3 ... 6m
Résolution	1000 points sur la gamme de mesure 2mm : mesure jusqu'à 2,0m 4mm : mesure jusqu'à 3,0m 7mm : mesure jusqu'à 6,0m
Précision	± 0,2% de la gamme de mesure jusqu'à 2,5m au delà 5mm*
Communication	Radio HF (868 ou 915 MHz) GSM / GPRS avec modem 3G
Radio range	100m champs libre
Compensation de température	Oui
Enregistreur	500 000 Mesures
Fonction concentrateur radio	Oui
Antenne HF / GSM	¼ longueur d'onde/ Quad band Patch
Plage de température	-40 ...85°C
Logger Housing	PA12
Etanchéité	IP68
Energie	Bat : 3,6V 34Ah
Configuration	Kit de programmation sans fils (PN : MOC0000x) intégrant le logiciel AVELOUR, câble et antenne
Technologie	Imagerie acoustique Algorithme eKo* Filtrage LAMY*
Certifications Atex zone 2	II 3G Ex ic ec IIB T4 Gc Tamb : -20°C...60°C
Certifications	CE - FC : SE6A001 - IC : 10983A-A00



* Testé en laboratoire

IJINUS 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France
Ph. : +33 2 98 09 03 30 - Fax : +33 2 98 96 29 01

www.ijinus.com
info@ijinus.com

K07A0101ML01A19

LNU06V3 - Configuration des options

Configurateur

Code	
LNU	Logger de Niveau par Ultrason (imagerie acoustique)
06V3	Gamme de mesure 0.3 ... 6m
Code	Fréquence
8	868Mhz Europe – Chine
9	915Mhz USA - Canada - Australie
Code	Antenne
0	Interne HF
1	Externe HF
2	Interne HF / Externe GSM /3G / Sigfox
3	Externe HF / Externe GSM /3G / Sigfox
Code	Options de communication
Vide	Communication radio en local
3G	Communication GSM/GPRS modem 3G
SIG	Communication SIGFOX

LNU06V3	8	2	3G	= LNU06V3-82-3G
---------	---	---	----	-----------------

Câblage								
Couleur câble	Blanc	Marron	Vert	Jaune	Gris	Rose	Bleu	Rouge
Connecteur 8Pts	1	2	3	4	5	6	7	8
Désignation	Vin	GND	Vout	Modbus	Modbus	Entrée	Entrée	Sortie
Caractéristique	(7V...30V)	Masse	(7...30V) Vout = Vin	RS485 H	RS485 L	TOR 1	TOR 2	Contact Mise à la masse
Type	Alim in		Switch			Contact	Contact	Drain ouvert (2A/30V)

Applications :

- Eau potable & Eau usée
- Autosurveillance des déversoirs d'orage
- Asservissement échantillonneur d'eau
- Suivi et gestion des réservoirs de stockage

- Surveillance de crues et inondations
- Suivi des points d'apports volontaires
- Gestion de procédés
- ...

JINUS 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France
Ph. : +33 2 98 09 03 30 - Fax : +33 2 98 96 29 01

www.ijinus.com
info@ijinus.com



Capteur physico-chimique NTU

NTU : TURBIDITE PAR NEPHELOMETRIE

Technologie optique pour des mesures optimisées

- Technologie optique IR à fibre optique
- Gammes de 0 à 4000 NTU ou 0 - 4500 mg/L
- Robuste et étanche (IP68)
- Très basse consommation
- Sortie numérique Modbus RS-485



Domaines d'application :

- Traitement des eaux usées urbaines (contrôles entrée / sortie)
- Réseau assainissement (contrôles charges)
- Traitement des effluents industriels
- Surveillance des eaux de surface, chantier dragage
- Eau potable

Technologie Optique :

Le principe de mesure est basé sur la néphélométrie : une diode émet dans une lumière dans l'Infra-Rouge (880nm) et une diode de réception placée à 90° mesure le rayonnement diffusé (mesure normalisée). Le capteur peut être étalonné avec un étalon de Formazine.

Technologie optique très économique nécessitant que peu de maintenance et pas de consommable.

Communication numérique :

Le capteur NTU se connecte aux enregistreurs de la gamme LOG0500 sur entrée Modbus RS485.

Résistant aux perturbations : pré-amplification intégrée au capteur et traitement numérique des signaux.

Le capteur optique garde ses données d'étalonnage en mémoire pour une meilleure gestion des mesures.

transmetteur intégré :

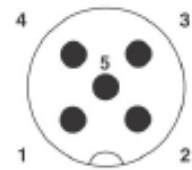
Toutes les données concernant l'étalonnage, l'historique, les utilisateurs et les mesures sont traitées directement dans le capteur NTU puis transmises par liaison Modbus RS-485

Mécanique :

Capteur en PVC, compact, robuste et très léger, permet une utilisation portable ou en poste fixe.

Mesure		
Principe de mesure	Diffusion IR à 90°	
Gammes de mesure	0 à 4000 NTU en 5 gammes : • 0 - 50 NTU • 0 - 200 NTU • 0 - 1000 NTU • 0 - 4000 NTU • Gamme AUTO	Gamme de 0-4500 mg/L Étalonnage : gamme 0-500 mg/L selon norme NF EN 872 gamme >500 mg/l selon norme NF T 90 105 2
Résolution	de 0,1 à 1 automatique selon la gamme	
Précision	< 5% de la lecture NTU	
Temps de réponse	< 5 s	
Température de fonctionnement	0°C à + 50°C	
Compensation de température	Via CTN	
Température de stockage	- 10°C à + 60°C	
Interface signal	Modbus RS-485	
Vitesse de rafraîchissement de la mesure	Maximum < 1 seconde	
Alimentation du capteur	5 à 12 volts	
Consommation	Standby : 40 µA / Temps de chauffe : 100 mS/ Pulse de courant : 500 mA Moyenne RS485 (1 mesure/seconde) : 820 µA	

Capteur	
Dimensions	Diamètre : 27 mm ; Longueur hors câble : 170mm
Poids	300g (capteur + câble 3m)
Matériaux	PVC, PMMA, Polyamide
Pression maximale	5 bars
Indice de protection	IP68

Encombrement	Raccordement électrique										
	 Connecteur M12 5Pts - Vue côté mâle <table><tr><td>1</td><td>Blindage</td></tr><tr><td>2</td><td>Alimentation V+</td></tr><tr><td>3</td><td>Alimentation V-</td></tr><tr><td>4</td><td>RS-485 High</td></tr><tr><td>5</td><td>RS-485 Low</td></tr></table>	1	Blindage	2	Alimentation V+	3	Alimentation V-	4	RS-485 High	5	RS-485 Low
1	Blindage										
2	Alimentation V+										
3	Alimentation V-										
4	RS-485 High										
5	RS-485 Low										

IJINUS 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France
Tél : +33 2 98 09 03 30 - Fax : +33 2 98 96 29 01

www.ijinus.com
info@ijinus.com

Annexe 10 : Routine R utilisée pour le traitement et l'interprétation des données acquises sur le terrain

```
##### Paramétrisation #####

#### Chargement des librairies
library(zoo)
library(caTools)
library(lubridate)
library(EcoHydrology)

#### Largeur de fenêtre pour le filtrage des données de débit
width.q<-3

#### Largeur de fenêtre pour détection des outliers turbidité
width.out<-15

#### Largeur de fenêtre pour filtrage turbidité
width.t<-5

#### Répertoire // à modifier au besoin
setwd("chemins d'accès")

#### Chronique à pas de temps 1 min
start<-as.POSIXct("date et heure de départ",format="%d/%m/%Y %H:%M:%S",tz="GMT")
end<-as.POSIXct("date et heure de fin",format="%d/%m/%Y %H:%M:%S",tz="GMT")
chro<-data.frame(Date=seq(start,end,by="mins"))

##### Traitement des données #####

##### --> DEBIT

### Lecture et compilation des fichiers
deb1<-read.table("nom.txt",sep="\t",dec=".",stringsAsFactors = F,header=T)
deb2<-read.table("nom.txt",sep="\t",dec=".",stringsAsFactors = F,header=T)
deb<-rbind(deb1,deb2)

### Sélection des colonnes d'intérêt
deb<-deb[,c(n°, n°, ...)]

### Conversion de la Date au format character vers POSIXct
deb$Date<-as.POSIXct(deb$Date,"%d/%m/%Y %H:%M",tz="GMT")

### Filtration des mesures de hauteurs d'eau
deb<-transform(deb,Hauteur.cor.mm=ifelse(Hauteur.mm<25,NA,Hauteur.mm))

#### Détection des outliers sur les données de hauteur
out<-deb[,7]
out.moy<-runmean(out,width.out)
out.sd<-runsd(out,width.out)
out<-ifelse(out<(out.moy-1*out.sd)|out>(out.moy+1*out.sd),NA,out)

deb<-transform(deb,Hauteur.cor.mm=out)

pos<-which(is.na(deb[,7])==F)
deb[1,7]<-deb[pos[1],7]
deb[nrow(deb),7]<-deb[pos[length(pos)],7]

deb<-transform(deb,Hauteur.cor.mm=na.approx(Hauteur.cor.mm,na.rm=F))
```

```
### Calcul du débit en l/s
deb<-transform(deb,Debit.ls=0.003*Hauteur.cor.mm^2.1413)

#### Harmonisation du pas de temps
deb<-merge(deb,chro,by="Date",all=T)

#### Interpolation des valeurs de débit
for(i in 2:3){
  deb[,i]<-na.approx(deb[,i],x=index(deb),na.rm=F)
}
deb[is.na(deb)]<-0

##### --> Turbidité

### Lecture fichier
turb1<-read.table("nom.txt",sep="\t",dec=".",stringsAsFactors = F,header=T)
turb2<-read.table("nom.txt",sep="\t",dec=".",stringsAsFactors = F,header=T)
turb<-rbind(turb1,turb2)

#### Sélection colonnes d'intérêt
turb<-turb[,c(n°,n°, ...)]
turb$Date<-as.POSIXct(turb$Date,"%d/%m/%Y %H:%M",tz="GMT")
names(turb)[2]<-"Turbi.FNU"

#### Détection des outliers sur les données de turbidité
out<-turb[,2]
out.moy<-runmean(out,width.out)
out.sd<-runsds(out,width.out)
out<-ifelse(out<(out.moy-1*out.sd)|out>(out.moy+1*out.sd),NA,out)

pos<-which(is.na(out)==F)
out[1]<-out[pos[1]]
out[length(out)]<-out[pos[length(pos)]]

#### Interpolation des NA
out<-na.approx(out,x=index(out),na.rm=F)

#### Filtre médian et stockage dans le tableau turb
out<-runmed(out,5)
turb<-transform(turb,Turbi.cor.FNU=out)

#### Harmonisation du pas de temps
turb<-merge(turb,chro,by="Date",all=T)

##### --> Pluie

### Lecture fichier
rain1<-read.table("nom.txt",sep="\t",dec=".",stringsAsFactors = F,header=T)
rain2<-read.table("nom.txt",sep="\t",dec=".",stringsAsFactors = F,header=T)
rain<-rbind(rain1,rain2)

#### Sélection colonnes d'intérêt
rain<-rain[,c(n°,n°, ...)]
rain$Date<-as.POSIXct(rain$Date,"%d/%m/%Y %H:%M",tz="GMT")

#### Ajout d'1 seconde sur les dates
rain$Date<-as.POSIXct(rain$Date+1,origin="1970-01-01",tz="GMT")

#### Harmonisation du pas de temps
rain<-merge(rain,chro,by="Date",all=T)
rain[is.na(rain)]<-0

##### Fusion pluie, débit, turbi
tab<-merge(rain,deb,by="Date",all=T)
tab<-merge(tab,turb,by="Date",all=T)

tab<-tab[,c(n°,n°, ...)]

#### Interpolation des valeurs de pluie, de débit et de turbi
for(i in 3:4){
  tab[,i]<-na.approx(tab[,i],x=index(tab),na.rm=F)
}
tab[is.na(tab)]<-0
```



```
##### Interprétation des données #####

#### sélection de la chronique de débit sans les NA
non.NA<-which(is.na(tab[,3])==F)
out<-tab[non.NA,3]

#### Séparation d'hydrogramme
sep<-BaseflowSeparation(out,filter_parameter = 0.997*,passes=2*)

#### Importation du débit de base et ruisselé dans le data.frame tab
tab<-transform(tab,Debit.base.ls=NA,Debit.ruiss.ls=NA)
tab[non.NA,c(6,7)]<-sep

tab<-transform(tab,vol.tot.l=tab[,3]*60,
               vol.base.l=tab[,6]*60,
               vol.ruiss.l=tab[,7]*60)

#### Export de la data.frame
write.table(tab, file="chemins d'accès/nom.txt", quote=TRUE,
            dec=".", row.names=FALSE, col.names=FALSE, sep="\t")

##### Lissage des données #####

## importation du fichier
donnees<-read.table("nom.txt",header=TRUE,stringsAsFactors=F,sep="\t")

## paramétrisation des filtres utilisés
Temps<-as.POSIXct(paste(donnees[,1],donnees[,2]), format="%Y-%m-%d %H:%M:%S",tz="GMT")
dts<-donnees[,1]
tms<-donnees[,2]

ParametreFiltreMedian<-3* # Nombre de passe du filtre ; pour élimination des outliers
ParametreFiltreLissage<-0.05* # Etendue de la fenetre de lissage (en % du nombre de valeurs)

## lissage des différentes variables
Debit<-donnees[,4]
tmp<-runmed(Debit,k=ParametreFiltreMedian)
mod<-loess(tmp~as.numeric(Temps),span=ParametreFiltreLissage)
lyfit<-predict(mod,newdata=Temps)

Turbi<-donnees[,5]
tump<-runmed(Turbi,k=ParametreFiltreMedian)
mud<-loess(tump~as.numeric(Temps),span=ParametreFiltreLissage)
yfitu<-predict(mud,newdata=Temps)

debase<-donnees[,7]
bmp<-runmed(debase,k=ParametreFiltreMedian)
bod<-loess(bmp~as.numeric(Temps),span=ParametreFiltreLissage)
yfitb<-predict(bod,newdata=Temps)

debruis<-donnees[,8]
rmp<-runmed(debruis,k=ParametreFiltreMedian)
rod<-loess(rmp~as.numeric(Temps),span=ParametreFiltreLissage)
yfitr<-predict(rod,newdata=Temps)

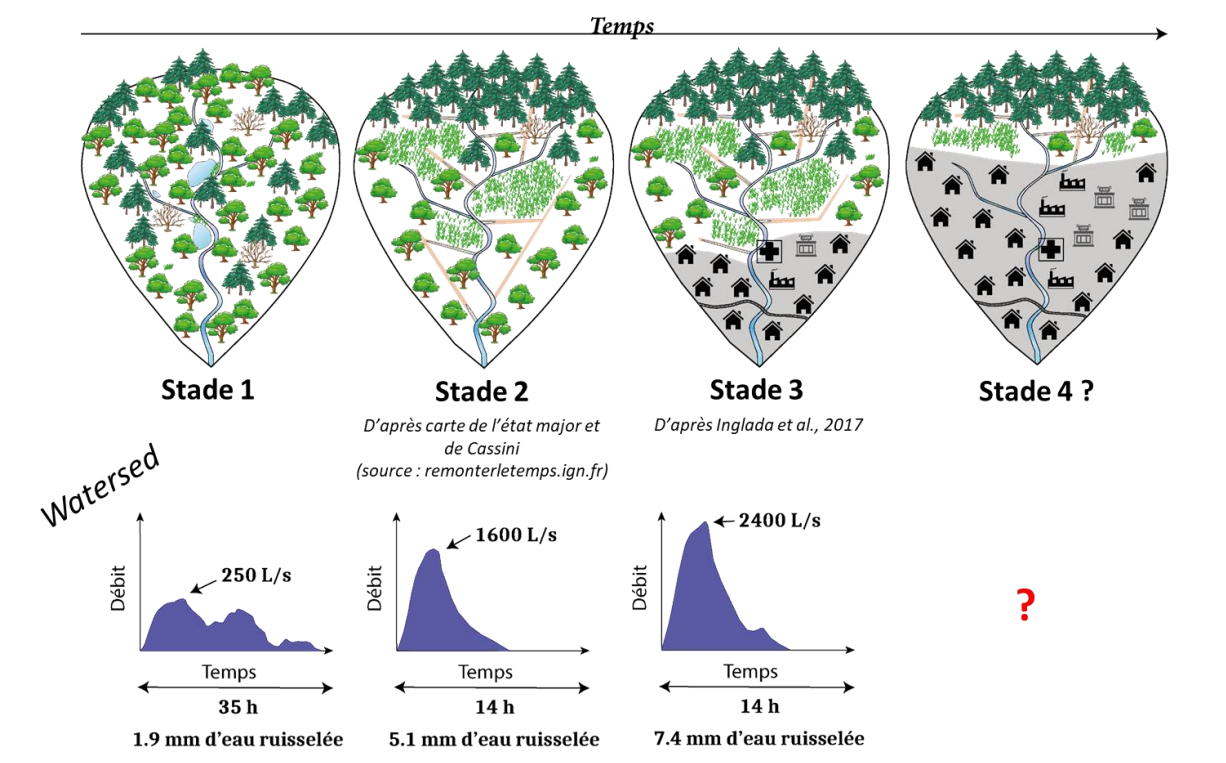
donnees[,1]<-as.POSIXct(paste(donnees[,1],donnees[,2]), format="%Y-%m-%d %H:%M",tz="GMT")
donnees_bis<-donnees[,2]
rain<-donnees[,3]
tab_filt<-cbind(donnees_bis,Rainfall=rain,debfiltr=lyfit,turbfiltr=yfitu,debase_filt=yfitb,
               deruis_filt=yfitr)

## export des données lissées
write.table(tab_filt, file="chemins d'accès/nom.txt", quote=TRUE,
            dec=".", row.names=FALSE, col.names=TRUE, sep="\t")
```


Annexe 11 : Synthèse des traceurs identifiés et de leurs interprétations

	Type de traceurs	Traceur de :	Interprétation	Global / Spécifique
Sols ----->	0-63µm _(S-HC) / 0-63µm _(S-HA)	Source	Types de sols	Global
	Mn	Source Processus	Horizons superficiels (A) Mode d'érosion	Global (sols hydromorphes)
	Fe	Source Processus	Horizons profonds (C) Mode d'érosion	Global (sols hydromorphes)
Rejets anthropiques => =>	Ca	Source	Ruissellement urbain	Spécifique
	Pb	Source Processus	Trafic routier Eaux usées (HP/PGA) Dynamique sédimentaire	Global
Eaux usées =>	OXA	Source Processus	Eaux usées (HP/PGA) Dynamique sédimentaire	Spécifique
	Cu, Zn, ATE, COD, TRA	Source Processus	Eaux usées (HP) Dynamique sédimentaire	Global (Cu, Zn) Spécifique (ATE, COD, TRA)
	SCA, TRI, CBZ	Source Processus	Eaux usées Dynamique sédimentaire	Global

Annexe 12 : Exemple de modélisation du comportement hydrologique de l'Egoutier



L'Homme modifie souvent les caractéristiques d'occupation du sol et la connectivité hydrologique des bassins versants au cours du temps. Dans le cas du bassin versant de l'Egoutier, on peut raisonnablement supposer que l'état naturel se définissait par un couvert végétal complètement forestier et la formation d'un cours d'eau accompagné de zones marécageuses grâce aux sols hydromorphes (stade 1). Afin de faciliter le drainage de ces sols, des fossés ont ensuite été creusés dans toute la forêt d'Orléans et le couvert forestier a commencé à être exploité comme le démontrent les cartes de l'état-major et de Cassini (stade 2). Les sols ont alors été artificialisés suite à l'expansion des zones urbanisées (stade 3) et on peut largement penser que cette artificialisation va augmenter dans les prochaines années (stade 4).

La modélisation du comportement hydrologique de l'Egoutier avec le modèle Watersed (thèse V. Landemaine) fonctionne bien pour représenter l'évolution de ces différents stades. En effet, sans une amélioration de la connectivité du réseau hydrologique, les événements de crue sont longs, atteignent un faible débit maximum et ne véhiculent qu'un faible volume d'eau. A l'inverse, la mise en place de fossés engendre des crues plus courtes et plus importantes. De même, l'artificialisation des sols tend à intensifier la réponse hydrologique du bassin versant. La modélisation donne donc l'opportunité de reconstituer l'évolution du comportement hydrologique de l'Egoutier et devrait alors permettre de prédire son évolution future. La même application pour l'évolution des flux sédimentaires et des potentiels contaminants associés est ainsi envisageable.

Annexe 13 : Compétences scientifiques et techniques acquises

- **Compétences scientifiques :**

Connaissances :

- (1) Géochimie multi-élémentaire
- (2) Contaminants émergents
- (3) Comportement hydro-sédimentaire d'un hydrosystème

Aptitudes :

Autonomie, organisation, stratégie, travail en équipe, encadrement, polyvalence, créativité

- **Compétences techniques :**

Instrumentation sur site :

Mise en place, suivi

Programmation (traitement de données)

Modélisation (modèle d'érosion)

Techniques analytiques :

Elaboration d'une stratégie analytique, formation à différentes méthodes d'analyse (débitmètre, turbidimètre, XRF, LC-MS), consolidation de la maîtrise d'autres méthodes d'analyse (sonde physico-chimique, analyses granulométriques et élémentaires, DRX, pyrolyse Rock-Eval et GC-MS)

Logiciels :

Exploitation de différents logiciels (R/RStudio, SAGA GIS), consolidation de la maîtrise d'autres logiciels (XLStat, ArcGIS/QGIS, Illustrator)

Annexe 14 : Valorisations du travail réalisé dans le cadre de cette étude

Ce travail a donné lieu à des stages de recherche que j'ai co-encadrés :

- **Florian Romain** (6 semaines – 2018) : « Traçage des sources de sédiments récents au sein du réseau de l'Egoutier (Orléans Métropole) à l'aide de différents marqueurs (palynofaciès, ETM) ». Travail encadré de recherche en M1.
- **Romain Delille** (6 semaines – 2019) : « Evolution sédimentaire et géochimique d'un cours d'eau entre une saison sèche et une saison humide en milieu péri-urbain ». Stage de recherche en L3.
- **Camille Asselin** (6 semaines – 2020) : « Répartition spatiale, facteur de station et origine des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le bassin versant de l'Egoutier (Loiret, France) ». Travail encadré de recherche en M1.

Ce travail a été valorisé dans le cadre de publications et de communications.

- Publications :

Ledieu, L., Simonneau, A., Cerdan, O., Négrel, P., Laperche, V., Grosbois, C., & Laggoun-Défarge, F. (2020). Geochemical insights into spatial and temporal evolution of sediment at catchment scale (Egoutier stream, France). *Applied Geochemistry*, 104743.

Grangeon, T., Cerdan, O., Landemaine, V., Vandromme, R., Desprats, J-F., Salvador-Blanes, S., Vanhooydonck, P., Gaillot, A., Manière, L., Pene-Gallan, I., Evrard, O., Foucher, A., Ledieu, L., Simonneau, A., Ouvry, J-F., & Pak, L. T. (2020). Les observatoires du ruissellement : comprendre les processus pour améliorer les modélisations. Accepted in *La Houille Blanche*.

Ledieu, L., Simonneau, A., Thiebault, T., Fougère, L., Destandau, E., Cerdan, O., & Laggoun, F. (2020). Spatial distribution of pharmaceuticals within the particulate phases of a peri-urban stream. In preparation for *Chemosphere*.

- Communications :

Q11 (présentation orale) : Ledieu L., Mertz S., Simonneau A., Le Forestier L., Cerdan O., Desaulty A.-M., Le Milbeau C., Millot R., Motelica-Heino M., Muller F., Thiebault T., Laggoun-Défarge F. (février 2018). Traçage géochimique des transferts sédimentaires à l'échelle d'un bassin versant : cas de l'Egoutier, Orléans.

Goldschmidt 2019 (poster) : Ledieu L., Simonneau A., Cerdan O., Négrel P., Laperche V., Grosbois C., Laggoun F. (août 2019). Geochemical insight of the alteration of soils and the transfer of sediments in a lowland catchment.

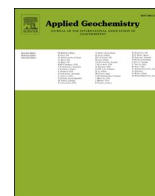
EGU 2020 (online) :

- Ledieu L., Simonneau A., Cerdan O., Fougère L., Destandau E., Thiebault T., Laggoun F. (mai 2020). Roles of the particulate phases in pharmaceuticals spatio-temporal dynamics in a peri-urban stream.

- Simonneau A., Ledieu L., Cerdan O., Laperche V., Hatton M., Leforestier L., Laggoun F. (mai 2020). River bed-load sediments and suspended particles: two different worlds for trace metals.

RST 2020 (reporté en 2021) :

- Ledieu, L., Simonneau, A., Cerdan, O., Négrel, P., Laperche, V., Grosbois, C., Laggoun, F. (octobre 2021). Géochimie de la phase particulaire en transit dans le bassin versant périurbain de l'Egoutier (Loiret, France) : Rôle et effets des paramètres hydrologiques.
- Ledieu, L., Simonneau, A., Cerdan, O., Grangeon, T., Landemaine, V., Laggoun, F. (octobre 2021). Réponse hydrologique d'un cours d'eau en contexte périurbain et implication dans le transport particulaire en contextes forestier vs urbain (cas de l'Egoutier, Loiret, France).



