

PORTFOLIO DE L'UNITÉ DE RECHERCHE N°6293 GÉOHYDROSYSTÈMES CONTINENTAUX DE L'UNIVERSITÉ DE TOURS

PORTFOLIO

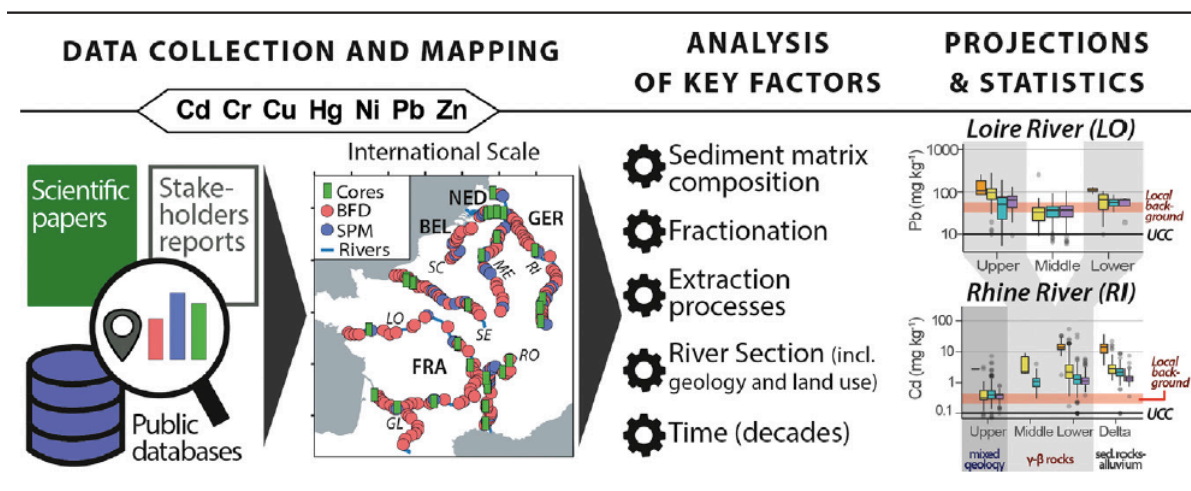
Modalités de transferts des contaminants à différentes échelles de temps et d'espace

Les systèmes fluviaux ont toujours été des environnements privilégiés pour et par les populations humaines, leurs activités et leur devenir. Aussi, croiser les enjeux socio-économiques et environnementaux de la qualité de ces milieux naturels et leurs ressources représentent un des défis scientifiques et de gestion des hydrosystèmes depuis maintenant 5 décennies. A ceux-ci viennent s'ajouter les problématiques de santé publique, reliant santé humaine et animale à l'état écologique des systèmes à travers le concept de « One Health ». C'est dans ce cadre de politique environnementale de la zone critique que le GéHCO a coordonné et participé à 11 projets de recherches avec trois objectifs majeurs décrits ci-dessus. Cette thématique a regroupé 3 sujets de thèse dont 2 soutenus (Saravanan, 2018 ; Shumkhik, 2019), 17 articles et 3 chapitres d'ouvrage.

Objectif 1 : La quantification des gradients amont-aval des teneurs en contaminants dans un bassin versant (projets FONGELOIRE, INTERPOL, ARCUS, WaterPondi, Chevreuse, ATIM-HUNAN, SEDI-Plast).

