

Fiche projet Type Actions de recherche Saône

2022-T14 -CONTASAÔNE-INRAE- Evaluation de la distribution, des sources et des flux de contaminants à l'échelle du bassin versant de la Saône

INTITULE DU PROJET : Evaluation de la distribution, des sources et des flux de contaminants à l'échelle du bassin versant de la Saône

Responsable scientifique du projet :

- DABRIN
- Aymeric
- INRAE
- Chargé de Recherche
- aymeric.dabrin@inrae.fr
- 04 72 20 10 53

Référent (s) administratif(s) :

- PELISSON
- Laure
- INRAE
- Chargée de projets
- laure.pelisson@inrae.fr
- 04 72 47 78 75

EQUIPES DE RECHERCHES ZABR CONCERNEES et CONTACT SCIENTIFIQUE DE L'EQUIPE

Equipe LAMA (Laboratoire de chimie des milieux aquatiques), UR RiverLy, INRAE

Direction de l'équipe : Marina Coquery

Direction de l'UR RiverLy : Nicolas Lamouroux

AUTRES PARTENAIRES

(Préciser leur degré d'implication et leur accord)

- Recherche :
- Philippe Amiotte Suchet - UMR 6282 BIOGEOSCIENCES, CNRS Université de Bourgogne Franche-Comté
- François Degiorgi – CHRONO ENVIRONNEMENT, UMR 6249 CNRS, Université de Franche-Comté

THEMATIQUE NATURE ET OPERATION *(ne rien compléter)*

- Thématique : Etude recherche et réseau de suivi
- Nature du projet : Etude générale et recherche
- Type d'opération : Recherche et innovation
- **Intitulé de l'opération** :

LOCALISATION DU PROJET: *(se remplit automatiquement -Ne rien remplir)*

- **Commune principale et numéro INSEE** : à compléter
- **Sous bassin versant**
- **Nom du cours d'eau**
- Contrat (si intégré dans un contrat de rivière, un SAGE ou un autre contrat avec l'agence de l'eau)

RESUME DU PROJET GLOBAL

- **Résumé :**

Un grand nombre des masses d'eau du bassin versant de la Saône sont encore classées comme médiocres à mauvaises selon les réseaux de contrôle de surveillance et opérationnel de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Or les données temporelles et spatiales sur un large panel de contaminants (pesticides, métaux, produits pharmaceutiques...) sont parcellaires et ne permettent pas d'établir quelles sont les pressions ou les sources de contaminants dissous et particulaires à l'échelle de ce bassin, que ce soit en terme de concentrations ou de flux. Suite à une étude exhaustive des données existantes et à disposition sur le bassin, nous proposons de valoriser les données de qualité du Réseau de Contrôle et Surveillance (RCS) pour en tirer le maximum d'informations à l'échelle spatiale, voir temporelle (période de 10 ans). Cette étude permettra ainsi de définir et déployer un réseau adapté de suivi des contaminants sur la Saône et ses affluents majeurs afin de combler les manques de connaissances actuels. En concertation avec les acteurs locaux, cette première phase consistera à identifier les sites d'intérêts et à mettre en place un réseau d'échantillonnage des phases particulières et dissoutes sur le continuum de la Saône et/ou d'une sélection de certains de ses affluents/sous-bassins versants d'intérêt. Sur les stations identifiées, nous proposons de déployer des outils d'échantillonnage intégratif des contaminants dans les phases dissoutes (échantillonneurs passifs intégratifs) et particulières (piège à particules). Ces outils permettront d'échantillonner de manière continue et intégrative les différents contaminants dans ces deux phases en intégrant les différents événements hydrologiques (phases d'étiage, les crues, période d'aménagement du fleuve...). Cette phase d'échantillonnage a également pour objectif de constituer une collection d'échantillons solides (matières en suspension) et d'extraits d'échantillonneurs passifs (contaminants de la phase dissoute) en les bancarisant et en les stockant à -80°C pour optimiser leur conservation pour des analyses futures. Cette collection d'échantillons environnementaux sur la Saône et ses affluents représentera ainsi un outil de travail remarquable sur lesquels seront effectuées les premières analyses en terme de caractérisation (granulométrie, matière organique dissoute/particulaire) et de concentrations en contaminants. Aussi, cette collection d'échantillons permettra de réaliser des analyses rétrospectives pour les contaminants émergents de demain. A partir de ce suivi sur ce réseau, ce projet a pour ambition de proposer d'analyser un premier lot de contaminants (métaux, HAP, pesticides...) qui permettront dans un premier temps de définir quels sont les niveaux de concentrations dans les phases dissoutes et particulières et de mettre en avant les informations complémentaires/nouvelles du réseau CONTASAONE en regard des données issues du suivi réglementaire pour les stations qui auront été équipées. Associés à un suivi des débits et de la turbidité sur ces mêmes stations, il sera alors possible de proposer un premier bilan des contributions des affluents de la Saône ainsi sélectionnés aux flux des contaminants dans les phases dissoutes et particulières. Les empreintes en éléments traces et majeurs obtenues dans les particules (empreintes) permettront également d'estimer quels sont les affluents qui apportent le plus de particules à l'exutoire de la Saône. L'ensemble de ces résultats, associés à une caractérisation de la matière organique, permettront de donner des premières informations sur les sources et pressions de contamination à l'échelle des sous bassins versants du réseau CONTASAONE, afin d'aider à la mise en place de mesures d'actions correctives.

ENCART 2022 - INRAE, RiverLy, LAMA (Aymeric DABRIN)

- Tâche de l'équipe dans le projet : confection, déploiements et relevés des outils d'échantillonnage intégratif, conditionnement et stockage/bancarisation des échantillons, préparation et analyses (métaux, pesticides, granulométrie, caractérisation matière organique HPSEC/HRMS). Cette équipe aura en charge le pilotage et la rédaction du livrable L4.

ENCART 2022 - UMR 6282 BIOGEOSCIENCES, CNRS Université de Bourgogne Franche-Comté (Philippe AMIOTTE-SUCHET) (500 caractères espaces inclus)

- Tâche de l'équipe dans le projet : déploiement et relevés des outils d'échantillonnage intégratif, caractérisation des matières organiques dissoutes (concentration en COD, spectrophotométrie UV, 13C/12C du COD) et particulières (C/N, 13C/12C, pyrolyse GC-MS).

ENCART 2022 - CHRONO ENVIRONNEMENT, UMR 6249 CNRS, Université de Franche-Comté (François DEGIORGI)

- Tâche de l'équipe dans le projet : déploiement et retrait des échantillonneurs intégratifs, analyses en carbone total, azote total, phosphore et HAP. Cette équipe aura en charge la rédaction des livrables L1 et L2.

Les livrables L3 et L5 seront des livrables portés collectivement puisque les trois partenaires alimenteront avec leurs données ces trois livrables. Au démarrage du projet, il conviendra de déterminer quelles seront les personnes en charge d'orchestrer la rédaction de ces livrables. Les livrable L1 et L2 seront pilotés par CHRONOENVIRONNEMENT en lien avec le recrutement d'un CDD. Le livrable L4 sera piloté par INRAE en lien

avec le recrutement d'un doctorant. Le tableau 1 permet de synthétiser le détail des tâches qui seront réalisées par chacun des laboratoires avec le pilotage des livrables en fonction de chacune des actions.

