

Projet ANR-19-CE03-0009

TRAJECTOIRE

Programme PCR AAPG 2019

A	IDENTIFICATION	2
B	LIVRABLES ET JALONS	2
C	RAPPORT D'AVANCEMENT.....	3
C.1	Objectifs initiaux du projet	3
C.2	Travaux effectués et résultats atteints sur la période concernée... 3	3
C.3	Difficultés rencontrées et solutions	4
C.4	Faits et résultats marquants	5
C.5	Travaux spécifiques aux entreprises (le cas échéant).....	6
C.6	Réunions du consortium (projets collaboratifs)	6
C.7	Commentaires libres.....	6
D	VALORISATION ET IMPACT DU PROJET DEPUIS LE DEBUT	7
D.1	Publications et communications	7
D.2	Autres éléments de valorisation	9
D.3	Pôles de compétitivité (projet labellisés)	10
D.4	Personnels recrutés en CDD (hors stagiaires)	11
D.5	État financier.....	12
E	ANNEXES EVENTUELLES	13
E.1	Structure et Résumé graphique du projet ANR TRAJECTOIRE.....	13
E.2	Diagramme de Gantt – Avancée des actions	14
E.3	Synthèse des avancées du WP2 (Responsable IRSN ; Frédérique Eyrolle).....	15
E.4	Synthèse des avancées du WP3 (Responsable METIS ; Laurence Lestel)	21
E.5	Synthèse des avancées du WP4 (Responsable RSN ; Hugo Lepage) 22	22
E.6	Synthèse des avancées partenaire LSCE	25
a	b.....	26
E.7	Synthèse des avancées partenaire MIO.....	27
E.8	Synthèse des avancées partenaire M2C	31
E.9	Synthèse des avancées partenaire LEHNA ENTPE	33
E.10	Synthèse des avancées partenaire EPOC	36

Ce document est à remplir par le coordinateur en collaboration avec les partenaires du projet. Il doit être transmis par le coordinateur aux échéances prévues dans les actes attributifs :

1. à l'ANR
2. aux pôles de compétitivité ayant accordé leur label au projet.

L'ensemble des partenaires doit avoir une copie de la version transmise à l'ANR.

Il doit être accompagné d'un résumé public du projet mis à jour, conformément au modèle associé à ce document.

Ce modèle doit être utilisé uniquement pour le(s) compte(s)-rendu(s) intermédiaire(s) défini(s) dans les actes attributifs de financement, hors rapport T0+6 pour lequel il existe un modèle spécifique. Il existe également un modèle spécifique au compte-rendu final.

A IDENTIFICATION

Acronyme du projet	TRAJECTOIRE
Titre du projet	The memory of riverine sediments used to predict the environmental impact of new technologies
Coordinateur du projet (société/organisme)	Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire
Date de début du projet	06/01/2020
Date de fin du projet	05/07/2024
Labels et correspondants des pôles de compétitivité (pôle, nom et courriel du corresp.)	
Site web du projet, le cas échéant	Le projet TRAJECTOIRE (irsn.fr)

Rédacteur de ce rapport	
Civilité, prénom, nom	Mme Frédérique Eyrolle
Téléphone	04 42 19 95 12
Courriel	Frederique.eyrolle@irsn.fr
Date de rédaction	Décembre 2021
Période faisant l'objet du rapport d'activité	T0 + 18 mois

B LIVRABLES ET JALONS

Quand le projet en comporte, reproduire ici le tableau des jalons et livrables fourni au début du projet. Mentionner l'ensemble des livrables, y compris les éventuels livrables abandonnés, et ceux non prévus dans la liste initiale.

N°	Intitulé	Nature*	Date de fourniture			Partenaires (souligner le responsable)
			Prévue initialement	Replanifiée	Livrée	
1	Plan de gestion des données à 6 mois	PGD	06/07/2020	Non	06/07/2020	<u>IRSN</u> , MIO, EPOC, METIS, M2C, LSCE, LEHNA
2	Rapport intermédiaire à 18 mois	Rapport	06/01/2022	Non	06/01/2022	<u>IRSN</u> , MIO, EPOC, METIS, M2C, LSCE, LEHNA
3	Plan de gestion des données à 24 mois	PGD	06/07/2022	Non	06/07/2022	<u>IRSN</u> , MIO, EPOC, METIS, M2C, LSCE, LEHNA
4	Rapport intermédiaire à 36 mois	Rapport	06/07/2023	Non	06/07/2023	<u>IRSN</u> , MIO, EPOC, METIS, M2C, LSCE, LEHNA
5	Plan de gestion des données final	PGD	05/07/2024			<u>IRSN</u> , MIO, EPOC, METIS, M2C, LSCE, LEHNA
6	Rapport final	Rapport	05/07/2025			<u>IRSN</u> , MIO, EPOC, METIS, M2C, LSCE, LEHNA

C RAPPORT D'AVANCEMENT

C.1 OBJECTIFS INITIAUX DU PROJET

Maximum 10 à 20 lignes.

Le projet TRAJECTOIRE vise à établir, aux exutoires des grands bassins versants français (Rhône, Loire, Seine, Garonne, Rhin, Meuse, Moselle), les trajectoires des contaminants apportés par l'Homme. Il s'agit d'étudier leur parcours, depuis leur introduction dans l'environnement, jusqu'à leur présence dans les compartiments environnementaux, au cours des cent dernières années. Cette période a été rythmée à la fois par l'essor technologique et industriel (la « grande accélération du 20^{ème} siècle) puis par une prise en compte progressive de l'impact de cet essor sur l'environnement. Trois grandes familles de contaminants introduits dans l'environnement par les activités humaines sont étudiées : les radionucléides, les microplastiques et leurs produits dérivés comme les phtalates, ainsi que les métaux critiques. Les travaux de recherches permettront d'évaluer les trajectoires d'état des contaminants étudiés, c'est à dire la réponse des environnements soumis aux perturbations anthropiques appliquées à leurs bassins versants, ainsi que la capacité des grandes rivières à revenir à leur état initial après une perturbation, c'est-à-dire leur capacité de résilience. Les données acquises fourniront en outre une aide précieuse pour la reconstruction de l'exposome. L'objectif final du projet TRAJECTOIRE est de développer un modèle prédictif des concentrations de contaminants dans les systèmes fluviaux en considérant l'évolution des pressions anthropiques sur la base de scénarii ; il établira en ce sens des trajectoires d'état prédictives. Le projet TRAJECTOIRE a pour ambition d'apporter aux parties prenantes une aide à la décision sur les mesures environnementales (réglementations), sur les modes de gestion des opérations de démantèlement et de remédiation ou encore sur les matériaux à utiliser par les nouvelles technologies, dans la perspective de la protection des hydrosystèmes.

C.2 TRAVAUX EFFECTUES ET RESULTATS ATTEINTS SUR LA PERIODE CONCERNEE

Maximum 1 page. Travaux et résultats obtenus pendant la période concernée, conformité de l'avancement des travaux avec le plan initialement prévu. Prévision de travaux pour la (les) prochaine(s) période(s).

Depuis le démarrage du projet en janvier 2020, le consortium s'est réuni six fois dont quatre en présentiel, sur le centre de Cadarache (IRSN), sur Marseille (MIO), Bordeaux (EPOC) et Rouen (M2C). Le projet TRAJECTOIRE dispose d'un site internet ([Le projet TRAJECTOIRE \(irsn.fr\)](http://Le projet TRAJECTOIRE (irsn.fr))) et d'un Share Point hébergé par l'IRSN permettant au consortium d'échanger l'ensemble des documents et résultats produits par le projet. Outre les actions programmées et déclinées dans le diagramme de Gant (E2), des ateliers thématiques sont tenus au sein des différents WPs afin de partager des résultats, questionnements, notions et définitions de manière consensuelle ; Ces ateliers ont été réalisés par visioconférence à l'occasion des réunions du consortium : Atelier 1 « Niveaux d'anthropisation et valeurs référentielles » ; Atelier 2 « Trajectoire des contaminants et résilience » Atelier 3 « Comment/pourquoi traiter de manière environnementale le cycle de vie d'un métal d'intérêt économique et technologique? Atelier 4 « La notion de « well being », un état cible en géochimie ? » Cette cible peut (doit) elle être considérée comme une valeur de référence à atteindre ? Atelier 5 « Trajectoires futures et modèles prédictifs sur la base de scénarios ». De nombreux ateliers se sont également tenus en comité plus restreint notamment pour la datation des archives sédimentaires.

Les travaux réalisés dans le cadre du **WP2**, dédiés à l'acquisition et à l'analyses des archives sédimentaires, sont globalement conformes à la programmation initiale (+ 6mois). A ce stade du projet, l'ensemble des archives sédimentaires initialement prévues ont été collectées (Loire, Rhône, Rhin, Moselle, Seine, Meuse et Garonne), (E3). Le projet dispose aujourd'hui d'environ 40 m cumulés d'archives sédimentaires et des aliquotes de près de 300 échantillons ont été distribuées aux partenaires du projet. Le Géo-Catalogue recensant de nombreux paramètres géographiques et hydrosédimentaires pour les différents bassins versants étudiés est aujourd'hui finalisé et mutualisé (E9). Les modèles Age/Profondeur (AP), fondamentaux pour établir les trajectoires d'état des contaminants étudiés au cours du temps, sont aujourd'hui validés (Loire, Rhône, Rhin, Meuse, Moselle) ou sur le point de l'être (Seine, Garonne). La validation des modèles AP a été soutenue par une modélisation des transferts

atmosphère/sols/sédiments du ^{137}Cs à l'échelle des différents bassins versants développée spécialement pour le projet TRAJECTOIRE (E3, E6). Les modèles AP sont, dans la grande majorité des cas, conformes à nos attentes, car ils couvrent les 80 à 100 dernières années de manière relativement continue, à l'exception près de la Garonne qui présente des enregistrements antérieurs à l'ère nucléaire, i.e., ante 1955 (E3, Figure 2). Les analyses granulométriques indiquent, d'une manière générale, des enregistrements sédimentaires peu erratiques (e.g., passées sableuses, comme observé pour les archives Loire, Moselle ou Seine, diluant potentiellement les contaminants), et des matériaux déposés dans des conditions hydrodynamiques proches (E3, Figure 3). Sur ce dernier point, la Seine, seule archive sédimentaire collectée en milieu immergé, se distingue sensiblement des autres archives TRAJECTOIRE, collectées sur des marges alluviales. Globalement, les résultats augurent une inter comparaison facilitée des archives sédimentaires collectées dans le cadre du projet. Des paramètres de standardisation sont toutefois à rechercher dans cet objectif. Les caractéristiques de la matière organique particulaire au sein des archives TRAJECTOIRE indiquent une matière globalement détritique, i.e. provenant du bassin versant ou dégradée, avec des proportions toutefois parfois significatives de matière organique d'origine aquatique (Seine, E8). Cette distinction sera à considérer car elle peut biaiser potentiellement les teneurs apparentes pour certains contaminants. De très nombreux résultats d'analyse par spectrométrie gamma (100%), alpha (60%), par ICPMS (60%), de TOL (85%), de ^{90}Sr (60%) sont aujourd'hui disponibles et révèlent déjà des résultats extrêmement originaux (E3). Depuis janvier 2020, le groupe micro-plastiques et contaminants organiques du MIO s'emploie à élaborer des protocoles d'extraction et d'analyses pour la quantification et l'identification de MPs et d'additifs dans les matrices environnementales et plus particulièrement dans le sédiment afin de traiter les échantillons de l'ANR TRAJECTOIRE. Après d'importantes difficultés techniques ayant motivé la demande de prolongation du projet de 12 mois, les analyses sont en cours et les résultats acquis au cours du premier semestre 2023 sont très encourageants (E7). Enfin, pour les métaux critiques, la méthode d'analyse du Platine est en place et les résultats d'analyses sur des échantillons de la Loire, du Rhône et de la Seine ont été produits (E10). Le post-doctorat d'Amandine MOREREAU (**WP3**) a permis d'écrire un rapport et de construire des frises socio-chronologiques du gadolinium pour les terres rares, du platine pour les métaux émergents, du ^{40}K pour les radionucléides, et du cycle des plastiques dans leur ensemble pour la dernière partie (E4). L'ensemble de ces données sont organisées selon le schéma DPSIR, prôné par l'Agence Européenne de l'Environnement. Les travaux du **WP4** ont porté initialement sur la réalisation d'une synthèse bibliographique des dernières solutions mathématiques applicables à la problématique du projet TRAJECTOIRE. A ce jour le modèle (HRHN) est opérationnel et a pu être appliqué sur deux jeux de données, (1) sur les concentrations de ^{137}Cs dans les matières en suspension du Rhône et de la Loire, et (2) sur les données de concentration de ^{137}Cs dans les archives sédimentaires (acquises dans le WP2) sur le Rhône, la Loire, le Rhin et la Seine (E5). Avec l'acquisition récente des concentrations d'autres contaminants et la compilation d'archives documentaires sur leurs origines, le modèle être appliqué prochainement sur des cas d'études différents du ^{137}Cs . Le projet entre aujourd'hui dans une phase de maturation, d'interprétation et de valorisation des premiers résultats acquis tout en consolidant la qualification des données produites. En termes de trajectoires prédictives des contaminants étudiés sur la base de scénarios, le modèle HRHN établi devrait monter en puissance dans les prochains mois. Les scénarios du changement climatiques, à inclure dans les prédictions, seront prochainement consolidés.

C.3 DIFFICULTES RENCONTREES ET SOLUTIONS

Maximum 10 à 20 lignes. Difficultés éventuelles rencontrées et solutions de remplacement envisagées ex : impasse technique, abandon d'un prestataire, maîtrise des délais, maîtrise des budgets. Faut-il revoir le contenu du projet ? Faut-il revoir le calendrier du projet ?

Les difficultés évoquées dans le précédent livrable relatives à la diminution de la capacité analytique et l'allongement des délais analytiques de la métrologie radioactive pouvant nuire à la validation des modèles âge/profondeur (WP2) dans les temps initialement programmés se sont estompées. Cette difficulté était liée aux conséquences de la crise sanitaire (effectifs en baisse au sein des laboratoires d'analyses, accélération du flux d'analyses lors du déconfinement). De plus, le WP2 a souffert de l'acquisition, dans les temps initialement escomptés, des données sur les microplastiques et dérivés en raison de difficultés techniques bloquantes durant près de 12 mois liées à une panne sur l'équipement LDIR utilisé; L'appareil

est désormais réparé (depuis le 27 janvier 2023) mais 1 année a été perdue ; ces résultats d'analyses manquants ont impacté le WP2 mais également les publications du WP3 et l'avancement du WP4 ; Aussi, une prolongation du projet scientifique de 12 mois afin d'attendre les objectifs initiaux du projet TRAJECTOIRE a été demandée et accordée par l'ANR le 9 février 2023.