Cet objectif a été principalement décliné dans le bassin de la Loire et des études spécifiques dans ceux du Yangtze (Hunan, Chine), du Mékong (Laos), des fleuves côtiers du Tamil Nadu (Inde) et du Vietnam avec toujours la même méthodologie d'un échantillonnage non dirigé de sédiments, d'eaux souterraines et de surface. Les éléments traces, les PCB et microplastiques sont les principaux contaminants étudiés avec un zoom ponctuel sur les perchlorates (Delbart et al, 2021), les PBDE (Babut et al, 2019), les fluoroalkyls (Mourier et al, 2019) et des isotopes ^3H organiquement lié et ^{14}C (Eyrolle et al, 2019 ; Copard et al, 2021). La caractérisation des échanges nappes-rivières et des gradients des teneurs en contaminants en fonction de leurs spécificités climatiques, hydrosédimentaires, lithologiques et occupations des sols montre l'importance des empreintes urbaines et industrielles, qui se propagent peu vers l'aval lorsque le transport sédimentaire est faible ou limité à des épisodes climatiques spécifiques comme la mousson (*i.e.* dans les bassins urbains de Chennai, Inde, Saravan et al, 2019 et dans le bassin métallurgique de la Xiangjiang, affluent du Yangtze, Chine , Grosbois et al, 2021).

Enfin, forts de la compréhension de ces gradients amont-aval dans 7 bassins versants européens étudiés par chaque laboratoire partenaire, l'intercomparaison des trajectoires spatiales et temporelles des éléments traces historiques (Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) et des PCB (Dendeviel et al, 2020 ; 2021) a permis de hiérarchiser l'importance relative de paramètres influençant le gradient spatial d'un contaminant.

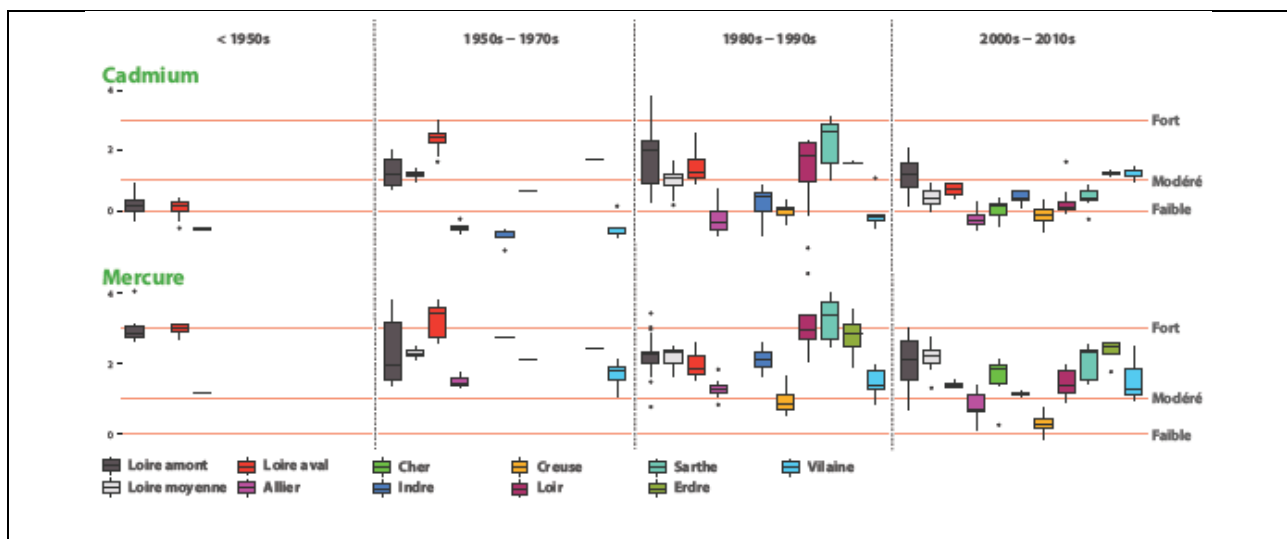


Exemple de méthodologie de comparaison de plus de 12000 données de concentrations en éléments traces historiques dans différentes matrices sédimentaires de 7 bassins versants européens -résumé graphique de Dendeviel et al (2021)-

Objectif 2 : La caractérisation des trajectoires temporelles des teneurs en contaminants au cours du XX^{ème} siècle – Mise en évidence de la résilience des bassins (projets MetORg 3000, INTERPOL)

Les trajectoires temporelles de 15 éléments traces, les 15 HAP prioritaires, les 7 PCB indicateurs, des PBDE et phtalates dans 15 sous bassins du bassin Loire- Bretagne ont été caractérisées grâce à 17 archives sédimentaires et 157 stations de la surveillance réglementaire des sédiments de surface soit un total de plus de 20 000 données géochimiques ont été acquises, validées et mises à disposition (Dhivert et al, 2022 ; Dhivert et al, in prep).