Tableau 1 : Synthèse de la répartition des tâches entre les 3 trois laboratoires pour les différentes actions

	INRAE	BIOGEOSCIENCES	CHRONO ENVIRONNEMENT	Mois
A1 - Pilote				
CHRONO ENVIRONNEMENT				
Collecte et traitement des données	X	X	X	
Echanges avec acteurs du territoire	X	X	X	
Identification des bv potentiels	X	X	X	
Rédaction Livrable L1			X	M6
A2 - Pilote				
CHRONO ENVIRONNEMENT				
Définition des stations à équiper	X	X	X	
Confection des outils d'échantillonnage passif	X			
Installation des stations	X	X	X	
Rédaction Livrable L2			X	M18
A3 - Pilote				
COLLECTIF				
Collecte des échantillons	2 Stations - Aval	2 stations Amont	2 stations Amont	
Conditionnement et analyse des échantillons :				
- métaux, pesticides, pharmaceutiques, hormones granulométrie, caractérisation matière organique HPSEC/HRMS	X			
- COD, spectrophotométrie UV, 13C/12C, C/N, pyrolyse GC-MS		X		
- carbone total, azote total, phosphore et HAP			X	
Interprétation spatiale des concentrations	X	X	X	
Rédaction Livrable L3	X	X	X	M24
B1 - Pilote				
CHRONO ENVIRONNEMENT				
Echanges avec les acteurs pour identifier les affluents à équiper	X	X	X	
Rédaction Livrable L2			X	
B2 - pilote				
INRAE				
Préparation et analyse échantillons (métaux dans la fraction totale et résiduelle (conservative) des MES)	X			
Rédaction Livrable L4	X			M24
B3 - pilote				
INRAE				
Modèle de mélange géochimique (création, utilisation, interprétation)	X			
Rédaction Livrable L4	X			M36
C1 - pilote				
COLLECTIF				
Préparation et analyse échantillons :				
- métaux, pesticides, granulométrie, caractérisation matière organique HPSEC/HRMS	X			
- COD, spectrophotométrie UV, 13C/12C, C/N, pyrolyse GC-MS		X		
- carbone total, azote total, phosphore et HAP			X	
Interprétation données (coefficient partition/flux dissous-particulaire)	X	X	X	
Rédaction Livrable L5	X	X	X	M36
C2 - pilote				
COLLECTIF				
Calcul des flux, estimation des bilans, bouclage des flux de contaminants	X	X	X	
Rédaction Livrable L5	X	X	X	M36
C3 - pilote				
INRAE				
Bancarisation/stockage physique et numérique des échantillons/spectres analyses obtenus	X			Au fil du projet

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

- **Contexte général**

Bien que la Saône soit le 9ème plus long fleuve français (483 km) et que le Doubs, un de ses affluents, soit le 10ème (430 km) plus long, le bassin versant de la Saône n'a été à ce jour que très peu étudié ou documenté d'un point de vue de la qualité chimique des eaux. Une étude datant de 1993 (Santiago et al., 1993) reportait que les concentrations en métaux dans les sédiments et les matières en suspension (MES) étaient plus

importantes sur la Saône que sur le Rhône. Une étude plus récente, réalisée à l'échelle du bassin versant du Rhône, a montré que des concentrations particulières élevées en tritium (élément utilisé comme matière radioluminescente dans l'industrie horlogère) étaient localisées au niveau de certains affluents du bassin versant de la Saône (l'Ognon, La Tille, le Doubs et la Loue ; Eyrolle et al., 2018). Avec la mise en place du programme de l'Observatoire des sédiments du Rhône (OSR), la Saône bénéficie depuis 2012 d'une station de mesure des flux de contaminants particulaires, localisée juste en amont de sa confluence avec le Rhône. Ce suivi permet d'établir des bilans de flux de contaminants associés aux matières en suspension (MES) à l'échelle du bassin versant du Rhône, mais reste ciblé sur quelques contaminants prioritaires (Cd, Ni, Pb, Hg, PCB), sur la phase particulaire et uniquement à l'exutoire du bassin versant de la Saône (Thollet et al., 2018 ; Poulier et al., 2019 ; Delile et al., 2020). Bien que le suivi soit uniquement centré sur les particules et à l'exutoire du bassin de la Saône, les résultats obtenus dans le cadre de l'OSR montrent clairement que les niveaux de contaminations pour un large panel de contaminants sont systématiquement plus élevés dans les matières en suspension de la Saône par rapport au Rhône et aux grands affluents de ce dernier (Figure 1).

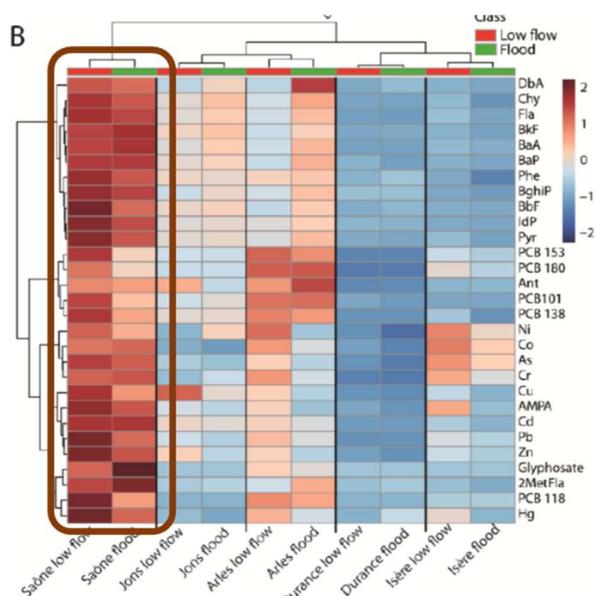


Figure 1 : Heat Maps réalisées sur les stations de l'OSR sans celle du Gier. Le nuancier de couleur renvoie au degré de contamination des stations par substance et régime hydrologique. Le bleu foncé évoque un très faible niveau de contamination, alors que le rouge foncé correspond à un très haut degré de contamination. Par conséquent, la distribution des stations sur l'axe des abscisses est fonction de leur intensité de contamination générale. La distribution des substances sur l'axe des ordonnées manifeste des caractéristiques similaires entre elles exprimant des cocktails de contaminants (d'après Delile et al., 2020).

Des études plus ciblées comme celles menées par le laboratoire de Chronoenvironnement ont montré que le Doubs apical et la Haute-Loue étaient contaminés par plusieurs pesticides. En revanche, les données sur la contamination de la Saône ainsi que de la partie basale de la plupart de ses affluents majeurs sont sporadiques. En outre les analyses effectuées concernent surtout les molécules solubles, recherchées dans la matrice «eau», et sont effectuées avec des seuils de détection trop élevés dans la matrice sédimentaire. De façon générale, les connaissances sur les niveaux de contamination à l'échelle du bassin versant de la Saône sont disparates et lacunaires bien que les données issues des réseaux de contrôle de surveillance et opérationnel (RCS et de RCO) de l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse montrent clairement un grand nombre de masses d'eaux classées comme médiocres/mauvaises sur le bassin versant de la Saône (Figure 2).