Toutefois, ces retards pris au sein du WP2 ont entraîné des conséquences directes sur les WP3 et WP4 en termes d'exploitation optimale des données par les CDD recrutés sur ces WPs : post doctorat de A. Morereau et K. Pele. La valorisation (publications) des résultats souffre actuellement sans aucun doute du déphasage notable entre les périodes de contrat effectives et la mise à disposition des jeux de données. Le post doctorat de K. Pele (WP4) a été prolongé sur les fonds propres de l'IRSN afin d'amortir ces écarts. A cette heure, nous n'avons pas de solution pour le financement d'une prolongation du post doctorat d'A. Morereau sur le WP3/WP2, nécessaire pour la valorisation des nombreux résultats produits.

C.4 FAITS ET RESULTATS MARQUANTS

En quelques lignes pour chaque fait ou résultat marquant. Cet élément pourrait donner lieu à communication, après accord du coordinateur du projet.

- TRAJECTOIRE a produit aujourd'hui environ 40 m cumulés d'archives sédimentaires, proches du point de vue des conditions de dépôts des matériaux, et près de 300 échantillons datés couvrant près des cent dernières années aux exutoires des bassins versants de la Loire, du Rhône, du Rhin, de la Meuse, de la Moselle et de la Seine. L'archive de la Garonne, couvrant une période antérieure à 1955, constitue un référentiel géochimique antérieure à la « grande accélération ».
- Les retombées atmosphériques annuelles moyennes de ^{137}Cs pour la période 1955-1986 (en $\text{Bq/m}^2/\text{an}$), à l'échelle des bassins versants de la Loire, du Rhône, du Rhin, de la Meuse, de la Moselle, de la Seine et de la Garonne ont été reconstruites dans le cadre du projet TRAJECTOIRE. Ces données permettent de mieux contraindre les modèles Age/Profondeur associés aux archives sédimentaires collectées en France métropolitaine et de connaître la variabilité des expositions selon les territoires.
- TRAJECTOIRE a permis de développer un modèle de transfert atmosphère/sols/sédiments du ^{137}Cs , alternatif aux fonctions de transfert classiquement utilisées, afin de discerner les contributions des rejets liquides chroniques ou accidentels des installations nucléaires des apports de contamination par l'érosion des sols des bassins versants. Ce nouveau modèle permet également d'évaluer, pour les différents bassins versants de TRAJECTOIRE (Loire, Rhône, Moselle, Rhin, Meuse et Seine) les valeurs des paramètres clés - tels que la migration verticale dans les sols, le taux de fuite par ruissellement, le transit sédimentaire - gouvernant la résilience des fleuves soumis à une contamination sur leur bassin versant (par voie atmosphérique et/ou liquide).
- TRAJECTOIRE a d'ores et déjà produit des résultats en additifs des microplastiques pour six fleuves (la Loire, le Rhône, le Rhin, la Meuse, la Moselle et la Seine). L'analyse et la comparaison des résultats des différents fleuves du projet pour les microplastiques, après validation des résultats, est un objectif de court terme. Il en est de même de la corrélation des résultats des microplastiques avec ceux des additifs pour chacun des fleuves. Enfin, des analyses d'échantillons "blanc de carotte" effectuées pour les microplastiques et les additifs préciseront les sources de contamination potentielle de ce type d'échantillons depuis le prélèvement jusqu'à l'analyse au sein des laboratoires.
- Les enregistrements de Platine dans les bassins versants de la Loire, du Rhône et de la Seine suggèrent que la réponse dans les sédiments peut être retardée de 10 à 15 ans par rapport au pic de pression, ce qui pourrait refléter le temps nécessaire pour (i) considérer la cascade sédimentaire depuis l'érosion des sols jusqu'au transport des sédiments dans le fleuve et (ii) avoir un nombre suffisant de véhicules équipés de pots catalytiques, émetteurs de Platine.
- TRAJECTOIRE a produit les frises socio-chronologiques du gadolinium pour les terres rares, du platine pour les métaux émergents, du ^{40}K pour les radionucléides, et du cycle des plastiques dans leur ensemble pour la dernière partie. L'ensemble de ces données sont organisées selon le schéma DPSIR, prôné par l'Agence Européenne de l'Environnement.

- Le modèle HRHN, basée sur l'Intelligence Artificielle, est opérationnel pour TRAJECTOIRE. Initialement testé sur les données de ¹³⁷Cs, il sera prochainement appliqué aux autres contaminants étudiés dans le cadre de TRAJECTOIRE.

C.5 TRAVAUX SPECIFIQUES AUX ENTREPRISES (LE CAS ECHEANT)

Entreprise xxx

Maximum 10 à 20 lignes par entreprise. Pour chaque entreprise du consortium, décrire les activités dans le projet, en se concentrant sur les apports, collaborations et perspectives liés au projet. Préciser notamment les perspectives d'application industrielle ou technologique, de potentiel économique et commercial, d'intégration dans l'activité industrielle, etc.

Entreprise	Xxx
Rédacteur (nom + adresse mël)	
...	

C.6 REUNIONS DU CONSORTIUM (PROJETS COLLABORATIFS)

Date	Lieu	Partenaires présents	Thème de la réunion
7-8/01/2020	Cadarache	tous	Réunion de lancement
15-16/10/2020	Visio	tous	2 nd e Réunion du consortium
29-30/04/2021	Visio	tous	3 ^{ème} Réunion du consortium
2-3/11/2021	Marseille	tous	4 ^{ème} Réunion du consortium
1-2/06/2022	Bordeaux	IRSN/LSCE/EPOC/METIS/M2C	5 ^{ème} Réunion du consortium
24-26/01/2023	Rouen	IRSN/LSCE/EPOC/METIS/M2C	6 ^{ème} Réunion du consortium
18-19/10/2023	Paris		7 ^{ème} Réunion du consortium

C.7 COMMENTAIRES LIBRES

Commentaires du coordinateur

Commentaire général à l'appréciation du coordinateur, sur l'état d'avancement du projet, les interactions entre les différents partenaires...

TRAJECTOIRE a produit plus de 40 m cumulés d'archives sédimentaires et près de 300 échantillons couvrant les exutoires des sept grands bassins versants français et les cent dernières années dans la plupart des cas. Les modèles d'âge/profondeur sont consolidés pour les archives sédimentaires des marges alluviales de la Loire, du Rhône, du Rhin, de la Meuse et de la Moselle. Des difficultés subsistent pour le modèle d'âge de l'archive Seine, collectée sur un site en zone immergée et influencé par les mouvements tidaux. Enfin, le site d'archivage de la Garonne présente des stratigraphies sédimentaires clairement identifiées mais antérieures aux années 1950.

Les difficultés analytiques se sont éloignées (métrologie radioactive, microplastiques) et de très nombreux résultats d'analyses sont aujourd'hui acquis. Le projet entre dans une phase de maturation et de valorisation des résultats nécessitant d'accroître plus encore les interactions entre les différentes équipes du consortium.

Commentaires des autres partenaires

Éventuellement, commentaires libres des autres partenaires

...

Question(s) posée(s) à l'ANR

Éventuellement, question(s) posée(s) à l'ANR...

Face aux difficultés énoncées en C3, l'ANR pourrait-elle accorder à METIS ou IRSN un financement complémentaire exceptionnel afin de prolonger le post doctorat d'A. Morereau afin de soutenir le WP2, valoriser les données acquises dans le WP3 en s'appuyant sur les données seulement en cours d'acquisition dans le WP2 (microplastiques notamment) et alimenter ainsi le WP4 ?

D VALORISATION ET IMPACT DU PROJET DEPUIS LE DEBUT

Cette partie rassemble des éléments cumulés depuis le début du projet qui seront suivis tout au long de son avancée, et repris dans son bilan final.

D.1 PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Citer les publications résultant du projet en utilisant les normes habituelles du domaine. Si la publication est accessible en ligne, préciser l'adresse. L'ANR encourage, dans le respect des droits des co-auteurs et des éditeurs, à publier les articles résultant des projets qu'elle finance dans l'archive ouverte pluridisciplinaire HAL : <http://hal.archives-ouvertes.fr/>

Attention : éviter une inflation artificielle des publications, mentionner uniquement celles qui résultent directement du projet (postérieures à son démarrage, et qui citent le soutien de l'ANR et la référence du projet).

Liste des publications multipartenaires (résultant d'un travail mené en commun)		
International	Revue à comité de lecture	<ol style="list-style-type: none"> Morereau A., H. Lepage, D. Claval, C. Cossonnet, J.P. Ambrosi, B. Mourier, T. Winiarski, Y. Copard , F. Eyrolle (2020) Trajectories of technogenic tritium in the Rhône River (France), Journal of Environmental Radioactivity, 223-224, 106370. Trajectories of technogenic tritium in the Rhône River (France) - Archive ouverte HAL (archives-ouvertes.fr) 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, Science of the Total Environment, vol. 806, p. 150890, The unravelling of radiocarbon composition of organic carbon in river sediments to document past anthropogenic impacts on river systems - ScienceDirect Eyrolle F., Radakovitch O., Lepage H., Raimbault P., Copard Y., Bodereau N., Le Corre C., Cossonnet C. (2022) 14C and OBT dependencies upon Particulate Organic Matter origin and nature - Focus on the nuclearized Rhone River (France), Journal of Soils and Sediments, https://doi.org/10.1007/s11368-022-03227-7 Morereau A., Jaegler H., Hain K., Steier P., Golser R., Beaumais A., Lepage H., Eyrolle F., Grosbois C., Cazala C., Gourgiotis A. (2022) Deciphering sources of U contamination using isotope signatures in the Loire River sediments: exploring the relevance of the 233U/236U ratio, Chemosphere, 307, 135658.
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage	
	Communications (conférence)	<ol style="list-style-type: none"> Bodereau N., Eyrolle F., Copard Y. (2022) Nuclear industry releases play a role in the riverine 14C cycle, in: ICRER, 4-9 September 2022, Oslo, Norway. Eyrolle F., Copard Y., Evrard O., Lepage H., Lestel L., Mourier B., Schafer J., Sempéré R. (2022) The memory of riverine sediments used to predict the environmental impact of new technologies, 4th International Conference Integrative Sciences and sustainable development of rivers, 4-5 July 2022, Lyon, France.

		<p>3. Gardes, T., Coynel, A., Debret, M., Copard, Y., Bossy, C., Chastanet, M., Lepage, H., Montargès-Pelletier, E., Dendievel, A-M., Mourier, B., Winiarski, T., Schäfer, J., Grosbois, C., Eyrolle, F. (2022) Trajectories of legacy and emerging metal contaminants in French river sediments. Goldschmidt, 10-15 July 2022, Honolulu, HI, USA. https://doi.org/10.46427/gold2022.11839</p> <p>4. Chastanet M., Debret M., Gardes T., Schäfer J., Abdou M., Lestel L., Morereau A., Grosbois C., Eyrolle F., Coynel A. (2023) Platinum trajectories in two major French rivers using dated sediment cores (1930-2021): From geochemical baseline to emerging source signals, Goldschmidt Conference 2023, 9-14 Juillet (Lyon).</p>
France	Revue à comité de lecture	
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage	
	Communications (conférence)	<p>1. Chastanet M., Debret M., Gardes T., Schäfer J., Abdou M., Lestel L., Morereau A., Grosbois C., Mourier B., Eyrolle F. and Coynel A. (2023) Trajectoires de contamination en platine dans des carottes sédimentaires (1930-2021) de trois fleuves français : de la ligne de base géochimique aux signaux de sources émergentes, RST Rennes, France, 30 octobre – 3 novembre 2023.</p>
Actions de diffusion	Articles de vulgarisation	
	Conférences de vulgarisation	
	Autres	

Liste des publications monopartenaires (impliquant un seul partenaire)		
	Revue à comité de lecture	<p>1. Phuong N. N., Fauvelle V., Grenz C., Ourgaud M., Schmidt N., Strady E., Sempéré R. (2021) Review - Highlights from a review of microplastics in marine sediments, Science of the Total Environment 777, 146225. Highlights from a review of microplastics in marine sediments - ScienceDirect</p> <p>2. Foucher, A., Chaboche, P.-A., Sabatier, P., Evrard, O. (2021) A worldwide meta-analysis (1977–2020) of sediment core dating using fallout radionuclides including 137Cs and 210Pbxs, Earth Syst. Sci. Data, 13, 4951–4966, https://doi.org/10.5194/essd-13-4951-2021, 2021 ;</p> <p>3. Schäfer J., Coynel A., Blanc G. (2022) Impact of metallurgy tailings in a major European fluvial-estuarine system: Trajectories and resilience over seven decades. Invited contribution. Science of the Total Environment. 805: 150195. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150195</p> <p>4. Evrard O., Batista P.V.G., Company J., Dabrin A., Foucher A., Frankl A., Garcia-Comendador J., Huguet A., Lake N., Lizaga I., Martinez-Carreras N., Navratil O., Pignol C., Sellier V. (2022) Improving the design and implementation of sediment fingerprinting studies: summary and outcomes of the TRACING 2021 Scientific School. J Soils Sediments 22, 1648-1661. https://doi.org/10.1007/s11368-022-03203-1</p> <p>5. Ourgaud M., Phuong N. N., Papillon L., Brach-Papa C., Galgani, F., Fauvelle V., Panagiotopoulos C., Sempéré R. (2022) Identification and quantification of microplastics in the marine environment using Laser Direct Infra-Red (LDIR). Env. Sci. Technol. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c0887</p>

		<p>6. Pele K., Lepage H., Nicoulaud-Gouin V, submitted. A neural network encoder-decoder for time series prediction: application on the ¹³⁷Cs particulate concentrations in French nuclearized rivers. Environmental Modelling & Software</p> <p>7. Lepage H., Nicoulaud-Gouin V., Pele K., Boyer P, submitted. Use of machine learning and deep learning to predict particulate ¹³⁷Cs concentrations and fluxes in a nuclearized river. Journal of Environmental Radioactivity</p>
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage	
	Communications (conférence)	<p>1. Evrard, O., et al. (2023) A review of worldwide sediment core dating research including fallout radionuclides to reconstruct erosion and sedimentation processes. Session H-CG22 "Earth surface processes related to deposition, erosion and sediment transport". Japan Geoscience Union Meeting 2023 (Chiba, Japan). 21-26 mai 2023.</p> <p>2. Euzen C, Schmitt L., Rixhon G., Preusser F., Eyrolle F., Perrone T., Badariotti D., Chabaux F., (2023) Reconstructing a river temporal trajectory through the metal composition of floodplain fine sediments (Upper Rhine), Goldschmidt Conference 2023, 9-14 juillet (Lyon).</p>
France	Reuves à comité de lecture	
	Ouvrages ou chapitres d'ouvrage	
	Communications (conférence)	
Actions de diffusion	Articles de vulgarisation	<p>1. Mesure du tritium horloger dans les sédiments du Rhône, Le Mag n°7, Rubrique Terre d'Experts, Septembre 2021, p13.</p> <p>2. Pollution du Rhône au tritium, vers des pistes d'amélioration? (projet trajectoire), Repères n°47, Rubrique Temps forts, novembre 2020, p5. Repères n°47 - Novembre 2020 (irsn.fr)</p> <p>3. Trajectoire : lire l'histoire des hommes dans les sédiments. Le Mag n°2, Rubrique Terre d'Experts, Juin 2020, p 8.</p> <p>4. ANR Trajectoire 2020-2024, 4ème réunion du consortium au MIO, les 2 et 3 novembre 2021 Institut Méditerranéen d'Océanologie (osupytheas.fr) https://www.mio.osupytheas.fr/fr/anr-trajectoire-2020-2024-4eme-reunion-du-consortium-au-mio-les-2-et-3-novembre-2021</p> <p>5. https://www.pourlascience.fr/sr/article-partenaire/reveler-la-memoire-enfouie-dans-les-sediments-24118.php</p>
	Conférences de vulgarisation	
	Autres	

D.2 AUTRES ELEMENTS DE VALORISATION

Les éléments de valorisation sont les retombées autres que les publications. On détaillera notamment :

- brevets nationaux et internationaux, licences, et autres éléments de propriété intellectuelle consécutifs au projet.
- logiciels et tout autre prototype
- actions de normalisation
- lancement de produit ou service, nouveau projet, contrat,...