De fortes teneurs en contaminants métalliques, HAP et PCB ont été relevées dans toutes les archives sédimentaires du bassin Loire-Bretagne. Les plus forts niveaux de contamination enregistrés sont proches des maxima historiques relevés dans d'autres bassins européens. Cette situation ne concerne pas uniquement le corridor ligérien mais également l'ensemble des affluents. L'archive de la Vilaine a, quant à elle, enregistré les plus faibles niveaux de contamination. En ce qui concerne les PBDE et les phtalates, les concentrations sont relativement ubiquitaires, c.-à-d. comprises dans des gammes communément observées à distance des sources de pollution.



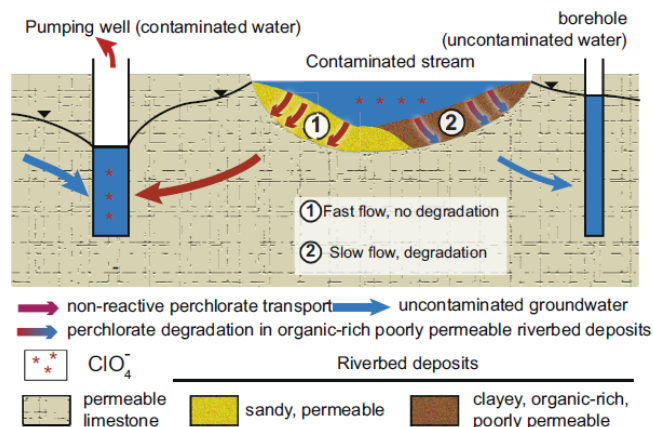
Comparaison des niveaux de contaminants de éléments traces (ici, Cd et Hg avec Igeo), de $\Sigma 15$ HAP prioritaires et $\Sigma 7$ PCB indicateurs dans les différents sous-bassins de la Loire, la Vilaine et l'Erdre en fonction des fenêtres temporelles (Grosbois et al, in prep)

Quatre phases temporelles ont été définies fonction de l'évolution des teneurs des substances étudiées dans les archives et qui ont été mises en regard des évolutions sociétales, législatives et économiques des bassins. Il est remarquable de noter que la résilience du réservoir sédimentaire ligérien commence à partir des années 1990. Entre 2000 et la fin des années 2010, la stabilisation des niveaux est caractéristique dans tout le bassin Loire-Bretagne. Des exceptions sont enregistrées dans quelques sous-bassins en lien avec des sources locales, ponctuelles et encore actives comme pour les PCB dans les archives du Cher et de la Creuse. De façon générale, les secteurs industriels et miniers parmi les plus polluants ont cessé leurs activités et les sources urbaines paraissent mieux contrôlées. De plus, la Directive Cadre sur l'Eau établit une politique de l'eau qui s'accompagne d'une réglementation des usages et rejets des substances prioritaires. Ces niveaux à la fin des années 2010 peuvent donc être considérés comme un nouveau référentiel post-industriel en lien avec l'imprégnation générale des bassins. En prenant en compte les mécanismes et modalités de la cascade sédimentaire dans la redistribution des contaminants, le déstockage des sédiments des années <1950-fin des années 1970 peut alors constituer une source secondaire de contamination, potentiellement ré-activée en fonction des dysfonctionnements sédimentaires et des changements hydroclimatiques à venir.

Objectif 3 : Transferts et réactivité des contaminants aux interfaces - impact potentiel sur le milieu (projets CENARI-O, Chevreuse, TRIO, COMPORTATE)

Etudier le transfert des contaminants aux interfaces sédiments-eaux interstitielles ou eau de surface – eau souterraine ainsi que leur réactivité et/ou dégradation au cours de ces transferts permet de quantifier les impacts potentiels de la présence de ces contaminants dans le milieu.