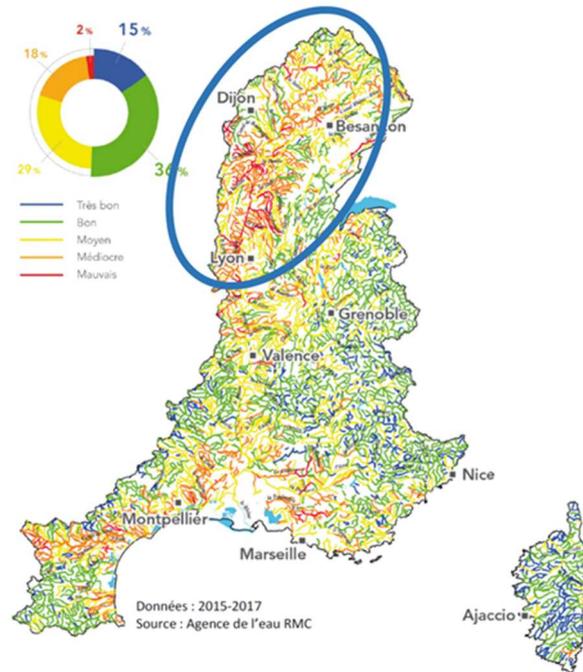


Figure 2 : Carte de l'état des masses d'eau du bassin Rhône Méditerranée Corse (d'après l'Agence de l'eau, 2020).

Face à ce constat général, le projet CONTASAONE propose (i) de faire un bilan des données existantes sur les contaminants à l'échelle de la Saône et de ses affluents, (ii) de mettre en place un réseau de suivi de contaminants sur des stations/affluents d'intérêt opérationnel/scientifique et (iii) de dresser un premier bilan de l'occurrence, des niveaux de concentrations d'un large panel de contaminants (métaux, HAP, produits pharmaceutiques, pesticides...) dans les eaux (fractions dissoutes et particulaires). Pour cela, ce projet propose de s'appuyer sur le déploiement d'outils intégratifs (échantillonneurs passifs pour la fraction dissoute, piège à particules pour les matières en suspension), permettant d'échantillonner les contaminants de manière intégrative et de façon aisée sur un large réseau spatial.

- **Contexte stratégie connaissance Saône (articulation avec d'autres projets de recherche) :**

- Comme précisé dans la section précédente, une station de l'OSR (Observatoire des sédiments du Rhône) de suivi des flux de MES et de contaminants associés est en place depuis 2012 sur la partie aval de la Saône avant son embouchure avec le Rhône. Une collection d'échantillons est déjà à disposition pour des analyses complémentaires et une base de données d'un large panel de contaminants dans ces particules est également à disposition. Dans le cadre du projet CONTASAONE, cette station pourrait être équipée d'échantillonneurs intégratifs dédiés à l'échantillonnage des contaminants dans la phase dissoute et faire le pendant de la partie « sédiments » de l'OSR à l'échelle de cette station.

- Très récemment, un projet visant à étudier la matière organique particulaire comme proxy des impacts du changement climatique sur la qualité de l'eau de la Saône (POM-Proxy-S) a été financé dans le cadre des subventions AE/ZABR. Ce projet permettrait de mutualiser des prélèvements sur la Saône et/ou ses affluents et également de croiser les différents résultats pour mieux comprendre l'influence de la matière organique sur le transfert/comportement des contaminants et inversement, en lien avec les impacts liés aux changements climatiques (étiages plus fréquents et sévères...).

- Une action est actuellement en cours dans le cadre du programme Aquaref/OFB, pour tester différents pièges à particules, afin de déterminer quel est l'outil le mieux adapté pour échantillonner les MES et contaminants associés dans les petits cours d'eaux. Cette comparaison est actuellement effectuée sur un bassin versant viticole : l'Ardières. Ce cours d'eau étant un affluent de la Saône, ce travail permettra d'apporter des premiers éléments de réponse sur les pièges les plus adaptés pour échantillonner les MES et contaminants associés dans les petits cours d'eau, mais aussi quels sont les niveaux en contaminants dans les MES de ce bassin versant viticole.

- Dans le cadre de la ZABR et du thème Flux de Polluants Ecotoxicité et Ecosystème (FPEE), la majorité des sites ateliers (Lacs alpins, Rhône, bassin versant de l'Yzeron, ...) sont largement utilisés pour acquérir des éléments de connaissance sur l'occurrence des contaminants et leurs effets écotoxicologiques. De la même manière qu'il existe un manque de connaissance global sur le val de Saône, ce projet est une opportunité pour apporter des premiers éléments de connaissances dans le cadre de la ZABR et pour s'appuyer sur l'Ardières, affluent de la Saône et Site Atelier Ardieres/Morcille (SAAM) de la ZABR.

- Dans le cadre du projet TI 2020-2026 « Dijon, alimentation durable 2030 », l'opération eau (rattachée à l'action « sol expert ») a pour objectifs de mettre plus précisément en évidence les liens entre évolution des activités agricoles et qualité des eaux (pesticides, nitrates et matières organiques dissoutes) sur la zone d'attraction de Dijon Métropole (majoritairement située sur le bassin de la Saône) grâce à la mise en place de mesures intégratives et haute résolution temporelle à l'échelle de 2 zones atelier. Ces dispositifs pourront venir en complément de ceux mis en place dans la phase 2 du présent projet.

FINALITE ET ATTENDUS OPERATIONNELS

• Objectifs scientifiques

Le projet CONTASAONE se propose de répondre à plusieurs questions/verrous à l'échelle du bassin versant de la Saône, et qui seraient échelonnées sur deux phases :

Phase 1 - Années 1 à 3 :

A. Quels affluents et quels micropolluants présentent des anomalies de concentrations, à travers un état des lieux de la contamination à l'échelle de la Saône et ses affluents et quelles informations complémentaires/nouvelles le réseau CONTASAONE permet-il d'obtenir ?

B. Quelle première estimation des contributions des principaux affluents aux flux de MES à l'embouchure de la Saône peut être obtenue par des approches de traçage géochimique des particules ?

C. A partir de la mise en place du réseau CONTASAONE, dans quelle fraction (dissoute/particulaire) les contaminants sont-ils majoritairement présents et avec quel rapport entre leurs concentrations et leurs flux (particulaire/dissous) à l'échelle des affluents ?

Phase 2 - Années 4 à 6 :

D. Est-on en mesure d'identifier les sources principales de contamination et de les mettre en regard des typologies de pression (agriculture, élevage, urbanisation, industries...) ?

E. Ces pressions de contaminations sont-elles identifiables par l'intermédiaire de caractérisation de la matière organique (UV visible, spectrométrie de masse haute résolution, isotopie du carbone...) ?

F. Les approches de spectrométrie de masse haute résolution (approches suspectées, non ciblées) visant à aller chercher toutes les molécules présentes dans le milieu sans a priori, permettent-elles d'identifier des contaminants et/ou produits de dégradation non connus/anticipés dans ce milieu ?