Geochemical insights into spatial and temporal evolution of sediment at catchment scale (Egoutier stream, France)

L. Ledieu^{a,*}, A. Simonneau^a, O. Cerdan^b, P. Négrel^b, V. Laperche^b, C. Grosbois^c,
F. Laggoun-Défarge^a

^a Univ. Orléans, CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, F-45071, Orléans, France

^b BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, 45060, Orléans, France

^c GêHCO, University of Tours, 37200, Tours, France

ARTICLE INFO

Editorial handling by Prof. M. Kersten

Keywords:

Weathering
Erosion
Soil
Sediment
Geochemistry

ABSTRACT

The transfer and storage of chemical elements in particulate matter are controlled by physical, chemical and biological processes. Their dynamics are well understood, especially in environments that show strong tectonic and/or geomorphic pressures, and are frequently reconstructed over centuries or decades to evaluate climate change effects for example. However, observations carried out at high spatial and temporal resolutions are less common, particularly in lowland areas. The present study aimed to better understand the links between earth surface processes, such as soil weathering and erosion, by combining pedology, geochemistry and hydrology at a small catchment scale. It focuses on the transfer of selected chemical elements (Ca, K, Ti, Fe, Mn, Rb and Sr) associated with particulate erosion and transport. The first (topsoil) and last (subsoil) soil horizons from different soil profiles and stream bed-load sediments of the Egoutier catchment (8 km², Loiret, France) were studied. The objective was to investigate the relationship between the weathering and erosion processes. The soils are developed on ancient alluvium as evidenced by their physical and chemical properties, which clearly displayed a weathering profile from bedrock to topsoil layers. Ca, Fe and Rb showed migration dynamics from the topsoils to the subsoils, whereas Mn appeared immobilized within topsoils. Enrichments of all investigated elements increased in bed-load sediments. Topsoil erosion is the main source of sediment. However, Fe and Rb enrichments also highlight the remobilization of subsoils during periods of enhanced precipitation. Furthermore, Fe and Rb enrichments show a selective erosion of clay minerals. K and Sr contents evidence mineral break-up processes favoring mechanical erosion of all mineral phases. Moreover, their enrichments can be interpreted as the result of higher erosion rates and deposition during high rainfall events. The same conclusion can be drawn for Mn and Ca although their spatial variabilities depend on contributions from runoff in urban areas, as rainwaters from anthropized areas supply Ca mineral phases and diluted Mn depleted bearing phases from topsoil layers.

1. Introduction

The Critical Zone (CZ) is defined as the thin layer of the Earth's surface and near-surface terrestrial environment. This zone forms the link between rocks, soils, atmospheric gases and meteoric waters, which are the habitat of humanity and biodiversity (Anderson et al., 2007). The storage and transfer of waters and chemical elements in these compartments are controlled by complex physical, chemical and biological processes (Négrel et al., 2018a) leading to vertical and lateral heterogeneities of the CZ. To better understand the behavior of this sensitive

compartment, we need to combine disciplines such as geochemistry, pedology and hydrology (Richter et al., 2015) and to evaluate the spatial and temporal evolutions of its physical and chemical properties (Pierret et al., 2018).

At catchment scale, some CZ compartments, such as soils, act as a sink with large capacities of storage for many chemical elements (Kabata-Pendias and Pendias, 2001), while other compartments, such as river bed-load sediments, are crucial vectors for element transport (Oelkers et al., 2011). As underlined by Nesbitt et al. (1980), in order to achieve full knowledge of sedimentary cycle geochemistry,

* Corresponding author.

E-mail address: lauriane.ledieu@cnrs-orleans.fr (L. Ledieu).

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104743>

Received 20 December 2019; Received in revised form 21 August 2020; Accepted 21 August 2020

Available online 28 August 2020

0883-2927/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

documentation about the behavior of chemical elements during weathering is required. In the 19th century, soils were defined as dynamic sensitive systems responding to natural environmental forcings, whose weathering mainly depends on climate forcing (Pickering, 1986; Richter et al., 2015) and rainfall amounts (Defersha and Melesse, 2012), especially in tropical (Silva et al., 2018; Yang and Zhang, 2019) and glacial (Bernasconi, 2008; Heindel et al., 2018; Marrero et al., 2018) environments. Considering that soil elemental composition is also driven by the bedrock composition (Pickering, 1986), detailed descriptions of weathering processes were done on specific bedrocks and/or mineral phases (Harriss and Adams, 1966; Johnson et al., 1968; Cleaves et al., 1970). As strong links exist between chemical weathering and physical erosion (Emberson et al., 2016), integrated studies evaluating the geochemistry of bed-load sediments related to their direct bedrock or soil sources thus started to be developed (Martin and Meybeck, 1979; Cullers et al., 1987; Cullers, 1988). Nevertheless, most of the studies were carried out at a global scale and encountered difficulties making the link between weathering and erosion processes because of the complexity induced by the potential interaction of different phenomena: absorption, retention, fractionation, transport, and deposition (Bormann and Likens, 1967; Nesbitt et al., 1980; Cullers, 1988). As these processes can operate independently, together or sequentially (Butt, 1992), their respective effects are difficult to distinguish. This is even more the case in environments with variable lithologies and a relationship between surface and groundwaters (Bormann and Likens, 1967) where the contributions of the different bedrocks and elemental cycles through groundwaters are hard to establish.

To assist in the characterization of soil and water geochemical cycles, the concept of individual catchment units was defined (Likens and Cowan, 1992). In a watershed ecosystem, geochemical inputs have meteorological and biological origins, while outputs have biological and geological ones. The differences between the inputs and outputs therefore provide insight into weathering and erosion dynamics (Bormann and Likens, 1967). Catchment outputs are linked to dissolved and particulate material originating from chemical and physical erosion (Nelson, 1973). At catchment scale, multi-elemental chemistry analysis of water, soils and bed-load sediments, compared to the bedrock signature (Cullers, 1988; Négrel and Deschamps, 1996; Grosbois et al., 2000) become widely used. Given the crustal abundance of silicate rocks (Parker, 1967) and their weathering recycling role for atmospheric CO₂ (Brady, 1991), riverine particulate transport associated to weathered silicate bedrocks has recently received attention (Viers et al., 2009). Directly linked to their geochemistry, sediment rates, textural and mineralogical characteristics are driven by soil erosion. Because erosion rates are enhanced under strong topographic and anthropogenic forcings (Delmas et al., 2012), many studies have focused on mountainous (Gaillardet et al., 1999; Emberson et al., 2016) or agricultural areas (Marshall and Bayliss, 1994; Grosbois et al., 2000; Cerdan et al., 2002). As a result of increasing urbanization, urban geology has started to emerge as a discipline (Wilson and Jackson, 2016). Growing funds and legislative demands to improve knowledge of urban areas has enabled the development of geochemical mapping in this kind of environment (Johnson and Ander, 2008). Nevertheless, only a few studies on erosion have been carried out in peri-urban areas (Rowntree et al., 1991; Grau et al., 2008). Although subjected to rapid transformations, these anthropogenic zones are nevertheless important actors in modifications of biogeochemical cycles (Douglas, 2012).

To evaluate the horizontal and lateral evolutions and transportability of chemical elements in the sedimentary cycle, from bedrock to sediments, more information is needed. It is necessary to distinguish whether existing observations are ubiquitous or site-dependent, suggesting specific controlling factors. The determination of the predominant controlling factors is possible by observing of weathering and erosion processes in small peri-urban catchments. Small watershed studies are manageable (Nelson, 1973), present fewer variabilities (Likens and Cowan, 1992) and avoid scale effect smoothing, thus

enabling high spatial and temporal characterization of the processes driving biogeochemical cycles.

The present study was conducted at a small catchment scale (Egoutier, 8 km²) with homogeneous bedrock to decipher weathering dynamics and the continuum of erosion processes and to improve the understanding of particle evolution by the textural, mineralogical and geochemical characterization of soil and sediments. Conducted on varying landscapes on hydromorphic sandy-clay soils and on bed-load sediments derived from different rainfall events in a small stream, this research defines forcing effects in a peri-urban lowland area. It allowed the source contributions to be reconstructed and/or specific processes to be traced at a low temporal scale.

2. Materials and methods

2.1. Study site and sampling

The Egoutier stream is located in the Loire River basin near Orleans (Loiret, France, Fig. 1). The Egoutier is a tributary of the Loire River draining a small catchment (27 km²) collecting pluvial and sewage networks. In this study, we restricted the investigation area to the upstream part of the catchment covering 8 km². It has a temperate climate, with an average annual rainfall in the area of 650 mm (Soucémariadin and Verbègue, 2007). Depending on stormwaters and soil saturated runoff, the location of the Egoutier source can vary according to the season and/or the rainfall regime. The upstream eastern stream (dotted line, Fig. 1) is for instance only effective during periods of enhanced precipitation. In the northern part, the stream is also fed by two sewage water effluents: one from a Central Army Pharmacy (CAP, Fig. 1), and another from a psychiatric hospital (PH, Fig. 1).

The mean slope gradient of the catchment is 0.5%. The upstream to downstream substratum is composed of Sologne sands and clays (SSC), Orléanais sands (OS), Burdigalian fluvial deposits dated 21.5 to 16.3 Ma and Beauce limestone dated 23.3 to 21.5 Ma (Berger and Desprez, 1969, Fig. 1). The streambed is impermeable because of clay-rich subsoil horizons (Soucémariadin and Verbègue, 2007, Fig. 1). Land cover is mainly forests (74% of the total surface, Fig. 1) and anthropized areas with residential (12%, Fig. 1), agricultural (7%, Fig. 1) and industrial zones (4%, Fig. 1). One pond (the Beulie pond) is present in the central part of the catchment area.

Soil surveys (yellow stars, Fig. 1) were conducted for each type of soil and under each land cover type. Following Soucémariadin and Verbègue (2007), Redoxisol, Planosol and Brunisol (French classification; Baize et al., 2009) cover 95%, 4% and 1% of the area, respectively. 13 soil profiles were collected in April 2018 with a hand soil auger and the maximum depth was limited to the homogeneous impermeable subsoil layer. Each horizon was described and sampled but only the top and bottom layers of each profile were analyzed (topsoil and subsoil, respectively). Bed-load sediments (BLS) were collected from upstream to downstream all along the watercourse (orange circles, Fig. 1), paying attention to each confluence. A total of 8 samples were collected in February and March 2017 and replicated in April 2018 (Fig. 1).

2.2. Quantification of chemical elements

Elemental concentration measurements of all collected samples (soils and BLS) were performed by X-Ray Fluorescence spectrometry (XRF) with a NITON XL3t980 GOLDD fitted with a 50 kV X-ray tube (max. 50 kV, 100 µA, 2 W) with an Ag anode target excitation source and a Large Drift Detector (LDD). As part of the standard set-up routine and to avoid contamination, the analyzer was initially Energy calibrated using the embedded Silver target. Samples were dried at 50 °C during 48 h, crushed in an agate mortar and sieved under 200 µm to have a homogeneous overview of the bulk geochemistry. XRF sample cups with 10–15g of powder were analyzed through 6 µm Mylar films and with an average analyzed spot diameter of 8 mm. The mining mode calibration

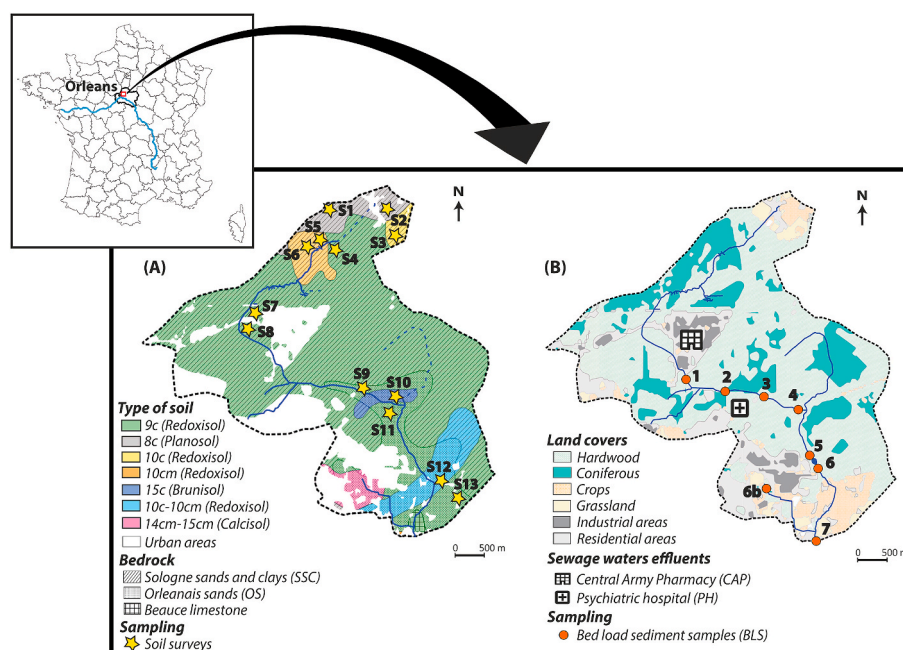


Fig. 1. Characteristics of the study site and location of the samples: types of soils and location of the soil surveys (A), land covers, location of the artificial supplies to the watercourse and of the bed-load sediment samples (B).

done by the manufacturer was used for all analyses and source count time was fixed at 90 s using the 3 filters of the pXRF in the laboratory (30 s for each filter). Three certified standards (NIST2710a, NIST2711a, NIST2780) were used to verify the calibration and calculate correction factors (Table 1). Each sample was analyzed three times to determine the reproducibility of the measurements (Table 1). In order to highlight different processes, only seven elements were selected in this study in relation with their particular behavior: soluble elements such as calcium (Ca), potassium (K), strontium (Sr) and rubidium (Rb); an insoluble one: titanium (Ti); and two redox sensitive ones: iron (Fe) and manganese (Mn). These elements enable mineral contributions to be tracked as they are often associated to silicates (K, Rb, Ti), carbonates (Ca, Sr, Negrel and Grosbois, 1999), clays (K, Fe, Mn, Pickering, 1986), and metal oxy-hydroxides (Fe, Mn, Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

Multivariate statistical analysis can provide precious informations about the correlations between different variables (Zhang and Selinus, 1998; Reimann et al., 2002). A Principal Component Analysis (PCA) was therefore conducted using XLSTAT with topsoil and subsoil layers geochemical results to visualize any correlations between each chemical element and its distribution in the soil sample set. Moreover, soil typologies, land cover and bedrock were represented as additional variables to see their potential effect on the distribution of chemical

elements. The PCA had a p-value < 0.0001 at the Bartlett sphericity test, and a Kaiser-Meyer-Olkin sample adequacy of 0.437. Data set statistical parameters are resumed in Table 2.

Enrichment factors (EF) are traditionally used to evaluate chemical changes due to alteration-erosion processes (Ghadiri and Rose, 1991; Négrel and Deschamps, 1996; Négrel, 1999) and contamination levels (Barbieri, 2016), or to highlight losses (nutrients, Palis et al., 1990). For soils-sediments, EF are calculated by dividing the element content in the eroded sediment by its content in the original soil (Barrows and Kilmer, 1963). Basic EF can be improved by a normalization with a conservative element such as Al, Li, Sc, Zr, or Ti. This conservative element must show weak variability within the sample set and should not be affected by weathering processes (Reimann and de Caritat, 2005). Moreover, it must be free from particle size effects and/or fractionation by any processes. Ti is often a good candidate to carry out this normalization (Zr being another one). Here EF were calculated as follows:

Table 2

Variables contribution (%) to the first (F1) and the second (F2) principal components of the PCA before and after the varimax rotation, and the p-value of the Shapiro-Wilk test.

	K	Ca	Ti	Fe	Mn	Rb	Sr
Variables contribution to F1	26.9	0.1	5.9	28.7	17.2	8.6	12.6
Variables contribution to F2	5.0	31.6	14.8	5.5	1.6	27.1	14.4
Variables contribution to F1 after varimax rotation	30.9	8.4	17.2	10.0	7.7	0.2	25.6
Variables contribution to F2 after varimax rotation	3.8	18.0	1.2	29.1	14.2	33.6	0.1
p-value of the Shapiro-Wilk test	0.289	0.031	0.032	0.120	0.002	0.590	0.050

Table 1

Certified standards mean contents (mg/g) and % standard deviations (National Institute of Standards and Technology), derived correction factors and % samples mean deviations.

Element	Certified standards mean contents (NIST2710a/NIST2711a/NIST2780)	Certified standard deviations (NIST2710a/NIST2711a/NIST2780)	Correction factors	Samples mean deviations
K	21.7/25.3/33.8	6.0/3.9/7.7	1.0/1.0/1.0	0.6
Ca	9.6/24.2/1.9	4.7/2.5/10.3	0.8/1.0/0.7	0.5
Ti	3.1/3.2/x	2.2/2.5/x	0.8/1.1/x	1.2
Fe	43.2/28.2/27.8	1.8/1.4/2.9	1.0/1.1/0.9	0.6
Mn	2.1/0.7/0.5	2.8/2.7/4.5	0.2/1.2/0.9	4.9
Rb	0.12/0.12/x	2.6/0.5/x	0.9/1.1/x	1.4
Sr	0.26/0.24/0.22	2.7/4.1/8.3	0.8/1.1/0.9	1.7

$$EF = \frac{\left(\frac{[El]}{[Ti]}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{[El]}{[Ti]}\right)_{\text{reference}}} \quad (1)$$

2.3. Mineralogical and textural analysis

Bulk mineralogy was determined by X-Ray Diffraction spectrometry (XRD) at ISTO laboratory on ten samples (two topsoils, two subsoils and three BLS samples from each of the two surveys dating from 2017 to 2018, respectively, Fig. 1). The BLS sampled in 2017 were analyzed using a Thermo-Electron Bruker D8 Advance diffractometer, whereas the others were characterized using an INEL diffractometer with a Debye-Scherrer configuration. The diagrams obtained were compared to the characteristic diagrams of the ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF (Powder Diffraction File). It allowed to identify the presence of mineral phases but this method was only qualitative.

Textures were determined by granulometric analysis. For all samples, the moistened fraction under 1.6 mm was analyzed by a laser particle sizer Mastersizer 3000. The relative percentages of four grain-

size classes were quantified: 0–2 µm as clay size fraction, 2–63 µm as silt size fraction, 63–200/250 µm as fine sand size fraction and 200/250–1600 µm as medium to coarse sand size fraction.

3. Results

3.1. Soils and sediments geochemistry

K and Fe were the most abundant elements in topsoils, with concentrations ranging from 15.7 to 23.8 mg/g and from 4.6 to 24.6 mg/g, respectively (median content of 19.0 and 13.8 mg/g, respectively; Fig. 2). Ca content did not exceed 9.4 mg/g (median content of 4.4 mg/g; Fig. 2) and was the lowest major element. Ti ranged from 5.2 mg/g to 8.6 mg/g (median content of 6.4 mg/g; Fig. 2). Considered as trace element because of its concentrations, Mn was the most abundant but also the most dispersed, with concentrations ranging from 0 to 1.24 mg/g (median content of 0.39 mg/g; Fig. 2). Sr was the least abundant, with values between 0.05 and 0.07 mg/g (median content of 0.06 mg/g; Fig. 2) and Rb ranged from 0.10 to 0.16 mg/g (median content of 0.13 mg/g; Fig. 2).

Similar variations in a higher range of concentrations were observed

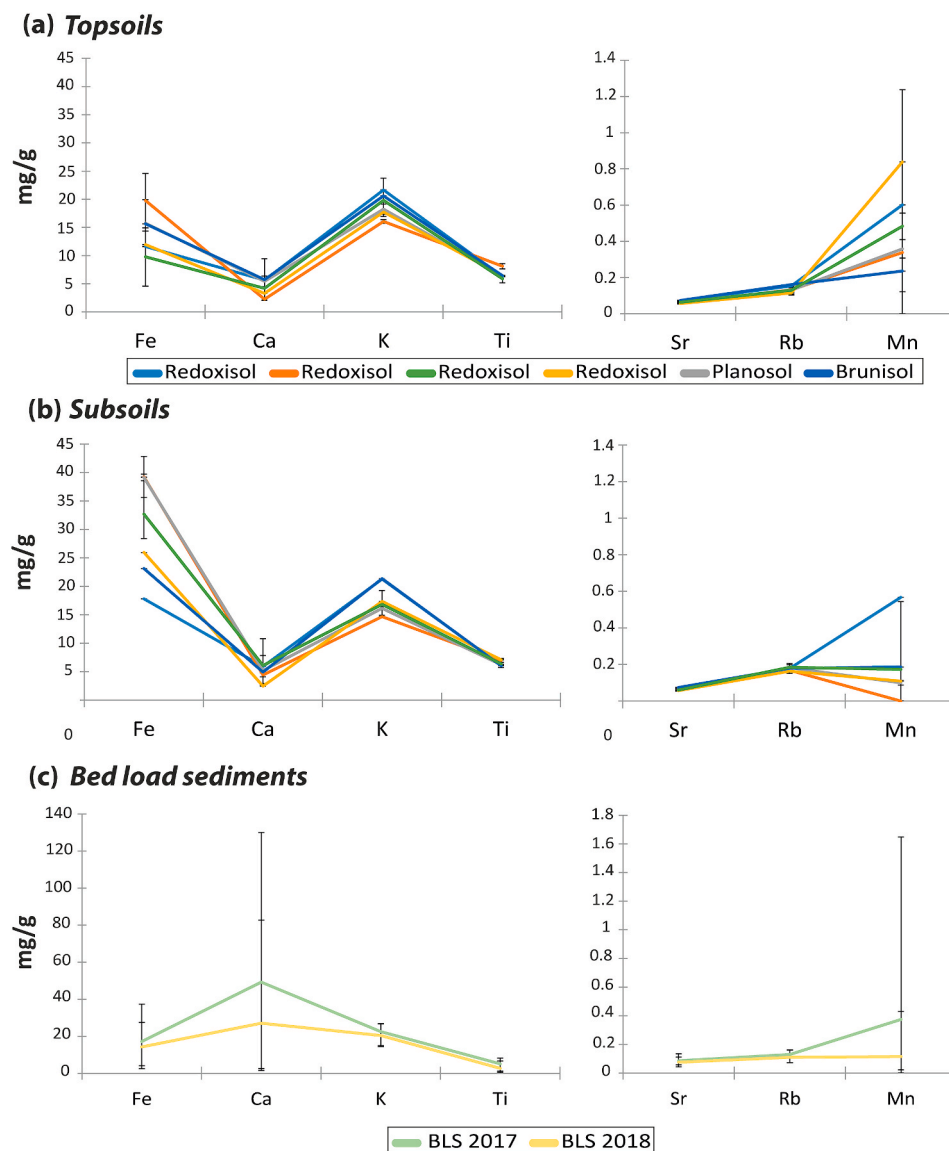


Fig. 2. Median values (and standard deviation values) of iron, calcium, potassium, titanium, strontium, rubidium and manganese in topsoils (a) and subsoils (b) of each soil described in the catchment area and bed-load sediment samples (BLS, c). The typology of each soil is mentioned in Fig. 1.

in the subsoils. Fe and K were still the two most abundant elements, with concentrations ranging from 17.8 to 42.8 mg/g and from 14.7 to 21.4 mg/g, respectively (median content of 29.0 and 17.1 mg/g, respectively; Fig. 2). Ca was still the least abundant varying from 2.5 to 10.8 mg/g (median content of 5.1 mg/g; Fig. 2), while Ti concentrations ranged from 5.7 to 7.3 mg/g (median content of 6.1 mg/g; Fig. 2). Trace elements also presented similar variations to the topsoil samples. Mn was still the most dispersed element ranging from 0 to 0.57 mg/g (median content of 0.19 mg/g; Fig. 2) but had the highest concentrated in only two soil surveys (S9 and S12, Fig. 1). In other soil profiles, Rb presented higher concentrations, between 0.15 and 0.21 mg/g (median content of 0.18 mg/g; Fig. 2). Sr was still the least abundant element with contents varying from 0.05 to 0.07 mg/g (median content of 0.06 mg/g; Fig. 2).

The BLS samples showed different trends (Fig. 2). In 2017, Ca was the major element, with concentrations ranging from 2.7 to 130.0 mg/g (median content of 28.6 mg/g; Fig. 2) but also the most dispersed. Ti concentrations were the lowest, varying from 1.1 to 8.2 mg/g (median content of 5.5 mg/g; Fig. 2). In these samples, K and Fe presented intermediate concentrations with values between 14.9 and 26.8 mg/g, and between 4.0 and 27.5 mg/g, respectively (median content of 23.2 and 16.9 mg/g, respectively; Fig. 2), whereas the trends of trace elements were the same as in soils. Mn presented the highest concentrations and scattering, ranging from 0 to 1.65 mg/g (median content of 0.24 mg/g; Fig. 2). Sr was the least abundant varying from 0.06 to 0.13 mg/g (median content of 0.08 mg/g; Fig. 2) and Rb ranged from 0.11 to 0.16 (median content of 0.13 mg/g; Fig. 2).

In 2018, concentrations were generally lower but in quite the same trends as observed in the 2017 campaign. Ca again presented the highest concentrations, between 1.5 and 82.7 mg/g (median content of 9.4 mg/g; Fig. 2), Ti was again the least abundant, with concentrations between 0.4 and 6.6 mg/g (median content of 1.9 mg/g; Fig. 2), while K and Fe ranged between 14.4 and 26.7 mg/g, and between 2.5 and 37.4 mg/g, respectively with a median content of 19.0 and 9.2 mg/g, respectively (Fig. 2). Among the three trace elements, the concentrations of Mn were still the highest and the most widely scattered, varying from 0.02 to 0.43 mg/g (median content of 0.11 mg/g; Fig. 2). The lowest concentrations were again found in Sr, with between 0.042 and 0.11 mg/g (median content of 0.075 mg/g; Fig. 2), while the concentrations of Rb remained moderate, ranging between 0.073 and 0.13 mg/g (median content of 0.11 mg/g; Fig. 2).