- le développement d'un nouveau partenariat,
- la création d'une plate-forme à la disposition d'une communauté
- création d'entreprise, essaimage, levées de fonds
- autres (ouverture internationale,..).

Développement de nouveaux partenariats :

Les travaux du WP2 dédiés aux archives sédimentaires ont conduits à développer des collaborations, désormais ancrées, avec :

1. L'Université de Strasbourg : Laboratoire d'HYdrologie et de GÉochimie de Strasbourg LHyGeS, UMR 7517, École et Observatoire des Sciences de la Terre (EOST), Laboratoire Image Ville Environnement LIVE, UMR 7362, Faculté de Géographie et d'Aménagement ; et l'OHM Fessenheim pour l'étude du fleuve RHIN ; TRAJECTOIRE RHIN
2. L'Université de Lorraine : Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS, LIEC et Laboratoire LOTERR, Département de Géographie ; pour l'étude du fleuve MOSELLE ; TRAJECTOIRE MOSELLE

Ouverture internationale

Les travaux du WP2 dédiés aux archives sédimentaires ont conduits à initier une collaboration avec :

1. SCK CEN (Belgian Nuclear Research Centre) : pour l'étude du fleuve Meuse ; TRAJECTOIRE MEUSE

Ce tableau détaille les brevets nationaux et internationaux, licences, et autres éléments de valorisation consécutifs au projet, du savoir-faire, des retombées diverses en précisant les partenariats éventuels. Voir en particulier celles annoncées dans l'annexe technique.

Liste des éléments. Préciser les titres, années et commentaires	
Brevets internationaux obtenus	
Brevet internationaux en cours d'obtention	
Brevets nationaux obtenus	
Brevet nationaux en cours d'obtention	
Licences d'exploitation (obtention / cession)	
Créations d'entreprises ou essaimage	
Nouveaux projets collaboratifs	
Colloques scientifiques	
Autres (préciser)	

D.3 POLES DE COMPETITIVITE (PROJET LABELLISES)

Pour les projets labellisés par un ou plusieurs pôles de compétitivité,

Collaboration du projet avec le(s) pôle(s) ayant labellisé

Quelles collaborations y a-t-il eu entre votre projet et le(s) pôle(s) de compétitivité l'ayant labellisé ?

...

Activités financées par le complément de pôle (laboratoires publics uniquement)

Détailler les activités réalisées par les laboratoires publics avec le complément de financement accordé au titre de la labellisation. Préciser notamment les partenaires impliqués et la collaboration menée avec le ou les pôles.

Montant du complément accordé par l'ANR (pour chaque labo public)	<ul style="list-style-type: none"> - Partenaire XXX : xxx € - Partenaire YYY : yyy €
--	--

Type d'action menée	Détails (exemples non limitatifs)	Dépenses complément de pôle*
Actions contribuant à la réflexion stratégique et à la programmation scientifique du pôle	Ex : Participation aux journées thématiques organisées par le pôle	Xxx : xxy € Yyy : yyy €
Actions de communication scientifique et publique bénéficiant à la notoriété du pôle	Ex : colloque de projets	Xxx : xxy € Yyy : yyy €
Développement de la recherche partenariale (recherche de partenaires, frais de gestion du partenariat, ingénierie de projets,...)	Ex : accord de consortium, frais de formation à la propriété intellectuelle, à la gestion de projets, dépenses relatives au montage du projet	Xxx : xxy € Yyy : yyy €
Valorisation de la recherche et transfert vers le monde industriel	Ex : étude de brevetabilité	Xxx : xxy € Yyy : yyy €

* Estimation des dépenses imputées sur le complément de financement accordé au titre de la labellisation par un pôle de compétitivité, partenaires publics seulement.

D.4 PERSONNELS RECRUTES EN CDD (HORS STAGIAIRES)

Ce tableau dresse le bilan du projet en termes de recrutement de personnels non permanents sur CDD ou assimilé. Renseigner une ligne par personne embauchée sur le projet quand l'embauche a été financée partiellement ou en totalité par l'aide de l'ANR et quand la contribution au projet a été d'une durée au moins égale à 3 mois, tous contrats confondus, l'aide de l'ANR pouvant ne représenter qu'une partie de la rémunération de la personne sur la durée de sa participation au projet.

Les stagiaires bénéficiant d'une convention de stage avec un établissement d'enseignement ne doivent pas être mentionnés.

Des données complémentaires sur le devenir professionnel des personnes concernées seront demandées à la fin du projet. Elles pourront faire l'objet d'un suivi jusqu'à 5 ans après la fin du projet.

Identification				Avant le recrutement sur le projet			Recrutement sur le projet			
Nom et prénom	Sexe H/F	Adresse email (1)	Date des dernières nouvelles	Dernier diplôme obtenu au moment du recrutement	Lieu d'études (France, UE, hors UE)	Expérience prof. antérieure (ans)	Partenaire ayant embauché la personne	Poste dans le projet (2)	Date de recrutement	Durée missions (mois) (3)
MOREREAU Amandine	F	amandine.morereau@sorbonne-universite.fr	07/2023	Doctorat	France	0	METIS	Post Doc	Février 2021	24
GARDES Thomas	M	thomas.gardes@u-bordeaux.fr	06/2023	Doctorat	France	1	EPOC	Post Doc	Aout 2021	15
PHUONG ngoc-nam	M	ngoc-nam.PHUONG@univ-amu.fr	09/2021	Doctorat	France	0	MIO	Post Doc	Janvier 2020	20
PELE Kathleen	F	kathleen.pele@irsn.fr	07/2023	Doctorat	France	0	IRSN	Post Doc	Février 2022	24
FRICEAU Lucas	M	lucas.friceau@gmail.com	01/2023	Master	France	0	M	M2C	Février 2022	2

Aide pour le remplissage

(1) **Adresse email** : indiquer une adresse email la plus pérenne possible

(2) **Poste dans le projet** : post-doc, doctorant, ingénieur ou niveau ingénieur, technicien, vacataire, autre (préciser)

(3) **Durée missions** : indiquer en mois la durée totale des missions (y compris celles non financées par l'ANR) effectuées ou prévues sur le projet

Les informations personnelles recueillies feront l'objet d'un traitement de données informatisées pour les seuls besoins de l'étude anonymisée sur le devenir professionnel des personnes recrutées sur les projets ANR. Elles ne feront l'objet d'aucune cession et seront conservées par l'ANR pendant une durée maximale de 5 ans après la fin du projet concerné. Conformément à la loi n° 78-17 du 6 janvier 1978 modifiée, relative à l'Informatique, aux Fichiers et aux Libertés, les personnes concernées disposent d'un droit d'accès, de rectification et de suppression des données personnelles les concernant. Les personnes concernées seront informées directement de ce droit lorsque leurs coordonnées sont renseignées. Elles peuvent exercer ce droit en s'adressant à l'ANR (<http://www.agence-nationale-recherche.fr/Contact>).

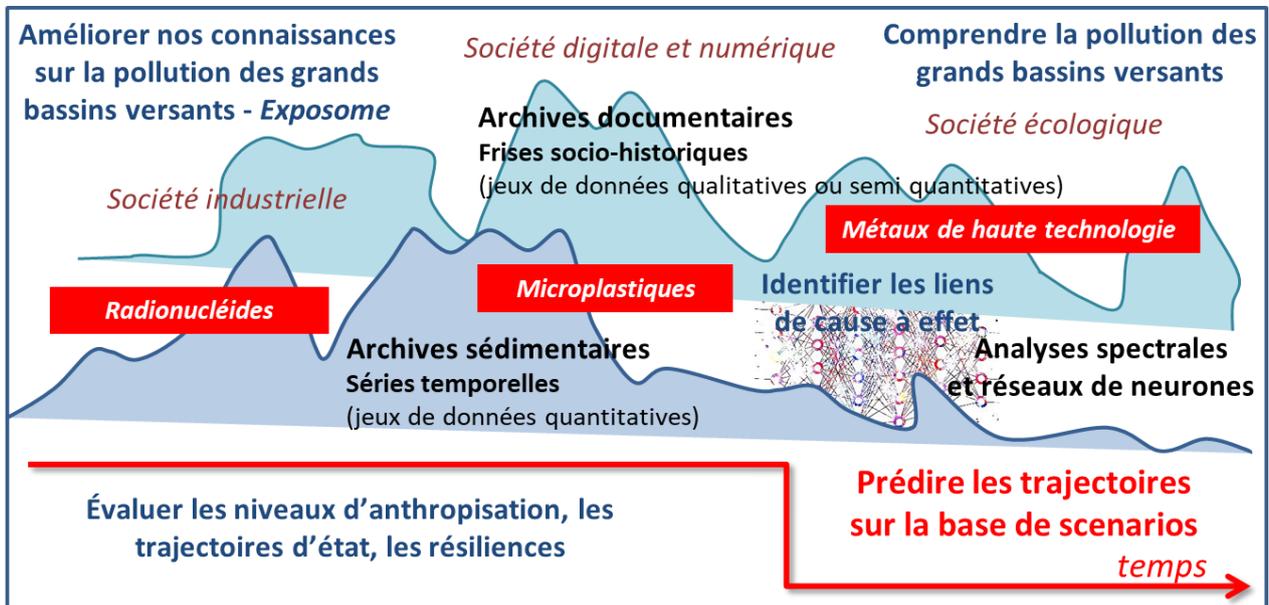
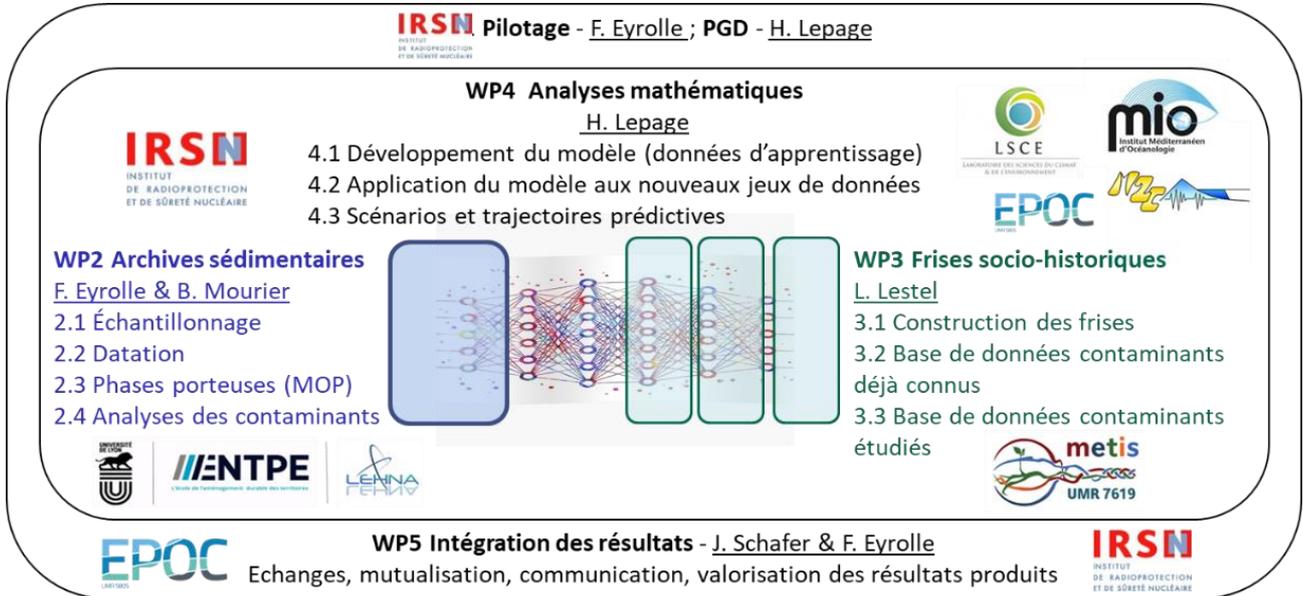
D.5 ÉTAT FINANCIER

Donner un état indicatif de la consommation des crédits par les partenaires. Indiquer la conformité par rapport aux prévisions et expliquer les écarts significatifs éventuels.

Nom du partenaire	Crédits Consommés (en %)	Commentaire éventuel
IRSN	100	
LSCE	54	
LEHNA/ENTPE	96,6	Les crédits restants permettront de réaliser 2 missions
METIS	84,4	
MIO	96,64	
EPOC	43	L'équipement est un cofinancement et est en cours d'acquisition. Le reste du salaire est prévu à partir de décembre 2023 pour Nicolas Layglon.
M2C	37	

E ANNEXES EVENTUELLES

E.1 STRUCTURE ET RESUME GRAPHIQUE DU PROJET ANR TRAJECTOIRE



Résumé graphique du projet ANR TRAJECTOIRE (2020-2024)

E.3 SYNTHÈSE DES AVANCÉES DU WP2 (RESPONSABLE IRSN ; FREDERIQUE EYROLLE)

Le WP2 a pour objectif de reconstruire les niveaux de concentrations des contaminants ciblés dans le cadre du projet à partir de l'étude d'archives sédimentaires collectées aux exutoires des grands bassins versants nucléarisés. Les familles de contaminants sont les radionucléides naturels et artificiels, les microplastiques et leurs dérivés organiques et les métaux de haute technologie (métaux critiques ou Terres Rares). Les bassins versants ciblés sont La Loire, le Rhône, le Rhin, la Meuse, la Moselle, la Seine et la Garonne.