Au cours de ces transferts hydriques, caractérisés grâce à une approche multi-traceurs (majeurs, isotopes stables, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$, le radon-222, les CFC-SF₆), la réactivité des substances doit être prise en compte. Il peut s'agir de biodégradation comme par exemple celle des perchlorates dans la zone hyporhéique quantifiée grâce à un modèle géochimique réactif et permettant ainsi la première estimation des cinétiques de dégradation de Monod dans des conditions proches du milieu (Delbart et al. 2021). Cela peut être aussi l'étude de la qualité des eaux (dégradation de la MO, relargage de nutriments...) au cours d'un changement de pratiques ou d'occupation du sol. Pour exemple, la ré-ouverture potentielle de zones humides permis de mettre en évidence un effet tampon hydraulique et géochimique ayant un impact plus ou moins positif sur la qualité du milieu (Delbart et al., in prep).



Modèle conceptuel de la dégradation et du transfert de perchlorate au sein d'une zone hyporhéique caractérisée par une structure très hétérogène (Delbart et al, 2021)

Une substance peut aussi être associée à une particule selon différents mécanismes (sorption, complexation ou inclusion). Ni cette association ni la phase porteuse ne sont stables au cours de la cascade sédimentaire puisque les conditions physiques, chimiques et biotiques dans lesquelles est transporté ce contaminant évoluent.

Des outils de visualisation (microscope à balayage) et de quantification in-situ (microsonde électronique) ainsi que de la microdiffraction des rayons X sur source synchrotron (analyse minéralogique) ont été utilisés pour caractériser les principales phases porteuses en éléments traces (As, Cr, Ni, Pb, Zn) à l'échelle de la particule et de montrer in-situ la présence de nanoparticules d'argent au sein d'agrégats organométalliques (Grosbois et Courtin-Nomade, 2019, ; Saravanan et al, 2019). Des expériences de lessivage en conditions contrôlées en laboratoire (oxiques vs anoxiques, biotiques vs pseudo- abiotiques) ont permis d'évaluer la quantité maximale en éléments traces potentiellement relargués par les sédiments et les mécanismes qui contrôlent ces transferts (Shumskikh et al, in prep). De tous les composés organiques suivis dans le réservoir sédimentaire étudié (HAP, PCB et quelques résidus médicamenteux), ces conditions de lessivage ne permettent pas leur transfert vers les eaux interstitielles exception faite du tributylphosphate et plus particulièrement en conditions anoxiques (Fleurot et al, in prep).

Ces expériences de lessivage montrent l'importance de la composition minéralogique des sédiments, de la nature et de la stabilité des phases porteuses mais surtout l'influence de l'activité des micro-organismes sur la dégradation de la matière organique et l'altération des phases porteuses (DesRosiers et al, in prep.; Shumskikh et al, in prep).