3.2. Mineralogical composition

All the samples are made of quartz, albite and orthoclase, which is consistent with the geological context in the catchment (e.g. fluvial deposits and sands). Smectite is found in all samples with the exception of one topsoil sample (S7; Table 3) and one BLS sample, collected downstream the Beulie pond (BLS-6; Table 3). Calcite and kaolinite are not evidenced in the soil profiles, but appear in the composition of BLS samples (BLS-1 and 6b, respectively; Table 3). These two BLS samples

were collected close to artificial drainage discharges into the watercourse of the Egoutier stream (Fig. 1). A very low presence of micas or illite was suspected in the BLS sample analyzed with the Thermo-Electron diffractometer (BLS-1 collected in 2017) but given the overlapping of their peaks, the discrimination of their type could not be characterized. In the other samples, the presence of micas was not evidenced but small amounts could be hidden behind other mineral peaks. No difference was observed between the two years of sampling for any of the BLS samples except for sample BLS-1 in which kaolinite was only detected in 2017 (Table 3).

3.3. Particle size characteristics

In topsoils, the grain-size classes 2–63 μm (silt) and 200–1600 μm (medium to coarse sands) presented the highest proportions and dispersion varied from 26 to 56% and from 24 to 51%, respectively (average percentages of 38 and 37%, respectively; Fig. 3). The clay size fraction (0–2 μm) was the lowest ranging between 0 and 3% (average percentage equal to 2%; Fig. 3). 63–200 μm (fine sands) particle size fraction presented intermediate proportions ranging between 18 and 30% (average percentage of 23%; Fig. 3). Despite high proportions of the silt size fraction, most topsoils were mainly made of coarse particles $\geq 63 \mu\text{m}$ in size. Only topsoils S3 and S10 had a major contribution of fine particles ($< 63 \mu\text{m}$; Fig. 3).

Subsoils presented different trends. The grain-size class 2–63 μm (silt) had the highest and the most dispersed values, varying from 29 to 78% (average percentage of 50%; Fig. 3). Despite higher proportions than in topsoils, the clay size fraction (0–2 μm) was still the least abundant, ranging between 1 and 8% (average percentage of 3%; Fig. 3). Coarser grain-size classes 63–200 and 200–1600 μm ranged from 10 to 28% and from 9 to 51%, respectively (average percentages of 20 and 27%, respectively; Fig. 3). Subsoils were also mainly made of fine particles ($< 63 \mu\text{m}$) except for soils S5, S10, S11 and S12 which presented a major contribution of coarse particles ($> 63 \mu\text{m}$; Fig. 3).

Particle size distributions in BLS showed different trends. In 2017, the grain-size classes 2–63 μm (silt) and 200–1600 μm (medium to coarse sands) presented the highest proportions and dispersion varying from 16 to 79% and from 1 to 73%, respectively (average percentage of 42 and 35%, respectively; Fig. 3). Proportions of the clay size fraction (0–2 μm) ranged between 1 and 12% (average percentage of 4%; Fig. 3). The grain-size class 63–250 μm (fine sands) showed an intermediate range between 6 and 35% (average percentage of 19%; Fig. 3). Textural characteristics were very variable in BLS depending on the location of the samples in the watercourse and no systematic composition of fine ($< 63 \mu\text{m}$) or coarse particles ($> 63 \mu\text{m}$) appeared in a BLS sample set.

The sample set dating from 2018 was coarser. The highest contributions were only observed in the grain-size class 250–1600 μm , ranging between 27 and 89% (average percentage of 65%; Fig. 3). The clay size fraction was the least abundant, varying between 0 and 1% (average percentage of 0.1%; Fig. 3), and was even absent in some samples in the

Table 3
Observed mineral species in selected samples of soil profiles and BLS (X: presence).

Soil profiles/BLS samples	Horizons or year of campaign	Quartz	Calcite	Albite	Orthoclase	Smectite	Kaolinite
S2	A (topsoil)	X		X	X	X	
	C (subsoil)	X		X	X	X	
S7	A (topsoil)	X		X	X		
	C (subsoil)	X		X	X	X	
1	2017	X		X	X	X	X
	2018	X		X	X	X	
6	2017	X		X	X		
	2018	X		X	X		
6b	2017	X	X	X	X	X	
	2018	X	X	X	X	X	

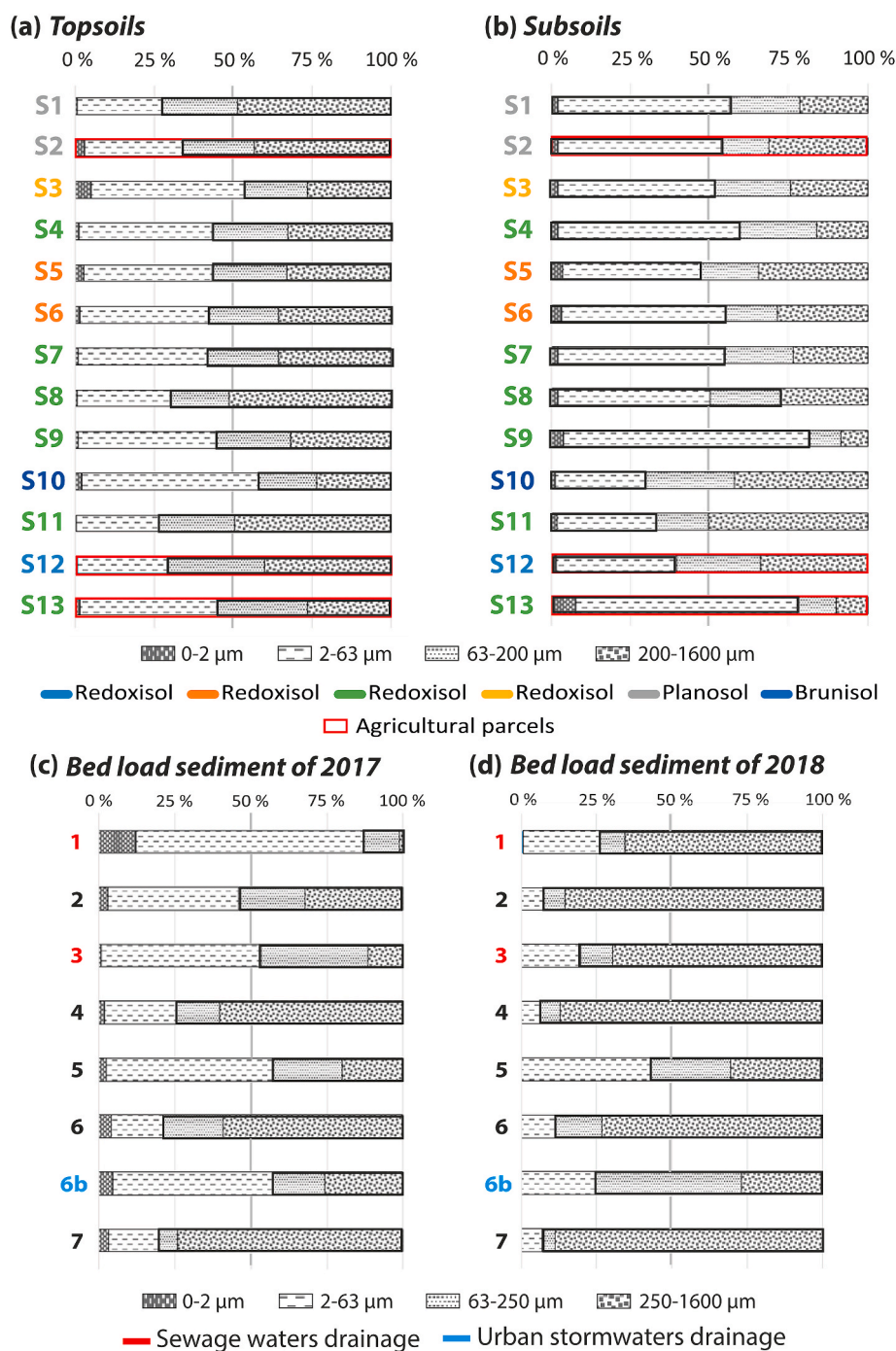


Fig. 3. Proportion of the size fractions in (a) the topsoils, (b) the subsoils, (c) the bed-load sediments (BLS) of 2017 and (d) the bed-load sediments (BLS) of 2018. The typology of each soil is mentioned in Fig. 1.

upstream part of the watercourse and at the outlet (BLS-2, 3, 4 and 7, respectively; Fig. 3). Despite a high dispersion, medium proportions of the intermediate grain-size classes 2–63 µm and 63–250 µm were found, ranging from 6 to 43% and from 4 to 49%, respectively (average percentages of 18 and 16%, respectively; Fig. 3).

4. Discussion

4.1. Vertical textural and geochemical soil variabilities: a weathering effect ?

4.1.1. Test of the bedrock uniformity

The presence of quartz, feldspar and clay minerals identified in soil samples (Table 3) is consistent with eroded material from granitic formations. Besides, SSC (i.e. Sologne Sands and Clays) and OS (i.e. Orléanais Sands) are ancient alluvia of the Loire River and thus correspond to detritic sediments resulting from the erosion of bedrocks from the Massif Central (Soucémariadin and Verbègue, 2007). The fluvial

origin of those bedrocks however involves a potential spatial heterogeneity in their deposits, particularly in the case of SSC (Soucémariadin and Verbègue, 2007).

Soil chemical composition is driven by bedrock sources and weathering processes (Négrel et al., 2018b). To investigate elemental behavior during weathering at the catchment scale, potential bedrock heterogeneities should not be sources of textural and geochemical variabilities within soil profiles. Bedrock uniformity can be demonstrated by homogeneous rock sources. Ternary diagrams of major and trace elements with highly similar geochemical properties, against an insoluble one, were therefore plotted with bedrocks and Continental Crust (CC) compositions according to Parker (1967).

K and Ca are soluble major elements concentrated in different mineral phases and with different geochemical behaviors. By being mainly hosted in K-feldspar (Beaucaire and Michard, 1982), K can trace silicate weathering (Négrel et al., 2018a). Ca is concentrated in plagioclases and K-feldspar (Beaucaire and Michard, 1982) and is highly mobile (De Vos et al., 2006). These elements were thus plotted with Ti contents, a weathering resistant element (Cornu et al., 1999), to trace detrital phase rock sources and the weathering effects. Ti and K contents in soil samples were distributed between granite and schist end-members (Fig. 4) suggesting different contributions from the Loire River alluvial formations. These variations can, however, be the result of weathering as soil samples showed Ca losses compared to bedrock sources, implying Ca leaching (Fig. 4). The weathering of chemical elements within soil profiles results in the concentration of Ti in weathering products, because of its resistance to those processes (Milnes and Fitzpatrick, 1989). No significant differentiation was observed between topsoil and subsoil samples (Fig. 4), highlighting low weathering rates. Moreover, K mobility can be affected by different processes such as plant uptake (Kuhlmann et al., 1985) and release (Laskowski et al., 1995), and/or affinity with secondary clay minerals (Négrel et al., 2018a). In this context, the spread towards schist parent material (Fig. 4) can be explained by heterogeneities in the spatial weathering effects. These variabilities can be linked to different weathering rates according to soil type and/or different biological weathering depending on land cover. Since K and Ca play a role in plant biological cycles (Boyle and Voigt, 1973; Poszwa et al., 2000), their contents clearly showed different migration trends between topsoil and subsoil samples depending on land cover (Fig. 4).

The same ternary diagram was constructed with trace elements (Rb and Sr) having similar behaviors to those of K and Ca during geochemical processes (Huntley and Hancock, 2001; Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Négrel et al., 2018a). As in the first diagram Ti contents showed enrichment compared to bedrock compositions and no significant differences between topsoil and subsoil samples (Fig. 4), evidencing low weathering rates. Sr and Rb showed the same ranges in granite and in subsoil samples but enrichment and depletion, respectively, in topsoil. However, this suggests quite different cycles to those of

K and Ca. Rb losses in topsoil could be the result of strong incorporation in secondary clay minerals (Négrel et al., 2018a) that are present in higher proportions in subsoil samples (3.3, Fig. 3). Despite being a plant nutrient, Rb migration presented similar trends according to land cover type, possibly linked to the low remobilization of its bound mineral (Kuhlmann et al., 1985). Sr is assumed to be removed at the same rates as Ca during weathering but is preferentially incorporated in clay minerals (Nesbitt et al., 1980). Moreover its release from detrital feldspar is slow (De Vos et al., 2006) and it can be strongly fixed in organic matter (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). These factors can explain the good differentiation between topsoil and subsoil samples and confirm that geochemical variations resulted from weathering processes.

Both diagrams show a principal granitic source (Fig. 4), corresponding to the soil mineralogical composition (3.2, Table 2) and to the geological bedrock signature of the upstream part of the Loire River catchment area. Ti enrichments highlight low weathering rates and Ca, K, Rb and Sr dispersion shows different behaviors associated with the biological cycle of nutrients and weathering. It suggests low lateral variabilities but the absence of vertical ones created by bedrock heterogeneities.

4.1.2. Homogeneity of the soil characteristics

The catchment area is mainly covered by neutral Redoxisol (Soucémariadin and Verbègue, 2007) characterized by hydromorphic conditions because low permeabilities are observed in the subsoil leading to the presence of a temporary perched water table (Baize et al., 2009). Water table variations within soil profiles imply redox reactions modifying soil components mobility (Favrot and Vizier, 1995). Moreover, clays (particles < 63 µm) are subjected to illuviation processes from topsoil to subsoil layers (Pollet, 2009).

To confirm that soil geochemical variations reflect soil weathering, we investigated the Ti contents because Ti-bearing minerals are frequently found in sedimentary rocks as detrital phases resulting from erosion of magmatic rocks (Milnes and Fitzpatrick, 1989). Moreover, because Ti resists weathering, Ti content is used to understand soil genesis (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) and to estimate the degree of weathering (Cornu et al., 1999). In our case, mean Ti content was 6.4 mg/g (Fig. 5), which is a slightly higher than but in the same order of magnitude as the median content measured in European top- and subsoil layers (5.7 mg/g; De Vos et al., 2006). Likewise, Ti content ratios between topsoil and subsoil were similar between soil profiles developed on SSC (i.e. Sologne Sands and Clays, $[Ti]_{topsoil}/[Ti]_{subsoil}$ ratio of 1.03, Fig. 5) and European soils (equals to 1.02; De Vos et al., 2006; Reimann et al., 2014a; Reimann et al., 2014b). Lower enrichments of Ti in topsoils are therefore consistent with a slow weathering of these soils. Conversely, profiles developed on OS (i.e. Orléanais Sands) had a mean $[Ti]_{topsoil}/[Ti]_{subsoil}$ ratio of 0.95 (Fig. 5), due to higher concentrations of Ti in the subsoil, already demonstrated by Larue and Etienne (2000) who documented higher Ti contents in OS than in SSC. Following

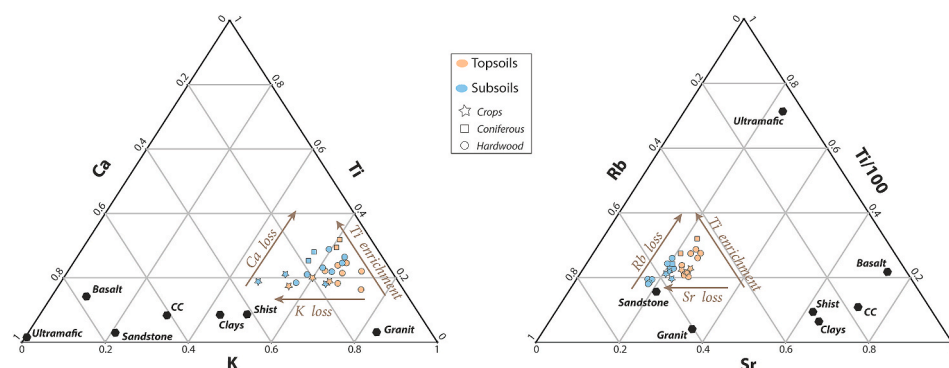


Fig. 4. Major (Ca, K, Ti) and trace elements (Rb, Sr) signatures of the soil investigated compared to bedrock and Continental Crust (CC) compositions according to Parker (1967).

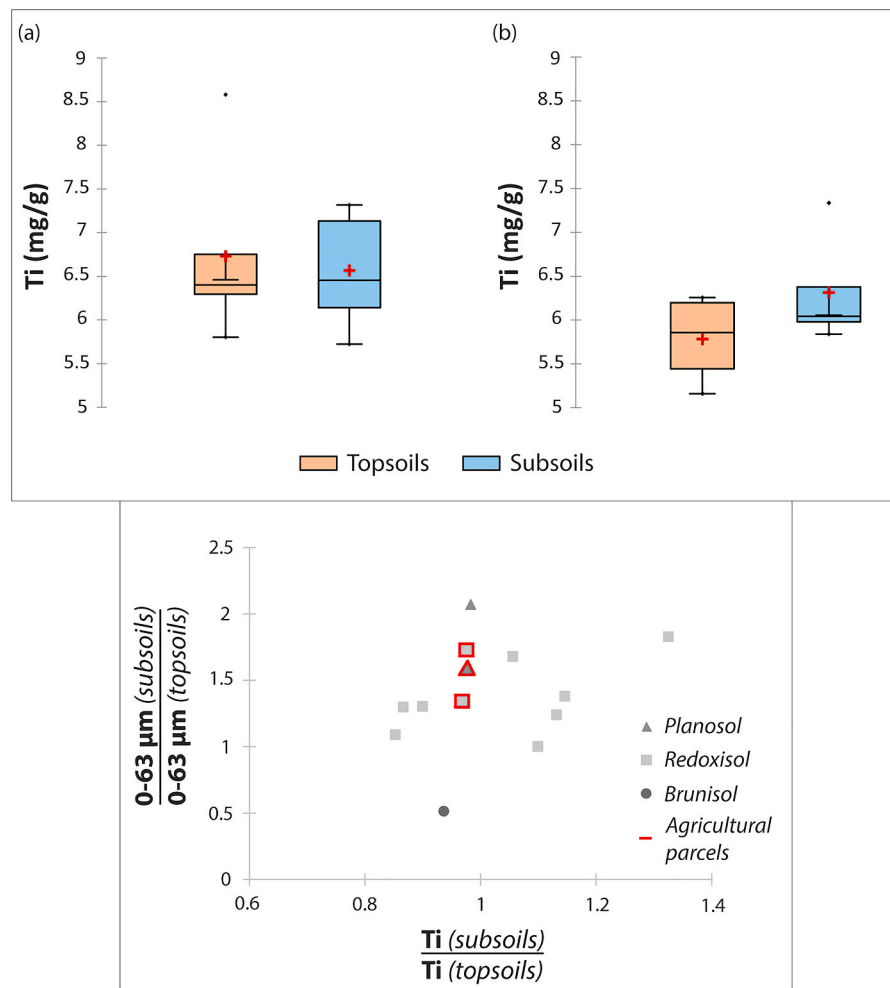


Fig. 5. Proportions of titanium in top- and subsoils developed on (a) Sologne sands and clays (SSC) and (b) Orléanais sands (OS). Differences in fine grain-size fraction proportions between top- and subsoils.

Reimann and de Caritat (2000), this difference can lead to Ti-rich “geogenic” dust in deeper soil horizons. Furthermore, the depth at which the subsoil occurred was deeper in OS (from 48 to 90 cm with a mean value of 71 cm) than in SSC (from 22 to 65 cm with a mean value of 39 cm). This greater depth of the OS soil profiles could thus balance the enrichment of Ti in topsoil layers. In spite of different bedrock signatures, Ti contents at the Egoutier scale showed low variability and were quite similar in all soil profiles.

In Redoxisol profiles, clay contents derive from pre-existing minerals but the weathering of initial minerals is far from complete (Righi and Meunier, 1995). Montmorillonite-type smectite is for instance a secondary mineral formed by the weathering of feldspar in neutral to alkaline conditions where poor drainage occurs (Pickering, 1986). The clay contents in topsoil and subsoil samples (illustrated by the $0-63\ \mu\text{m}$ subsoil/ $0-63\ \mu\text{m}$ topsoil ratio, Fig. 5) can therefore highlight heterogeneities inherited from the underlying fluvial deposits or the degree of soil weathering. Depending on the soil types investigated, three trends of the $0-63\ \mu\text{m}$ topsoil/ $0-63\ \mu\text{m}$ subsoil ratio were observed (Fig. 5). The Redoxisol $0-63\ \mu\text{m}$ topsoil/ $0-63\ \mu\text{m}$ subsoil ratio ranged between 1.00 and 1.73 (mean value of 1.39, Fig. 5). The Planosol $0-63\ \mu\text{m}$ topsoil/ $0-63\ \mu\text{m}$ subsoil ratio was the highest with a mean value of 1.83 and the Brunisol one was the lowest, at 0.51 (Fig. 5). These results suggest both low weathering and illuviation processes, and low heterogeneities in the clay contents within Redoxisol profiles but an enrichment in clays in subsoil and in topsoil within the Planosol and Brunisol ones, respectively (Fig. 5). These observations are consistent with the vertical dynamic of

these types of soils: although Planosol and Brunisol are both hydromorphic, Planosols are characterized by high textural differentiation while Brunisols are not (Baize et al., 2009). In this context, the smectite (Table 3) was formed by the weathering of primary minerals and the soil vertical dynamics controls its migration from topsoil to subsoil layers.

Given the uniformity of bedrocks and the processes influencing the soil characteristics (4.1), it can be concluded that the different textural and geochemical characteristics of the soils evidence the effects of homogeneous low weathering rates at the catchment scale.

4.2. Geochemical signature of the weathering processes

4.2.1. Factors having an impact on soil geochemistry

Pedogenesis starts with bedrock alteration, but climate, soil organisms, vegetation and time distinguish the different horizons with specific geochemical signatures (Sucharovà et al., 2012). The first principal component of the PCA explained 40% of the total variance, the second 30% and the third one, only 10%. Around 70% of the signal distribution was thus explained by two principal directions (Fig. 6). The first one results from K and Fe distribution while the second only from Ca and Rb distribution (Table 2). The PCA was therefore considered as being representative with two principal directions which were enough to explain the observed variations between top- and subsoil layers. Moreover, despite showing a high variability, PCA results support observations already made (see §4.1).

Three main behaviors were identified. K, Sr and Ti were not specific

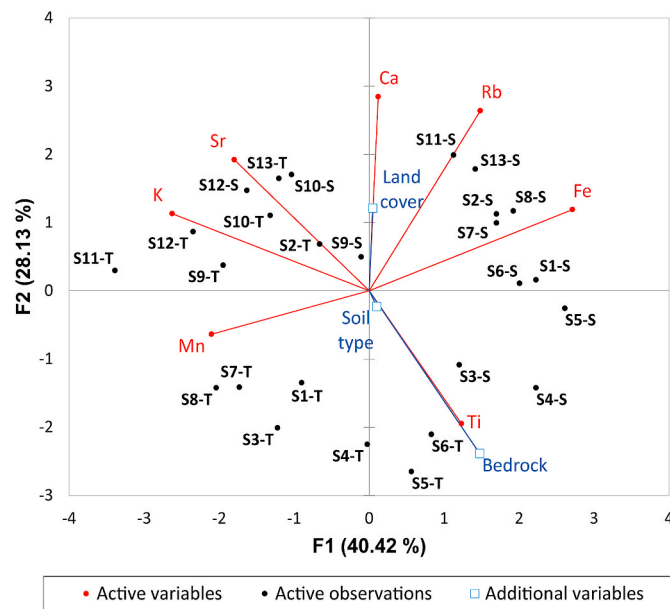


Fig. 6. PCA of the geochemistry and characteristics of the soil horizons.

to topsoil or subsoil samples, suggesting homogeneity of those elements at the profile scale, whereas Ca, Rb and Fe were only found in subsoil samples. On the contrary, Mn presented a specificity to topsoil layers (Fig. 6).

Compared to European soil signatures (De Vos et al., 2006), K (topsoil set), Ti and Fe (subsoil set) contents were similar. However, the investigated soils were less concentrated in K (subsoil samples), Sr, Ca, Fe (topsoil set) and Mn, but richer in Rb.

K and Sr contents seem to be influenced by the same phenomena (Fig. 6) and these differences with European trends could be due to low weathering rates, few interactions with secondary minerals and/or a mineral phase effect, rather than to lithology effects. Indeed, the mineralogical composition (quartz, albite, orthoclase and smectite) of the soil horizons does not vary according to soil type, land cover and/or bedrock. However, as seen in part 4.1.2, Ti presented an independent behavior influenced by bedrock types (Fig. 6), which could explain the higher concentrations than in European soils.

Rb, Fe and Mn were not influenced by soil type, bedrock or land cover type, while Ca seemed to be linked with the latter (Fig. 6). Given the geological context of the Egoutier catchment, calcite and plagioclase are the two main bearing phases of Ca (Négre and Grosbois, 1999) and low contents of Ca could therefore be partly explained by the virtual absence of calcite at the catchment scale (Table 3). Ca is highly soluble (De Vos et al., 2006), mostly under low pH conditions (Bailey et al., 1996). Topsoils pH values ranged between 6.5 and 8.3 (median value of 7.1, Soucémariadin and Verbègue, 2007) suggesting that Ca leaching was not the main process involved in its distribution. Ca is a crucial element for the mineral nutrition of trees (Drouet and Herbauts, 2008) and this could explain why Ca was mainly representative of subsoil samples and influenced by land cover types (Fig. 6). Rb is mainly hosted by K-feldspar (Beaucaire and Michard, 1982) and shows strong affinity with clay minerals after weathering (Négre et al., 2018a). Higher trends than European soils can thus be linked with the granitic sources of the fluvial bedrocks providing high supplies in K-feldspar and sandy-clay soils offering high stocks of secondary minerals. Regarding Fe, its depletion in topsoil compared to the European soils can be caused by its high mobility in Redoxisol because of redox reactions (Pollet, 2009). Dissimilarities in Mn contents can be correlated with the mineralogical and physicochemical characteristics of the investigated soils.