• Attendus/objectifs opérationnels

Les résultats de la phase 1 du projet CONTASAONE permettront de donner une vision des niveaux de contaminations et des flux sur les stations qui auront été sélectionnées, pour notamment mettre en place des mesures d'actions correctives. Cette vision de la contamination a pour but de donner des éléments de réponse à l'échelle spatiale d'une part, conditionnée par le choix des sites à équiper, et à l'échelle temporelle, suggérant de pérenniser sur le long terme ce réseau d'observation et la bancarisation des échantillons. Ces objectifs scientifiques visent de manière générale à mieux identifier les pressions chimiques, de façon à mettre en œuvre des actions de gestion visant à :

- atteindre un bon état chimique et écologique des masses d'eau de la Saône et de ses affluents
- maintenir la biodiversité, le fonctionnement des écosystèmes aquatiques et des zones humides
- pérenniser les pratiques des loisirs nautiques (baignade, pêche, navigation...)
- protéger l'alimentation en eau potable (mise en place champ captant)
- déterminer les impacts des différentes pratiques (navigation, aménagements...), modifications des pratiques agricoles sur la qualité des masses d'eau/transfert de contaminants
- déterminer l'influence du changement global (influence crue/étiage), les relations entre les rythmes hydrologiques et les usages/activités anthropiques sur le versant

Ces enjeux opérationnels peuvent être déclinés en fonction des trois objectifs de la première phase du projet (Années 1 à 3) :

Objectif A

- Diagnostiquer et hiérarchiser la nature et la localisation des contaminations. Contribuer à fournir des éléments aux gestionnaires pour identifier la nature, le degré et la spatialisation des altérations chimiques.
- Hiérarchiser les actions à engager en fonction du niveau d'altération identifié à l'échelle des affluents.
- Identifier l'influence du changement global (crue/étiage), et la relation entre les rythmes hydrologiques et les usages/activités anthropiques sur le versant.

Objectif B

- Déterminer les affluents qui présentent les plus forts taux d'érosion/transferts de sédiments à l'échelle de la Saône.

Objectif C

- Démontrer que ce suivi permet d'apporter des connaissances sur les contaminants que le suivi réglementaire DCE ne permet pas d'obtenir (détection de molécules, intégration temporelle, identification de la matrice la plus pertinente en fonction des familles de contaminants).
- Hiérarchiser dans quelles matrices les concentrations en contaminants sont les plus importantes. Déterminer les matrices d'intérêt en fonction des contaminants. Quels contaminants posent soucis à l'échelle de la Saône dans les eaux et MES contemporaines.

DESCRIPTIF DETAILLE

Pour répondre à ces différents objectifs, nous proposons la mise en place d'un réseau d'observation lors de la première année. Cette mise en place s'effectuera en fonction des intérêts/questions des acteurs de l'eau du bassin mais aussi et surtout après l'étude des données de qualité existantes (état de l'art et traitement des données issues des suivis de l'agence de l'eau), afin de proposer des sites d'intérêts qui tiendront également compte des éléments de cartographie et d'occupation des sols/usages (pression agricole, urbaine...).

Objectif A : Quels affluents et quels micropolluants présentent des anomalies de concentrations, à travers un état des lieux de la contamination à l'échelle de la Saône et ses affluents et quelles informations complémentaires/nouvelles le réseau CONTASAONE permet-il d'obtenir ?

Cet axe de recherche sera abordé par quatre questions principales.

Question A1. Quelles sont les informations/données existantes sur les contaminants à l'échelle de la Saône et de ses affluents ? Quelles informations les suivis réglementaires sont-ils en mesure de nous apporter ?

La première phase du projet (de 6 mois à un an) consistera en un travail de synthèse de la qualité des eaux superficielles (dissous et particulaire) le long de la Saône et à l'aval de ses affluents, dans la mesure où ces données sont accessibles, en vue d'en dresser un état des lieux. Elle portera sur les concentrations en contaminants, par grandes familles de contaminants. C'est une première étape de valorisation des données existantes qui se concentrera sur les 3 à 5 dernières années. Une tentative d'estimation des flux relatifs des contaminants sera réalisée, avec un degré d'incertitude élevé, sur la base de ces données de concentrations et des débits moyens des cours d'eau. Une tentative d'analyse temporelle des données sera envisagée (en remontant à 2011 au maximum), tout en sachant que ce travail pourrait avoir une portée limitée (évolution des méthodes d'analyse, changement de laboratoire prestataire, évolution des limites de quantification, des fréquence d'échantillonnage...). Ce type d'approche pourra être réalisé sur quelques molécules et quelques stations pour identifier les tendances temporelles de contamination en lien avec l'interdiction d'un produit phytosanitaire par exemple. Aussi, un travail portera également sur l'occupation des sols, qui sera étudiée de manière simplifiée à l'échelle du bassin versant de la Saône. L'ensemble de ce travail constituera le livrable 1 (L1) qui sera réalisé et mené par le recrutement d'un personnel non permanent de niveau ingénieur d'étude (IE), localisé chez Chronoenvironnement et supervisé par le référent scientifique de Chronoenvironnement (François DE GIORGI), le porteur du projet CONTASAONE (Aymeric DABRIN) et le troisième référent scientifique du projet CONTASAONE (Philippe AMIOTTE-SUCHET).

Suite à cela, nous envisageons de partager ce travail sur les données existantes avec les acteurs locaux, l'Agence de l'Eau, l'EPTB Saône Doubs (SD) afin d'identifier les secteurs qui posent questions, et définir de manière collective quelles stations le projet CONTASAONE nous nous proposons d'équiper. Plusieurs options

sont envisageables, avec un déploiement de stations CONTASAONE sur la Saône et ses grands affluents et/ou la Saône et des sous bassins versants typés.

Question A2. Au regard des données existantes, quels sont les affluents/stations à équiper prioritairement ? Un sous bassin et/ou zone précise (par ex : influence industries) présentent-ils un intérêt majeur ?

Cette seconde question découlera directement des enseignements obtenus dans le cadre de l'action A1. Elle consistera à définir les stations à équiper, tout en identifiant les emplacements permettant d'installer les pièges à particules et les systèmes de déploiement des échantillonneurs passifs. Idéalement, ces stations seront sélectionnées de manière à être à proximité d'une station de mesure de débit et à proximité de stations de contrôle et surveillance (RCS). Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et de ses grands affluents et/ou les sous bassins versants typés, en fonction des conclusions de l'action A1. L'objectif de cette action est d'obtenir un réseau de surveillance des contaminants "CONTASAONE" en ordre de marche, constitué de 6 stations. Le livrable L2 sera un rapport sur la vie du réseau CONTASAONE, sa mise en œuvre et son fonctionnement (stations équipées, outils mis en œuvre, nombre et dates des échantillons collectés, paramètres analysés...).

Question A3. Quels sont les niveaux de contamination des grandes familles de contaminants (métaux, pesticides, produits pharmaceutiques, hormones, HAP, PCB) et quels affluents sont les plus contaminés et par quels contaminants ? Quel est le rôle de l'hydrologie (crues, étiage) sur la variabilité des concentrations ?

La méthodologie de cette action consistera à analyser les échantillons issus des stations CONTASAONE pour déterminer les concentrations en contaminants dans les phases dissoutes et particulaires après échantillonnage intégratif (échantillonneurs intégratifs passifs pour le dissous, piège à particule pour la phase particulaire). Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et de ses grands affluents et/ou les sous bassins versants typés, en fonction des conclusions de l'action A1. Les résultats attendus sont une représentation spatiale des concentrations et une comparaison avec les normes de qualité environnementales existantes ; et le lien pression/cocktail contaminants pour les stations sur des cours d'eau aux bassins versants très "typés". Cette action consistera également à interpréter les données de concentrations obtenues sur les stations CONTASAONE, en fonction des périodes hydrologiques échantillonnées. Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et de ses grands affluents et/ou les sous bassins versants typés, en fonction des stations qui auront été équipées (A1/A2). Le résultat attendu est l'identification du rôle des conditions hydrologiques sur les niveaux des concentrations en contaminants (dissous/particulaire). Le livrable L3 sera constitué d'un rapport détaillant les concentrations en contaminants en fonction des affluents avec un effort porté sur la plus-value du réseau CONTASAONE par rapport au suivi réglementaire.