Publications associées

- Babut, M., Mourier, B., **Desmet, M.** Simonnet-Laprade, C., Labadie, P., Budzinski, H., De Alencastro, F., Tu, T. A., Strady, E., Gratiot, N. 2019. Where has the pollution gone ? a survey of organic contaminants in Ho Chi Minh City / Saigon river (Vietnam) bed sediments. *Chemosphere*, 217, 261-269.
- Copard, Y., Eyrolle, F., **Grosbois, C.**, Lepage, H., Ducros, L., Morereau, A., Bodereau, N., Cossonnet, C., **Desmet, M.** 2021. The unravelling of radiocarbon composition of organic carbon in river sediments to document past anthropogenic impacts on river systems. *Sci. Tot. Env.*, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150890>
- Courtin Nomade, A., Waltzing, T., Evrard, C., Soubrand, M., Lenain, J.F., Ducloux, E., Ghorbel, S., **Grosbois, C.**, Bril, H., 2016. Arsenic and lead mobility : from tailing materials to the aqueous compartment. *Applied Geochemistry* 64, 10-21.
- Coynel, A., Gorse, L., Curti, C., Schafer, J., **Grosbois, C.**, Morelli, G., Ducassou, E., Blanc, G., Maillet, G., Mojtahid, M. 2016. Spatial distribution of trace elements in the surface sediments of a major European estuary (Loire estuary, France) : Source identification and evaluation of anthropogenic contribution. *J. Sea Res.*, i118, 77-91
- Delbart, C.**, Pryet, A., Atteia, O., Cousquer, Y., Valois, R., Franceschi, M., Dupuy, A., 2021. When perchlorate degradation in the riverbank cannot impede the contamination of drinking water wells. *Hydrogeology Journal*. DOI:10.1007/s10040-021-02326-y
- Delbart, C.**, Gibert-Brunet, E., Lefebvre, K. in prep. Impact of the wetland reopening on the hydrogeochemical dynamics at the aquifer-river interface
- Dendeviel, A.M., Mourier, B., Coynel, A., Evrard, O., Labadie, P., Ayrault, S., Debret, M., Koltalo, F., Copard, Y., **Faivre, Q.**, Gardes, T., Vauclin, S., Budzinski, H., **Grosbois, C.**, Winiarski, T., **Desmet, M.** 2020. Spatio-temporal assessment of the PCB sediment contamination in four major French river (1945-2018). *Earth Syst. Sci. Data*, 12, 1153-1170.
- Dendeviel, A.M., **Grosbois, C.**, Ayrault, S., Evrard, O., Coynel, A., Debret, M., Gardes, T., Euzen, C., Schmitt, L., Chabaux, F., Winiarski, T., Van Der Perk, M., Mourier, B. 2021. Ky factors influencing metal concentrations in sediments along Western European rivers : a long-term monitoring study (1945-2020). *Sci.Tot. Env.*, 805, 149778.
- DesRosiers, A., **Gassama, N.**, **Grosbois, C.**, Lazar, C.S. in prep. Laboratory-controlled experiments reveal microbial community shifts during sediment resuspension events.
- 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). *Sci. Tot. Env.* 541, 1504-1515.

- Dhivert, E., Dendeviel, A.M., Desmet, M., Devillers, B., Grosbois, C.** 2022. Hydro-sedimentary dysfunctions as a key factor for the storage of contaminants in mountain rivers (Bienne 2 River, Jura Mountains, France). *Catena*, 213, 106122
- Eyrolle, F., Copard, Y., Lepage, H., Ducros, L., Morereau, A., **Grosbois, C.**, Cossonnet, C., Gurriaran, R., Booth, S., **Desmet, M.** 2019. Evidence for tritium persistence as organically bound forms in river sediments since the past nuclear weapon tests. *Sc. reports*, doi.org/10.1038/s41598-019-47821-1
- Fleurot, R., Nasrain, E., Mercier, F., Duittoz, A. **Grosbois, C.** in prep. Risk assessment for the biota when some tri-butyl phosphate is released into interstitial waters at environmental concentrations
- Gassama, N., Curie, F., Vanhooydonck, P.,** Bourrain, X., Widory, D. 2021. Determining the regional geochemical background for dissolved trace metals and metalloids in stream waters: protocol, results and limitations–The Upper Loire River basin (France). *Waters*, 13, 1845.
- Grosbois, C.,** Courtin-Nomade, A. 2019. Microscale distribution of trace elements : a methodology for accessing major bearing phases in stream sediments as applied to the Loire basin (France). *J. Soils Sed.*, doi.org/10.1007/s11368-019-02355-x
- Grosbois, C., Desmet, M.,** Zhang, M., **Gassama, N.,** Peng, Q., Zhang, J., Luo, L., Zhang, F., Battaglia, F. 2021. Trace element contamination in one of the Yangtze tributaries (Hunan, China) - Source review and potential release from sediments. *Water*, 13, 271. doi:10.3390/w13030271.
- Ledieu, L., Simmoneau, 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). *Appl. Geochem.*, doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104743
- Mourier, B., Labadie, P., **Desmet, M., Grosbois, C., Raux, J.,** Debret, M., Copard, Y., Pardon, P., Budzinski, H., Babut, M. 2019. Combined spatial and retrospective analysis of fluoroalkyl chemicals in fluvial sediments reveal changes in levels and patterns over the last 40 years. *Env. Poll.*, 253, 1117-1125.
- Saravanan, S.P., Desmet, M.,** Kanniperumal, N.K., Ramasamy, S., **Shumskikh, N., Grosbois, C.** 2019. Geochemical Footprint of megacities on river sediments : a case study of the fourth most populous area in India, Chennai. *Minerals* 2019, 9, 688.
- Shumskikh, M., Gassama, N.,** Lazar, C.S., **Grosbois, C.** in prep. Release of trace elements from contaminated sediment of a dam reservoir. Role of mineral composition, organic matter and microbial activity.