Surprisingly, couples of chemical elements known to follow the same trends during weathering, biochemical and redox processes, such as Ca/

Sr (Bailey et al., 1996), K/Rb (Huntley and Hancock, 2001) and Fe/Mn (Kabata-Pendias and Pendias, 2001) were not observed. In our case, the observed chemical elements distribution was mainly driven by parent mineral composition, weathering resistance, potential interaction with secondary phases, or the inherent dynamic of hydromorphic sandy-clay soils, leading to these dissimilarities. Only Ca, and particularly Ti were slightly influenced by study-case parameters, such as land cover and bedrock.

4.2.2. Behavior of the chemical elements in the soil profiles

Numerous chemical processes occur during weathering: dissolution, hydration, hydrolysis, oxidation, reduction and carbonatization (Kabata-Pendias and Pendias, 2001), implying changes in mineral chemical composition by the leaching of alkaline/alkaline earth cations. Parent minerals therefore tend to disappear depending on their weathering resistance, while secondary ones are created (Oludare, 2017). Comparing soil elemental composition with the parent material, Kabata-Pendias and Pendias (2001) highlighted element mobility during pedogenic processes. As bedrock was not sampled during the present survey, the geochemistry of one selected subsoil was taken as representative of the local geochemical background. The S8 profile subsoil layer (Fig. 1) was thus chosen since its composition was representative of all soil profiles. The enrichment factors (EF, Eq. (1)) were therefore calculated both using S8 composition as a reference, and considering Ti as a conservative element. EF should be used with caution since the behavior and weathering of some chemical elements in soil profiles can reflect fractionation through uptake by plants, bonded to organic material or forming new minerals (Sucharovà et al., 2012). For instance, Reimann and de Caritat (2000) suggested that EF mainly reflect the relative solubility of elements. In this study, EF were therefore considered as reflecting both the fractionation and continuity of near-surface processes: weathering and erosion. To visualize general elemental behaviors at catchment scale, boxplots of calculated EF were constructed (Fig. 7). To distinguish retention, fractionation or illuviation processes causing these observations, elemental contents were normalized to fine grain-size particles (0–63 µm) as follows:

$$[EI]_{\text{Norm}} = [EI]_{\text{sample}} / (0-63 \mu\text{m}) \quad (2)$$

With $[EI]_{\text{sample}}$ the elemental concentration of each sample in µg/g and (0–63 µm) the percentage of this grain-size fraction. Normalized contents were represented as binary plots (Fig. 8). Given the uncertainties on micas low presence and type, their potential role in the geochemical effects of weathering is not discussed. Three behaviors were distinguished in topsoil layers (Fig. 7).

K and Sr presented a mean EF of 1.1 (Fig. 7), confirming no enrichment in topsoil layers, which is consistent with European trends (De Vos et al., 2006; Reimann et al., 2014a, 2014b). K and Sr are highly mobile elements (De Vos et al., 2006) whose main parent minerals are different: K-feldspar for K (Négre and Grosbois, 1999) and plagioclase and K-feldspar for Sr (Blum and Erel, 1997), respectively. K-feldspars are more resistant than plagioclases to weathering processes (Goldich, 1938) but Sr release from detrital feldspars is a slow process (De Vos et al., 2006). Even if Sr is known to be incorporated in clay minerals (Kabata-Pendias and Pendias, 2001), cations with low hydration energy, such as K^+ , are preferentially fixed by clays (Sawhney, 1972). Despite that, preferential incorporation of K in subsoil clay minerals can be balanced by high rates of K released in topsoil layers by decomposing leaf litters (Laskowski et al., 1995). Similarly, Sr mobility can be limited by its strong interaction with organic matter mainly contained in topsoils (Kabata-Pendias and Pendias, 2001). K and Sr normalized contents were linear and showed similar evolutions (Fig. 8). Nevertheless, a phase effect illustrates their interaction with clay minerals in subsoil layers (Fig. 8).

Fe, Ca and Rb presented mean EF lower than 1 (Fig. 7), illustrating a depletion of these elements in topsoil samples, also consistent with

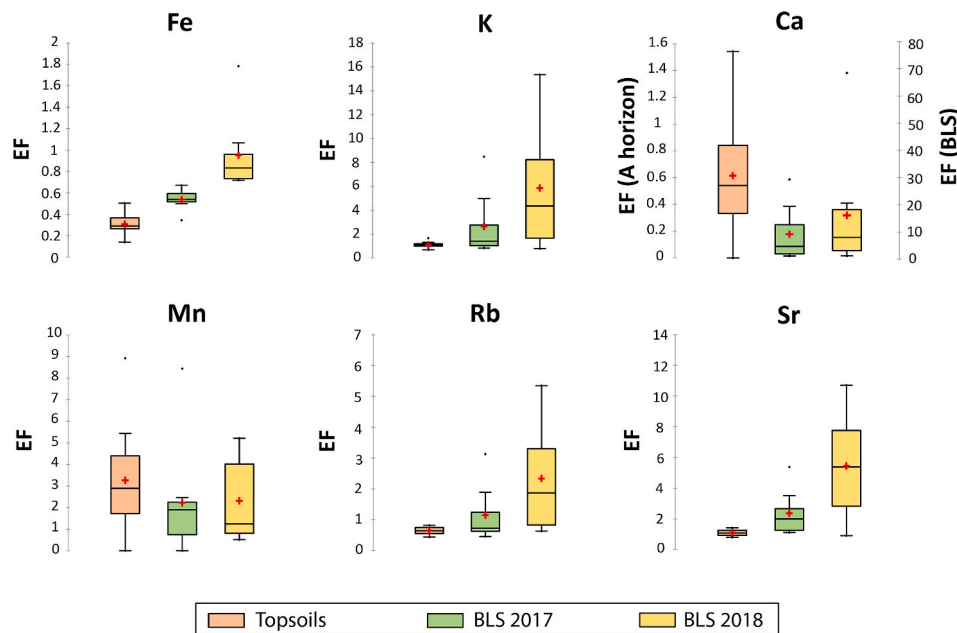


Fig. 7. Enrichment factors (EF) calculated for topsoil samples and for the two bed-load sediment (BLS) sample sets dating from 2017 to 2018.

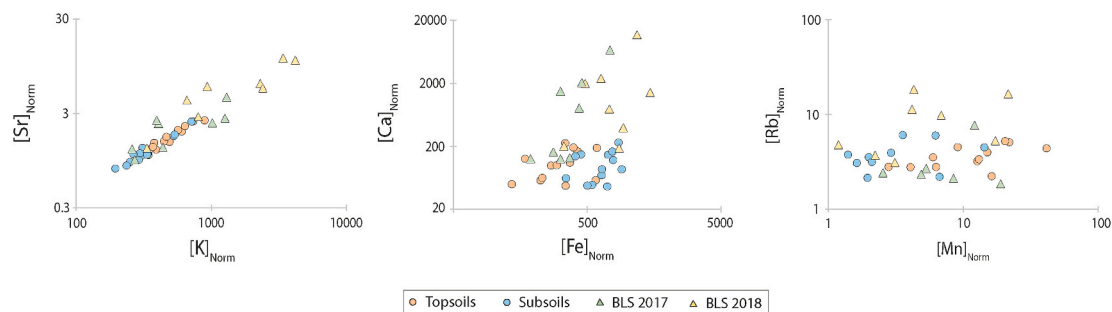


Fig. 8. Evolution of the chemical elements between soils and bed-load sediments (BLS) normalized by fine grain-size particles (0–63 μm , Eq. (2)).

European trends, except for Rb (De Vos et al., 2006; Reimann et al., 2014a, 2014b). On the one hand, results reflected the effect of redox reactions on Fe vertical distribution (Favrot and Vizier, 1995) and its strong interactions with clay minerals (Pollet, 2009). Indeed, in spite of the weak mobility of Fe (Négre and Deschamps, 1996), its solubility is favored in saturated hydromorphic soils, as is its precipitation as oxo/hydroxydes and/or its adsorption on clay minerals (Kabata-Pendias and Pendias, 2001), mostly located in subsoil layers (Fig. 3). Fe normalized contents evidenced a low differentiation between topsoil and subsoil layers (Fig. 8) confirming the combination of secondary minerals precipitation and its adsorption on clays. On the other hand, the results plotted in Fig. 7 demonstrate Ca and Rb leaching by weathering of their primary minerals. The high variability of EF for Ca (Fig. 7) can be explained by different mean values according to land cover types: 0.28 in topsoil layers under coniferous forests, 0.42 in those under hardwood forests, and 1.15 in those under agricultural parcels. These differences suggest liming of agricultural parcels given the importance of Ca for soil exchange complexes (Drouet and Herbauts, 2008), favouring nutrient availability (Holland et al., 2018). Furthermore, Ca leaching appeared higher in topsoil layers under coniferous forests which might be the result of a typical soil acidification (Hornung, 1985). Nevertheless, normalization demonstrates a matrix effect responsible for higher contents in subsoil layers (Fig. 8). Negatively-charged clay surfaces can adsorb divalent ions more strongly than monovalent ones (De Vos et al., 2006). The distribution of Ca is thus also driven by interactions with secondary phases. Rb distribution is driven by a combination of

unaltered K-feldspars in topsoil, highlighted by K distribution, and illuviation of clay minerals to subsoil layers confirmed by the absence of phase effect after normalization (Fig. 8). This could elucidate the difference with European top-/subsoil ratios where a constant Rb content is observed at profile scale (De Vos et al., 2006).

Mn presented a mean EF of 3.3, demonstrating a high enrichment in topsoil layers. This is consistent with previous results but not with constant European trends (De Vos et al., 2006). Soluble and exchangeable, Mn^{2+} are dominant cations under strongly acidic conditions, and are immobilized in neutral to basic soils (Adam and Beaugelin-Seiller, 2005; De Vos et al., 2006). The soil profiles in the Egoutier catchment have a mean pH value of 7.35 (Soucémariadin and Verbègue, 2007), Mn could thus form insoluble oxides under oxidizing conditions (De Vos et al., 2006), which cannot be destabilized afterwards. It could explain the difference with the Fe pattern. Moreover, normalization with fine grain-size particles (0–63 μm , Eq. (2)) highlighted low differences between topsoil and subsoil layers concentrations (Fig. 8), suggesting a behavior slightly influenced by phase effects.

Weathering processes have variable consequences with respect to local climate, mineralogic and pedogenic characteristics of the studied site. Moreover, the element distribution demonstrated different influencing factors. Some elements presented low mobility because of biological supplies (K) or immobilization by redox reactions (Mn) and organic matter fixation (Sr), while others showed high mobility induced by high leaching rates (Fe, Ca, Rb) enhanced by redox reactions (Fe), illuviation processes (Rb) and soil acidification (Ca). In spite of low

weathering rates and variable mobilities, all the investigated elements are at least slightly subjected to leaching processes and interactions with secondary mineral phases, except strongly immobilized ones.

4.3. Geochemical impact of erosion processes

4.3.1. Behavior of the geochemical elements in the bed-load sediment

Suspended particulate matter carried by streams and rivers is the result of rock and soil erosion processes. Particles are therefore composed of selected resistant primary minerals and secondary phases, controlling the transport and deposition dynamics of associated elements over continental areas (Viers et al., 2009) and controlling the behaviors of these elements in the sedimentary cycle (Nesbitt et al., 1980). Grain size distribution and elemental sediment contents (Defersha and Melesse, 2012) represent two key parameters to decipher these kinds of patterns. To visualize erosion effects on elemental behaviors at catchment scale, boxplots of bed-load sediments EF were compared to topsoil ones (Fig. 7). Moreover to distinguish selective erosion, transport or deposition processes causing these observations, elemental contents normalized to fine grain-size particles (0–63 μm , Eq. (2)) were represented as binary plots (Fig. 8).

Firstly, all the investigated elements except for Mn presented higher EF in BLS than in topsoil layers (Fig. 7).

Mn contents were similar in topsoil, in BLS and in subsoil layers after normalization (Fig. 8), evidencing a behavior resulting from phase effects. Mn lower enrichments in BLS are therefore due to dilution by other mineral phase supplies. Ghadiri and Rose (1991) demonstrated that eroded sediments generally present higher contents in chemical elements than soils. Erosion processes can destabilize aggregates in soils, but aggregates can also be formed directly in streams. However, the proportions of this second type of aggregate appear to be less (Ghadiri and Rose, 1991). Higher EF for Fe, K, Ca, Rb and Sr in BLS could imply, for instance, a phase effect by selective erosion of secondary clay minerals as these minerals fixed the weathered chemical elements and are preferentially transported by runoff. However, that does not explain the large enrichments in Ca. Higher BLS contents could also be linked with a preferential deposit of coarser particles (Fig. 3) made of K-feldspars and plagioclases (Table 2), rich in K, Rb and Ca, Sr, respectively. Although clay minerals are more prone to be exported by erosion, the transport of other mineral phases can be facilitated by break-up processes (Anderson et al., 2007) and a matrix effect should also be considered as it changes the mineral phases composing each particle size fractions.

Secondly, all the chemical elements except Fe presented mean EF higher than 1 in BLS compared to subsoil layers (Fig. 7). Apart from K, these results are consistent with European stream sediments (De Vos et al., 2006). K and Sr followed similar dynamics with mean EF of 2.6 and 2.4 in 2017, 5.8 and 5.4 in 2018, respectively (Fig. 7) testifying to K and Sr contents in BLS and higher inputs in 2018. Besides, Négrel (1999), demonstrated that Sr is subject to depletion in sediments because of the presence of K-feldspars, but Sr contents can also be caused by detrital feldspars (De Vos et al., 2006). Moreover, K and Sr associated with both unaltered feldspars and clay minerals seem to have the same sensitivity to erosion. While no phase effect was observed between the two years of sampling, K and Sr demonstrated different BLS particle sizes. The difference observed with European soils for K contents could therefore be explained both by low weathering rates and high feldspar content within the Egoutier catchment.

The Rb behavior in BLS was similar to that of K and Sr but enrichments were lower with mean EF of 1.1 and 2.3 in 2017 and 2018, respectively (Fig. 7). The same Rb contents in BLS and in topsoil in 2017 after normalization (Fig. 8) evidenced its enrichment in sediments by a selective erosion of clay minerals. Moreover, Négrel and Deschamps (1996) observed Rb depletion in sediments compared to the average contents of basaltic parent rocks while Négrel (1999) observed Rb enrichment in sediments compared to the average contents of granitic parent rocks. The Rb mean EF close to 1 in 2017 (Fig. 7) and the same

evolution for K suggest the contribution of additional topsoil layers supplied by almost unaltered K-feldspar from the erosion of granitic bedrocks.

Fe enrichments in BLS remained below 1 (mean EF of 0.9 and 0.5, respectively, Fig. 7) suggesting its depletion in BLS compared to subsoil layers. Indeed, lower Fe contents in sediments were already demonstrated by Négrel (1999) and seem to be caused by higher proportions of K-feldspar. Despite the selective erosion of clay minerals, leading to higher enrichments in BLS than in topsoil (Fig. 7), the dilution of Fe contents suggests that topsoil layers are the main contributors to BLS.

Ca presented very high enrichments in BLS with mean EF of 9.2 in 2017 and 16.2 in 2018, respectively (Fig. 7). These values are surprising given the absence of carbonaceous phases (Table 3) and the leaching of this element in soils. The highest enrichments were observed on the release of rainwaters from anthropized areas (sample 6b) and of the PH sewage waters (sample 3), respectively. These enrichments could therefore be due to anthropogenic supplies, and more particularly to runoff on artificial surfaces made of calcareous gravels. Besides, calcite was observed in sample 6b (Table 3).

Natural fractionation of the investigated elements appears to be driven both by weathering and erosion. The combination of these two processes was moreover already demonstrated by Reimann and de Caritat (2005). On the one hand, erosion induced variations of the mineral phases occurring in each grain-size fraction, except for highly insoluble minerals; on the other hand, supplying layers and selective erosion explained variations in element contents (K, Sr, Rb and Fe). Other elements, such as Mn, seem to remain independent from preferential erosion: diluted in BLS (Mn), or artificially added by the runoff on anthropized areas (Ca).

4.3.2. Annual variability of bed-load sediment geochemistry

Erosion and deposition processes depend on numerous local factors such as rainfall intensity, infiltration, runoff rates, soil properties and soil surface conditions (Defersha and Melesse, 2012). These factors differed throughout the two years of sampling, especially the amount of rain. Only 0.8 mm of rain fell 48 h before the field campaign in 2017, while 7.3 mm fell before the 2018 campaign. This difference enables visualization of erosion rates, potential selectivity as well as transportation and deposition variabilities at low temporal scales to be visualized. To evidence the geochemical influence and spatial variabilities of rain amounts, binary plots with the enrichment factors (EF) of elements with different observed behaviors were constructed (Fig. 9).

Globally, no difference was observed for Mn mean enrichments between the 2017 and 2018 sample sets (Fig. 7), demonstrating quite similar supplies in Mn oxides during erosion, as topsoil layers were the main source of BLS. However, this observation depends on rainwater flow paths, as shown by the spatial evolution of Mn EF: all the samples presented increasing EF in 2018 except those collected at sewage and stormwater outfalls (BLS-1, 3, 5 and 6b, Fig. 9). Topsoil supplies to BLS were thus locally diluted where runoff from urban areas contributed. The Mn geochemical signature thus appeared constant at catchment scale but was mainly driven by topsoil contributions to BLS, which were highly dependent on permeable areas.

Contrary to Mn, EF calculated for the 2018 sample set were always higher for all the other elements investigated (Figs. 7 and 9), highlighting the strong covariation between element contents and rainfall amounts.

The mean EF for K and Sr were more than twice as high in BLS dating from 2018 than those from 2017 (Fig. 7), evidencing higher inputs. Samples collected in 2018 presented a coarser composition (Fig. 3), confirming higher feldspar erosion rates and deposition. Moreover, these differences were not linked with a potential phase effect (Fig. 8) supporting K and Sr incorporation in different mineral phases and break-up processes explaining their presence in all grain-size fractions. Nonetheless, K EF spatial evolution showed the highest increases where fewer fine grain-size particles deposited (BLS-2, 3, 4 and 7, Figs. 9 and

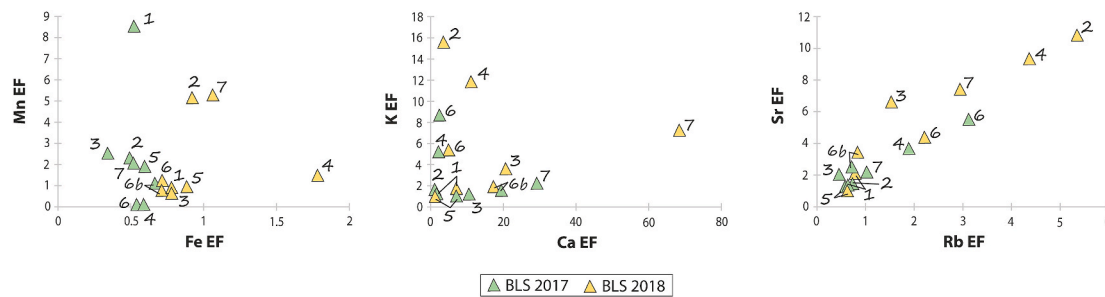


Fig. 9. Evolution of geochemical enrichment factors (EF) between 2017 and 2018 bed-load sediment (BLS) sample sets.

3), suggesting influence of longer fine particle (<63 μm) transportation distances in 2018. Likewise, 2018 Sr EF decreased only on both sides of the pond (BLS-5 and 6, Fig. 9), where the proportions of fine grain-size particles declined the least (Fig. 3).

The Rb evolution in BLS was quite similar but lower than K and Sr, with mean EF that were twice as high in 2018 as in 2017 (Fig. 7). Strongly incorporated in K-feldspar as in clay minerals, the 2018 increase was due to enhanced particle supplies and selective erosion of clay. Its presence in the two mineral phases is evidenced by well differentiated Rb contents between topsoil and subsoil layers, not resulting from higher contents of clay minerals (Fig. 8). Moreover, its spatial evolution was quite similar to that of K and Sr ones, with the highest increases in the coarser samples of 2018 (BLS-2, 3, 4 and 7, Fig. 9). EF for Rb in 2018 may thus evidence the contribution of subsoil layers and coarser deposits in transportation zones because of higher rainfall.

Fe presented a higher EF in 2018 than in 2017, both locally (Fig. 9) and at catchment scale (Fig. 7), but the increase was lower than that of Rb. Fe is mainly hosted by clay minerals from subsoil layers. Like Rb, 2018 enrichments could be the result of selective erosion of clay minerals combined to higher contributions from the Fe-rich layer as 2018 BLS had a coarser composition (Fig. 3) and Fe dynamic was not due to phase effects (Fig. 8).

Ca behaves similarly to Fe but the higher mean EF observed in 2018 is driven by a phase effect (Fig. 8), reflecting higher supplies by the runoff on anthropized areas due to rain amounts, and the concentration of Ca in one particular grain-size fraction. These effects are visible in the local evolution of Ca EF: samples collected from urban rainwater contributions presented a higher increase in Ca (BLS-1 and 3, Fig. 9) and in the coarser grain-size fraction (250–1600 μm , Fig. 3). This evolution was not observed in sample 6b, highlighting more transportation in 2018, as the highest increase in Ca was shown at the catchment outlet (Fig. 9).

The sediment geochemistry is also influenced by both depletion and the transportation/deposition dynamic of selected grain-size fractions and mineral phases. Therefore, rain amounts drive the supplying quantities but also the sources of particles within soil profiles and in the catchment. Deviations of each element from their mean EF (Fig. 7) evidence high deposition zones and input heterogeneities. These differences are linked with the pond and the impermeable urban areas for some elements (Mn, Ca).

5. Conclusions

Despite a bedrock fluvial origin and low chemical variations according to land cover and bedrock types, the small scale of the Egoutier catchment allows a good visualization of silicate weathering and erosion processes, as well as stream transportation and deposition dynamics. Enrichment factor (EF) calculation was a useful tool to understand both the fractionation and continuity of these near-surface processes as soil geochemical profiles were not well differentiated.

In the case of low weathering rates, except chemical elements that were strongly immobilized, because of redox reactions for example,

most of the elements are only slightly subjected to leaching. However, slow weathering enabled the identification of different forcing factors. Egoutier catchment hydromorphic soils are strongly controlled by redox reactions, but the main characteristic driving the specific elemental distribution within soil profiles is necessarily the weathering resistance of primary minerals. Combined to that, some characteristics, such as plant uptake and release, play ubiquitous roles, while others, such as illuviation processes or soil acidification, are site-dependent.

Influencing factors during erosion processes have more complex consequences. Firstly, as already known, a selection of depleted particles occurs favoring a preferential erosion of fine grain-sizes, such as clay minerals. However, modifications of mineral grain sizes through disaggregation or break-up processes can encourage the erosion of other mineral phases. Beyond that, the main factors controlling sediment geochemistry are erosion rates, particle sources, and stream transportation/deposition dynamics. Logically, more depleted particles are supplied to sediments during periods of higher rainfall. This leads to higher enrichments in every chemical element except those mainly contained in topsoil, because subsoil layer particles also contribute to bed-load sediments (BLS) when soils are saturated and higher contributions of urban rainwaters buffered topsoil supplies to BLS. Moreover, longer transportation distances of fine grain-size particles lead to local enrichments of elements carried by coarser particles. Furthermore, caution must be taken concerning some elements which can be artificially supplied in this kind of peri-urban stream.

BLS geochemistry results thus from the combination of textural and mineralogical selectivity during erosion, but also from sources within soil profiles and waterflow equilibrium between deposition and transportation, which are directly dependent on the characteristics of rainfall events. Therefore, BLS EF scattering highlights different soil profile sensitivities to erosion and sedimentary dynamic variations along the watercourse. These observations provide useful information to understand and predict sediment behavior and associated geochemistry. It could therefore be interesting to conduct similar studies on suspended particle geochemistry correlated with more detailed pluviometric characteristics than just rain amounts. A better characterization will allow geochemical modeling to be applied to erosion processes and river particulate transportation. The peri-urban context of this watershed also allows the same application for the geochemistry of contaminants, supplied by sewage water inputs and urban stormwater runoff.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

This work and the PhD grant of L. Ledieu were funded by the Région Centre Val de Loire (France) and are part of the Academic Initiative Project MOSAIC led by A. Simonneau. This work was also supported by a

grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investments d’Avenir” Programme LabEx VOLTAIRE, 10-LABX-0100. This study benefited from collaboration with the GêhCO laboratory and J-P. Bakyonoo is warmly thanked for his help during analysis. We are grateful to P. Penhoud for analytical and technical support in XRD analysis. L. Baude, H. Alphonse and S. Picault are thanked for the sampling authorization at the G. Daumézou hospital and in the town of Semoy. We acknowledge F. Romain and S. Valdelièvre for their support during the soil survey.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104743>.