Objectif B : Quelle première estimation des contributions des principaux affluents aux flux de MES à l'embouchure de la Saône peut être obtenue par des approches de traçage géochimique des particules ?

La réalisation de cet objectif suggère que les stations du réseau CONTASAONE soit positionnées en grande partie sur des affluents majeurs de la Saône, en plus de celle du réseau OSR au niveau de Lyon. Cet axe de recherche sera abordé par trois questions principales.

Question B1. Quels affluents équiper de pièges à particules et quel plan d'échantillonnage pertinent mettre en place pour estimer les contributions relatives des affluents au flux de MES ?

La méthodologie comprendra tout d'abord des échanges avec les acteurs locaux, l'Agence de l'Eau, l'EPTB SD sur les données existantes en terme de débits d'eau/données de concentrations en MES pour identifier quels sont les affluents à équiper de piège à particules. Des informations complémentaires seront recherchées auprès des acteurs locaux pour savoir quels affluents ont tendance à transporter beaucoup de sédiments, quels bassins présentent de fortes érosions. L'objectif de cette action est d'échantillonner les sources potentielles de MES (grands affluents/affluents à forte érosion) et la zone de mélange à savoir la Saône aval avant sa confluence avec le Rhône. Le résultat attendu est un plan d'échantillonnage (station, liste de paramètres, programme d'échantillonnage, main d'œuvre nécessaire). Ce travail est entièrement en lien avec l'action A2 dont le livrable L2 détaillera le plan d'échantillonnage (carte de localisation des stations, liste des paramètres analysés et limites de quantification, calendrier d'échantillonnage des MES.)

Question B2. Quels sont les traceurs (métaux) et phases porteuses des particules qui permettent de distinguer des signatures contrastées et conservatives des MES/sédiments des affluents de la Saône ?

La méthodologie consistera à analyser les échantillons des stations CONTASAONE pour déterminer les concentrations en métaux dans la fraction totale et résiduelle (conservative) des MES des affluents de la Saône

et dans une zone de mélange sur la Saône. Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et ses grands affluents. Le résultat sera l'obtention de concentrations en métaux dans les MES des affluents et sur la Saône dans les fractions totales et non réactives des particules. Le livrable L4 sera un rapport détaillant ces concentrations, le traçage de l'origine des particules sur la Saône, la fraction et les traceurs discriminants des sources de MES.

Question B3. L'utilisation des traceurs dans les MES prélevées par piège à particules permet-elle de déterminer les contributions relatives des affluents ?

La méthodologie visera à appliquer un modèle de mélange géochimique à partir des concentrations obtenues (action B2) et de comparer avec les bilans de flux de MES "réseau = débit + concentrations MES". Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et ses grands affluents. Le résultat attendu est une estimation des contributions relatives des affluents aux flux de MES à la Saône aval à partir des données de chimie dans les particules. Le livrable L4 (commun à l'étape B2) visera à donner une estimation des contributions relatives des affluents aux flux de MES sur la Saône pour des conditions hydrologiques et climatiques contrastées, comme cela a pu être notamment réalisé à l'échelle du Rhône (Figure 3).

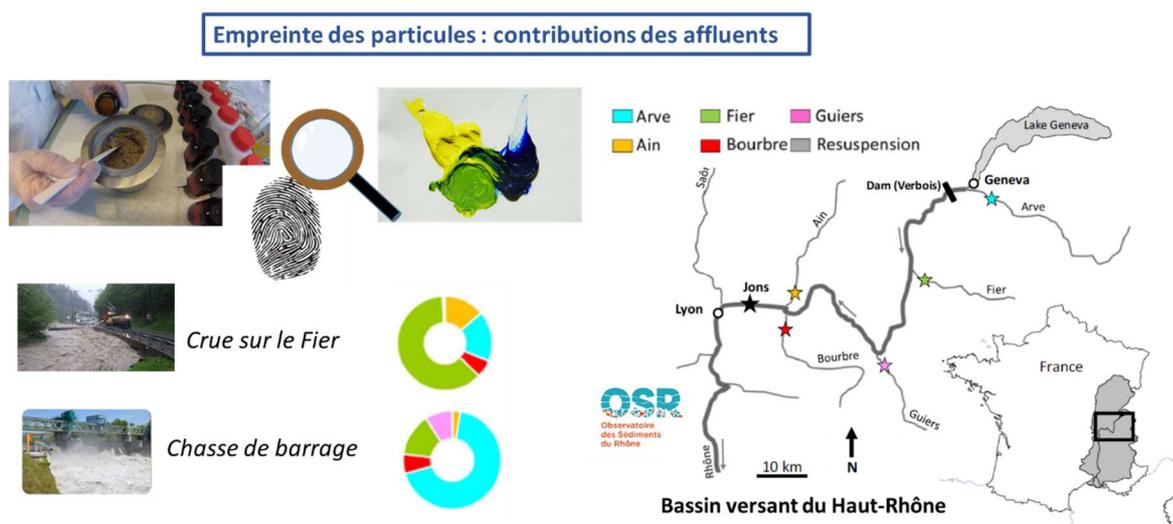


Figure 3 : Détermination des contributions relatives des affluents au flux de MES à la station de Jons sur le Rhône pour deux évènements, déterminées à partir de la signature géochimique (éléments traces métalliques et majeurs) des particules (d'après Dabrin et al., 2021).

Objectif C : A partir de la mise en place du réseau CONTASAONE, dans quelle fraction (dissoute/particulaire) les contaminants sont-ils majoritairement présents et avec quel rapport entre leurs concentrations et leurs flux (particulaire/dissous) à l'échelle des affluents ?

Cet axe de recherche sera abordé par trois questions principales.

Question C1. Quelle est la partition des contaminants entre la phase dissoute et particulaire sur les stations du réseau CONTASAONE ?

La méthodologie consistera à analyser les échantillons pour déterminer les concentrations en contaminants dans les échantillons intégratifs dissous et particulaires et déterminer des coefficients de partition/partage. Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et ses grands affluents et/ou sous bassin versants typés. Le résultat permettra de déterminer dans quelle matrice les contaminants d'intérêt sont majoritairement retrouvés (dissous/particulaire). Le livrable L5 sera un rapport détaillant les résultats, avec la possibilité de comparer ces données avec les données de surveillance RCS de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse et les concentrations d'autres grands fleuves français.

Question C2. A l'échelle des stations du réseau CONTASAONE, quels sont les flux cumulés annuels en contaminants dissous et particulaires apportés à la Saône ?

La méthodologie comprendra le calcul des flux à partir des débits, des données de turbidité et des résultats d'analyse ainsi que l'estimation des bilans et le bouclage des flux de contaminants. Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et ses grands affluents et/ou sous bassin versants typés. Le résultat attendu consiste en des données de flux de contamination aux stations de mesure pour les fractions dissoutes et particulaires. Le livrable L5 (commun à la question C1) comprendra un tableau de résultats d'analyse, les valeurs de flux par phase à chaque station et l'interprétation des résultats d'analyse et des tendances.