Les archives sédimentaires sont recherchées aux exutoires des bassins versants (en aval du dernier affluent et de la dernière installation nucléaire, et en amont des intrusions d'eau marines) afin de rendre compte des pressions appliquées à l'échelle des grands bassins versants. Les familles de contaminants étudiés ont été introduites au cours des différentes sociétés qui ont rythmé l'Anthropozoïque : la société industrielle de la « Grande Accélération », la société digitale et numérique, la société de hautes technologies, la société écologique. L'étude de 7 grands bassins versants doit permettre :

1. d'assurer la fourniture de jeux de données conséquents pour le WP4,
2. d'augmenter la probabilité d'acquies des jeux de données sur cas spécifiques, nécessaires afin d'établir des trajectoires prédictives pour le plus grand nombre de contaminants et de scénarios de contamination,
3. d'intercomparer des bassins versants caractérisés par des pressions anthropiques et des caractéristiques géomorphologiques diversifiées.

L'enjeu fondamental du WP2 est l'acquisition d'archives sédimentaires fournissant un enregistrement le plus continu possible des flux ayant transité aux exutoires, couvrant les cent dernières années et caractérisé par un modèle d'âge/profondeur consolidé. De ce fondement dépend l'accès à la reconstruction historique de l'empreinte des contaminations.

Archives sédimentaires et datation

A ce stade du projet, l'ensemble des archives sédimentaires a été collecté (Figure 1) ; la dernière en août 2022, sur la Garonne. Pour mémoire, les archives Rhin, Moselle et Meuse ont été collectées en collaboration avec des équipes de l'Université de Strasbourg, de Lorraine et le SCK CEN (Belgique), respectivement. L'ensemble des analyses par spectrométrie gamma ont été réalisées. Elles fournissent, les données fondamentales de ^{137}Cs et de $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ utilisés pour la datation des archives ainsi que de nombreux éléments de filiation des chaînes des naturels U/Th. Les analyses granulométriques sont acquies sur le Rhin, la Moselle, la Seine, le Rhône et la Loire. Ces analyses sont également fondamentales car elles permettent de s'affranchir des biais granulométriques lors de la datation des archives et d'identifier éventuellement des événements majeurs de crues exploitables afin de consolider les modèles d'âge. L'ensemble des analyses par RE6 (caractérisation de la matière organique) sont réalisées (cf Annexe E8). Enfin, le Géocatalogue de Trajectoire a été produit donnant l'accès aux données SIG, cartographies, photographie historiques, sondages GDR, ... (cf Annexe E9).

Pour la Loire, le Rhône, le Rhin, la Meuse, la Moselle et la Seine le projet dispose désormais d'archives sédimentaires couvrant les 50 à cent dernières années et auxquelles un modèle Age/Profondeur déjà robuste est associé (Figure 2), s'appuyant sur des repères chronologiques du ^{137}Cs , de ^{241}Am , des isotopes du plutonium (Loire notamment), le $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Foucher et al., 2021) ainsi que sur des événements majeurs de crue (Moselle) ou des référentiels géographiques (Garonne). L'archive Garonne présente une stratigraphie sédimentaire intègre uniquement dans sa partie inférieure (< 150cm) et s'avère représentative de dépôts relativement anciens, dans tous les cas antérieurs à l'ère nucléaire (1955) car aucune détection de ^{137}Cs n'est observée. Ces modèles Age/Profondeur sont aujourd'hui également consolidés par le développement, dans le cadre de l'ANR TRAJECTOIRE, d'un modèle incluant les processus de transfert atmosphère/sol/sédiment (retombées atmosphériques, cf E6) et les processus de dilution des rejets liquides des installations nucléaires (P. Boyer). Cette approche permet également d'évaluer l'évolution des contributions relatives des différents termes sources au cours de l'ère nucléaire (Eyrolle et al., in prep). Les analyses granulométriques acquies pour la Loire, le Rhône, la Moselle, le Rhin et la Seine (M. Chastanet, C. Euzen, F. Giner) indiquent des conditions de dépôts relativement proches et homogènes pour les différentes archives et strates analysées, essentiellement par décantation de matériel fin et dépôts de suspension uniforme (Figure 3). Des dépôts de suspension graduée sont également observés, en particulier pour la Seine, ou encore par roulement pour la Loire (crues historiques (Morereau, 2020) ou la Moselle (crue majeure de 1947, C. Delus).

Ces résultats sont donc très encourageants pour la suite du projet car ces archives vont permettre de reconstruire l'historique des concentrations des contaminants étudiés, d'une part avec des incertitudes restreintes sur l'échelle de temps et, d'autre part, avec une possibilité (à débattre) d'intercomparaison de la grande majorité des archives, très similaires en ce qui concerne les conditions de dépôts des matériaux qui les constituent.

Un travail sur les incertitudes et sur l'intercomparaison/intercomparabilité des archives sédimentaires collectées dans le cadre du projet est toutefois mener.

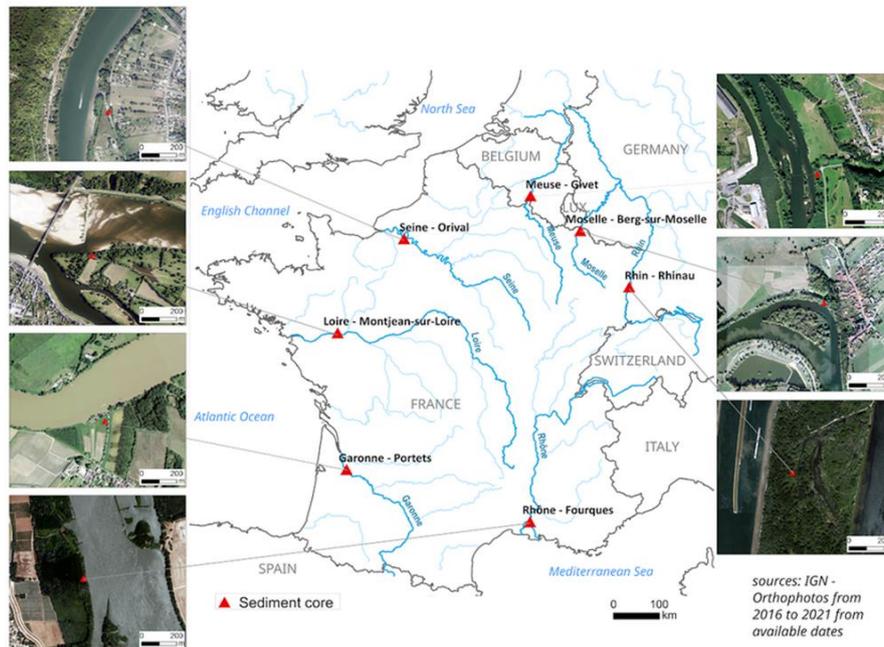


Figure 1 : Localisation des sites de carottage de l'ANR TRAJECTOIRE (d'après G. Seignemartin).

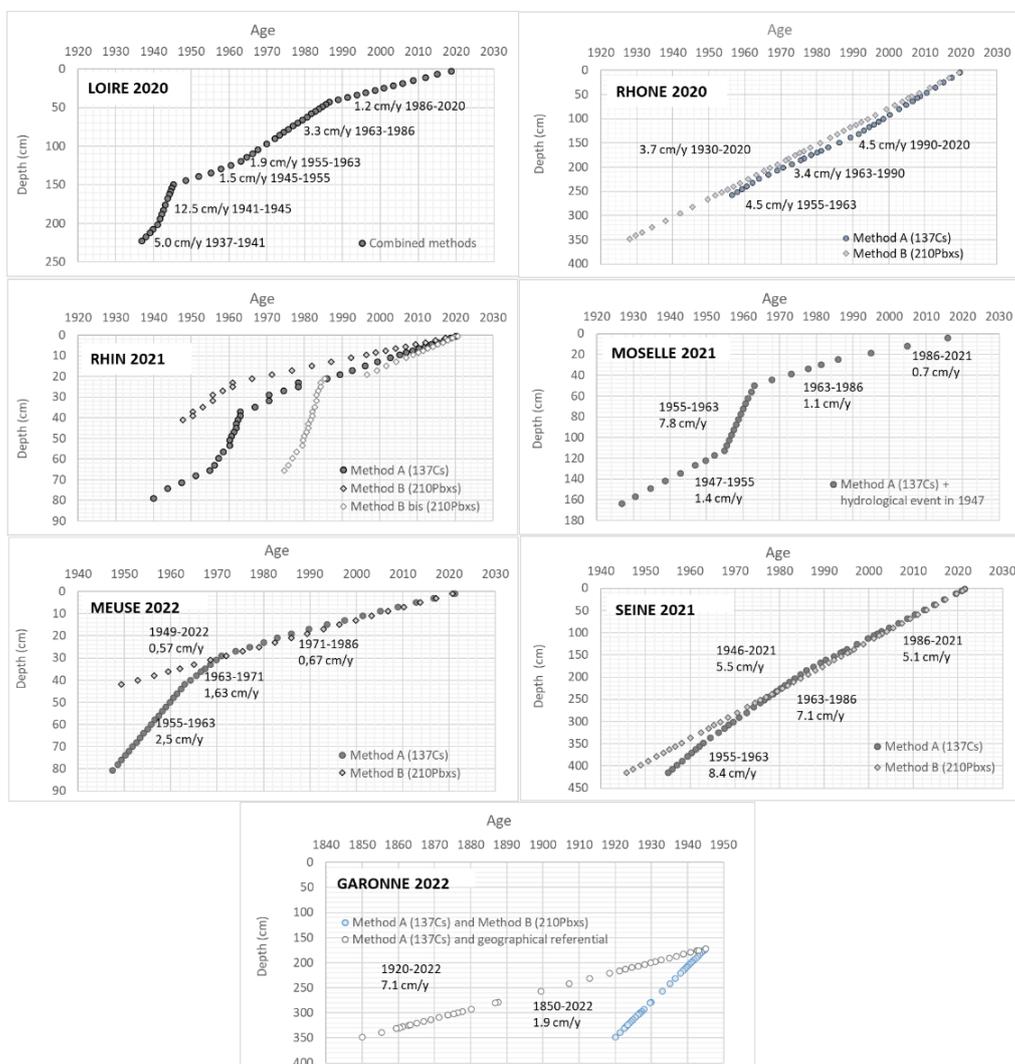


Figure 2 : Modèles Age/Profondeur consolidés pour la Loire (1937-2021), le Rhône (1928-2021) et le Rhin (1940-2021), la Moselle (1946-2021), la Meuse (1949-2022), la Seine (1955-2022) et en cours de validation pour la Garonne (D'après F. Eyrolle).

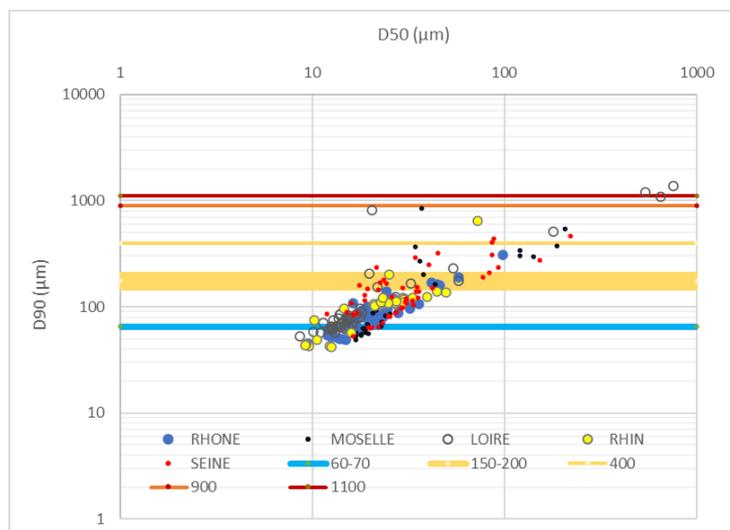


Figure 3 : Distributions granulométriques des archives sédimentaires du Rhône, de la Loire, du Rhin, de la Moselle et de la Seine soulignant les conditions de dépôts d'après la classification de Salomon et al., 2013 ; <60-70 : Décantation, 60-70 à 150-200 : Suspension uniforme, 150-200 à 400 : Suspension graduée, 400 à 900 : suspension graduée avec roulement, 900 à 1100 : Roulement avec suspension graduée, >1100 : Roulement.

Résultats phares sur les contaminants :

Radionucléides :

i) ⁴⁰K : Sur le Rhin, la révision du modèle Age/profondeur exclut définitivement le lien initialement fait entre les enrichissements significatifs en ⁴⁰K et la période d'exploitation des Grandes Mines de Potasse d'Alsace. En revanche, la reconstruction des trajectoires d'états du ⁴⁰K sur les différents fleuves à partir des archives sédimentaires indiquent des excès sensibles (Seine>Rhin>Rhône=Moselle), observés sur la période d'usage intensif des engrais potassiques en France, soit entre 1980 et 2000 (Figure 4) (Morereau et al., in prep). Les EF supérieurs à 1,5 observés pour la Moselle, avant les années 1950, et sur la Loire, tout au long de la période, pourraient être liés au dépôt, au sein des archives sédimentaires, respectivement, de feldspaths (E. Montargès-Pelletier) et autres minéraux riches en ⁴⁰K. En effet, pour ces deux fleuves, les teneurs en ⁴⁰K les plus élevées sont observées pour les matériaux déposés les plus grossiers (D50 élevé), contrairement à ce que l'on observe sur les autres fleuves (Figure 5). Ces distinctions soulignent très probablement les parts héritées/supportées plus ou moins importantes du ⁴⁰K au sein des différentes archives.

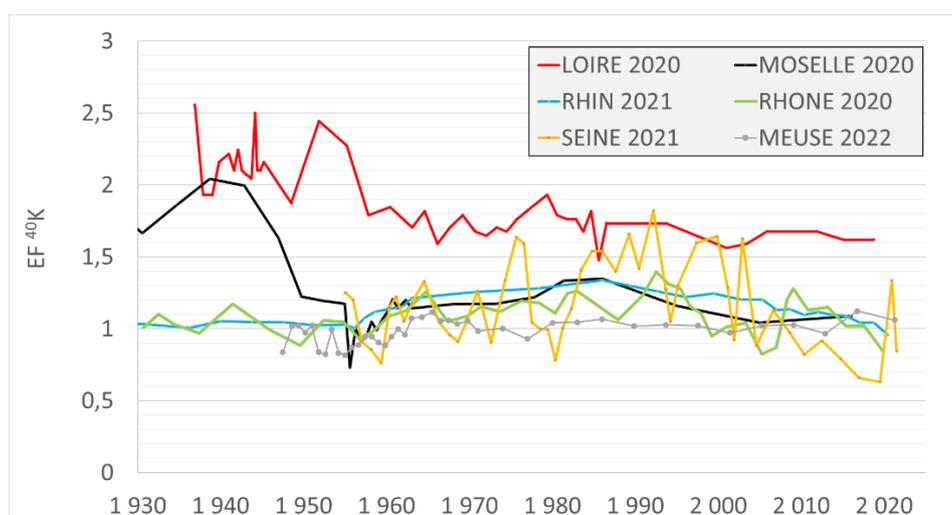


Figure 4 : Reconstruction des Facteurs d'enrichissement (EF) en potassium 40 au cours des 100 dernières années aux exutoires des bassins du Rhône, de la Loire, du Rhin, de la Moselle, de la Meuse et de la Seine ; la bande bleue indique des écarts de $\pm 20\%$ par rapport aux valeurs de référence mesurées dans les sols des différents bassins versants.