References

- Anderson, S.P., Von Blanckenburg, F., White, A.F., 2007. Physical and chemical controls on the critical zone. *Elements* 3 (5), 315–319.
- Bailey, S.W., Hornbeck, J.W., Driscoll, C.T., Gaudette, H.E., 1996. Calcium inputs and transport in a base-poor forest ecosystem as interpreted by Sr isotopes. *Water Resour. Res.* 32 (3), 707–719.
- Baize, D., Girard, M.C., Beaudou, A.G., Poss, R., 2009. *Référentiel Pédologique 2008*. Quae, Versailles.
- Barbieri, M., 2016. The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. *J. Geol. Geophys.* 5 (237), 1–4.
- Barrows, H.L., Kilmer, V.J., 1963. Plant nutrient losses from soils by water erosion. *Adv. Agron.* 15, 303–316.
- Beaucaire, C., Michard, G., 1982. Origin of dissolved minor elements (Li, Rb, Sr, Ba) in superficial waters in a granitic area. *Geochem. J.* 16 (5), 247–258.
- Berger, G., Desprez, N., 1969. Carte de France (1/50 000), “Orléans (363)”. BRGM, Orléans.
- Bernasconi, S.M., Biglink Project Members, 2008. Weathering, soil formation and initial ecosystem evolution on a glacier forefield: a case study from the Damma Glacier, Switzerland. *Mineral. Mag.* 72 (1), 19–22.
- Blum, J.D., Erel, Y., 1997. Rb-Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: the importance of biotite weathering. *Geochem. Cosmochim. Acta* 61 (15), 3193–3204.
- Bormann, F.H., Likens, G.E., 1967. Nutrient cycling. *Science* 155 (3761), 424–429.
- Boyle, J.R., Voigt, G.K., 1973. Biological weathering of silicate minerals. *Plant Soil* 38 (1), 191–201.
- Brady, P.V., 1991. The effect of silicate weathering on global temperature and atmospheric CO₂. *J. Geophys. Res.: Solid Earth* 96 (B11), 18101–18106.
- Butt, C.R.M., 1992. Physical weathering and dispersion. In: *Handbook of Exploration Geochemistry*, vol. 4. Elsevier Science BV, pp. 97–113.
- Cerdan, O., Le Bissonnais, Y., Couturier, A., Bourennane, H., Souchère, V., 2002. Rill erosion on cultivated hillslopes during two extreme rainfall events in Normandy, France. *Soil Tillage Res.* 67, 99–108.
- Cleaves, E.T., Godfrey, A.E., Bricker, O.P., 1970. Geochemical balance of a small watershed and its geomorphic implications. *Geol. Soc. Am. Bull.* 81 (10), 3015–3032.
- Cornu, S., Lucas, Y., Lebon, E., Ambrosi, J.P., Luizão, F., Rouiller, J., Bonnay, M., Neal, C., 1999. Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma* 91 (3–4), 281–295.
- Cullers, R.L., Barrett, T., Carlson, R., Robinson, B., 1987. Rare-earth element and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the wet mountains, Colorado. *U.S.A. Chem. Geol.* 63, 275–297.
- Cullers, R., 1988. Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia. *U.S.A. Lithos* 21, 301–314.
- Delmas, M., Pak, L.T., Cerdan, O., Souchère, V., Le Bissonnais, Y., Couturier, A., Sorel, L., 2012. Erosion and sediment budget across scale: a case study in a catchment of the European loess belt. *J. Hydrol.* 420, 255–263.
- Defersha, M.B., Melesse, A.M., 2012. Effect of rainfall intensity, slope and antecedent moisture content on sediment concentration and sediment enrichment ratio. *Catena* 90, 47–52.
- De Vos, W., Tarvainen, T., Salminen, R., Reeder, S., De Vivo, B., Demetriades, A., Pirc, S., Batista, M.J., Marsina, K., Ottesen, R.T., O’Connor, P.J., Bidovec, M., Lima, A., Siewers, U., Smith, B., Taylor, H., Shaw, R., Salpeteur, I., Gregorauskiene, V., Halamić, J., Slaninka, I., Lax, K., Gravesen, P., Birke, M., Breward, N., Ander, E.L., Jordan, G., Duris, M., Klein, P., Locutura, J., Bel-lan, A., Pasieczna, A., Lis, J., Mazreku, A., Gilucis, A., Heitzmann, P., Klaver, G., Petersell, V., 2006. *Geochemical Atlas of Europe: Part 2: Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables, Figures, Maps, and Related Publications*. Geological Survey of Finland.
- Douglas, I., 2012. Peri-urban ecosystems and societies: transitional zones and contrasting values. In: *The Peri-Urban Interface*. Routledge, pp. 41–52.
- Drouet, T., Herbauts, J., 2008. Evaluation of the mobility and discrimination of Ca, Sr and Ba in forest ecosystems: consequence on the use of alkaline-earth element ratios as tracers of Ca. *Plant Soil* 302 (1–2), 105–124.
- Emberson, R., Hovius, N., Galy, A., Marc, O., 2016. Chemical weathering in active mountain belts controlled by stochastic bedrock landsliding. *Nat. Geosci.* 9 (1), 42.
- Favrot, J., Vizier, J.F., 1995. Sols à caractères hydromorphes. *Référentiel pédologique*, pp. 181–189.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allegre, C.J., 1999. Geochemistry of large river suspended sediments: silicate weathering or recycling tracer? *Geochem. Cosmochim. Acta* 63 (23–24), 4037–4051.
- Ghadiri, H., Rose, C.W., 1991. Sorbed chemical transport in overland flow: II. Enrichment ratio variation with erosion processes. *J. Environ. Qual.* 20 (3), 634–641.
- Goldich, S.S., 1938. A study in rock-weathering. *J. Geol.* 46 (1), 17–58.
- Grau, H.R., Hernandez, M.E., Gutierrez, J., Gasparri, N.I., Casavecchia, E.E., Flores-Ivaldi, E.E., Paolini, L., 2008. A peri-urban neotropical forest transition and its consequences for environmental services. *Ecol. Soc.* 13 (1).
- Grosbois, C., Négrel, Ph, Fouillac, C., Grimaud, D., 2000. Dissolved load of the Loire River: chemical and isotopic characterization. *Chem. Geol.* 170, 179–201.
- Harriss, R.C., Adams, J.A., 1966. Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks. *Am. J. Sci.* 264 (2), 146–173.
- Heindel, R.C., Lyons, W.B., Welch, S.A., Spickard, A.M., Virginia, R.A., 2018. Biogeochemical weathering of soil apatite grains in the McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Geoderma* 320, 136–145.
- Holland, J.E., Bennett, A.E., Newton, A.C., White, P.J., McKenzie, B.M., George, T.S., Pakeman, R.J., Bailey, J.S., Fornara, D.A., Hayes, R.C., 2018. Liming impacts on soils, crops and biodiversity in the UK: a review. *Sci. Total Environ.* 610, 316–332.
- Hornung, M., 1985. Acidification of soils by trees and forests. *Soil Use Manag.* 1 (1), 24–27.
- Huntley, D.J., Hancock, R.G.V., 2001. The Rb contents of the K-feldspar grains being measured in optical dating. *Ancient TL* 19 (2), 43–46.
- Johnson, C.C., Ander, E.L., 2008. Urban geochemical mapping studies: how and why we do them. *Environ. Geochem. Health* 30 (6), 511.
- Johnson, N.M., Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., 1968. Rate of chemical weathering of silicate minerals in New Hampshire. *Geochem. Cosmochim. Acta* 32 (5), 531–545.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, London, New York, Washington D.C.
- Kuhlmann, H., Claassen, N., Wehrmann, J., 1985. A method for determining the K-uptake from subsoil by plants. *Plant Soil* 83, 449–452.
- Larue, J.-P., Etienne, R., 2000. Les Sables de Lozère dans le Bassin parisien : nouvelles interprétations. *Géologie de la France* 2, 81–94.
- Laskowski, R., Berg, B., Johansson, M.-B., McLaugherty, C., 1995. Release pattern for potassium from decomposing forest needle and leaf litter. Long-term decomposition in a Scots pine forest. IX. *Can. J. Bot.* 73, 2019–2027.
- Likens, G.E., Cowan Jr., J.H., 1992. *The Ecosystem Approach: its Use and Abuse*. Ecology Institute.
- Marrero, S.M., Hein, A.S., Naylor, M., Attal, M., Shanks, R., Winter, K., Woodward, J., Dunning, S., Westoby, M., Sugden, D., 2018. Controls on subaerial erosion rates in Antarctica. *Earth Planet Sci. Lett.* 501, 56–66.
- Marshall, D.C.W., Bayliss, A.C., 1994. *Flood Estimation for Small Catchments*. Institute of Hydrology.
- Martin, J.-M., Meybeck, M., 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.* 7, 173–206.
- Milnes, A.R., Fitzpatrick, R.W., 1989. Titanium and zirconium minerals. *Miner. Soil Environ.* 1131–1205.
- Négrel, Ph, 1999. Geochemical study of a granitic area—the Margeride Mountains, France: chemical element behavior and 87Sr/86Sr constraints. *Aquat. Geochem.* 5 (2), 125–165.
- Négrel, Ph, Deschamps, P., 1996. Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central (France): chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquat. Geochem.* 2 (1), 1–27.
- Négrel, Ph, Grosbois, C., 1999. Changes in chemical and 87Sr/86Sr signature distribution patterns of suspended matter and bed sediments in the upper Loire river basin (France). *Chem. Geol.* 156 (1–4), 231–249.
- Négrel, Ph, Pauwels, H., Chabaux, F., 2018a. Characterizing multiple water-rock interactions in the critical zone through Sr-isotope tracing of surface and groundwater. *Appl. Geochem.* 93, 102–112.
- Négrel, Ph, Ladenberger, A., Reimann, C., Birke, M., Sadeghi, M., the GEMAS Project Team, 2018b. Distribution of Rb, Ga and Cs in agricultural land soils at European continental scale (GEMAS): implications for weathering conditions and provenance. *Chem. Geol.* 479, 188–203.
- Nelson, D.J., 1973. Measurement and sampling of outputs from watersheds. In: *Analysis of Temperate Forest Ecosystems*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 257–267.
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Prict, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochem. Cosmochim. Acta* 44 (11), 1659–1666.
- 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.
- Oludare, F.V., 2017. Effects of weathering and erosion on the geochemistry of rocks and soils. *Int. J. Sci. Res. Sci. Technol.* 3 (6), 74–80.
- Palis, R.G., Okwach, G., Rose, C.W., Saffigna, P.G., 1990. Soil erosion processes and nutrient loss. 1. The interpretation of enrichment ratio and nitrogen loss in runoff sediment. *Soil Res.* 28 (4), 623–639.
- Parker, R.L., 1967. Composition of the earth’s crust. In: *Data of Geochemistry*. United States Government Printing Office.
- Pickering, W.F., 1986. Metal ion speciation—soils and sediments (a review). *Ore Geol. Rev.* 1 (1), 83–146.
- Pierret, M.C., Cotel, S., Ackerer, P., Beaulieu, E., Benarioumlil, S., Boucher, M., Boutin, R., Chabaux, F., Delay, F., Fourtet, C., Friedmann, P., Fritz, B., Gangloff, S.,

- Girard, J.-F., Legtchenko, A., Viville, D., Weill, S., Probst, A., 2018. The Strengbach catchment: a multidisciplinary environmental sentry for 30 years. *Vadose Zone J.* 17 (1).
- Pollet, E., 2009. *Vademecum des sols hydromorphes*. Office national de l'eau et des milieux aquatiques.
- Poszwa, A., Dambrine, E., Pollier, B., Atteia, O., 2000. A comparison between Ca and Sr cycling in forest ecosystems. *Plant Soil* 225 (1–2), 299–310.
- Reimann, C., de Caritat, P., 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environ. Sci. Technol.* 34 (24), 5084–5091.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Appl. Geochem.* 17 (3), 185–206.
- Reimann, C., de Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337 (1–3), 91–107.
- Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P. (Eds.), 2014a. Chemistry of Europe's Agricultural Soils - Part A: Methodology and Interpretation of the GEMAS Dataset. *Geologisches Jahrbuch (Reihe B)*. Schweizerbarth, Stuttgart, p. 528.
- Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P. (Eds.), 2014b. Chemistry of Europe's Agricultural Soils - Part B: General Background Information and Further Analysis of the GEMAS Dataset. *Geologisches Jahrbuch (Reihe B)*. Schweizerbarth, Stuttgart, p. 352.
- Richter, D.D., Bacon, A.R., Brecheisen, Z., Mobley, M.L., 2015. Soil in the anthropocene. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 25 (1).
- Righi, D., Meunier, A., 1995. Origin of clays by rock weathering and soil formation. In: *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer, Berlin.
- Rowntree, K.M., Ntsaba, M.M., Van, B., Weaver, A., 1991. Changing Patterns of Erosion in a Peri-Urban Catchment, Maseru, Lesotho. International Association of Hydrological Sciences Publications, p. 203.
- Sawhney, B.L., 1972. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review. *Clay Clay Miner.* 20 (2), 93–100.
- Silva, S.H.G., Hartemink, A.E., dos Santos Teixeira, A.F., Inda, A.V., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2018. Soil weathering analysis using a portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometer in an Inceptisol from the Brazilian Cerrado. *Appl. Clay Sci.* 162, 27–37.
- Soucémariadin, L., Verbègue, B., 2007. Notice explicative de la carte des sols de Orléans (1/50 000). *Chambre d'agriculture du Loiret*, Orléans.
- Sucharovà, J., Suchara, I., Hola, M., Marikova, S., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., Englmaier, P., 2012. Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: what do they really show? *Appl. Geochem.* 27 (1), 138–145.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407 (2), 853–868.
- Wilson, M.C., Jackson, L.E., 2016. Urban geology: an emerging discipline in an increasingly urbanized world. *Earth magazine* March 34–41, 2016.
- Yang, J.L., Zhang, G.L., 2019. Si cycling and isotope fractionation: implications on weathering and soil formation processes in a typical subtropical area. *Geoderma* 337, 479–490.
- Zhang, C., Selinus, O., 1998. Statistics and GIS in environmental geochemistry—some problems and solutions. *J. Geochem. Explor.* 64 (1–3), 339–354.

SPATIAL DISTRIBUTION OF PHARMACEUTICALS WITHIN THE PARTICULATE PHASES OF A PERI-URBAN STREAM

L. LEDIEU¹, A. SIMONNEAU¹, T. THIEBAULT², L. FOUGERE³, E. DESTANDAU³, O. CERDAN⁴, F. LAGGOUN¹

¹Univ. Orléans, CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, F-45071, Orléans, France (lauriane.ledieu@cnrs-orleans.fr, anaelle.simonneau@univ-orleans.fr)

²EPHE, PSL University, UMR 7619 METIS (SU, CNRS, EPHE), 4 Place Jussieu, F-75005, Paris, France

³Univ Orléans, CNRS, ICOA, UMR 7311, 45067 Orléans, France

⁴BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans, France

Abstract

Pharmaceutical products (PPs) are consumed worldwide and are continuously released into hydrological environments, but are not efficiently removed by sewage treatment plants. Their occurrence within the dissolved phase has been extensively studied, but only a few articles concern solid matrices. The mechanisms and extent of sorption depend on the properties of both the molecules (degradability, charge, hydrophobicity) and the matrices (clay content, organic matter content), making the spatio-temporal distribution of PPs in natural environments complex and poorly elucidated. To improve our understanding of PP distribution at a catchment scale, this study investigated different groups of molecules with varying solubility and charges, in water, suspended particulate matter, bed-load and pond sediments. The Egoutier stream, which collects the sewage effluents from two health institutions sewage effluents, is a good candidate for this investigation. Results indicate that PP occurrences in the different particulate compartments were mainly regulated by their wastewater occurrences and charges. Particulate phases all along the Egoutier stream were characterized by a limited clay content (i.e. less than 1%) and significant organic carbon content (i.e. between 0.3% and 18.0%) favouring non-specific adsorption. Therefore, neutral PPs, exhibiting higher discharges, persistence and hydrophobicities in comparison with cationic and anionic molecules, were the most abundant PPs in the particulate phases of this catchment. In bed-load sediments, global PP spatial distributions reflected discharge sites and sedimentary accumulation zones, mostly that of organic matter. Spatial distributions of the more hydrophobic and persistent PP in the particulate phases thus followed the stream sedimentary dynamic.

I. Introduction

Environmental and societal concerns about the occurrence of pharmaceutical products (PPs) within aquatic systems started in the 1970s (Hignite & Azarnoff, 1977). These molecules are consumed worldwide (Jjemba, 2006; Gracia-Lor et al., 2010) and are continuously released into the environment (Loos et al., 2009) as chemical cocktails (Petrie et al., 2015; Kaushal et al., 2020). PPs can be bioaccumulated in aquatic organisms and transferred to the food chain (Sumpter et al., 1996), with negative effects on animal and human health (Gracia-Lor et al., 2010). Research efforts have therefore increased since the 1990s (Hughes et al., 2013) and PPs were qualified as an emerging class of contaminants (Boreen et al., 2003; Da Silva et al., 2011). The long-term ecotoxicological effects of these micropollutants remain unclear (Gracia-Lor et al., 2010) and thus represent a major environmental and societal issue. Understanding PP dynamics in hydrosystems is therefore needed in order to manage environmental contamination (Dobor et al., 2012; Petrie et al., 2015; Thiebault, 2020; Boulard et al., 2020).

In the European Union, about 3,000 PPs are approved for medical treatment (Da Silva et al., 2011), among which psychotropics (Calisto & Esteves, 2009), anti-inflammatory agents, β -blockers (Petrie et al., 2015) and analgesics (Verlicchi et al., 2010) are the most frequently prescribed. France has a high drug consumption; for example, in 2018 average spending per inhabitant amounted to 488 € (Leem, 2020). High releases are therefore observed in freshwater aquatic environments (Fekadu et al., 2019), but only a few studies have been conducted on French rivers (Tamtam et al., 2008; Munoz, 2009; Hughes et al., 2013). These studies evidenced the presence of PPs in both small and large basins comprising urban areas (Feitosa-Felizzola & Chiron, 2009; Mompelat et al., 2011).

Significant proportions of the consumed PPs can be excreted in an unchanged form (Baranowska & Kowalski, 2010), and therefore transferred toward wastewater treatment plants (WWTP). The presence of PPs in hydrosystems is then the consequence of the incomplete removal of PPs in domestic and hospital sewage in WWTPs (Kümmerer, 2009). These micropollutants are subject to degradation,

dilution and sorption processes but can be transported over long distances (Tamtam et al., 2008; Aminot et al., 2015). PPs are considered to be less persistent than other types of organic contaminants (such as polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls), as they have fewer interactions with particulate phases because of their lower hydrophobicity (Svahn & Björklund, 2015; Boulard et al., 2020) and are thus less likely to be transported through sediment transport (Loos et al., 2009). This pathway is consequently often neglected, but some PPs also display significant affinities with solid organic and mineral matrices (Löffler et al., 2005; Vazquez-Roig et al., 2010; Da Silva et al., 2011; Martínez-Hernández et al., 2014; Koba et al., 2018).

In recent decades, analytical procedures that assist in distinguishing and quantifying PPs in solid matrices have been developed especially through pressurized liquid extraction (PLE, Jelić et al., 2009) followed by ultra-high performance liquid chromatography in combination with tandem mass spectrometry (UHPLC-MS², Gracia-Lor et al., 2010). Studies evaluating PP distribution in sediments provide useful information as they may integrate larger time scales than the dissolved ones (Zhou & Broodbank, 2014). Moreover, as the fate of PPs mainly depends on their partitioning between dissolved and particulate phases, an understanding of the sorption processes is required (Martínez-Hernández et al., 2014). Several studies conducted through batch experiments therefore evaluated the type of interactions involved in PP adsorption (Yamamoto et al., 2009), the difference in molecules' mobility (Scheytt et al., 2005), the role of solid matrix composition and the potential desorption of PPs (Stein et al., 2008). Predicting the behaviour of PPs is complex because of the variety of processes and parameters involved in their adsorption (Al-Khazrajy & Boxall, 2016) but partitioning is mainly driven by both PP (structure, charge, hydrophobicity, persistence) and particle characteristics (composition, texture; Vazquez-Roig et al., 2012; Martínez-Hernández et al., 2014; Thiebault et al., 2016).

The spatio-temporal evolution of PPs certainly depends on sources, consumption and discharges (Petrie et al., 2015; Wilkinson et al., 2017). In particulate phases, this evolution is also driven by particle composition and texture as well as by the physico-chemical and hydrological conditions of the

hydrosystem (Kim & Carlson, 2007; De Castro-Català et al., 2016). Consequently, PPs may show high spatial variabilities between different aquatic environments. Wastewaters from medical institutions display higher emissions than domestic ones (Kümmerer, 2009; Verlicchi et al., 2010; Huber et al., 2016) and small hydrosystems are more sensitive to these contaminations because of a lower dilution of anthropogenic inputs (Da Silva et al., 2011). At a basin scale, different spatial evolutions have already been observed. Schultz et al. (2010) measured increasing concentrations downstream of the WWTP effluent whereas Aminot et al. (2015) measured the highest accumulation near sewage discharging sites, where sediments presented a high organic carbon content. The same observations were made by Da Silva et al. (2011) and Zhou and Broodbank (2014), but variabilities according to streamflow conditions were also recorded. At the Loire Bretagne basin scale, Amalric et al. (2011) correlated observed contents with urban pressure levels. Because of the complexity of these influencing factors, the spatio-temporal evolution of PPs in solid matrices is rarely investigated (Fairbairn et al., 2015), especially when it comes to integrating different compartments of the aquatic environment (Wilkinson et al., 2017).

In this context, the present study attempts to provide new insights into PP occurrences within particulate phases of a small peri-urban stream as these sites are often neglected while represent hotspots of contamination. Their occurrences were also used to study the spatio-temporal accumulation and/or transportation of this kind of contaminants at catchment scale, in both suspended particulate matter and sediments (bed-load and pond sediments). The catchment of the peri-urban Egoutier stream, a tributary of the Loire River, which collects the wastewaters from two medical institutions, was chosen as the study site. These point sources represent a good opportunity to improve our understanding of PPs spatio-temporal distribution as well as the impact of these effluents on stream quality.

10 PPs were investigated, based on their consumption in the European Union (e.g. psychotropics, anti-inflammatory agents, β -blockers and analgesics; Calisto & Esteves, 2009; Verlicchi et al., 2010;

Petrie et al., 2015) as well as their detection frequency in aquatic environments (e.g. anticonvulsants and opioids; Clara et al., 2004; Campos-Mañas et al., 2018). The occurrence of these PPs was investigated in the particulate phases at the catchment scale and in the dissolved phase of WWTP effluents. Environmental physico-chemical conditions, composition and textures of solid matrices were also characterized. Lastly, based on the analysis of PPs emissions and properties (persistence, charge state and lipophilicity), different factors driving the accumulation and spatial distribution of the molecules were identified.

II. Material and Methods

1. Study site and sampling method

The Egoutier catchment is located east of Orléans, in the Loire River basin (Fig. 1). Characterized by a temperate climate with an average annual rainfall of 650 mm (Soucémarianadin & Verbègue, 2007), this small lowland catchment (27 km²) is drained by the Egoutier stream. The mean slope gradient is 0.5% and the geological substrate is composed of Sologne sands and clays, Orléanais sands and Beauce limestone from upstream to downstream (Berger & Desprez, 1969).

To study the spatial evolution of PPs following a source-to-sink logic, the area investigated in this work was restricted to the upstream part of the catchment, covering 8 km² and including the Beulie pond in its central part (Fig. 1). In this part, the catchment is composed by solely of hydromorphic soils with clay-rich subsoil layers (Soucémarianadin & Verbègue, 2007). The Egoutier stream is thus supplied by stormwater runoff, but also by effluents from two WWTPs and two stormwater point sources from urban areas. The two WWTPs treat effluents from a central army pharmacy (CAP) and a psychiatric hospital (PH, Fig. 1), respectively. CAP effluents are continuously discharged at a flow rate of 7 m³/h, whereas PH effluents, with a treatment capacity of 400 beds, are not continuous and not monitored. Urban storm waters come from runoff processes on both CAP surfaces and urban areas in the eastern

part of the catchment. The latter are collected in a network and released into a tributary of the stream (BLS-13b, Fig. 1).