Question C3. Quels sont les contaminants potentiels du futur ?

La méthodologie consistera à bancariser/stocker physiquement et numériquement les échantillons/spectres analyses obtenus au fil de l'avancée du projet. Elle s'appliquera sur le périmètre de la Saône et ses grands affluents et/ou sous bassin versants typés. Le résultat attendu sera la constitution d'une banque d'échantillons/base de données à disposition pour de futures analyses rétrospectives. Aucun livrable, mais accès à base de données échantillons.

METHODOLOGIE PROPOSEE

• Protocole pour identifier les stations à équiper

La première phase du projet CONTASAONE (Action A1) représente une étape primordiale pour définir de façon optimale les stations qui seront équipées pour initier ce projet. Ce choix doit permettre d'être en adéquation avec les différents enjeux opérationnels d'une part et avec les enjeux scientifiques proposés d'autre part. Pour cela, nous nous appuyerons sur le recrutement d'un ingénieur d'étude qui aura pour mission de récolter/bancariser et travailler sur l'ensemble des données existantes sur la thématique des contaminants, pour dresser un bilan des acquis sur la Saône et ses affluents. Pour cela, nous proposons (et en amont même du démarrage du projet) de fixer 2 à 3 réunions de cadrage avec les partenaires (AE RMC, EPTB Saône Doubs, VNF, Fédérations de pêche, OFB...) afin d'identifier l'ensemble des données qui pourraient être mises à disposition sur la Saône et ses affluents. Cette compilation s'appuiera par exemple sur les données de suivi réglementaire à disposition sur le site de l'AE RMC (extraction NAÏADE), des données en contaminants sur les MES de la Saône aval (projet OSR), les données de contaminants dans les sédiments de dragage (VNF), les concentrations en contaminants dans les poissons, de résultats issus de précédentes études ciblées, de publications scientifiques...

En plus de ces données existantes à compiler, un travail sera mené pour collecter un maximum d'informations qui seront nécessaires pour mieux évaluer et comprendre les pressions de contaminations sur le bassin versant de la Saône. Ces diverses informations à collecter seront constituées, à titre d'exemple :

- de données de débits de la Saône et ses affluents (HydroFrance)
- d'indicateurs spécifiques d'érosion, cartographie des sols, lithologie
- de la localisation et des types d'industries sur le bassin, occupation des sols (type de cultures...)
- de l'identification et de la localisation des stations d'épuration
- de la localisation des champs captant actuels ou futurs
- de la localisation des stations équipées pour la mesure des débits, stations RCS/RCO

L'ensemble de cette compilation de données et d'informations devra permettre d'identifier quels sont les manques de connaissance ou les certitudes sur les niveaux de contaminations à l'échelle de la Saône et de ses affluents. Ce bilan à l'échelle de l'ensemble du bassin permettra alors de prioriser les stations à équiper pour mettre en place un premier réseau d'observation. A ce jour, nous pouvons imaginer que la stratégie suivra potentiellement 2 scénarios possibles (Figure 4), qui pourront éventuellement être « mixés » en fonction des intérêts scientifiques et opérationnels :

- Equiper les affluents majeurs en termes de débits et flux potentiels de MES : approche par « tributaires »
- Equiper des sous-bassins versant typés en terme d'occupation de sols et de pressions : approche « sous-bassins versant typés »

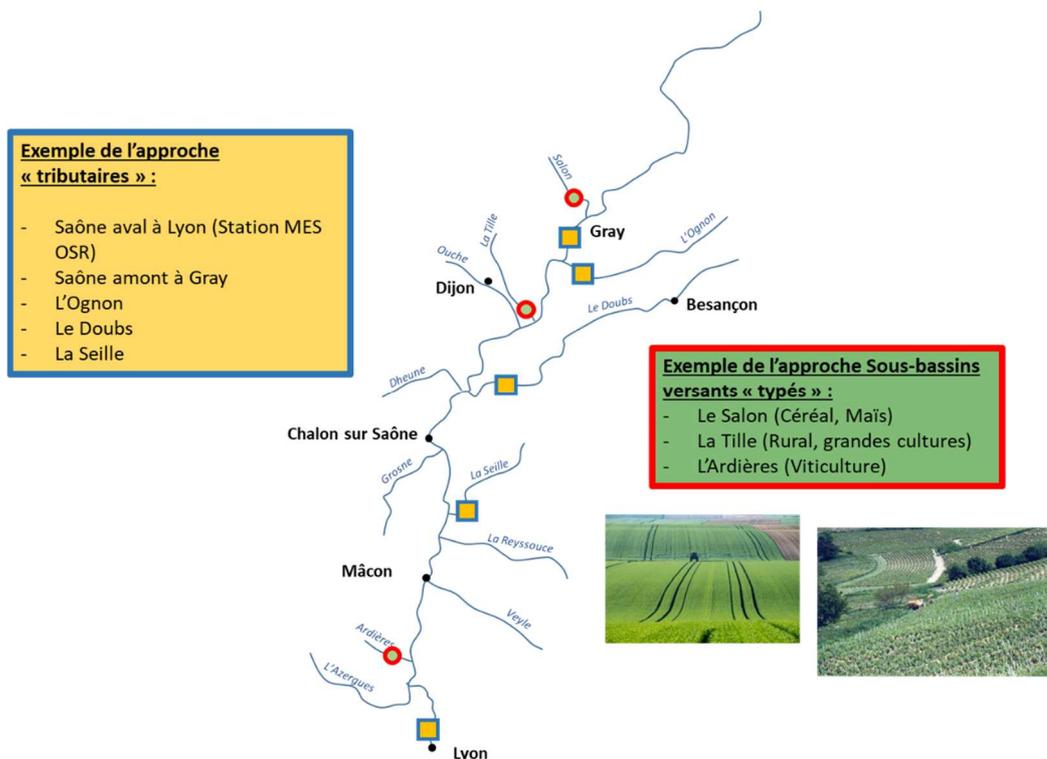


Figure 4 : Représentation d'exemples de choix de stations en fonction des deux types d'approches proposées.

Cette réflexion et les choix seront bien entendu partagés et finalisés en accord avec les partenaires du projet CONTASAONE. Dans tous les cas, deux stations apparaissent déjà comme prioritaires dans la mise en place du réseau : la station la plus aval sur la Saône juste en amont de Lyon (Ile Barbe), déjà équipée d'un piège à particules depuis 2012 dans le cadre de l'OSR, et qui constituera notre station « exutoire ». La seconde, serait une station proche de Gray pour constituer le signal « Saône amont ». Le budget, les moyens humains demandés et l'étendue géographique des stations potentielles du projet CONTASAONE permettent d'envisager de suivre un nombre total de 6 stations dans cette première phase.