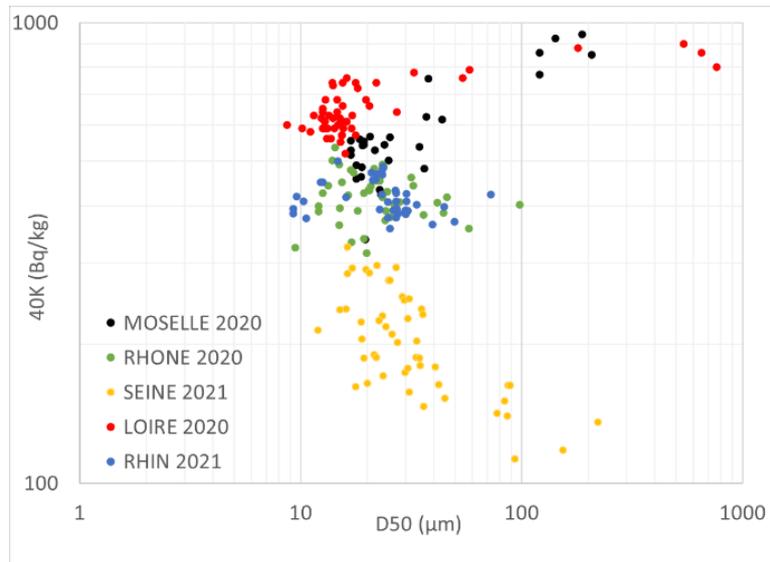


Figure 5 : Teneurs en ^{40}K (en Bq/kg) enregistrées au sein des archives sédimentaires du Rhône, de la Loire, du Rhin, de la Moselle, de la Seine et du Rhin en fonction du D_{50} (μm).

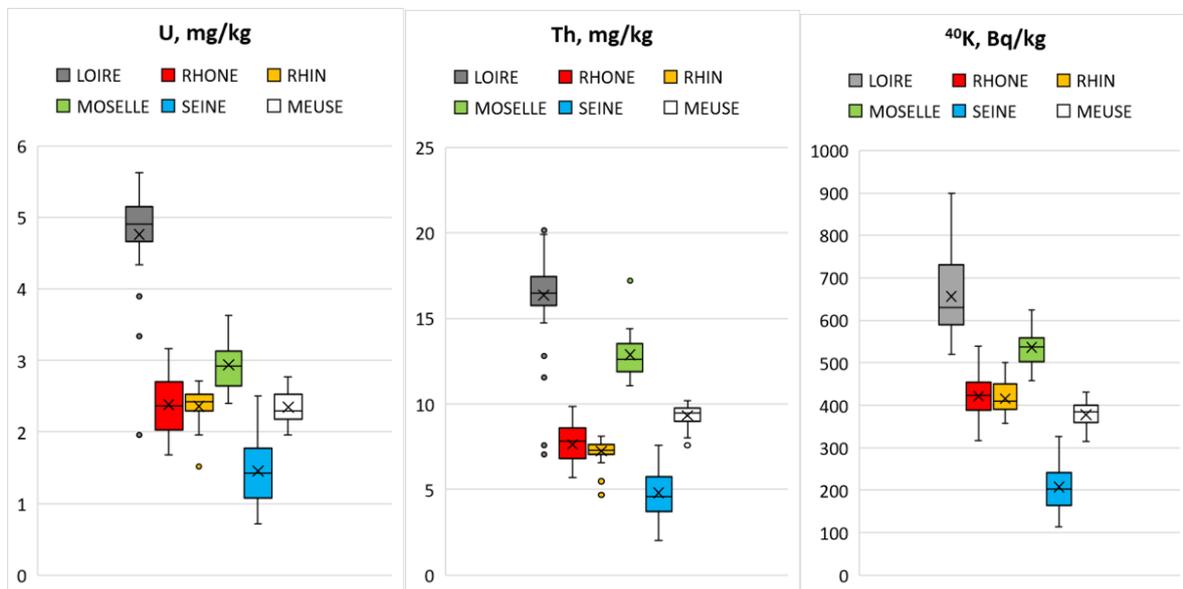


Figure 6 : Teneurs moyennes, min et max, en Uranium, Thorium et ^{40}K (en mg/kg) dans les sédiments archivés aux exutoires des bassins versants de la Loire, du Rhône, du Rhin, de la Moselle, de la Seine et de la Meuse (d'après M. Zbracki).

ii) **Chaînes U/Th** : Les teneurs en radioéléments uranium (U) et thorium (Th) dans les sédiments ont été déterminées à partir des résultats de mesure en spectrométrie gamma. Les gammes de valeurs de U et Th se distinguent en fonction du fleuve considéré (Figure 6) : les sédiments de la Seine se caractérisent par une gamme de valeurs basses (U : 1–3 ppm ; Th : 2–8 ppm) tandis que les sédiments de la Loire représentent la gamme haute de valeurs (U : 2–6 ppm ; Th : 7–20 ppm), les sédiments du Rhône, du Rhin, de la Moselle et de la Meuse montrent des valeurs comparables et intermédiaires (U : 2–4 ppm ; Th : 5–17). Le contraste observé entre la Seine et la Loire peut être attribué à la différence de contexte géologique pour ces deux bassins versants : un contexte sédimentaire lacustre continental pour la Seine et un contexte à dominante granitique pour la Loire. Il conviendra par la suite de discuter davantage le rôle de la géologie dans les différences observées dans l'enregistrement sédimentaire à l'aval de ces grands fleuves et d'inclure les données pour la Garonne (Zbracki et al., in prep). Dans la Loire, l'étude de la chronique de sédimentation ne montre pas de marquage évident en uranium d'origine minière. Un excès de thorium 230 par rapport au thorium 232 et à l'uranium 238 a été observé sans que son origine n'ait pu être identifiée à ce jour.

iii) **^{14}C** : Le ^{14}C rejeté par les industries nucléaires n'est pas conservé dans les archives sédimentaires fluviales car ces dernières ne stockent pas de matière pérenne la matière organique particulaire autochtone fraîche et labile, la seule susceptible de rendre compte des rejets industriels de ^{14}C (Copard et al., 2021) ; Ceci a été observé dans le cas de l'archive Loire, contenant du matériel organique essentiellement détritique. Or, certaines archives collectées dans le cadre du projet montrent la présence significative de

matière organique d'origine aquatique, notamment l'archive Seine (cf E8); ainsi, il conviendra de discuter de la capacité de certains archivages sédimentaires fluviaux à enregistrer les rejets de ^{14}C des industries nucléaires et donc permettre de les reconstruire.

iv) **Isotopes du Pu** : Sur le Rhône, le fractionnement isotopique apparent du plutonium entre les sédiments en suspension (jeux de données de la surveillance 1985 -) et les sédiments déposés indique que dans les puits sédimentaires, les signatures isotopiques des rejets industriels ne sont pas conservatrices en raison de comportements géochimiques différenciés (fractionnement supporté/hérité ou vieillissement géochimique ; Ce fractionnement peut conduire à une sous-estimation des flux d'origine industrielle ayant transité (Eyrolle et al., in prep).

v) **^{137}Cs** : Les trajectoires d'état du ^{137}Cs dans les sédiments aux exutoires de la Loire, du Rhône, du Rhin, de la Seine, de la Meuse et la Moselle sont très différentes (Figure 7) et soulignent les contributions des différents termes sources – Retombées atmosphériques, non homogènes à l'échelle du territoire français métropolitain, rejets chroniques ou accidentels (Meuse) des installations nucléaires françaises ou étrangères (Rhin), (Eyrolle et al., in prep).

vi) **TOL** : DII est bien connu que du tritium organiquement lié d'origine horlogère est présent encore aujourd'hui dans les sédiments de l'ensemble du linéaire du Rhône. Du tritium d'origine horlogère a également transité dans le Rhin, depuis le milieu des années 1950, à des niveaux près de 10 fois supérieurs à ceux du Rhône (Figure 8); La présence de ce contaminant sur le Rhin, n'était pas connue à ce jour, à notre connaissance.

Par ailleurs, concernant la Meuse et la Moselle, les premiers résultats de TOL produits indiquent une belle similarité avec les résultats acquis précédemment sur la Loire, dans le cadre du projet NEEDS PALYNO (Eyrolle et a., 2020). Ces résultats tendent à confirmer la rémanence du tritium dans la matière organique des sols et des sédiments des rivières durant plusieurs décennies, dans le cas de retombées atmosphériques chroniques ; Le maximum dans les sédiments des rivières est observable une dizaine d'années après le pic des retombées atmosphériques sur le bassin versant, quel que soit le bassin versant concerné semble-t-il.

Microplastiques et leurs dérivés organiques :

Cf E7

Métaux critiques :

Cf E10

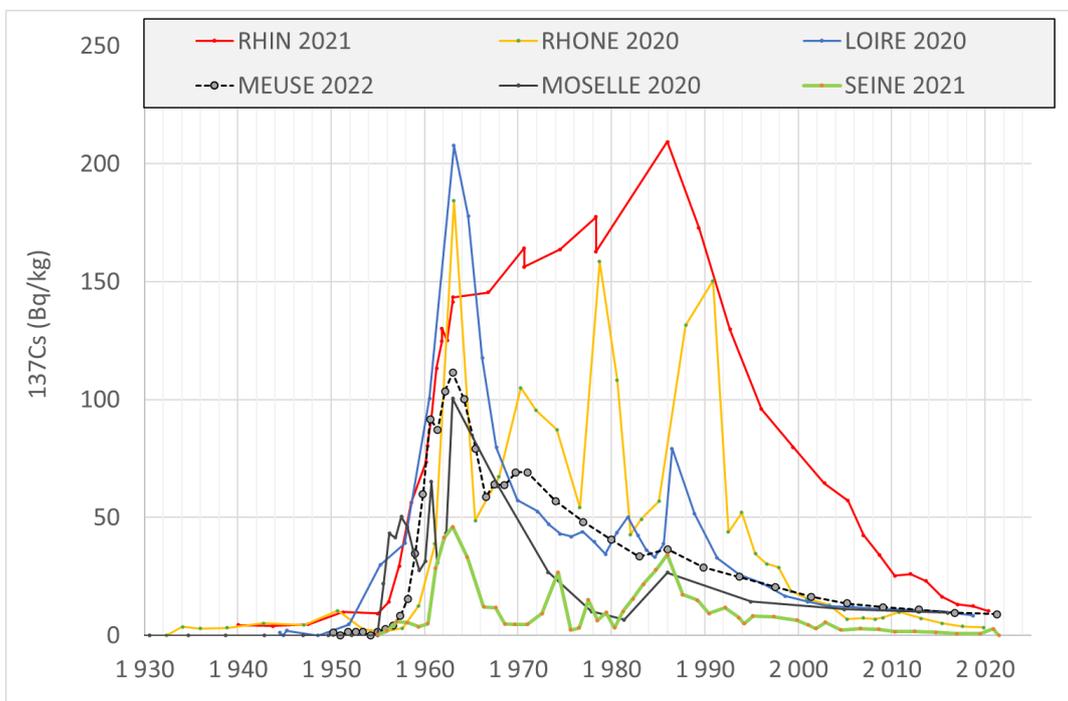


Figure 7 : Trajectoires d'état du ^{137}Cs dans les sédiments aux exutoires des bassins versants de la Loire, du Rhône, du Rhin, de la Moselle, de la Meuse et de la Seine ; Activités observées à l'âge du dépôt (d'après F. Eyrolle et A. De Vismes).

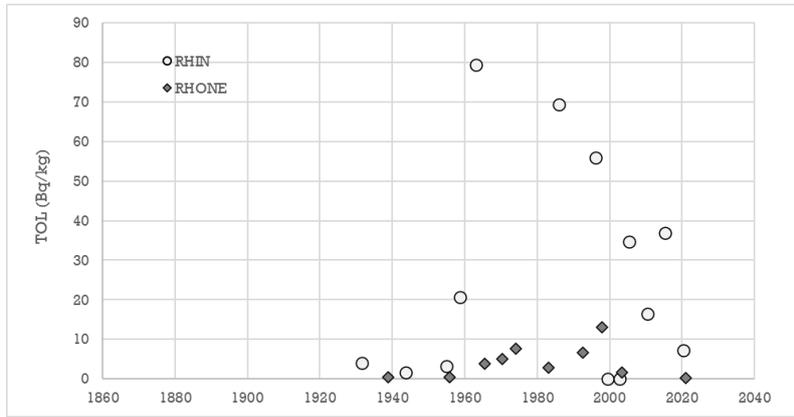


Figure 8 : Trajectoires d'état du Tritium organiquement lié (TOL) dans les sédiments des archives sédimentaires du Rhône et du Rhin ; Activités observées à l'âge du dépôt (d'après A. Morereau et C. Le Corre).

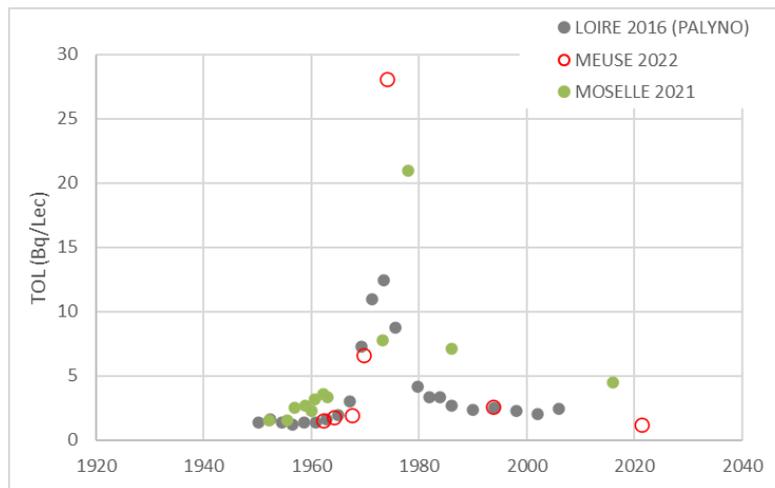


Figure 8 : Trajectoires d'état du Tritium organiquement lié (TOL) dans les sédiments des archives sédimentaires de la LOIRE, de la MEUSE et de la MOSELLE ; Activités résiduelles dans les années 2020 (d'après F. Eyrolle et C. Le Corre).