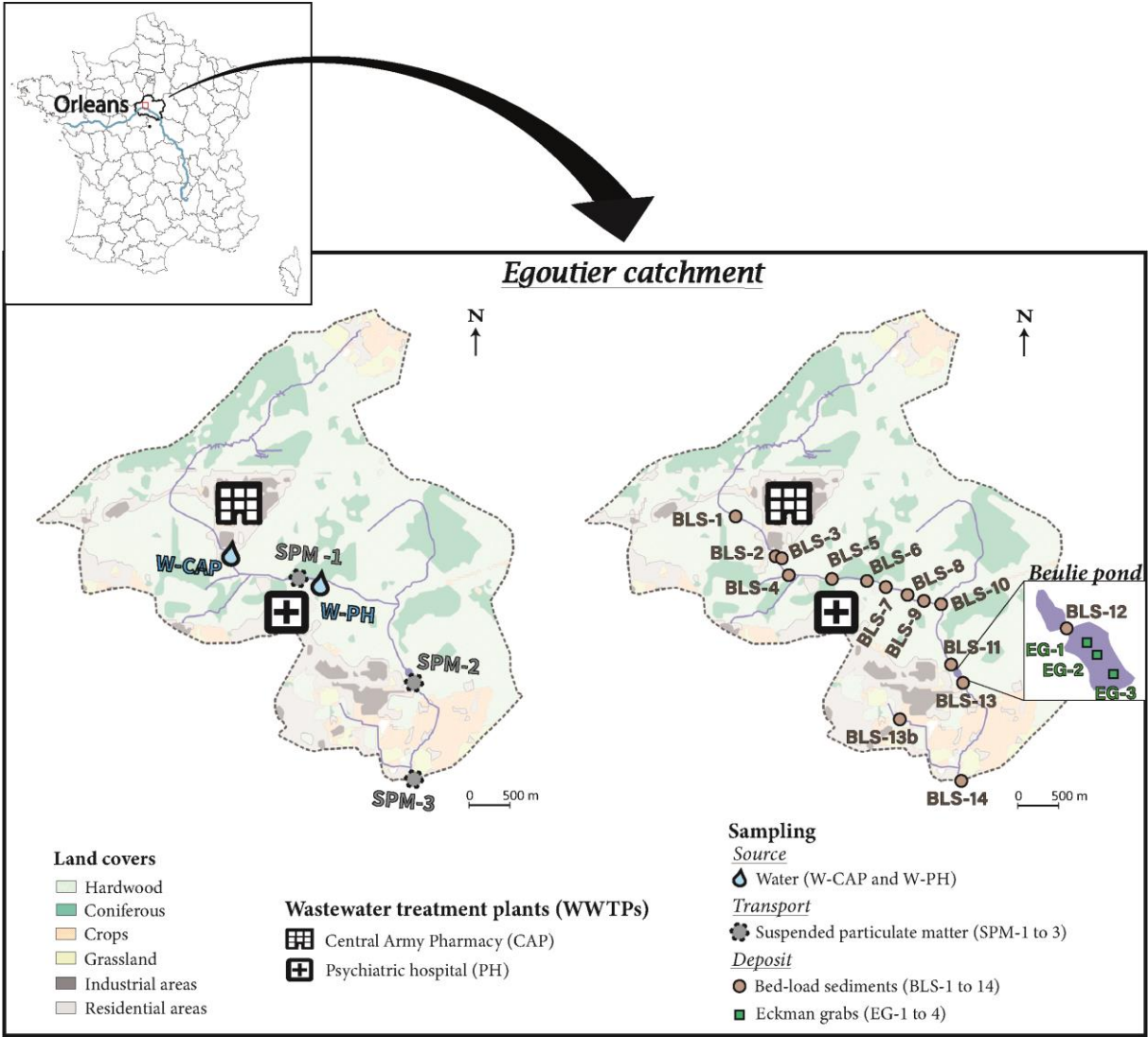


Figure 1 : Description of the upstream part of the Egoutier catchment area studied here with land covers (Inglada et al., 2017). Locations of the two sewage water effluents from the central army pharmacy (CAP) and the psychiatric hospital (PH) and of the samples collected in the dissolved phase (W), in suspended particulate matter (SPM), bed-load (BLS) and Beulie pond sediments (EG).

In order to observe PP transportation by suspended particulate matter (SPM) at the catchment scale, SPM (grey dots, Fig. 1) were sampled at three locations. The first samples were taken downstream the CAP WWTP effluent (SPM-1, Fig. 1) to characterize the SPM geochemical fingerprint of this medical institution. The second samples were collected downstream the Beulie pond (SPM-2,

Fig. 1) to integrate the PH fingerprint and quantify PP transportation despite the strong accumulation zone constituted by the pond. Finally, the third samples were taken at the outlet of the catchment (SPM-3, Fig. 1) to measure the total export of PPs. To collect enough material, SPM were collected by using GEACOS (GranulomEtric pAssive Capture of dissolved matter & Sediment, Simonneau et al., 2020) placed in the watercourse during about two months. Four campaigns were realized: between November 2018 and January 2019; March and June 2019; June and August 2019; and August and October 2019 (Table S1).

In 2018 and 2019, 15 bed-load sediment samples (BLS, brown dots, Fig. 1) were collected all along the watercourse to assess the PPs' spatial distribution and the impact level of WWTP effluents. BLS were sampled at each storm- and sewage water discharge, and upstream to downstream depending on confluence and accumulation zones, during both winters and summers (April 2018 and 2019; August 2018 and 2019, Table S1), using 50 mL polypropylene Falcon tubes. Because of some dry areas during summer, some replicates were not always sampled in summer (Table S1).

Three Beulie pond interface sediments (water/sediment limit) were also collected in April 2018, along a north-south transect using an Ekman Grab (EG, green dots, Fig. 1). All solid samples were then split into two parts; one was stored wet at 5 °C and the other was dried at 50 °C during 48 h.

Finally, two water samples (W, water drops, Fig. 1) were collected at each WWTP discharge to verify the consistency of the PPs detected in solid matrices. The PH effluent (W-PH, Fig. 1) was collected in April 2017 and the CAP effluent (W-CAP, Fig. 1) in August 2018 (Table S1), using 10 L polyethylene bottles that were stored at 5 °C before analysis.

2. Environmental parameters and sample characteristics

Stream pH conditions were measured during each BLS sampling campaign. This parameter was determined with a portable pH meter MultiLine Multi 3630 IDS.

Particle size distributions for SPM samples were already given by the GEACOS technology (Simonneau et al., 2020). They were quantified by drying each GEACOS sieve from 1 mm to 250, 60, 20 and 5 μm . The grain sizes of all the other sediment samples (moistened fractions sieved under 1.8 mm) were determined using a laser particle sizer Mastersizer 3000 (Malvern) at the GEHCO laboratory. Results obtained are the relative percentages of four grain-size classes: 0 - 2 μm for clay grain sizes, 2 - 63 μm for silt grain sizes, 63 - 250 μm for fine sand grain sizes and 250 – 1800 μm for medium to coarse sand grain sizes.

Total organic carbon (TOC) contents were estimated by Rock-Eval pyrolysis (Behar et al., 2001) using a Rock Eval 6 turbo at the ISTO laboratory. Standards provided by Vinci Technologies were used to check the reproducibility of the measures. The mean error and mean correction factor of TOC measurements were 0.14% and 1%, respectively.

Finally, the bulk mineralogy of four samples (three BLS samples from the first campaign in 2018 and one EG sample) was analysed by X-Ray Diffraction spectrometry (XRD) at the ISTO laboratory with an INEL diffractometer adjusted with a Debye-Scherrer configuration. ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF (Powder Diffraction File) characteristic diagrams were used to identify the minerals (Fig. S1).

3. Pharmaceutical contents

3.1. Chemical reagents

Standards for acetaminophen (ACM), atenolol (ATE), carbamazepine (CBZ), codeine (COD), diazepam (DIA), diclofenac (DIC), oxazepam (OXA), salicylic acid (SCA), tramadol (TRA) and trimethoprim (TRI) were purchased from Sigma-Aldrich with a purity >98%. The solvents used for PP extraction and separation, methanol (MeOH), acetonitrile (AcN) and formic acid (HCOOH), were purchased from Fisher-Scientific, assuming an analytical grade (purity up to 99.95%).

3.2. Extraction procedure

Extraction procedures were carried out at the ISTO laboratory. For water samples solid phase extraction (SPE) using a Chromabond HR-X cartridge (6 mL x 500 mg, Macherey-Nagel) was performed. The cartridge was conditioned with 5 mL of MeOH and 5 mL of ultra-pure water (H₂O). The cartridge was then filled with 250 mL of sample before being washed with 5 mL of H₂O and dried for 30 minutes. The analytes were finally eluted with 3 x 5 mL of MeOH. Complementarily, between 1 and 7 g of bulk sediments, depending on their composition, were extracted by pressurized liquid extraction (PLE) using an ASE-200 (Dionex, 100 °C and 1000 psi) and a mixture of MeOH/ H₂O (1:1, v/v). For both methods, eluates were then dried under nitrogen flow and reconstituted in 3 mL of H₂O. Solutions were filtered with a glass-fiber filter (GF/F, Whatman) prior to being stored at 5 °C before analysis. The recovery ratios of the investigated PPs (Table 1) during SPE and ASE were taken as those presented in Thiebault et al. (2017a, b), using the same protocol (Table S2).

Table 1 : For each therapeutic molecule, abbreviation (Abb.), CAS-Number, formula, molecular weight (MW), charge state at pH = 7 (Charge), pKa, solubility and logD are specified. ^a: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>; ^b: www.drugbank.ca, ^c: www.chemspider.com.

Therapeutic group	Name	Abb.	CAS-Number ^a	Formula ^b	Mw (g.mol ⁻¹) ^b	Charge ^b	pKa ^b	Solubility (mg.mL ⁻¹) ^b	LogD ^c
Analgesics	Acetaminophen	ACM	103-90-2	C ₈ H ₉ NO ₂	151.16	0	9.4	4.15	0.40
	Salicylic acid	SCA	69-72-7	C ₇ H ₆ O ₃	138.12	-	3.5	11.3	-0.77
Antibiotics	Trimethoprim	TRI	738-70-5	C ₁₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	290.32	0/+	7.2	0.62	-1.15
Non-steroidal anti-inflammatory agents	Diclofenac	DIC	15307-86-5	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296.15	-	4.2	0.005	1.37
β-blockers	Atenolol	ATE	29122-68-7	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃	266.34	+	9.6	0.43	-1.85
Opioids	Codeine	COD	76-57-3	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃	299.36	+	8.2	0.58	0.28
	Tramadol	TRA	27203-92-5	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	263.38	+	9.4	0.75	0.52
Anticonvulsants	Carbamazepine	CBZ	298-46-4	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236.27	0	13.9	0.15	0.29
Psychotropics	Diazepam	DIA	439-14-5	C ₁₆ H ₁₃ ClN ₂ O	284.74	0	3.4	0.01	2.92
	Oxazepam	OXA	604-75-1	C ₁₅ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	286.71	0	1.5	0.088	1.50

3.3. Quantification procedure

Chromatographic separation was performed using an Ultimate 3000 RSLC (Rapid Separation Liquid Chromatography, Thermo Fisher Scientific) equipped with a Nucleodur C₁₈ Gravity Column (150 mm x 2 mm; 3 µm, Macherey-Nagel) at the ICOA laboratory. Separation was carried out at 30 °C with two mobile phases: H₂O (solvent A) and AcN (solvent B), both acidified with 0.1% of HCOOH. The total analysis time was 29 min with the elution gradient as follows: 95% to 5% of solvent A during 16 min, then 100% of B during 3 min, followed by a return to initial conditions (95% of A) during 10 min. The mass spectrometer was a TSQ Endura triple quadrupole equipment fitted with a heated electrospray ionization (H-ESI) interface (Thermo Fisher Scientific). The analytical performances of this method were developed in Thiebault et al. (2017a). For this work, only results with a signal-to-noise ratio higher than the limit of quantification ($S/N > 10$, Gracia-Lor et al., 2010; LOQ, Table S2) were used for interpretation. The sample analysis was systematically validated by a quality procedure comprising a calibration curve (6 standards), triplicates of 4 samples followed by one standard control and one blank (pure water), and a final calibration curve. For each PP, the identification parameters and quantification accuracy are detailed in Table S2. To ensure reproducibility of the quantification, mean variation coefficients were calculated by analysing triplicates of the standard solutions (Table S2).

III. Results and discussion

1. PPs occurrence and accumulation in the particulate phases

Among the 10 PPs investigated in the dissolved phase, 5 were quantified in W-CAP, whereas all the 10 were quantified in W-PH. The PP diversity found in W-PH was therefore greater than in W-CAP, as were the PP concentrations (Fig. S2). In the W-CAP sample, SCA was the most abundant PP, exhibiting a concentration of 2170 ng.L⁻¹. TRI and CBZ exhibited medium contents with 290 and 120 ng.L⁻¹, respectively, and OXA and DIC were the least abundant with concentrations reaching 20 ng.L⁻¹ (Fig. S2). In the W-PH sample, TRA and ACM exhibited the highest concentrations, with 7.97 and 6.33 µg.L⁻¹

¹, respectively (Fig. S2) and DIC, DIA and TRI were the least concentrated PPs, with 70, 80 and 10 ng.L⁻¹, respectively (Fig. S2).

The 10 PPs were also quantified at least once in the particulate phases. Quantified in two solid samples, TRA was the least frequently detected but also the most concentrated PP, ranging from 41.9 to 5811.9 ng.g⁻¹ (Fig. 2 and Table S4). Nevertheless, this high concentration appears surprising and should be considered with caution in view of the mean variations in its standard solutions (Table S2). ATE and COD exhibited low occurrences and concentrations in solid matrices, ranging from the limit of detection to 6.6 and 20.3 ng.g⁻¹, respectively (Fig. 2 and Table S4). DIC and ACM were more frequently detected but their concentrations did not exceed 6.7 and 16.9 ng.g⁻¹, respectively (Fig. 2 and Table S4). With high abundance and medium to high contents, TRI, DIA and OXA ranged from the limit of detection to 27.5, 39.6 and 141.4 ng.g⁻¹, respectively (Fig. 2 and Table S4). CBZ and SCA were detected ubiquitously in the particulate phases, ranging from the limit of detection to 130.5 and 176.2 ng.g⁻¹, respectively (Fig. 2 and Table S4).

The different PPs presented various occurrences and accumulation rates depending on their sensitivity to degradation processes, their solubility and their discharges. Consistently with its high degradability (Table 2) and solubility (Table 1), ACM exhibited low concentrations and was seldom detected (Fig. 2 and Table S4). Conversely, the low solubility of DIC and DIA (Table 1) allow their frequent detection in solid matrices (Table S4) in spite of their low concentrations measured in the dissolved phase (Fig. S2). The high detection frequencies and contents of OXA, TRI and CBZ in solid matrices were consistent with their moderate to high emissions (Fig. S2) and persistence (Table 2). Moreover, OXA is the main metabolite of DIA (Baker et al., 2014). The ubiquity of SCA may be explained by its presence in all anthropogenic effluents at high levels, a behaviour already observed in other hydrosystems (Togola et al., 2008; Huber et al., 2016). Nevertheless, despite their concentrations in the sewage effluents (Fig. S2) and persistence (Table 2), ATE, COD and TRA were the least frequently detected PPs (Fig. 2 and Table S4), suggesting that other parameters regulate their adsorption.

257

258 Table 2: Solid-water partition coefficient (K_d), persistence and major degradation processes (BT: biotransformation; PY:
 259 photolysis) of the investigated analgesics, antibiotics, anti-inflammatory agents, β -blockers, opioids and psychotropics.

Therapeutic group	Molecule	K_d (L/kg)	Persistence	Major degradation processes
Analgesics	ACM	0.5 – 7.7 ^{p,v}	Low ^{l,w}	BT ^{l,w}
	SCA	3.6 – 28.2 ^a	Low ^c	Both ^c
Antibiotics	TRI	18.84– 104.6 ^u	High ^{d,l}	Debated ^{c,l}
Non-steroidal anti-inflammatory agents	DIC	0.2 – 107.1 ^{a,f,h}	Low ^b	PY ^{e,k}
β -blockers	ATE	1.3 – 24.6 ^{f,v}	Moderate ^{d,s}	BT ^{n,s,v}
Opioids	COD	2.1 – 14.1 ^t	High ⁱ	PY ^m
Psychotropics	TRA	23.7 – 63.1 ^{f,j}	Moderate ^q	PY ^q
	CBZ	0.1 – 23.9 ^{i,t,v}	High ^{d,l}	PY ^l
	DIA	2.3 – 12 ^r	High ^o	PY ^{e,g}
	OXA	2 – 38.5 ^{f,t}	Moderate ^o	BT ^g

References: ^aAgunbiade and Moodley, 2015 ; ^bAshton et al., 2004 ; ^cBaena-Nogueras et al., 2017 ; ^dBendz et al., 2005 ; ^eBoreen et al., 2003 ; ^fBoulard et al., 2020 ; ^gCalisto and Esteves, 2009 ; ^hDobor et al., 2012 ; ⁱFekadu et al., 2019 ; ^jKoba et al. 2018 ; ^kKoumaki et al., 2015 ; ^lLam et al., 2004 ; ^mLin et al., 2014 ; ⁿLiu et Williams, 2007 ; ^oLöffler et al., 2005 ; ^pMartínez-Hernández et al., 2014 ; ^qMüller et al., 2018 ; ^rNunes et al., 2019 ; ^sRamil et al., 2010 ; ^tStein et al., 2008 ; ^uTang et al., 2019 ; ^vYamamoto et al., 2009 ; ^wYu et al., 2006

260

261 As PPs are organic molecules, sorption can occur through different types of chemical
 262 interactions with both organic and mineral surfaces, depending on the molecular charges (Martínez-
 263 Hernández et al., 2014; Svahn & Bjorklund, 2015). This speciation therefore plays a key role in PP
 264 adsorption and depends on the molecular structure and functional groups, varying with the pH value
 265 (Kümmerer, 2009). With pH values ranging from 6.9 to 9.5 (mean value of 7.5) in the Egoutier stream,
 266 ATE, COD and TRA were cationic, ACM, CBZ, DIA and OXA were neutral, and SCA and DIC were anionic
 267 (Table 1). Only the charge state of TRI may be influenced by such a range of pH values (Table 1), but it
 268 was generally mostly found as a neutral molecule (i.e. $pK_a = 7.2$). The mineralogical parts of the
 269 Egoutier stream solid matrices were composed of quartz, calcite, albite, orthoclase and smectite (Table
 270 S3, Fig. S1), consistently with the geology of the catchment (Berger and Desprez, 1969). Some
 271 exceptions such as the presence of aragonite in BLS collected at the CAP sewage effluent (BLS-2, Fig.
 272 S1) and the absence of smectite in BLS collected downstream the pond (BLS-13) were also observed
 273 (Table S3). All solid samples had sandy-loam textures and TOC levels ranging from 0.2 to 18.0% (Table
 274 S3). As clay minerals and organic matter are negatively charged, several studies have reported a good
 275 affinity of cationic PPs with particles (Ramil et al., 2010; Martínez-Hernández et al., 2014; Svahn &

Björklund, 2015; Boulard et al., 2020). In the present study, cationic, neutral and anionic PPs exhibited a detection frequency of 10, 65 and 66%, respectively (Table S4). Their concentrations ranged from 3.8 to 20.3 ng.g⁻¹ (mean value of 9.9 ng.g⁻¹), 1.2 to 141.4 ng.g⁻¹ (mean value of 19.6 ng.g⁻¹) and 4.4 to 176.2 ng.g⁻¹ (mean value of 33.0 ng.g⁻¹), respectively (Fig. 2 and Table S4). The lower occurrences of cationic PPs in this study in comparison with others might be explained by higher TOC levels (e.g. 33% in Svahn & Björklund (2015)) or by different solid matrix grain-sizes, resulting in variations in the particles' cation exchange capacity (CEC), not characterized in Svahn and Björklund (2015) and Boulard et al. (2020). Consequently, the limited clay contents in Egoutier solid matrices (Table S3) may explain this result. Moreover, as hydrophobic interactions are known to contribute significantly to PP sorption, PP lipophilicity (logD, Table 1) therefore represents another characteristic that plays a key role in their accumulation in particulate phases (Yamamoto et al., 2009). The moderate hydrophobicity (Table 1) of the cationic PPs investigated may also contribute to their lower adsorption.

2. Distribution of PPs between the different compartments of the aquatic environment

Cocktails observed in the particulate phases collected at sewage discharging sites and downstream were consistent with those quantified in WWTP effluents. All the PPs quantified in the CAP effluent (CBZ, OXA, TRI, DIC and SCA, Fig. S2) were detected at least once in the BLS and SPM sampled downstream (Fig. 2 and Table S4). In the PH effluent, all the PPs investigated were quantified (Fig. S2) and were also detected in SPM and BLS sampled downstream its discharge (Fig. 2 and Table S4). Therefore, the particulate phases well reflect the sets of PPs released in the dissolved phase. Surprisingly, CBZ, TRI and SCA were also detected in the first BLS sample collected in the upstream part of the watercourse (BLS-1, Fig. 2 and Table S4), suggesting another source at the locality present in the upstream part of the catchment (Fig. 1). All the neutral and anionic PPs were also detected in the BLS samples collected at stormwater discharge sites (BLS-2 and BLS-13b, Fig. 2 and Table S4). This observation implies leaks in the sewage networks. Except for ACM, only detected in the CAP

stormwater effluent, the cocktails of PPs observed in the BLS collected at these discharges were similar (Fig. 2 and Table S4).

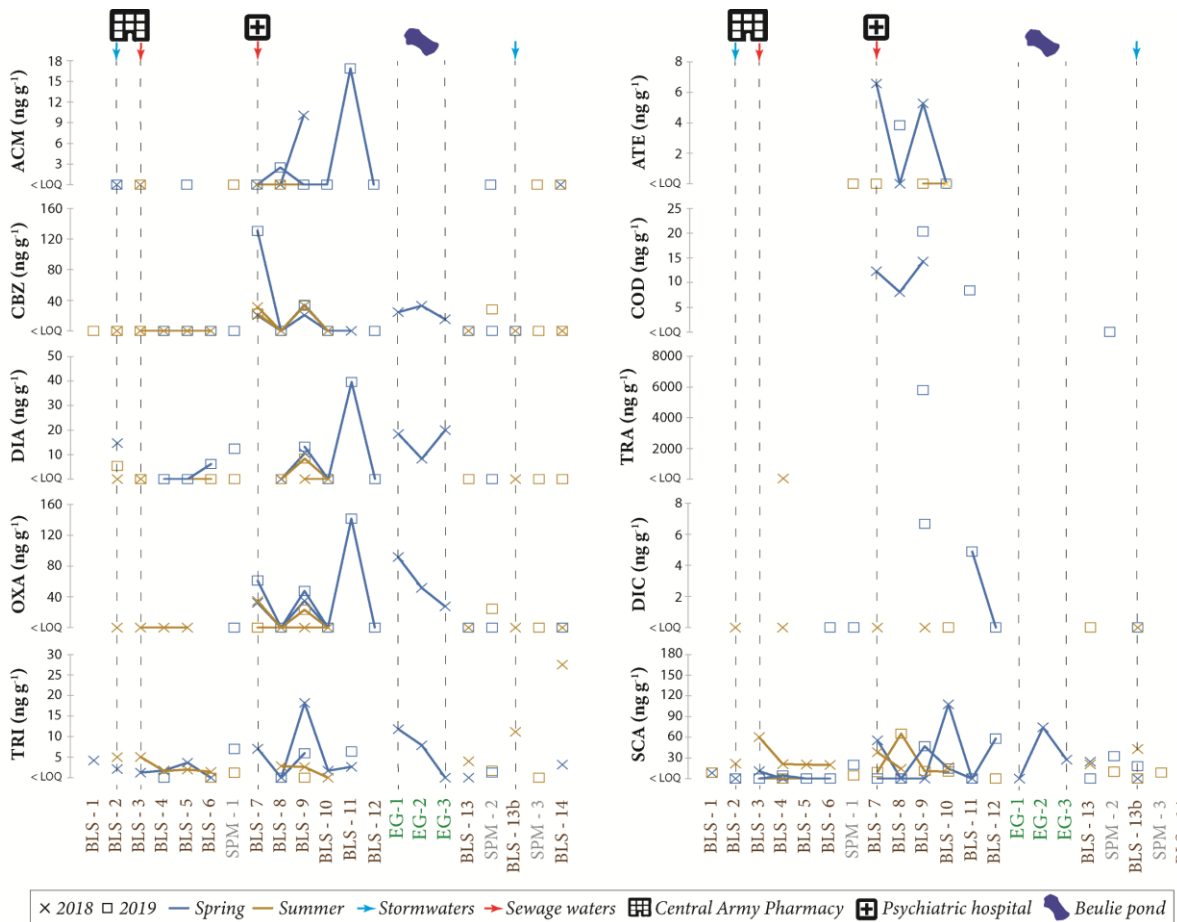


Figure 2: Detection and concentrations of atenolol (ATE), codeine (COD), tramadol (TRA), acetaminophen (ACM), carbamazepine (CBZ), diazepam (DIA), oxazepam (OXA), trimethoprim (TRI), diclofenac (DIC) and salicylic acid (SCA) in bed-load sediment samples (BLS 1 to 14, Fig. 1) along the watercourse during the different campaigns. Pharmaceutical mean contents in suspended particulate matter samples (SPM 1 to 3, Fig. 1) and Eckman grabs (EG 1 to 3, Fig. 1) according to sampling period. Dotted lines represent stormwater and sewage water effluents, as well as the Beulie pond location.

Despite the consistency between the dissolved and particulate phases, the different solid matrices demonstrated various rates of PP accumulation. SPM contents in PPs were less diversified and less concentrated than in BLS samples (Fig. 2 and Table S4). Indeed, the least frequently detected PPs, ACM, ATE, COD, TRA and DIC, were not quantified in SPM and each quantified PP presented a lower concentration in SPM than in BLS samples (Fig. 2 and Table S4). SCA was the most abundant and

the most concentrated in both compartments but did not exceed 32.5 ng.g⁻¹ in SPM, whereas it reached 169.4 ng.g⁻¹ in BLS samples (Fig. 2 and Table S4). TRI was also frequently quantified in SPM, ranging from 1.2 to 12.1 ng.g⁻¹ while reaching 27.5 ng.g⁻¹ in BLS samples (Fig. 2 and Table S4). OXA, DIA and CBZ were quantified only once in SPM, in concentrations of 24.3, 24.8 and 28.0 ng.g⁻¹, respectively, in contrast with BLS samples where they reached 141.4, 39.6 and 130.5 ng.g⁻¹, respectively (Fig. 2 and Table S4). Total PP concentrations therefore did not exceed 64 ng.g⁻¹ in SPM, but reached 212 ng.g⁻¹ in BLS (without considering the exceptional levels of TRA in one sample, Table S4). This tendency is not in agreement with other studies, in which higher contents were measured in SPM than in BLS in both large and small hydrosystems (Da Silva et al., 2011; Aminot et al., 2015; Comtois-Marotte et al., 2017). These studies designated SPM as a better sorbent because of its higher levels of TOC and fine particles. However in our case, the sandy-clay soils of the Egoutier catchment (Soucémariadin & Verbègue, 2007) lead to a coarse texture of SPM (Table S3). SPM contents in TOC (ranging from 4.2 to 6.6%, Table S3) and fine particles (2-63 µm, ranging from 0.7 to 7.9%, Table S3) were therefore far lower than those of the BLS samples collected in strong accumulation zones (reaching 11.9% of TOC and 46.4% of 2-63 µm particles, Table S3). This different composition explains the limited occurrence of less hydrophobic (Table 1) and persistent PPs (ACM, ATE, COD, TRA and DIC, Table 2) which were released in lower quantities (Fig. 2 and Table S4). Moreover, sorption regulates PP sedimentation or transportation at the catchment scale (Lahti & Oikari, 2011). This therefore suggests that lower interactions with SPM limit the transportation of ACM, ATE, COD, TRA and DIC over long distances.