• **Mise en place d'un réseau d'observation des contaminants**

Une fois les stations identifiées, la méthodologie proposée serait de s'appuyer sur l'utilisation d'outils d'échantillonnage intégratif des phases particulières et dissoutes. Ce type d'échantillonnage s'effectuerait via le déploiement d'outils dans la rivière, sur une période de 2 à 4 semaines, permettant d'échantillonner de manière intégrative la contamination d'un cours d'eau et de prendre en compte les éventuels pics transitoires de contamination. Pour la fraction particulaire, nous proposons d'utiliser des pièges à particules (Figure 5a) comme ceux utilisés dans l'OSR. Ces pièges présentent plusieurs intérêts puisqu'ils sont peu coûteux, facilement déployables à une large échelle et permettent de piéger la fraction la plus fine des sédiments (typiquement < 200 µm), fraction sur laquelle s'adsorbent préférentiellement les contaminants. Ils sont une alternative intéressante aux prélèvements de sédiments déposés (ou sédiment de surface), puisqu'ils permettent de précisément dater l'échantillon, de s'affranchir de l'hétérogénéité (granulométrique) des sédiments de surface et d'avoir suffisamment de matériel pour diverses analyses (Dabrin et al., 2018 ; Yari et al., 2019). Cet outil d'échantillonnage a notamment permis de montrer sa pertinence pour évaluer les tendances de contamination dans les MES sur le long terme à l'échelle du Rhône pour les PCB ou le mercure (Masson et al., 2018 ; Delile et al., 2020). Toutefois, en fonction des stations et cours d'eau équipés (petits cours d'eaux notamment), nous proposerons de tester différents pièges (piège OSR miniaturisé, Phillips, GEACOS...) pour valider lequel est le plus adapté pour un échantillonnage représentatif des MES en grand cours d'eau.



Figure 5 : Dispositifs proposés pour l'échantillonnage intégratif des contaminants dans la phase particulaire (a : piège à particules) et dans la phase dissoute (b : POCIS/tiges silicones ; c : DGT).

Pour la fraction dissoute, nous proposons de déployer des échantillonneurs passifs de type POCIS ou tiges silicones (Figure 5b) et DGT (Figure 5c) pour l'échantillonnage respectif des contaminants organiques (pesticides hydrophiles à moyennement hydrophobes, produits pharmaceutiques, hormones...) et métalliques (Cd, Ni, Cu, Zn, Pb, As, Hg...). Au-delà de leur aspect intégratif, ces outils présentent plusieurs avantages puisqu'ils permettent de pré-concentrer les contaminants sur une phase réceptrice, abaissant ainsi les limites de quantification. Récemment, ces outils ont été déployés et testés et ont permis de démontrer leur pertinence pour la surveillance de la qualité chimique des cours d'eau et leur capacité à intégrer les dynamiques de contaminations (Martin et al., 2016 ; Bretier et al., 2020 ; Mathon et al., 2021). Ce type d'approche couplant échantillonnage intégratif dans les fractions particulaire et dissoute a notamment permis de montrer que sur le Gier (affluent du Rhône), certains contaminants étaient majoritairement transportés sous forme dissoute (arsenic, atrazine, diuron, paracétamol) alors que d'autres étaient principalement transportés sous forme particulaire (Hg, progestérone ; Dabrin et al. 2020).

En complément, les matières organiques qui conditionnent le transfert des contaminants et qui sont aussi un moyen de caractériser les sources de pressions de contaminations seront également étudiées. Les matières organiques dissoutes seront caractérisées sur des échantillons d'eau ponctuels (chromatographie d'exclusion stérique HP-SEC, spectrométrie de masse haute-résolution-HRMS). Les matières organiques particulaires des pièges à sédiments seront caractérisées de façon globale : rapport C/N, composition isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, analyse en Pyrolyse GC-MS.

Il conviendra de déployer les outils d'échantillonnage intégratif passif de type POCIS/tiges silicones et DGT en parallèle du suivi effectué par piège à particules dans le cadre de l'OSR. En lien avec l'action A1, les outils intégratifs passifs et les pièges à particules seront déployés sur les sites qui auront été sélectionnés en fonction des approches retenues (Saône et grands affluents, sous-bassins versant typés, et/ou différents stations sur la Saône : Figure 4).

LIVRABLES :

- Une réunion d'avancement par an avec rendu d'un PPT et note d'avancement (1 page)
- Une réunion de restitution en fin de programme et des fiches de synthèses
- **L1** - Bilan des données existantes et identification de la qualité des eaux superficielles de la Saône et à l'aval de ses affluents à partir des données de concentrations issues de l'Agence de l'Eau - Identification des stations à équiper - Rapport (M6)
- **L2** - Vie du réseau (stations équipées, nombre échantillons, bilan analyse, ...) - Rapport (M18)
- **L3** - Concentrations des contaminants, variabilité spatio-temporelle - Rapport (M24)
- **L4** - Traçage des particules et contributions des affluents au flux de MES - Rapport (M24/36)
- **L5** - Partition des contaminants entre dissous et particulaire et bilans des flux de contaminants - Rapport (M36)
- Capitalisation des métadonnées du projet dans metaZABR ou metaRZA

DUREE DU PROJET :

- Calendrier prévisionnel : 3 années

		S1	S2	S3	S4	S5	S6
A - Mettre en évidence quels affluents et quels micropolluants présentent des anomalies de concentrations, à travers un état des lieux de la contamination à l'échelle de la Saône et ses affluents	Question A1 - Quelles sont les informations/données existantes sur les contaminants à l'échelle de la Saône et de ses affluents ? Quelles informations les suivis réglementaires sont-ils en mesure de nous apporter ?						
	Question A2 - Au regard des données existantes, quels sont les affluents/stations à équiper prioritairement ? Un sous bassin et/ou zone précise (par ex: influence industries) présentent-t-ils un intérêt majeur ?						
	Question A3 - Quels sont les niveaux de contamination des grandes familles de contaminants (métaux, pesticides, produits pharmaceutiques, hormones, HAP, PCB) et quels affluents sont les plus contaminés et par quels contaminants ? Quel est le rôle de l'hydrologie (crues, étiage) sur la variabilité des concentrations ?						
B - Proposer une première estimation des contributions des principaux affluents au flux de MES à l'embouchure de la Saône en utilisant les approches de traçage géochimique des particules	Question B1- Quels affluents équiper de piège à particules et quel plan d'échantillonnage pertinent mettre en place pour estimer les contributions relatives des affluents au flux de MES?						
	Question B2 - Quels sont les traceurs (métaux) et phases porteuses des particules qui permettent de distinguer des signatures contrastées et conservatives des MES/sédiments des affluents de la Saône?						
	Question B3 - L'utilisation des traceurs dans les MES prélevés par piège à particules permettent-elles de déterminer les contributions relatives des affluents?						
C - Déterminer dans quelles fractions (dissous/particulaires) sont majoritairement retrouvés les contaminants et avec quel rapport entre leurs concentrations et leurs flux (particulaire/dissous) à l'échelle des affluents	Question C1 - Quelle est la partition des contaminants entre la phase dissoute et particulaire sur les stations du réseau CONTASAONE ?						
	Question C2 - A l'échelle des stations du réseau CONTASAONE, quels sont les flux cumulés annuels en contaminants dissous et particulaires apportés à la Saône ?						
	Question C3 - Quels sont les contaminants potentiels du futur ?						