E.4 SYNTHÈSE DES AVANCÉES DU WP3 (RESPONSABLE METIS ; LAURENCE LESTEL)

Le WP3 a pour but d'identifier, pour les différentes classes de produits étudiées, les sources possibles de transfert de ces produits vers l'environnement, en fonction de leur circulation dans la sphère anthropique, et d'apporter des éléments pour comprendre leur présence dans les différents bassins versants étudiés dans le programme.

Trois catégories de contaminants avaient été envisagées : les métaux émergents et les terres rares ; les radionucléides ; et les microplastiques. Le post-doctorat d'Amandine MOREREAU d'une durée de 2ans et 15 jours a permis d'écrire un rapport et de construire des frises socio-chronologiques du gadolinium pour les terres rares, du platine pour les métaux émergents, du 40K pour les radionucléides, et du cycle des plastiques dans leur ensemble pour la dernière partie.

Les données analysées sont issues essentiellement de deux sources principales :

- les articles scientifiques, eux-mêmes de deux registres : les analyses de flux de matière (MFA) dans la sphère anthropique, par des économistes, et les articles étudiant la présence et/ou les concentrations de ces produits dans l'environnement et ayant recherché les causes de cette présence dans l'environnement.
- les dossiers des archives nationales, issus essentiellement du Ministère de l'Industrie, permettant d'affiner les connaissances sur la circulation de ces produits en France.

Ces données sont complétées par les statistiques économiques, quand elles existent, et par l'identification des législations ayant trait à ces produits.

L'ensemble de ces données sont organisées selon le schéma DPSIR, prôné par l'Agence Européenne de l'Environnement, afin d'identifier les facteurs de contrôle de ces flux de matière (Drivers D), les types de pression exercées sur les milieux (P), les réponses apportées par la société (R) aux impacts (I) sociétaux ou environnementaux liés à la présence de ces produits dans l'environnement (State S), dans le but d'identifier des trajectoires, des ruptures ou des bifurcations ayant conduit à la situation telle qu'enregistrée dans les carottes sédimentaires analysées dans le WP2.

La rédaction d'articles scientifiques croisant ces données et les enregistrements sédimentaires a été freinée par le retard pris dans l'interprétation des analyses des carottes sédimentaires. Un papier est en cours d'écriture sur les cycles comparés du platine et des plastiques.

E.5 SYNTHÈSE DES AVANCÉES DU WP4 (RESPONSABLE RSN ; HUGO LEPAGE)

Le WP4 a pour but de mettre en relation les données acquises dans les archives sédimentaires (WP2) avec celles acquises dans les archives documentaires (WP3) en utilisant des outils mathématiques basés sur l'intelligence artificielle. L'étude de la littérature récente sur l'apprentissage automatisé¹ et l'apprentissage profond², notamment sur les réseaux de neurones récurrents et convolutifs, a permis d'identifier un réseau de neurones adapté à la problématique du projet. Il s'agit d'un réseau de neurones encodeurs/décodeurs à attention hiérarchique (Hierarchical Attention-Based Recurrent Highway Networks HRHN – (Tao et al. 2018)). L'avantage de ce modèle par rapport à d'autres structure de réseaux de neurones plus simples réside dans sa structure encodeur/décodeur et dans la nature des différentes couches (Figure 1).

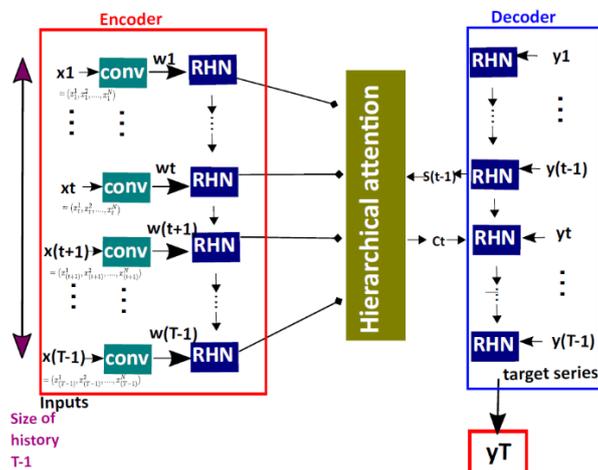


Figure 1 : illustration graphique du modèle HRHN

L'encodeur est composé de plusieurs couches notamment les couches de convolution qui permettent d'identifier les schémas répétitifs dans les séries temporelles pour en extraire des caractéristiques pertinentes (Yang et al. 2019). Le modèle utilise ensuite des couches récurrentes (RHN) pour conserver une mémoire à long terme des entrées précédentes (Qin et al. 2017, Zilly et al. 2017). La quantité d'informations transmises entre les couches est enfin contrôlée par les portes highway pour faciliter l'apprentissage de modèle complexe (Zilly et al. 2017). L'encodeur du modèle permet compresser ces informations en une représentation dite latente (Cho et al. 2014) dont l'importance est ensuite pondérée par le mécanisme d'attention hiérarchique (Qin et al. 2017). Ce procédé permet d'extraire un maximum d'information sur les données d'entrée, ce qui est particulièrement utile lorsque les données disponibles ne sont pas nombreuses comme dans le cas présent (≤ 50 strates par archive). Par la suite, le décodeur a pour rôle de traiter cette représentation latente et de la mettre en relation avec la concentration passée du contaminant afin de prédire le futur de la concentration. Pour chaque future prédiction, le modèle utilise donc un ensemble d'informations passées. La prise en compte de cet historique permet au modèle de prendre en compte les changements brusques des chroniques et ainsi d'estimer les tendances futures en conséquence. Si ce modèle n'a pas encore eu d'application dans le domaine des sciences de l'environnement, il apparaît donc pertinent pour notre étude. Comme ce modèle est caractérisé par un nombre important d'hyperparamètres³, l'algorithme Hyperband (Li et al. 2018) a été utilisé pour les optimiser. Enfin, si l'apprentissage du modèle sur un fleuve spécifique a pour objectif de calculer la pondération du réseau et ainsi d'apprendre la dynamique du phénomène étudié, la structure de ce modèle lui permet de prédire sur les autres fleuves. Cette approche permet de tester la robustesse du modèle et sa compréhension de la dynamique du contaminant étudié.

Pour appliquer ce modèle et prédire les concentrations des contaminants ciblés, le choix des données d'entrée (co-variables) se fait selon si elles sont relatives à la constitution de l'archive sédimentaire ou si elles sont relatives à l'origine des contaminants ciblés :

Pour la constitution de l'archive sédimentaire, seul le débit du cours d'eau au plus proche de l'emplacement du carottage est actuellement utilisé, car il s'agit d'une donnée disponible depuis plusieurs décennies sur l'ensemble des bassins versants étudiés. D'autres variables sont envisageables (charge en suspension, construction des ouvrages, changement morphologique...) mais requerront parfois des hypothèses pour les évaluer sur l'ensemble des périodes d'études (cas de la charge en suspension) et ne seront utilisées que si le seul débit n'est pas suffisant pour expliquer la constitution de l'archive sédimentaire.

Pour les informations relatives à l'origine du contaminant, elles dépendent des contaminants et les plus pertinentes ont été identifiées dans le cadre du WP2 et du WP3.

¹ Machine learning

² Deep learning

³ Paramètres de structures du modèle et du contrôle du processus d'apprentissage comme le taux d'apprentissage de l'algorithme.

A ce jour le modèle a pu être appliqué sur deux jeux de données, (1) sur les concentrations de césium-137 (^{137}Cs) dans les matières en suspension (MES) du Rhône et de la Loire, et (2) sur les données de concentration de ^{137}Cs dans les archives sédimentaires (acquises dans le WP2) sur le Rhône, la Loire, le Rhin et la Seine. L'application en premier sur un jeu de MES est justifiée par le plus grand nombre de données (250 vs 50 dans les archives sédimentaires), ce qui a permis de mettre en place le modèle et les outils pour le paramétrer correctement. Une publication scientifique sur ce développement vient d'être soumise (référence dans les faits marquants – Pele et al., submitted) ainsi qu'une seconde publication visant à comparer ce modèle à un modèle empirique et un modèle plus simple de machine learning (référence dans les faits marquants – Lepage et al., submitted). Pour appliquer le modèle, les données min max et moyennes du débit ont été calculées par strate, ainsi que les rejets en ^{137}Cs des installations nucléaires et une estimation (modélisation) de l'apport de ^{137}Cs par l'érosion des bassins versants affectés par les retombées des essais atmosphériques et de l'accident de Tchernobyl. Les résultats de modélisation sur les 4 archives déjà traitées sont très encourageants (Figure 2), la prédiction ne montre pas d'écart important avec les mesures et les tendances sont correctement suivies. De plus, l'apprentissage du modèle sur un cas complexe (le Rhône) permet de modéliser correctement les autres bassins versants et confirme que malgré les différences hydrologiques et de quantité des rejets, le modèle HRHN peut s'adapter. Pour obtenir les meilleurs résultats (R^2 moyen de 0.8) le modèle a besoin de connaître un historique de 3 années. Une analyse de sensibilité doit être réalisée pour évaluer l'importance des co-variables. Cependant, son application à un réseau de neurones est complexe et peu documentée dans la littérature. Des travaux vont donc se poursuivre pour optimiser cette analyse.

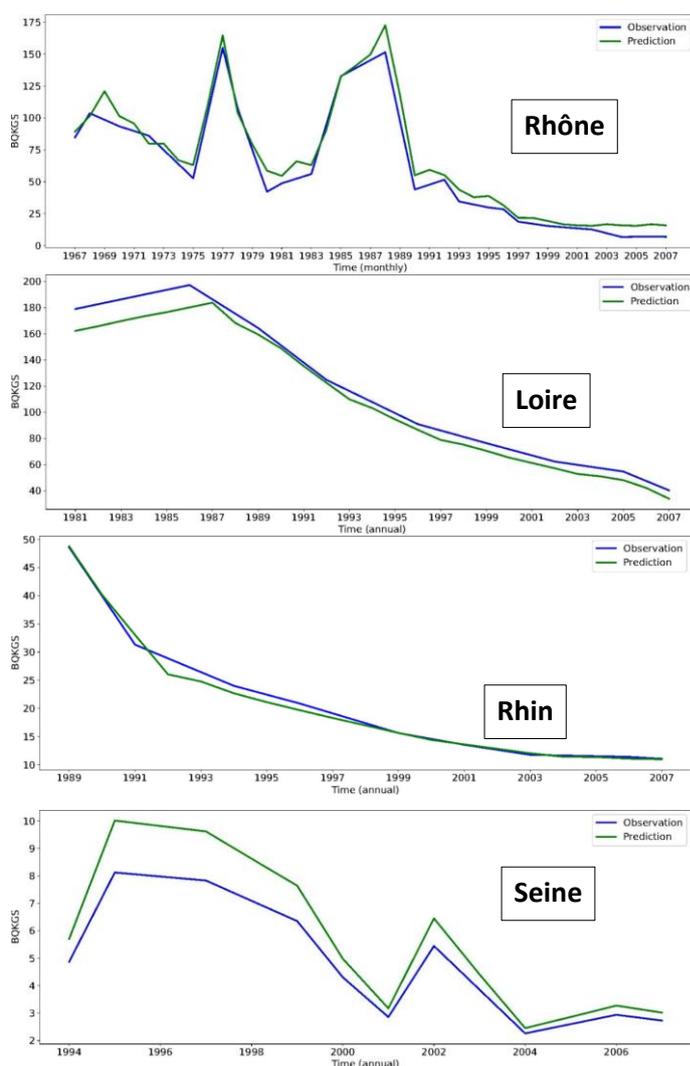


Figure 2 : mesure et modélisation du césium-137 dans les archives sédimentaires du Rhône, de la Loire, du Rhin et de la Seine par le modèle HRHN.

Avec l'acquisition récente des concentrations d'autres contaminants et la compilation d'archives documentaires sur leur origine, le modèle va pouvoir être appliqué sur des cas d'études différents du ^{137}Cs et valoriser d'autant plus le modèle HRHN. A l'issue de sa paramétrisation sur l'ensemble des contaminants, des scénarios (rejets accidentels et changement climatique) seront appliqués.

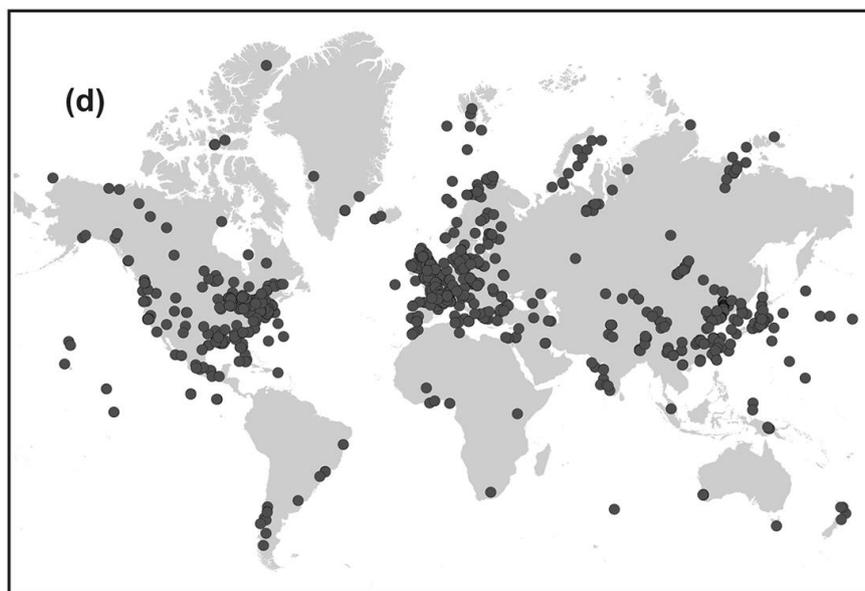
Références citées :

- Cho, K., van Merriënboer, B., Bahdanau, D., and Bengio, Y., 2014. On the properties of neural machine translation: Encoder–decoder approaches. Proceedings of SSST 2014 - 8th Workshop on Syntax, Semantics and Structure in Statistical Translation, 103–111.
- Li, L., Jamieson, K., DeSalvo, G., Rostamizadeh, A., and Talwalkar, A., 2018. Hyperband: A novel bandit-based approach to hyperparameter optimization. Journal of Machine Learning Research, 18, 1–52.
- Qin, Y., Song, D., Cheng, H., Cheng, W., Jiang, G., and Cottrell, G.W., 2017. A dual-stage attention-based recurrent neural network for time series prediction. IJCAI International Joint Conference on Artificial Intelligence, 0, 2627–2633.
- Tao, Y., Ma, L., Zhang, W., Liu, J., Liu, W., and Du, Q., 2018. Hierarchical Attention-Based Recurrent Highway Networks for Time Series Prediction.
- Yang, D., Li, S., Peng, Z., Wang, P., Wang, J., and Yang, H., 2019. MF-CNN: Traffic flow prediction using convolutional neural network and multi-features fusion. IEICE Transactions on Information and Systems, E102D (8), 1526–1536.
- Zilly, J.G., Srivastava, R.K., Koutnik, J., and Schmidhuber, J., 2017. Recurrent highway networks. 34th International Conference on Machine Learning, ICML 2017, 8, 6346–6357.