As the Beulie pond sediments are mainly supplied by SPM decantation, these two compartments consequently exhibited similar fingerprints (Fig. 2 and Table S4). Despite the strong accumulation of organic matter (reaching 14.3%) and fine particles (2-63 µm, reaching 72.1%, Table S3), only the PPs transported by SPM were also observed in the pond sediments (Fig. 2 and Table S4). ACM, ATE, COD, TRA and DIC were absent, suggesting lower transportation distances (Fig. 2 and Table S4) and retention zones within the catchment area. Moreover, lower concentrations in the EG samples

than in BLS ones highlight particle accumulation in specific locations upstream of the pond (Fig. 2 and Table S4).

3. Spatial evolution of PPs in the particulate phases at the catchment scale

PP contents were highly variable in space and time. In order to have a high-resolution visualization of PPs' spatial evolution in particulate phases, the most persistent (Table 2) neutral and cationic PPs are represented in Figure 3. CBZ, DIA, OXA, ATE and COD were selected because of their concentrations in specific locations compared to ubiquitous PPs such as TRI and SCA. Moreover, they have known specific sources (Fig. S2) and exhibited good affinities with sediments. Total concentrations of these neutral and cationic PPs were therefore compared to TOC and fine particle levels (Fig. 3), as these fractions are the best sorbents (Aminot et al., 2015).

Thanks to their properties (hydrophobicity and persistence, Table 1 and 2), some of these PPs have already been used as tracers to qualify anthropogenic impacts on the environment (Warner et al., 2019). This is mainly the case for CBZ (Clara et al., 2004; Maskaoui & Zhou, 2010) and sometimes OXA (Amalric et al., 2011). These more persistent PPs generally present lower spatio-temporal variabilities (Vystavna et al., 2013; Klaminder et al., 2015) but this trend was not observed in the present study (Fig. 3), as the particulate phase contents of every PP were highly variable in space and time (Fig. 2 and 3).

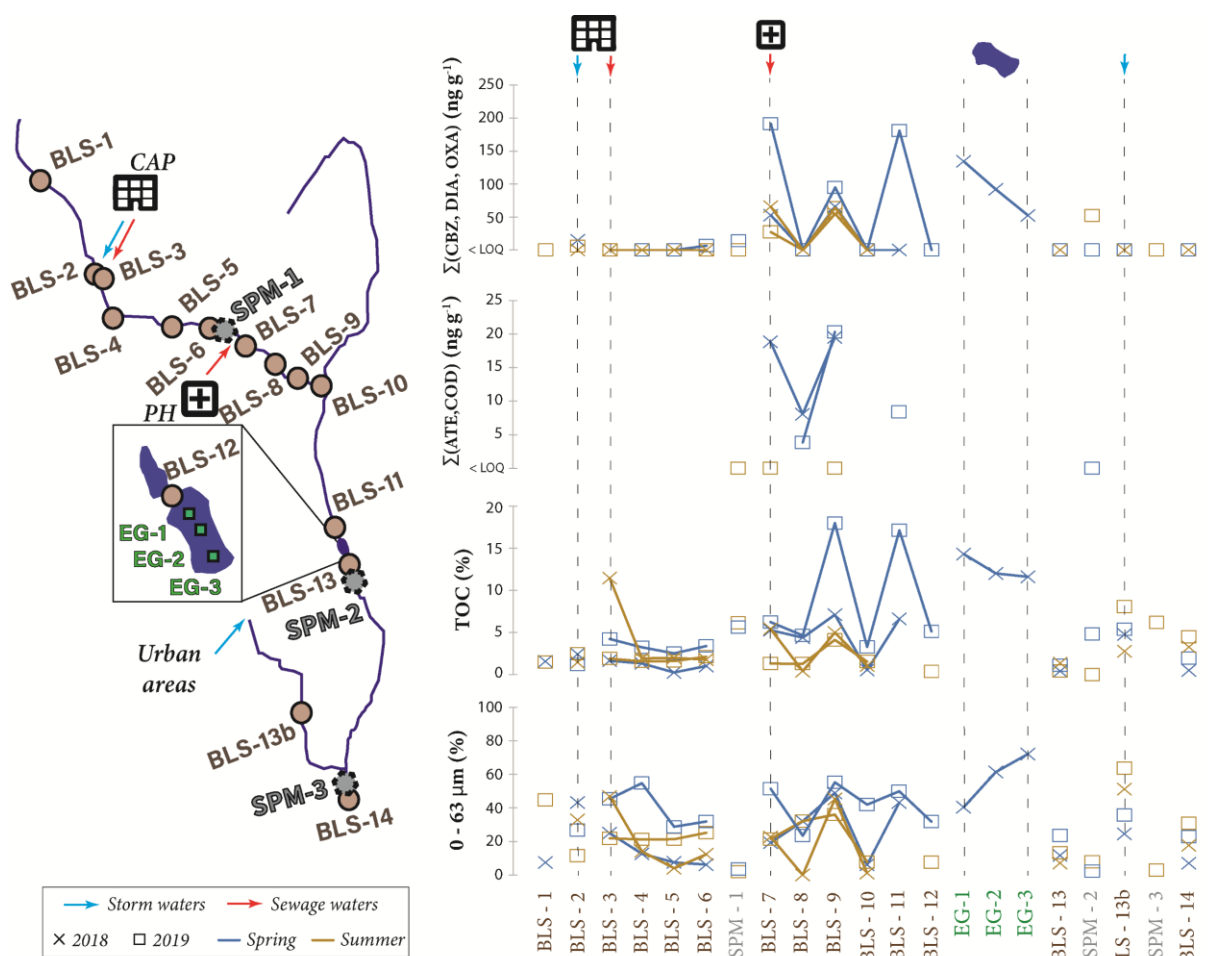


Figure 3: Spatial evolution of persistent neutral (carbamazepine (CBZ), diazepam (DIA) and oxazepam (OXA)) and cationic molecules (atenolol (ATE) and codeine (COD)) total concentrations (Σ) compared to the spatial evolution of total organic carbon (TOC) and fine particles (0 – 63 μm) percentages in suspended particulate matter (SPM 1 to 3, Fig. 1), bed-load (BLS 1 to 14, Fig. 1) and Beulie pond sediments (mean contents of EG 1 to 3, Fig. 1).

As already observed in other studies (Da Silva et al., 2011; Zhou & Broodbank, 2014; Aminot et al., 2015), high concentrations are observed at stormwater and WWTP effluent discharge sites (BLS-2, BLS-3 and BLS-7, Fig. 3). Nevertheless, specific accumulation zones also appeared downstream the PP sources (Fig. 3). In the upstream part of the catchment, between the CAP and PH effluents, PPs were always present but sparsely accumulated (Fig. 3), consistently with the low discharges measured in the CAP sewage waters (Fig. S2). This implies PP transportation, as observed in SPM samples, but only a small deposition of sediments in this part of the watercourse (Fig. 3). Indeed, low sediment thicknesses not exceeding 3 centimetres were measured during the sampling campaigns. Given the higher discharges of the PH effluent (Fig. S2), a stronger accumulation of PPs was unsurprisingly

observed at its discharge (Fig. 3). Large accumulation zones also appeared between this effluent and the Beulie pond (Fig. 3) suggesting specific deposition zones in this part of the watercourse. Indeed, the specific PPs released by the PH (ATE and COD) as well as the most abundant PPs (CBZ, DIA and OXA) exhibited local concentrations downstream the PH (BLS-9 and BLS-11, Fig. 2 and 3) where sediment layers up to 67 centimetres thick were measured. These zones stored high proportions of fine particles (more than 46% of silt, Table S3) but PP amounts mainly followed the large variations in organic matter levels (Fig. 3). This was also observed in the Beulie pond where PP distribution corresponds to that of the TOC (Fig. 3). The main PP-bearing phase also appeared to be organic matter. Besides, sorption processes for PPs such as CBZ were already demonstrated to be dominated by organic carbon-partitioning (Fairbairn et al., 2015).

Surprisingly, higher concentrations were generally observed in spring (Fig. 2 and 3). This can be linked to a lower efficiency of degradation processes, which may be limited by a minimal residence time at higher flow rates (Amalric et al., 2011) and in colder weather (Kim & Carlson, 2007). However, an opposite trend was already observed as higher stormwater supplies in spring can dilute anthropogenic inputs (Kolpin et al., 2004) and adsorption can be enhanced by longer incubation times during low flow periods (Fairbairn et al., 2015). In our case, this tendency seems to be mainly driven by higher supplies in organic matter and fine particles (Fig. 3). It also illustrates seasonal variations of the sedimentary dynamic, as contaminated particles are transported and deposited at greater distances from PP sources in spring (Fig. 2 and 3).

In BLS collected downstream of the pond, PP concentrations were under the LOQ (Fig. 3; Table S4). Given the absence of WWTP effluents in the downstream part of the catchment, this evidences the storage capacity of the pond, which is also demonstrated by the decreasing TRI and SCA concentrations towards the outlet in SPM samples (Fig. 2, 3 and Table S4). Nevertheless, CBZ, OXA and COD presented higher concentrations in SPM collected downstream the pond than at the other sampling locations (Fig. 2, 3 and Table S4), illustrating the transport of some contaminated particles

beyond the pond. This implies that particles are preferentially transported rather than deposited in this part of the watercourse. Indeed, except for those collected at the stormwater effluent (BLS-13b), BLS also demonstrated lower fine grain-size particles (2 – 63 μm) and TOC levels (Table S3 and Fig. 3). The catchment therefore has two distinct sedimentary dynamics with low transportation and strong accumulation zones in the upstream part, in contrast to high transportation and low deposition in the downstream part. At the outlet, SPM therefore represents the highest risk by spreading PPs over long distances but thanks to the pond and the absence of new sewage water releases, contamination levels remained low.

IV. Conclusions

All the PP investigated were quantified in the particulate phases, but in various abundances and levels. PP discharges and persistence drive their occurrences and the observed concentrations depend on the properties of both the released molecules (charge, persistence and lipophilicity) and the receiving environment (physico-chemical conditions, composition, and texture), as it drives the processes involved in adsorption. In the Egoutier stream, the low contents in clay grain-sizes, the relatively high persistence and discharges of neutral PPs led to the predominance of hydrophobic interactions with organic matter.

Particulate phases, mostly bed-load sediments, well represent the PP cocktails released into the aquatic environment. The different particulate compartments accumulate PPs in different ways. Depending on the composition of the suspended particulate matter, the prevalence of neutral PPs and their sorption to organic matter in the Egoutier stream, these solid matrices exhibit low interaction with cationic molecules. The latter are consequently transported over smaller distances and not stored in the pond sediments. In the same way, the most degradable PPs are sparsely accumulated in bed-load sediments, but not in suspended solids and pond sediments.

In accordance with these conclusions, the spatial distribution of PPs in particulate phases at the Egoutier scale mainly reflects the discharge sites. In addition, the most abundantly adsorbed and persistent molecules highlight the sedimentary dynamic of the watercourse, in particular that of organic matter. Sedimentary deposition areas thus strongly stored the molecules because of large deposits of organic matter. These accumulation zones are mainly located upstream of the pond, evidencing the strong storage capacity of the Beulie pond and a preferential transportation over deposition in the downstream part of the catchment. Seasonal variations also appear to be driven by limited degradation processes and/or higher supplies in organic matter. Moreover, PPs can be transported over longer distances in periods of high flows.

To go further, with such an anthropogenic gradient and point sources of sewage and storm waters, the Egoutier stream could be a favourable place to investigate the spatial distribution of other types of contaminants in the different particulate compartments. Moreover, the sediments of the Beulie pond, which has been in place for centuries, could represent an archive of past contamination levels.

Acknowledgments

This work and the PhD grant of L. Ledieu were funded by the Région Centre Val de Loire (France) and are part of the Academic Initiative Project MOSAIC led by A. Simonneau. This work was also supported by a grant overseen by the French National Research Agency (ANR) as part of the “Investments d’Avenir” Programme LabEx VOLTAIRE, 10-LABX-0100. This study benefited from collaboration with the GÉHCO laboratory and J-P. Bakyonoo is warmly thanked for his help during analysis. We are grateful to P. Penhoud and R. Boscardin for analytical and technical support in XRD analysis and Rock Eval pyrolysis, respectively. L. Baude, H. Alphonse and S. Picault are thanked for the sampling authorization at the G. Daumézon hospital and in the town of Semoy. We acknowledge M. Hatton and

448 L. Le Forestier during SPM and BLS sampling as well as A. Foucher for support during the Beulie pond
449 interface sediments survey.

450 V. References

451 Agunbiade, F. O., & Moodley, B. (2016). Occurrence and distribution pattern of acidic pharmaceuticals
452 in surface water, wastewater, and sediment of the Msunduzi River, Kwazulu-Natal, South Africa.
453 *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(1), 36-46.

454 Al-Khazrajy, O. S., & Boxall, A. B. (2016). Impacts of compound properties and sediment characteristics
455 on the sorption behaviour of pharmaceuticals in aquatic systems. *Journal of hazardous materials*, 317,
456 198-209.

457 Amalric, L., Togola, A., & Lopez, B. (2011). Suivi des résidus de substances pharmaceutiques dans les
458 systèmes aquatiques du bassin Loire-Bretagne. Rapport final. BRGM/RP-59371-FR.

459 Aminot, Y., Litrico, X., Chambolle, M., Arnaud, C., Pardon, P., & Budzinski, H. (2015). Development and
460 application of a multi-residue method for the determination of 53 pharmaceuticals in water, sediment,
461 and suspended solids using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical and*
462 *bioanalytical chemistry*, 407(28), 8585-8604.

463 Ashton, D., Hilton, M., & Thomas, K. V. (2004). Investigating the environmental transport of human
464 pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the total environment*, 333(1-3), 167-
465 184.

466 Baena-Nogueras, R. M., González-Mazo, E., & Lara-Martín, P. A. (2017). Degradation kinetics of
467 pharmaceuticals and personal care products in surface waters: photolysis vs biodegradation. *Science*
468 *of the total environment*, 590, 643-654.

469 Baker, D. R., Barron, L., & Kasprzyk-Hordern, B. (2014). Illicit and pharmaceutical drug consumption
470 estimated via wastewater analysis. Part A: chemical analysis and drug use estimates. *Science of the*
471 *total environment*, 487, 629-641.

472 Baranowska, I., & Kowalski, B. (2010). The development of SPE procedures and an UHPLC method for
473 the simultaneous determination of ten drugs in water samples. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211(1-4),
474 417-425.

475 Behar, F., Beaumont, V., & Penteado, H. D. B. (2001). Rock-Eval 6 technology: performances and
476 developments. *Oil & Gas Science and Technology*, 56(2), 111-134.

477 Bendz, D., Paxéus, N. A., Ginn, T. R., & Loge, F. J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active
478 compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of hazardous materials*,
479 122(3), 195-204.

480 Berger, G., Desprez, N. (1969). Carte de France (1/50 000), "Orléans (363)". BRGM, Orléans.

481 Boreen, A. L., Arnold, W. A., & McNeill, K. (2003). Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic
482 environment: a review. *Aquatic Sciences*, 65(4), 320-341.

483 Boulard, L., Dierkes, G., Schlüsener, M. P., Wick, A., Koschorreck, J., & Ternes, T. A. (2020). Spatial
484 distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of
485 German rivers. *Water Research*, 171, 115366.

486 Calisto, V., & Esteves, V. I. (2009). Psychiatric pharmaceuticals in the environment. *Chemosphere*,
487 77(10), 1257-1274.

488 Campos-Mañas, M. C., Ferrer, I., Thurman, E. M., & Agüera, A. (2018). Opioid occurrence in
489 environmental water samples—a review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 20, e00059.

490 Clara, M., Strenn, B., & Kreuzinger, N. (2004). Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in
491 the aquatic environment: investigations on the behaviour of carbamazepine in wastewater treatment
492 and during groundwater infiltration. *Water research*, 38(4), 947-954.

493 Comtois-Marotte, S., Chappuis, T., Duy, S. V., Gilbert, N., Lajeunesse, A., Taktek, S., Desrosiers, M.,
494 Veilleux, E., & Sauvé, S. (2017). Analysis of emerging contaminants in water and solid samples using
495 high resolution mass spectrometry with a Q Exactive orbital ion trap and estrogenic activity with YES-
496 assay. *Chemosphere*, 166, 400-411.

497 Da Silva, B. F., Jelić, A., López-Serna, R., Mozeto, A. A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2011). Occurrence
498 and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river
499 basin, Spain. *Chemosphere*, 85(8), 1331-1339.

500 De Castro-Català, N., Kuzmanovic, M., Roig, N., Sierra, J., Ginebreda, A., Barceló, D., Pérez, S., Petrovic,
501 M., Picó, Y., Schuhmacher, M., & Muñoz, I. (2016). Ecotoxicity of sediments in rivers: Invertebrate
502 community, toxicity bioassays and the toxic unit approach as complementary assessment tools.
503 *Science of the total environment*, 540, 297-306.

504 Dobor, J., Varga, M., & Záray, G. (2012). Biofilm controlled sorption of selected acidic drugs on river
505 sediments characterized by different organic carbon content. *Chemosphere*, 87(2), 105-110.

506 Fairbairn, D. J., Karpuzcu, M. E., Arnold, W. A., Barber, B. L., Kaufenberg, E. F., Koskinen, W. C., Novak,
507 P. J., Rice, P. J., & Swackhamer, D. L. (2015). Sediment–water distribution of contaminants of emerging
508 concern in a mixed use watershed. *Science of the total environment*, 505, 896-904.

509 Feitosa-Felizzola, J., & Chiron, S. (2009). Occurrence and distribution of selected antibiotics in a small
510 Mediterranean stream (Arc River, Southern France). *Journal of Hydrology*, 364(1-2), 50-57.

511 Fekadu, S., Alemayehu, E., Dewil, R., & Van der Bruggen, B. (2019). Pharmaceuticals in freshwater
512 aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of the Total
513 Environment*, 654, 324-337.

514 Gracia-Lor, E., Sancho, J. V., & Hernández, F. (2010). Simultaneous determination of acidic, neutral and
515 basic pharmaceuticals in urban wastewater by ultra high-pressure liquid chromatography-tandem
516 mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(5), 622-632.

517 Hignite, C., & Azarnoff, D. L. (1977). Drugs and drug metabolites as environmental contaminants:
518 chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337-341.

519 Huber, S., Remberger, M., Kaj, L., Schlabach, M., Jörundsdóttir, H. Ó., Vester, J., Arnórsson, M.,
520 Mortensen, I., Swartson R., & Dam, M. (2016). A first screening and risk assessment of pharmaceuticals
521 and additives in personal care products in waste water, sludge, recipient water and sediment from
522 Faroe Islands, Iceland and Greenland. *Science of The Total Environment*, 562, 13-25.

523 Hughes, S. R., Kay, P., & Brown, L. E. (2013). Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical
524 data sets collected from river systems. *Environmental science & technology*, 47(2), 661-677.

525 Inglada, J., Vincent, A., Thierion, V. (2017). Theia OSO Land Cover Map 2106 [Data set]. Zenodo.

526 Jelić, A., Petrović, M., & Barceló, D. (2009). Multi-residue method for trace level determination of
527 pharmaceuticals in solid samples using pressurized liquid extraction followed by liquid
528 chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *Talanta*, 80(1), 363-371.

529 Jjemba, P. K. (2006). Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the
530 environment. *Ecotoxicology and environmental safety*, 63(1), 113-130.

531 Kaushal, S. S., Wood, K. L., Galella, J. G., Gion, A. M., Haq, S., Goodling, P. J., Haviland, K. A., Reimer, J.
532 E., Morel, C. J., Wessel, B., Nguyen, W., Hollingsworth, J. W., Mei, K., Leal, J., Widmer, J., Sharif, R.,
533 Mayer, P. M., Newcomer Johnson, T. A., Delaney Newcomb, K., Smith, E. & Belt, K. T. (2020). Making
534 'chemical cocktails'—Evolution of urban geochemical processes across the Periodic Table of elements.
535 *Applied Geochemistry*, 119, 104632.

536 Kim, S. C., & Carlson, K. (2007). Temporal and spatial trends in the occurrence of human and veterinary
537 antibiotics in aqueous and river sediment matrices. *Environmental science & technology*, 41(1), 50-57.

538 Klaminder, J., Brodin, T., Sundelin, A., Anderson, N. J., Fahlman, J., Jonsson, M., & Fick, J. (2015). Long-
539 term persistence of an anxiolytic drug (oxazepam) in a large freshwater lake. *Environmental science &*
540 *technology*, 49(17), 10406-10412.

541 Koba, O., Grabicova, K., Cervený, D., Turek, J., Kolarova, J., Randak, T., Zlabek, V., & Grabic, R. (2018).
542 Transport of pharmaceuticals and their metabolites between water and sediments as a further
543 potential exposure for aquatic organisms. *Journal of hazardous materials*, 342, 401-407.

544 Kolpin, D. W., Skopec, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T., & Zaugg, S. D. (2004). Urban contribution of
545 pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow
546 conditions. *Science of the Total Environment*, 328(1-3), 119-130.

547 Koumaki, E., Mamais, D., Noutsopoulos, C., Nika, M. C., Bletsou, A. A., Thomaidis, N. S., Eftaxias, A., &
548 Stratogianni, G. (2015). Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The
549 effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-products.
550 *Chemosphere*, 138, 675-681.

551 Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use—present
552 knowledge and future challenges. *Journal of environmental management*, 90(8), 2354-2366.

553 Lahti, M., & Oikari, A. (2011). Pharmaceuticals in settleable particulate material in urban and non-
554 urban waters. *Chemosphere*, 85(5), 826-831.

555 Lam, M. W., Young, C. J., Brain, R. A., Johnson, D. J., Hanson, M. A., Wilson, C. J., Richards, S. M.,
556 Solomon, K. R., & Mabury, S. A. (2004). Aquatic persistence of eight pharmaceuticals in a microcosm
557 study. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 23(6), 1431-1440.

558 Leem (2020). Bilan économique, Edition 2020. Les entreprises du médicament.

559 Lin, A. Y. C., Lin, Y. C., & Lee, W. N. (2014). Prevalence and sunlight photolysis of controlled and
560 chemotherapeutic drugs in aqueous environments. *Environmental pollution*, 187, 170-181.

561 Liu, Q. T., & Williams, H. E. (2007). Kinetics and degradation products for direct photolysis of β -blockers
562 in water. *Environmental science & technology*, 41(3), 803-810.

563 Löffler, D., Römbke, J., Meller, M., & Ternes, T. A. (2005). Environmental fate of pharmaceuticals in
564 water/sediment systems. *Environmental science & technology*, 39(14), 5209-5218.

565 Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G. (2009). EU-wide survey of
566 polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental pollution*, 157(2), 561-568.

567 Martínez-Hernández, V., Meffe, R., Herrera, S., Arranz, E., & de Bustamante, I. (2014).
568 Sorption/desorption of non-hydrophobic and ionisable pharmaceutical and personal care products
569 from reclaimed water onto/from a natural sediment. *Science of the total environment*, 472, 273-281.

Maskaoui, K., & Zhou, J. L. (2010). Colloids as a sink for certain pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(4), 898-907.

Mompelat, S., Thomas, O., & Le Bot, B. (2011). Contamination levels of human pharmaceutical compounds in French surface and drinking water. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(10), 2929-2939.

Müller, M. E., Escher, B. I., Schwientek, M., Werneburg, M., Zarfl, C., & Zwiener, C. (2018). Combining in vitro reporter gene bioassays with chemical analysis to assess changes in the water quality along the Ammer River, Southwestern Germany. *Environmental sciences Europe*, 30(1), 20.

Munoz, J. F. (2009). Résidus de médicaments dans les milieux aquatiques: besoins et outils pour la surveillance, évaluation des risques. Rapport Onema.

Nunes, C. N., Dos Anjos, V. E., & Quináia, S. P. (2019). Are there pharmaceutical compounds in sediments or in water? Determination of the distribution coefficient of benzodiazepine drugs in aquatic environment. *Environmental Pollution*, 251, 522-529.

Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water research*, 72, 3-27.

Ramil, M., El Aref, T., Fink, G., Scheurer, M., & Ternes, T. A. (2010). Fate of beta blockers in aquatic-sediment systems: sorption and biotransformation. *Environmental science & technology*, 44(3), 962-970.

Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R., & Heberer, T. (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere*, 60(2), 245-253.

Schultz, M. M., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Werner, S. L., Schoenfuss, H. L., Barber, L. B., Blazer, V. S., Norris, D. O., & Vajda, A. M. (2010). Antidepressant pharmaceuticals in two US effluent-impacted streams: occurrence and fate in water and sediment, and selective uptake in fish neural tissue. *Environmental science & technology*, 44(6), 1918-1925.