Publications de bases de données – Open data in science

- Dendeviel A.-M., **Grosbois C.,** Ayrault S., Evrard O., Coynel A., Debret M., Gardes T., Euzen C., Schmitt L., Chabaux F., Winiarski T., Van Der Perk M., Mourier B., 2021 – Metal contamination in sediments along Western European Rivers (1945-2020). *PANGAEA*, DOI: 10.1594/PANGAEA.935416.
- Dendeviel, A.-M.; Mourier, B; **Desmet, M;** Coynel, A.; Labadie, P.; Ayrault, S.; Budzinski, H.; Debret, M.; Evrard, O.; Gardes, T.; Vauclin, S.; **Grosbois, C.;** Winiarski, T. (2019): Polychlorinated Biphenyls (PCB) indicators in sediments from the main French Rivers from 1945 to 2018 (Garonne, Loire, Rhône, Seine). *PANGAEA*, <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.904277>,
- Dhivert, E., Grosbois, C.,** Mondamert, L., Labanowski, J. Bourrain, X. in prep. Geochemical data of 19 sediment archives of the Loire, Vilaine and Erdre basins.
- Noncent, D., Strady, E., Némery, J., Thanh-Nho, N., Denis, H., Mourier, B., Babut, M., Nguyen, T.A., Nguyen, T. N. T., Marchand, C., **Desmet, M.,** Tran, A.T., Aimé, J., Gratiot, N., Dinh, Q. T., Nguyen, P. N., 2020. Sedimentological and geochemical data in bed sediments from a tropical river-estuary system impacted by a developing megacity, Ho Chi Minh City - Vietnam. *Data in Brief*, 217, 261-269.

Chapitres d'ouvrages

- Babut, M., Persat, H., **Desmet, M.,** Lopes, C., Mourier, B., Tronczynski, J. 2016. Les PCB dans le Rhône. in: Amiard, J.-C., Meunier, T., Babut, M. (Eds.). *PCB : environnement et santé* Lavoisier, Paris, pp. 473-498.
- La Loire fluviale et estuarienne. Un milieu en évolution. Participation au chapitre Ed. Quae. 2017
- Chapitre 1. Le fleuve et son bassin Dupont, N., **Curie, F.,** Rodrigues, S.
- Chapitre 8. Micropolluants dans les eaux, les sédiments et le biote. **Grosbois, C.,**
- Coynel, A., Eyrolle-Boyer, F., Lemarchand, C., Mouneyrac, C., Poirier, L.
- Chapitre 9. Eutrophisation et processus biogéochimiques du continuum fleuve-estuaire.
- Minardo, C., Poisvert, C.,** Ménesguen, A., Billen, G.
- Rivers of Europe. 2nd ed. 2021. Participation to Chapter 5. Continental Atlantic Rivers: The Meuse, Loire and Adour-Garonne Basins.
- Moatar, F.,** Descy, J.P., Rodrigues, S., Souchon, Y., Floury, M. **Grosbois, C., Minardo, C.,** Leitao, M., Wantzen, K., Bertrand, F.