E.6 SYNTHÈSE DES AVANCÉES PARTENAIRE LSCE

La datation des archives sédimentaires récentes (< 100 à 150 ans) constitue un prérequis pour les reconstitutions environnementales telles que celles qui sont prévues dans le cadre du projet ANR TRAJECTOIRE. L'analyse du radiocésium (^{137}Cs) émis lors des essais thermonucléaires atmosphériques (~ 1950-1980) et les accidents nucléaires tels que celui de Tchernobyl (1986) ainsi que celle de la diminution de l'excès de plomb-210 ($^{210}\text{Pbxs}$) avec la profondeur dans les archives sont souvent combinées pour établir la chronologie des carottes sédimentaires. Bien que ces méthodes aient été largement utilisées au cours des dernières décennies, il manquait une synthèse mondiale structurée et complète des analyses de radionucléides utilisées pour la datation des archives sédimentaires. La revue de la littérature qui vient d'être publiée en accès libre (<https://essd.copernicus.org/articles/13/4951/2021/essd-13-4951-2021.html>) est basée sur la compilation de 573 articles publiés entre 1977 et 2020, rapportant la collecte de 1351 carottes sédimentaires qui ont été datées individuellement (l'ensemble des données recueillies est accessible en ligne à l'adresse <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.931493>). Cette revue a été réalisée dans le but de synthétiser les bonnes (et moins bonnes) pratiques de la communauté internationale en la matière. Elle visait aussi à cartographier les sites où des retombées de ^{137}Cs avaient été enregistrées. En plus du pic de 1963 lié au maximum des retombées associées aux essais thermonucléaires atmosphériques et des impacts de l'accident de Tchernobyl (Ukraine) en 1986 et de celui de Fukushima (Japon) en 2011, les conséquences de 24 autres événements identifiés sur 112 sites qui ont entraîné des rejets radioactifs locaux ou régionaux ont pu être relevées. (On peut citer, par exemple, les impacts associés aux accidents du site de Sellafield au Royaume-Uni et à ceux des essais nucléaires chinois). Lorsque les chroniques des analyses de $^{210}\text{Pbxs}$ ont été utilisées avec les données ^{137}Cs , des informations détaillées sur les modèles âge-profondeur construits à partir de ces données ont également été synthétisées.

Au vu du nombre croissant d'études analysant des archives sédimentaires à des fins de reconstitutions environnementales et climatiques, cette synthèse spatialisée fournit dès lors la première compilation mondiale permettant de caractériser les sources et les niveaux de radionucléides enregistrés à l'échelle globale. Cette synthèse fournit en particulier un cadre de référence pour l'attribution coordonnée des pics



de ^{137}Cs à des événements particuliers (et donc à des années particulières) afin d'améliorer les pratiques de datation des archives sédimentaires. Elle propose également toute une série de recommandations (informations et données de base à fournir systématiquement dans toute publication future, partage des résultats, etc.) qui devraient faciliter l'inter-comparaison des résultats d'une étude à l'autre et accélérer le partage des données au sein de la communauté scientifique internationale.

Localisation des sites de prélèvement des 1351 archives sédimentaires comprises dans la base de données de synthèse publiée dans le cadre de l'ANR TRAJECTOIRE.

Dans la continuité de ces travaux et afin de consolider les modèles Age/Profondeur établis pour les différentes archives sédimentaires collectées dans le cadre de l'ANR TRAJECTOIRE, une reconstruction des dépôts surfaciques de ^{137}Cs entre 1945 et 1986 pour les différents bassins versants étudiés dans TRAJECTOIRE drainant l'amont des sites de carottage s'est avérée nécessaire. Cette reconstruction a été réalisée par Pierre-Alexis Chaboche (ex-Doctorant O. Evrard). Les résultats produits permettent d'alimenter directement les modèles de transfert atmosphère/sols/sédiments du ^{137}Cs développés dans le cadre de l'ANR (cf WP2) afin de discerner les contributions des rejets liquides chroniques ou accidentels des installations nucléaires et consolider les modèles Age/Profondeur préétablis.

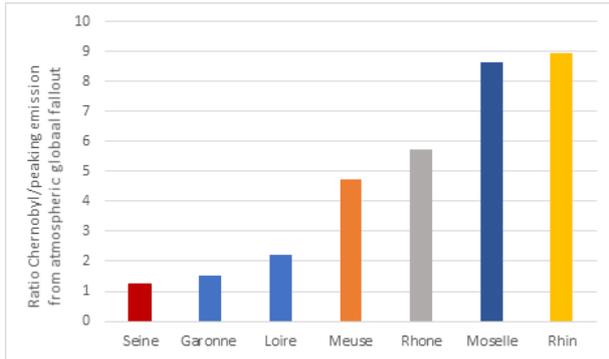
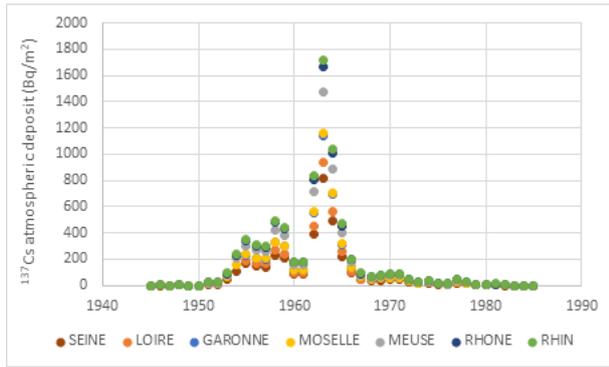
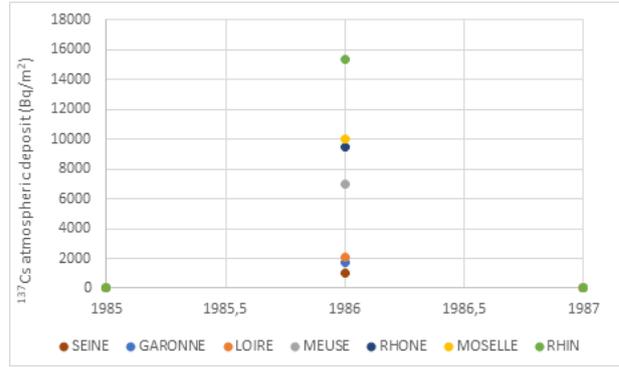
a**c****b**

Figure 1: Mean annual ^{137}Cs atmospheric deposits from nuclear tests, a, and from the Chernobyl accident, b, in Bq/m^2 for the Seine, Loire, Garonne, Moselle, Meuse, Rhone and Rhin catchments upstream sediment core samplings and ratios between them for each catchment, c.

E.7 SYNTHÈSE DES AVANCÉES PARTENAIRE MIO

Au cours de ces 3 dernières années, le MIO a réalisé des analyses pour l'ANR TRAJECTOIRE. Le groupe Micro-Plastiques (MPs) et Contaminants Organiques a procédé au développement de méthodes analytiques pour l'extraction, l'identification et la caractérisation des MPs et Additifs dans les matrices environnementales notamment dans le sédiment. Toutes les extractions sont réalisées en salle blanche classe ISO 6 et l'opérateur est muni des EPIs nécessaires à sa sécurité et à la non-contamination des échantillons.

Les échantillons TRAJECTOIRE ont été réalisés à partir de carottes sédimentaires provenant de 7 sites : le Rhône, la Loire, le Rhin, la Meuse, la Moselle, la Seine et la Garonne (environ 140 échantillons de 1890 à 2020).

Le contrat post-doctoral de 18 mois, prévu pour l'aide au développement des protocoles d'analyses de MPs sur les matrices environnementales est, à ce jour, terminé.

Une IR contractuelle a rejoint le groupe en janvier 2023 jusqu'en août 2023 afin de poursuivre les analyses et valoriser les données produites.

Développement des protocoles et analyses des MPs par LDIR 8700

Le protocole d'extraction des MPs dans le sédiment a été optimisé. Les étapes sont les suivantes : digestion des MPs au H₂O₂ à 30%, remise en suspension des MPs à l'aide de NaI (d=1,6) suivie d'une décantation (séparation densimétrique) puis isolement des MPs par filtration du surnageant sur filtres polycarbonate (PC, ø 25 mm, porosité : 8 µm).

Pour TRAJECTOIRE, les fragments de plastiques analysés sont compris entre 50 et 5000 µm. Le spectre donné par le LDIR est compris entre 1800 et 900 cm⁻¹ et non entre 4000 et 400 cm⁻¹ (comme dans le cas des FTIR par exemple). Nous ne garderons donc que les MPs dont la correspondance spectrale est supérieure à 90-95%.

La caractérisation des MPs se fait par LDIR 8700 (Laser Direct InfraRed, nouvelle technologie Agilent). Cet appareil permet une analyse IR automatique des particules sur une zone donnée (correspondance des spectres générés avec ceux d'une bibliothèque enrichie en MPs standards). Il permet également d'obtenir l'image, l'identification (spectre), la taille et l'épaisseur des particules.

A partir de ces protocoles, des tests sur un panel de filtres de différentes compositions (acétate de cellulose, nitrate de cellulose, GF/F, PTFE, PES, PC, papier...) ont été faits pour trouver celui permettant la meilleure réponse de l'appareil. Des tests de fiabilité du LDIR ont aussi été effectués en dopant différentes matrices (eau de mer, moules, estomacs de poissons et sédiment) avec des MPs de référence (standards CARAT). Ce travail a fait l'objet d'une publication scientifique en juin 2022 (1).

Les analyses des MPs sur les sédiments TRAJECTOIRE ont débuté en cette fin de semestre 2023. En effet, avant cette date, le LDIR a subi des pannes à répétitions pour finir par ne plus répondre du tout en octobre 2021. Suite à ces aléas, un remplacement de la machine a été réalisé en février 2023. Il a fallu 3 mois de plus pour tester la réponse et la stabilité du nouvel appareil. Le MIO est à présent en mesure de produire des données MPs et fournira la majeure partie des résultats dans le courant du premier trimestre 2024.

Développement des protocoles et analyses d'additifs par GC-MS et LC-MS

Les protocoles d'analyses d'additifs sont déjà établis depuis quelques années et n'ont donc pas nécessité de gros développements (2).

Un batch d'analyse correspond à 12 échantillons dont 3 blancs laboratoire et 9 échantillons de sédiment d'un même fleuve de différentes dates, dont un échantillon extrait en triplicats afin d'évaluer la variabilité moyenne des résultats qui pourra être reportée sur les autres échantillons de ce même batch.

Une mise en place d'une extraction unique pour l'analyse en GC-MS et LC-MS des contaminants organiques avait été évoquée (3). Cependant, cette stratégie a fourni des résultats non probants, la finalité de ce développement analytique aurait été de coupler les deux protocoles pour nous permettre d'utiliser une quantité minimum d'échantillon réel et d'optimiser les temps d'extraction.

En revanche, le protocole concernant l'extraction des PAEs et OPEs à analyser en GC-MS est quant à lui établi, et seuls ces résultats seront rendus. Les extractions et les injections pour la LC-MS sont non-planifiées pour le moment.

Les analyses d'additifs ont débuté courant 2022 et se sont poursuivies durant tout le premier semestre 2023. En cette fin de semestre 2023, tous les échantillons, sauf ceux de la Garonne, ont été extraits et la majorité ont été injectés en GC-MS. Les résultats sont en cours de traitement et devront être disponibles sous peu (mi-juillet).

En cette fin juin 2023, nous avons organisé une simulation de découpage, traitement et conditionnement de carotte (méthode IRSN) afin d'évaluer de potentielles contaminations en PVC (tube carotte) et en additifs issus du PVC.

Résultats préliminaires

Résultats d'analyses des MPs

Pour le moment, les échantillons de la Loire sont en cours d'analyses (résultats préliminaires : cf figures 1 et 2). Les mêmes dates que celles utilisées pour l'analyse des OPEs et PAEs ont été sélectionnées afin de pouvoir établir une corrélation entre nombre de MP et concentrations en additifs. Les analyses en MPs pour ce fleuve devraient être terminées mi-juillet.

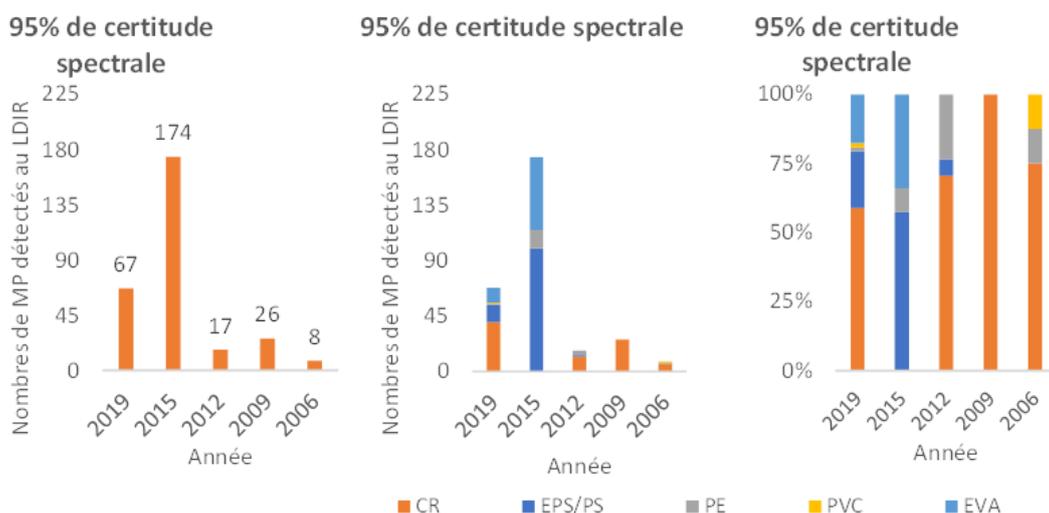


Figure 2 : Résultats LDIR de la carotte sédimentaire de la Loire - spectres avec un HQ > 95%.

En fonction du HQ choisi, le nombre total de MPs analysés dans les différents échantillons varie radicalement. En effet, si l'exigence de la correspondance spectrale est arrêtée à 90%, nous trouvons un total de 2161 MPs sur toute l'échelle de temps contre 231 MPs pour une correspondance spectrale à 95%, soit 10 fois moins.

Cette différence peut être expliquée par la gamme spectrale disponible sur le LDIR entre 1800 et 900 cm^{-1} soit une amplitude de 900 cm^{-1} contre une amplitude de 3600 cm^{-1} pour une gamme spectrale comprise entre 4000 à 400 cm^{-1} pour un Raman ou un FTIR.