Simonneau, A., Simonneau, J., Hatton, M. (2020) GranulomEtric pAssive Capture of dissolved matter & Sediment (GEACOS), Zenodo.

Soucémariadin L., Verbèque, B. (2007). Notice explicative de la carte des sols de Orléans (1/50 000). Chambre d'agriculture du Loiret, Orléans.

Stein, K., Ramil, M., Fink, G., Sander, M., & Ternes, T. A. (2008). Analysis and sorption of psychoactive drugs onto sediment. *Environmental science & technology*, 42(17), 6415-6423.

Sumpter, J. P., Jobling, S., & Tyler, C. R. (1996). Oestrogenic substances in the aquatic environment and their potential impact on animals, particularly fish. *Seminar series-society for experimental biology*, 57, 205-224.

Svahn, O., & Björklund, E. (2015). Describing sorption of pharmaceuticals to lake and river sediments, and sewage sludge from UNESCO Biosphere Reserve Kristianstads Vattenrike by chromatographic asymmetry factors and recovery measurements. *Journal of chromatography A*, 1415, 73-82.

Tamtam, F., Mercier, F., Le Bot, B., Eurin, J., Dinh, Q. T., Clément, M., & Chevreuil, M. (2008). Occurrence and fate of antibiotics in the Seine River in various hydrological conditions. *Science of the Total Environment*, 393(1), 84-95.

611 Tang, J., Wang, S., Fan, J., Long, S., Wang, L., Tang, C., Tam, N. F., & Yang, Y. (2019). Predicting
612 distribution coefficients for antibiotics in a river water–sediment using quantitative models based on
613 their spatiotemporal variations. *Science of the Total Environment*, 655, 1301-1310.

614 Thiebault, T., Boussafir, M., Le Forestier, L., Le Milbeau, C., Monnin, L., & Guégan, R. (2016).
615 Competitive adsorption of a pool of pharmaceuticals onto a raw clay mineral. *RSC advances*, 6(69),
616 65257-65265.

617 Thiebault, T., Fougère, L., Destandau, E., Réty, M., & Jacob, J. (2017a). Temporal dynamics of human-
618 excreted pollutants in wastewater treatment plant influents: Toward a better knowledge of mass load
619 fluctuations. *Science of the Total Environment*, 596, 246-255.

620 Thiebault, T., Chassiot, L., Fougère, L., Destandau, E., Simonneau, A., Van Beek, P., Souhaut, M., &
621 Chapron, E. (2017b). Record of pharmaceutical products in river sediments: a powerful tool to assess
622 the environmental impact of urban management?. *Anthropocene*, 18, 47-56.

623 Thiebault, T. (2020). Raw and modified clays and clay minerals for the removal of pharmaceutical
624 products from aqueous solutions: State of the art and future perspectives. *Critical Reviews in*
625 *Environmental Science and Technology*, 50, 1451-1514.

626 Togola, A., Amalric, L., & Bristeau, S. (2008). Les substances pharmaceutiques dans les eaux
627 superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne. Rapport final, BRGM/RP-55578-FR.

628 Vazquez-Roig, P., Segarra, R., Blasco, C., Andreu, V., & Picó, Y. (2010). Determination of
629 pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extraction and liquid chromatography
630 tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2471-2483.

631 Vazquez-Roig, P., Andreu, V., Blasco, C., & Picó, Y. (2012). Risk assessment on the presence of
632 pharmaceuticals in sediments, soils and waters of the Pego–Oliva Marshlands (Valencia, eastern
633 Spain). *Science of the Total Environment*, 440, 24-32.

634 Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., & Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging
635 pollutants: an overview of micropollutants and sustainable treatment options. *Journal of Hydrology*,
636 389(3-4), 416-428.

637 Vystavna, Y., Le Coustumer, P., & Huneau, F. (2013). Monitoring of trace metals and pharmaceuticals
638 as anthropogenic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters.
639 *Environmental monitoring and assessment*, 185(4), 3581-3601.

640 Warner, W., Licha, T., & Nödler, K. (2019). Qualitative and quantitative use of micropollutants as source
641 and process indicators. A review. *Science of the total environment*, 686, 75-89.

642 Wilkinson, J. L., Hooda, P. S., Swinden, J., Barker, J., & Barton, S. (2017). Spatial distribution of organic
643 contaminants in three rivers of Southern England bound to suspended particulate material and
644 dissolved in water. *Science of the Total Environment*, 593, 487-497.

645 Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., Hirate, Y., Hayashi,
646 A., & Sekizawa, J. (2009). Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic
647 environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. *Water research*, 43(2),
648 351-362.

649 Yu, J. T., Bouwer, E. J., & Coelhan, M. (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected
650 pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural water management*, 86(1-
651 2), 72-80.

652 Zhou, J., & Broodbank, N. (2014). Sediment-water interactions of pharmaceutical residues in the river
653 environment. *Water research*, 48, 61-70.

Supplementary Material for

SPATIAL EVOLUTION OF PHARMACEUTICALS WITHIN THE PARTICULATE PHASES OF A PERI-URBAN STREAM

L. LEDIEU¹, A. SIMONNEAU¹, T. THIEBAULT², L. FOUGERE³, E. DESTANDAU³, O. CERDAN⁴, F. LAGGOUN¹

¹Univ. Orléans, CNRS, BRGM, ISTO, UMR 7327, F-45071, Orléans, France (lauriane.ledieu@cnrs-orleans.fr, anaelle.simonneau@univ-orleans.fr)

²EPHE, PSL University, UMR 7619 METIS (SU, CNRS, EPHE), 4 Place Jussieu, F-75005, Paris, France

³Univ Orléans, CNRS, ICOA, UMR 7311, 45067 Orléans, France

⁴BRGM, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans, France

Table S1 : Summary of the sample set collected for this study: water (W), suspended particulate matter (SPM), bed-load sediments (BLS) and Ekman grabs samples (EG). Names and omitted samples were added.

Sample types	Periods	Number of samples	Omitted samples
Water (W)	April 2017	1	W-CAP
	August 2018	1	W-PH
Suspended particulate matter (SPM)	November 2018 – January 2019	1	SPM-2 and 3
	Mars – June 2019	2	SPM-3
	June – August 2019	2	SPM-2
	August – October 2019	3	/
Bed-load sediments (BLS)	April 2018	14	BLS-12
	August 2018	12	BLS-1, 11 and 12
	April 2019	14	BLS-1
	August 2019	14	BLS-11
Ekman grabs samples (EG)	April 2018	3	/

Table S2: Identification parameters of selected PPs and analytical performance, with the Retention Time (RT), the Precursor and the Quantification Ion (QI), the Recovery Ratio (RR) for both dissolved (DP, ^aThiebault et al., 2017a) and particulate (PP, ^bThiebault et al., 2017b) matrices, the limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) in solid matrices (in ng g⁻¹), the linear correlation coefficient of calibration curves (R²), and mean variations coefficient of standard solutions.

Therapeutic group	Abb.	RT (min)	Precurs or m/z	QI m/z	RR (%)	LOD	LOQ	R ²	Variations
Analgesic	ACM	3.48	152.2	110.2	99.6 ± 9.99 (DP ^a) 92.6 ± 13 (PP ^b)	1.8	5.1	0.993	12.6
	SCA	7.20	137.1	93.2	22.1 ± 9.24 (DP ^a) 108.2 ± 4.9 (PP ^b)	1.2	3.9	0.999	4.1
Antibiotic	TRI	3.94	291.0	230.0	71.4 ± 3.81 (DP ^a) 76.4 ± 3.8 (PP ^b)	0.3	1.2	0.999	11.6
Non-steroidal anti-inflammatory	DIC	11.86	296.0	215.0	62.9 ± 2.00 (DP ^a) 68.4 ± 6.4 (PP ^b)	0.9	2.4	1	9.1
B-blocker	ATE	2.76	267.0	190.0	68.3 ± 3.56 (DP ^a) 101.2 ± 4.9 (PP ^b)	0.9	2.4	0.998	8.1
Opioids	COD	3.18	300.0	225.0	58.1 ± 2.88 (DP ^a) 61.3 ± 2.9 (PP ^b)	1.5	4.2	0.988	6.1

Anticonvulsant	TRA	4.76	264.2	91.2	99 ± 2.46 (DP ^a) 78.3 ± 3.0 (PP ^b)	6.3	19.5	0.982	49.6
	CBZ	8.82	237.0	194.0	101.1 ± 4.75 (DP ^a) 120.7 ± 6.9 (PP ^b)	4.8	13.8	0.997	9.4
Psychotropics	DIA	10.35	285.0	154.0	n.d. (DP ^a) 65 ± 0.8 (PP ^b)	1.8	5.2	0.994	7.0
	OXA	8.79	287.0	241.0	103.5 ± 1.15 (DP ^a) 103.5 ± 5.9 (PP ^b)	6.9	19.2	0.999	9.7

n.d.: no data

BLS - 2

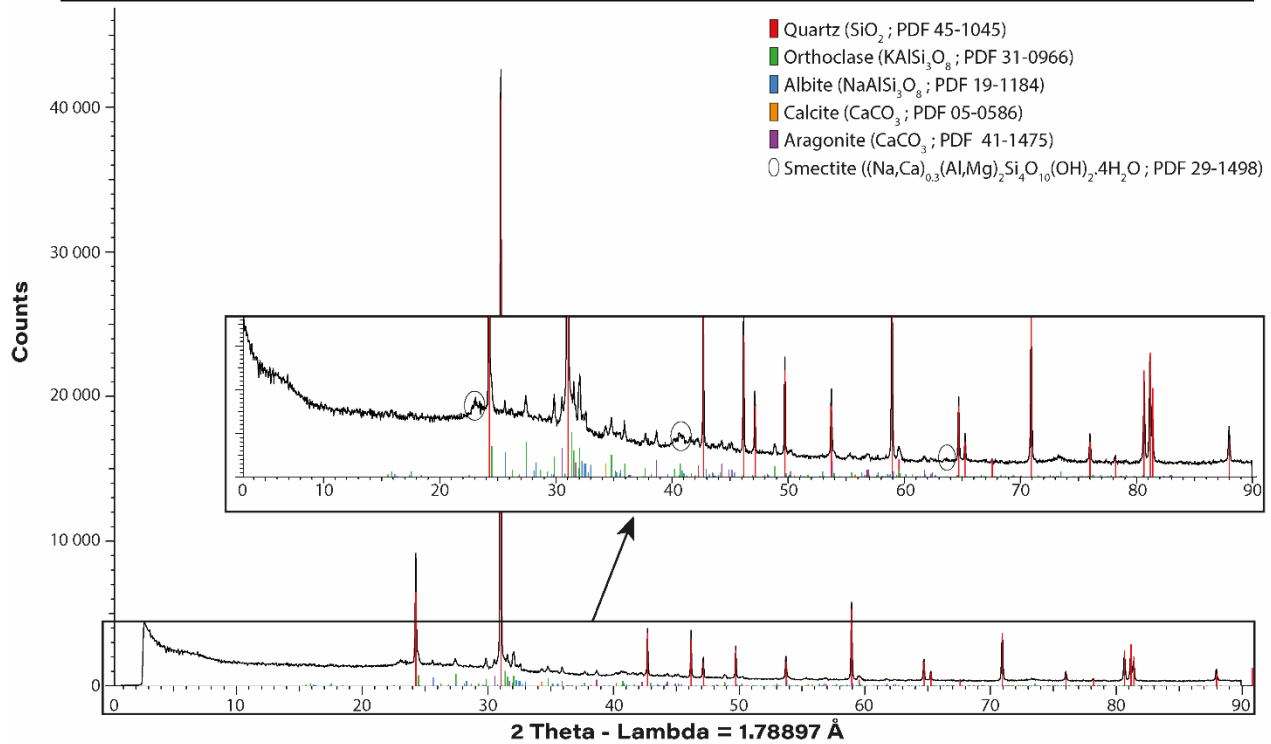


Figure S1: The diffractogram obtained by X-ray diffraction for one bed-load sediment sample (BLS-2) allowing the identification of its bulk mineralogy: presence of quartz, orthoclase, albite, calcite, aragonite and smectite.

Tableau S3: Mean values (*M*) and standard deviation values (*SD*) of total organic carbon (TOC, %), clays grain sizes (0 – 2 µm, %), silts grain sizes (2 – 63 µm, %), fine sands grain sizes (63 – 250 µm, %), medium to coarse sands grain sizes (250 – 1800 µm, %) and minerals identified in solid samples.

	TOC (%)		0 – 2 µm (%)		2 – 63 µm (%)		63 – 250 µm (%)		250 – 1800 µm (%)		Mineralogy
	<i>M</i>	<i>SD</i>	<i>M</i>	<i>SD</i>	<i>M</i>	<i>SD</i>	<i>M</i>	<i>SD</i>	<i>M</i>	<i>SD</i>	
BLS-1	1.5	±0.1	0.1	±1.3	25.1	±25.1	11.8	±12.3	62.1	±38.7	n.d.
BLS-2	1.9	±0.7	0.4	±0.2	28.2	±13.0	24.5	±6.8	46.9	±13.9	Quartz, calcite, aragonite, albite, orthoclase, smectite
BLS-3	4.8	±4.6	0.4	±0.3	34.4	±13.3	22.0	±15.5	42.3	±24.8	n.d.
BLS-4	2.0	±0.9	0.3	±0.4	25.4	±19.3	19.4	±5.3	54.9	±22.5	
BLS-5	1.6	±1.0	0.2	±0.2	15.2	±11.4	14.0	±10.5	70.6	±22.1	
BLS-6	2.1	±1.0	0.2	±0.2	18.7	±11.5	15.3	±7.8	65.8	±19.5	
SPM-1	5.6	±0.7	n.d.		2.8	±2.5	24.1	±21.9	73.1	±23.9	

BLS-7	4.6 ±2.2	0.1 ±0.1	28.6 ±15.2	21.7 ±11.6	48.5 ±25.5	
BLS-8	2.7 ±2.1	0.3 ±0.4	21.6 ±15.0	18.5 ±12.6	54.6 ±18.0	
BLS-9	8.5 ±6.4	0.1 ±0.1	46.3 ±8.0	35.5 ±4.9	18.1 ±10.7	
BLS-10	1.6 ±1.2	0.1 ±0.2	14.2 ±18.5	13.0 ±12.6	68.9 ±28.0	
BLS-11	11.9 ±7.4	0.2 ±0	46.4 ±4.7	30.6 ±6.1	22.9 ±10.9	
BLS-12	2.8 ±3.4	0.2 ±0.1	19.6 ±17.1	30.9 ±1.8	49.4 ±18.9	
EG-1	14.3 /	0 /	40.4 /	35.3 /	24.3 /	
EG-2	12.0 /	0 /	61.4 /	34.6 /	4.0 /	
EG-3	11.6 /	0 /	72.1 /	25.8 /	2.1 /	Quartz, calcite, albite, orthoclase, smectite
BLS-13	0.8 ±0.5	0.2 ±0.3	13.7 ±6.7	19.9 ±7.8	66.0 ±13.4	Quartz, calcite, albite, orthoclase
SPM-2	4.2 ±1.0	n.d.	5.1 ±3.9	8.1 ±2.9	86.8 ±1.1	n.d.
BLS-13b	5.2 ±2.2	0.4 ±0.4	43.4 ±17.0	36.2 ±8.8	20.0 ±9.8	Quartz, calcite, albite, orthoclase, smectite
SPM-3	6.6 ±0.7	n.d.	2.9 ±1.8	36.3 ±32.2	60.8 ±0.7	n.d.
BLS-14	2.5 ±1.7	0.2 ±0.2	19.4 ±9.8	20.9 ±14.1	59.3 ±24.1	

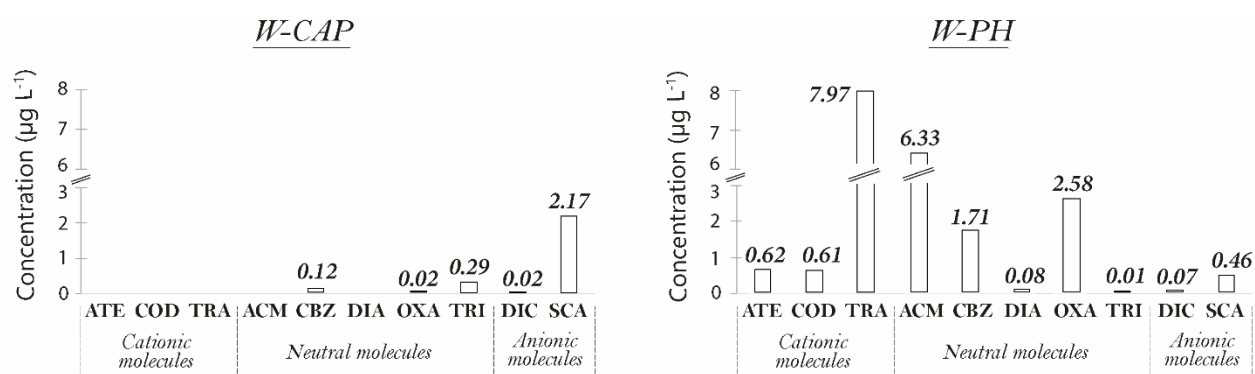


Figure S2 : Concentrations of atenolol (ATE), codeine (COD), tramadol (TRA), acetaminophen (ACM), carbamazepine (CBZ), diazepam (DIA), oxazepam (OXA), trimethoprim (TRI), diclofenac (DIC) and salicylic acid (SCA) in water samples from the central army pharmacy (CAP) and the psychiatric hospital (PH) sewage effluents (W-CAP and W-PH, Fig.1).

Table S4: Detection and quantification (ng g⁻¹) of atenolol (ATE), codeine (COD), tramadol (TRA), acetaminophen (ACM), carbamazepine (CBZ), diazepam (DIA), oxazepam (OXA), trimethoprim (TRI), diclofenac (DIC) and salicylic acid (SCA), and sum (Σ) of all molecules, in suspended particulate matter (SPM, Fig. 1), bed-load (BLS, Fig. 1) and Beulie pond sediment samples (EG, Fig. 1).

	Cationic molecules			Neutral molecules					Anionic molecules		
Samples	ATE	COD	TRA	ACM	CBZ	DIA	OXA	TRI	DIC	SCA	ΣPPs
BLS18-1-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	4.2	< LOD	8.3	12.5
BLS19-1-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	8.4	8.4
BLS18-2-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	14.7	< LOD	2.1	< LOD	< LOQ	16.8
BLS18-2-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5.0	< LOQ	21.7	26.7
BLS19-2-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS19-2-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	5.4	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	5.4
BLS18-3-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	1.3	< LOD	10.7	12.0
BLS18-3-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	5.1	< LOD	60.1	65.2
BLS19-3-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS19-3-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS18-4-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	1.7	< LOD	< LOQ	1.7
BLS18-4-S	< LOD	< LOD	41.9	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	1.6	< LOQ	21.0	64.5

BLS19-4-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD	4.6	4.6
BLS19-4-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS18-5-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	3.7	< LOD	< LOD	3.7
BLS18-5-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	2.0	< LOD	20.4	22.4
BLS19-5-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS19-5-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS18-6-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	/
BLS18-6-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	1.4	< LOD	19.9	21.3
BLS19-6-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	6.1	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	6.1
BLS19-6-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	/
SPM1-1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	12.1	< LOD	19.8	31.9
SPM2-1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	24.8	< LOQ	1.9	< LOQ	20.1	46.8
SPM3-1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1.2	< LOQ	4.4	5.6
SPM4-1	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1.2	< LOQ	4.6	5.8
BLS18-7-SP	6.6	12.3	< LOD	< LOQ	20.5	< LOD	32.2	7.1	< LOD	55.5	134.0
BLS18-7-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	31.2	< LOD	34.5	< LOD	< LOQ	38.3	104.0
BLS19-7-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	130.5	< LOD	61.0	< LOD	< LOD	< LOQ	191.5
BLS19-7-S	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ	22.4	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	9.4	31.8
BLS18-8-SP	< LOQ	8.1	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	8.1
BLS18-8-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	2.8	< LOD	14.3	17.1
BLS19-8-SP	3.8	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	6.3
BLS19-8-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD	65.1	65.1
BLS18-9-SP	5.3	14.2	< LOD	10.1	20.6	10.5	34.8	18.2	< LOD	< LOQ	113.7
BLS18-9-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	32.9	< LOQ	< LOQ	2.6	< LOQ	< LOD	35.5
BLS19-9-SP	< LOD	20.3	5811.9	< LOQ	34.0	13.2	47.6	6.0	6.7	46.9	5986.4
BLS19-9-S	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ	32.8	8.3	23.1	< LOQ	< LOD	11.0	75.2
BLS18-10-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	1.7	< LOD	107.7	109.4
BLS18-10-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	16.8	16.8
BLS19-10-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD	14.6	14.6
BLS19-10-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	10.1	10.1
BLS18-11-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	2.7	< LOD	< LOQ	2.7
BLS19-11-SP	< LOD	8.4	< LOD	16.9	< LOD	39.6	141.4	6.4	4.9	< LOQ	217.6
BLS19-12-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	57.9	57.9
BLS19-12-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	/
EG-1	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	24.5	18.4	91.5	11.8	< LOD	< LOQ	146.2
EG-2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	32.8	8.3	51.6	7.9	< LOD	74.3	174.9
EG-3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	15.2	20.0	27.5	< LOQ	< LOD	176.2	238.9
BLS18-13-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	24.4	24.4
BLS18-13-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	4.0	< LOD	20.7	24.7
BLS19-13-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS19-13-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	/
SPM2-2	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	1.2	< LOD	32.5	33.7
SPM4-2	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	28.0	< LOD	24.3	1.7	< LOD	9.9	63.9
BLS18-13b-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
BLS18-13b -S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	11.2	< LOQ	43.0	54.2
BLS19-13b -SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	18.0	18.0
BLS19-13b -S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
SPM3-3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOD	8.2	8.2
SPM4-3	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	9.1	9.1
BLS18-14-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD	3.2	< LOD	169.4	172.6
BLS18-14-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOD	< LOQ	27.5	< LOQ	23.9	51.4
BLS19-14-SP	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/

BLS19-14-S	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOD	< LOD	< LOD	< LOQ	/
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	---

Compréhension de la dynamique particulière d'un bassin versant périurbain par géochimie multi-élémentaire organique et minérale

Résumé :

Déterminer et quantifier le rôle de la phase particulaire dans les grands cycles géochimiques et le transport des contaminants, est devenu indispensable pour établir des bilans de masse précis et discuter de l'incidence du facteur de forçage d'origine anthropique sur les écosystèmes. Durant ces travaux, le transport particulaire a été étudié à l'échelle du bassin versant périurbain de l'Egoutier selon une démarche sources-puits. Affluent de la Loire situé à l'est de la métropole d'Orléans, l'hydrosystème est défini par un gradient d'anthropisation amont/aval et des rejets anthropiques ponctuels. L'étude a pour objectif (1) de comprendre la dynamique hydrosédimentaire des cours d'eau en contexte peu morphogène et périurbain, (2) d'identifier des traceurs spécifiques des sources de matériel soumis à l'érosion mécanique dans le bassin versant, et (3) de discuter du rôle de la dynamique hydrosédimentaire et de l'occupation du sol dans le cycle géochimique des éléments et des contaminants. Les différents traceurs ont été explorés par géochimie multi-élémentaire et par quantification des ETM et des PP, afin de discriminer la signature géochimique des sources et les chemins de transfert de la matière particulaire. Le comportement hydro-sédimentaire de l'Egoutier est également suivi en temps réel en trois endroits clés. Des modes d'érosion et une dynamique sédimentaire différente ont été mis en évidence entre la partie amont du bassin versant sous couvert forestier, et la partie aval en contexte périurbain. Dans cette dernière, l'imperméabilisation des surfaces entraîne des événements de crues plus rapides et intenses, favorisant le transport sédimentaire et limitant l'accumulation des particules. En plus de modifier la géomorphologie et la dynamique sédimentaire des cours d'eau, l'urbanisation croissante modifie les cycles biogéochimiques des éléments et entraîne une propagation des contaminants sur des distances plus importantes.

Mots clés : altération, érosion des sols, bassin versant périurbain, phase particulaire, traceurs, contaminants organiques et inorganiques

Understanding a peri-urban catchment area sedimentary dynamic by organic and mineral multi-elemental geochemistry

Summary :

Understanding particulate phases role in the global elemental cycles, in particular those of contaminants, become necessary to predict the evolution of those cycles under human forcing. In this work, the particulate transport was thus studied at a catchment scale according to a source to sink approach. The peri-urban catchment of the Egoutier stream, flowing into the Loire River and eastern of Orléans, was chosen for these researches. The purpose is to evaluate the peri-urban stream sedimentary dynamic and the factors driving elemental and contaminant cycles. 3 main objectives have been defined: (1) understand sedimentary dynamic of lowland areas in periurban context, (2) identify specific markers of soil erosion dynamic and human activities, and (3) discuss the role of hydrosedimentary processes and land cover in global geochemical cycles including pollutant transfers. Both multi-elemental geochemistry and TMs and PPs contents have been used to track particle sources and pathways. Monitoring stations have been installed to record Egoutier hydrosedimentary dynamic at three locations in the watercourse. Markers evidence distinct patterns of erosion and sedimentary dynamics between the upstream part of the catchment, under forest cover, and the downstream one, under peri-urban context. Indeed, the increase of impervious surfaces lead to flash flood events, promoting particle transport and limiting sediment deposition.

Keywords : weathering, soil erosion, peri-urban catchment, particulate phase, tracers, organic and inorganic contaminants

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans
1A rue de la Férollerie, 45100 Orléans



Sous les tutelles