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adam O., Badot P.M, Degiorgi F., Crini G., 2009. Mixture toxicity assessment of wood preservative pesticides in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.) *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72 (23): 441-444.
- Adam O., Bitschene M, Torri G., Degiorgi F., Badot P.M, Crini G., 2005. Studies on adsorption of propiconazole on modified carbons. *Separation and purification technology*, 5, 211-223.
- Adam O., Degiorgi F., Crini G., Badot P.M, 2010. High sensitivity of *Gammarus* sp. juveniles to deltamethrin: outcomes for risk assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13, 1402-1407.
- Badot P.M, Adam O., Degiorgi F., Crini G., 2011. Combined exposure to mixtures of chemical. An impossible challenge ? In *Pesticides*, M. Stoytcheva ed., ISBN 978-953-307-460-3, Tech, Rijeka (Croatia).
- Bretier, M., Dabrin, A., Billon, G., Mathon, B., Miège, C., & Coquery, M. (2020). To what extent can the biogeochemical cycling of mercury modulate the measurement of dissolved mercury in surface freshwaters by passive sampling? *Chemosphere*, 248.
- Charles J., Crini G., Degiorgi F., Sancey B., Morin-Crini N., Badot P.-M., 2014. Unexpected toxic interactions in the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.) exposed to binary copper and nickel mixtures. *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2), pp.1099-1111.
- Charles J., Sancey B. Morin-Crini Badot P.M, Degiorgi F., Triunfo G., Crini G., 2011. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74: 2057-2064.
- Chiffre A., Degiorgi F., Bulete, 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 International*, 23-24: 25427-25441.
- Chiffre A., Degiorgi F., Crini N., Bolard A., Chanez E., Badot P.-M., 2016. How to assess temporal changes of point and diffuse contamination in a rural karstic watershed? Relevance of suspended particulate matter (SPM) for efficient monitoring. *Water, Air, and Soil Pollution*, 227(10): 384-391.
- Chiffre A., Degiorgi F., Crini N., Bolard A., Chanez E., Badot P.-M., 2015. PAH occurrence in chalk river systems from the Jura region (France). Pertinence of suspended particulate matter and sediment as matrices for river quality monitoring." *Environmental science and pollution research international* 22: 17486-98.
- Dabrin, A., C. Bégorre, M. Bretier, V. Dugué, M. Masson, C. Le Bescond, J. Le Coz and M. Coquery, 2021. "Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France." *Journal of Soils and Sediments* 21(2): 1256-1274.
- Dabrin, A., Delile, H., Mathon, B., Bretier, B., Dherret, L., Daval, A., Grisot, G., Miegé, C., Coquery, M. (2021) Contribution relative des flux de contaminants particulaires et dissous dans le Gier. Rapport OSR, INRAE.
- Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Coquery, M. (2020). Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic particulate micropollutant fluxes: The regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. *Water Research*, 185.

- Delile, H., Coquery, M., Masson, M., Miege, C., Le Coz, J. Approfondissement d'une méthodologie pour l'évaluation des tendances spatiales de contamination – spécificité du Rhône vis-à-vis des grands fleuves français - Rapport final de l'action C1.3- OSR5. ZABR, Lyon. 2020.
- Eyrolle, F., Lepage, H., Copard, Y., Ducros, L., Claval, D., Saey, L., Mourier, D. (2018). A brief history of origins and contents of Organically Bound Tritium (OBT) and ¹⁴C in the sediments of the Rhône watershed. *Science of the Total Environment*, 643, 40-51.
- Guigue, J., Harir, M., Mathieu, O., Lucio, M., Ranjard, L., Lévêque, J., Schmitt-Kopplin, P., 2016. Ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry for molecular characterisation of pressurised hot water-extractable organic matter in soils. *Biogeochemistry* 128. doi:10.1007/s10533-016-0209-5
- Guigue, J., Mathieu, O., Lévêque, J., Mounier, S., Laffont, R., Maron, P.A., Navarro, N., Chateau, C., Amiotte Suchet, P., Lucas, Y., 2014. A comparison of extraction procedures for water-extractable organic matter in soils. *Eur J Soil Sci* 65, 520–530. <https://doi.org/10.1111/ejss.12156>
- Martin, A., Margoum, C., Random, J., Coquery, M., (2016). Silicone rubber selection for passive sampling of pesticides in water. *Talanta*, 160, 306-313.
- Mathon, B., Dabrin, A., Allan, I., Lardy-Fontan, S., Togola, A., Ghestem, J.P., Tixier, C., Gonzalez, J.L., Ferreol, M., Dherret, L., Yari, A., Richard, L., Moreira, A., Eon, M., Delest, B, Noel-Chery, E., El Mossaoui, M., Alasonati, E., Staub, P-F, Mazzella, N., Miège, C. (2021). Les échantillonneurs intégratifs passifs, des outils pertinents pour améliorer la surveillance réglementaire de la qualité chimique des milieux aquatiques ? *Techniques Sciences Méthodes*, 6 2021 - Page(s) 57-71.
- Panettieri, M., Guigue, J., Prevost-bouré, N.C., Thévenot, M., Lévêque, J., Le Guillou, C., Maron, P., Santoni, A., Ranjard, L., Mounier, S., Menasseri, S., Viaud, V., Mathieu, O., 2020. Agriculture, Ecosystems and Environment Grassland-cropland rotation cycles in crop-livestock farming systems regulate priming effect potential in soils through modulation of microbial communities, composition of soil organic matter and abiotic soil proper. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 299, 106973. doi:10.1016/j.agee.2020.106973
- Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M., Le Coz, J. (2019). Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Science of the Total Environment*, 658, 457-473.
- Roche, A., Vennin, E., Bundeleva, I., Bouton, A., Payandi-Rolland, D., Amiotte-Suchet, P., Gaucher, E.C., Courvoisier, H., Visscher, P.T., 2019. The Role of the Substrate on the Mineralization Potential of Microbial Mats in A Modern Freshwater River (Paris Basin, France). *Minerals* 9, 359. <https://doi.org/10.3390/min9060359>
- Sancey B., Morin-Crini N., Lucas L.-F., Degiorgi F., Minary J.F., Badot P.M, Crini G., 2010. La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels. *Rev. Sc. Eau*, 23 (3), 2010 : 275-287.
- Santiago, S., Thomas, R. L., Larbaigt, G., Rossel, D., Echeverria, M. A., Tarradellas, J., Corvi, C. (1993). Comparative ecotoxicity of suspended sediment in the lower Rhone River using algal fractionation, Microtox® and Daphnia magna bioassays. *Hydrobiologia*, 252(3), 231-244.
- Thollet, F.; Le Bescond, C.; Lagouy, M.; Gruat A.; Grisot, G.; Le Coz, J.; Coquery, M.; Lepage, H.; Gairoard, S.; Gattacceca, J.C.; Ambrosi, J.-P.; Radakovitch, O., Dur, G., Richard, L., Giner, F., Eyrolle, F., Angot, H., Mourier, D., Bonnefoy, A., Dugué, V., Launay, M., Troudet, L., Labille, J., Kieffer, L. (2021): Observatoire des Sédiments du Rhône; INRAE.

- Liste et synthèse des travaux sur la recherche des causes d'altérations de l'état de santé des rivières karstiques effectuées récemment par le laboratoire de chrono-environnement (atelier Doubs / Loue / Lison) : https://chrono-environnement.univ-fcomte.fr/IMG/pdf/lrk_listerapports.pdf
https://chrono-environnement.univ-fcomte.fr/IMG/pdf/rivie_reskarstiquesbilansynthe_se_fev_2020.pdf
 Liens pour trouver tous les rapports unitaires (14 fascicules) :
<https://chrono-environnement.univ-fcomte.fr/recherche/themes-actions-et-projets/article/2012-2020-bilan-d-etude-sur-l-etat-de-sante-des-rivieres-karstiques>