Avec le LDIR, nous disposons donc de 25% des informations spectrales, ceci implique que nous devons évincer les spectres ayant une correspondance trop faible avec notre bibliothèque. Il nous faut donc une correspondance quasi parfaite entre 1800 et 900 cm^{-1} pour nous permettre d'affirmer que les spectres obtenus sont bien ceux de polymères. Nous garderons donc les particules ayant un HQ > 95%. Par ailleurs, le polymère prédominant est le CR, sauf pour l'année 2015 pour laquelle le PS et l'EVA sont majoritaires. Cependant, certains échantillons pourraient être amenés à être analysés une seconde fois pour confirmation des MP retrouvés.

Résultats des additifs

Les analyses d'additifs ont été réalisées sur les mêmes coupes de carotte que celles utilisées pour les analyses de MPs pour les 3 sites cités précédemment. Ce travail représente plus de 200 dosages chimiques de composés organiques. Les additifs étudiés sont 7 PAEs (DMP, DEP, DnBP, BBzP, DEHP, DnOP, DiBP) et 9 OPEs (TPP, TiBP, TnBP, TCEP, TCPP, TDCP, TPhP, EHDPP, TEHP).

Les résultats des additifs sont actuellement en cours de traitement pour les 6 des 7 sites prévus. Les résultats préliminaires sont présentés ci-dessous.

Les OPEs

Les résultats d'OPEs montrent une présence de TCPP en grandes quantités dans tous les fleuves par rapport aux autres contaminants de cette famille. Pour le Rhin, la Loire, la Meuse et le Rhône on distingue une trajectoire ascendante qui se dessine au cours du temps. Nous confirmerons cette tendance en analysant les résultats d'une deuxième extraction (en cours).

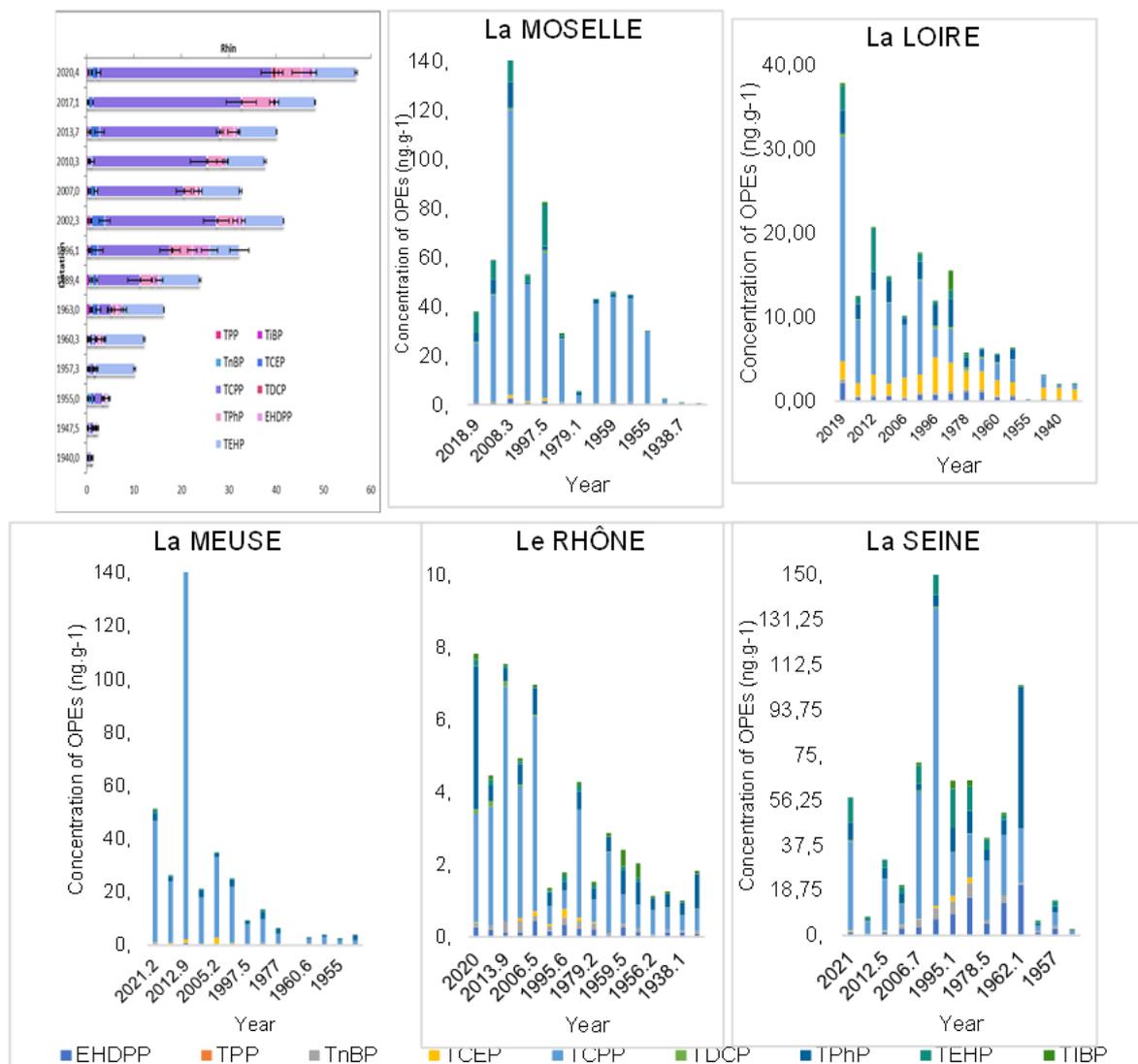


Figure 3 : Concentrations d'OPÉs en fonction du temps.

Pour les échantillons de la Loire, il émerge du TCEP. Cette molécule est présente de manière constante, ce qui laisse penser à une contamination ou un rejet constant dans cette zone (cf figure 3).

Les PAEs

Les résultats des PAEs une présence de DEHP en très grande quantités dans tous les fleuves par rapport aux phtalates. Nous observons également une présence de DiBP et de DnBP plutôt stable au cours du temps dans tous les fleuves sauf pour la Seine. En effet, leur concentration est moindre que dans les autres fleuves.

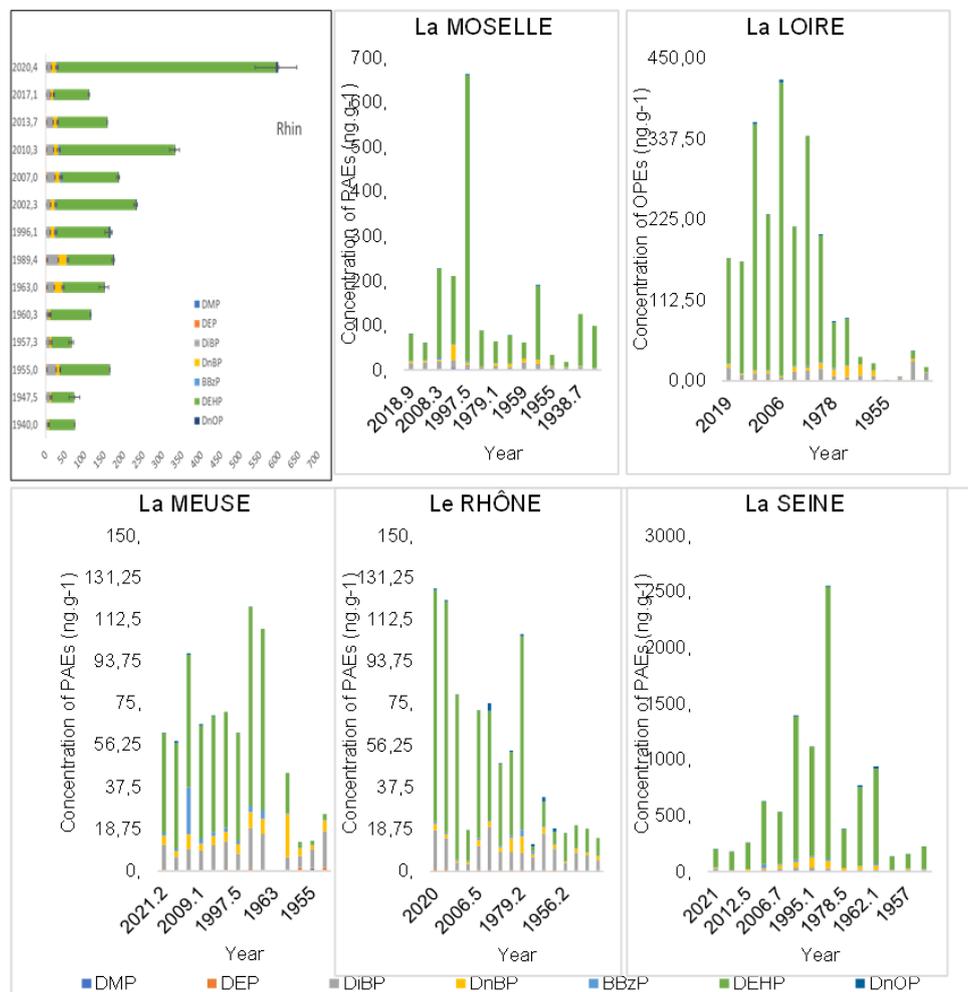


Figure 4 : Concentrations de PAEs en fonction du temps.

Nous n’observons pas de trajectoire particulière pour cette famille de molécules (cf figure 4). Ici encore, nous confirmerons cette tendance en analysant les résultats d’une deuxième extraction (en cours).

Discussion

Depuis janvier 2020, le groupe micro-plastiques et contaminants organiques du MIO s’emploie à élaborer des protocoles d’extraction et d’analyses pour la quantification et l’identification de MPs et d’additifs dans les matrices environnementales et plus particulièrement dans le sédiment afin de traiter les échantillons de l’ANR TRAJECTOIRE.

Les résultats préliminaires des analyses de MPs obtenus permettent d’observer la présence de polymères majoritaires (CR, PS et PE) dans les sédiments de rivières dès les années 40, avec une diversification (multiplication) des polymères retrouvés au cours du temps. Ils montrent également que certains polymères comme le CR et le PS se retrouvent bien plus en abondance dans l’environnement que d’autres.

Conclusion et perspectives

Les analyses sont bien engagées malgré certains désagréments comme des soucis d’alimentation en N2 liés à un générateur sous dimensionnée et une panne de LDIR durant plus d’un an.

Les résultats en additifs pour 6 fleuves sont traités et les résultats pour la Garonne sont prévus pour mi-juillet.

Analyse et comparaison des résultats des différents fleuves pour les MPs du projet.

Comparaison des résultats d’additifs des 7 fleuves du projet.

Corrélation des résultats des MPs avec ceux des d’additifs pour chacun des fleuves.

Analyses et résultats du “blanc de carotte” effectué pour les MPs et les additifs.

Observation de l’évolution des concentrations (MPs et additifs) dans l’années à venir ?

Références

Ourgaud, M., Phuong, N.N., Papillon, L., Fauvelle, V., Schmidt, N., Galgani, F., Panagiotopoulos, C., Brach-Papa, C. & Sempéré, R. (in prep, soumission en décembre 2021) Identification and quantification of microplastics in the marine environment using Laser direct infra-red (LDIR) technique. Environmental Science and Technology, 56 (14), 9999-10009. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c08870>

Castro-Jiménez, J., & Ratola, N. (2020). An innovative approach for the simultaneous quantitative screening of organic plastic additives in complex matrices in marine coastal areas. Environmental

E.8 SYNTHÈSE DES AVANCÉES PARTENAIRE M2C

ANALYSES SÉDIMENTOLOGIQUES & DE LA MATIÈRE ORGANIQUE SÉDIMENTAIRE

Potentiel de l'imagerie hyperspectrale

Les capteurs d'imagerie hyperspectrale du laboratoire M2C (VNIR-SWIR) ont actuellement analysé 5 carottes (Loire, Rhône, Rhin, Seine et Moselle). Ces capteurs sont capables d'enregistrer certains composés en continu à une résolution fine (50-350 microns) sans destruction de l'échantillon pour fournir des teneurs semi-quantitatives, qui nécessitent toutefois une calibration (méthodes destructives) et l'obtention de fonction de transfert associée. Les proxies retenus sont les oxydes de fer, la matière organique et les argiles (kaolinite, illite, smectite). Ces proxies peuvent être utilisés pour recalibrer plus finement les différentes sections pour la reconstruction de la master-core, et aussi pour aiguiller les échantillonnages d'autres indicateurs. Des méthodes d'intelligence artificielle peuvent aussi être utilisées pour apprendre d'autres variables d'intérêt qui possèdent des absorptions dans les gammes spectrales des capteurs, comme le TOC, la granulométrie, les pollutions organiques et métalliques avec les validations adéquates. Cependant, de nombreux défauts de surface, impactant le signal et les estimations, amènent à prendre des précautions. De fait, toutes ces observations devront être validées et croisées avec d'autres méthodes analytiques. Un rapprochement entre les WP2-hyperspectrale et WP4 a été envisagé sur les approches d'intelligence artificielle. En effet, celles-ci utilisées dans ces deux WP sont similaires et peuvent nécessiter la gestion d'un large volume de données issu de l'imagerie hyperspectrale. Si les mesures ont été faites, il n'y a pas eu d'avancée notable sur l'exploitation de l'ensemble des archives.

nb: suite à des biais méthodologiques ou de préparation des échantillons, les analyses granulométriques devront être à revoir en effectuant cette fois-ci des mesures tous les 1 ou 2 cm.

Analyse géochimique de la MO sédimentaire

Les archives ont été examinées par une méthode visant à caractériser le contenu géochimique global de la MO. Cette méthode (cf. Lafargue et al., 1998, Baudin et al., 2015 pour plus de détails) permet une dégradation thermique complète de la MO fournissant la teneur en TOC (wt. %) ainsi que d'autres indicateurs qualitatifs utilisés dans cette étude comme la richesse en hydrogène (S2 en mg. g-1sed et HI en mg. g-1TOC et), la richesse oxygène (OI, mgO2. g-1TOC), et la quantité de Corg délivrée lors de la phase de combustion (RC) rapportée au TOC (RC/TOC). Ces analyses ont été menées à l'OSU Ecclera, laboratoire ISTeP de Sorbonne Université (F. Baudin). A cette méthode, des résultats de radiocarbon (ARTEMIS, lab. LM14C) sont également présentés quand ils sont exploitables (essentiellement Loire et Rhin).

Les sédiments de la Loire, dont le TOC varie entre 0.24 et 5.10 wt.%, montrent une signature géochimique typique d'une MO détritique de bassin versant. Bien que tous les échantillons aient une signature très proche des horizons organo-minéraux de sol, les paramètres qualitatifs, notamment le rapport RC/TOC, révèlent qu'un premier groupe d'échantillons (G1: 222.5-124.5 cm, 1937-1959) contient une MO plus réfractaire que le second groupe (G2: 119.5-0 cm, 1963-2016), plus labile. Une étude approfondie (Copard et al., 2022) de la signature $\Delta^{14}\text{C}$ de ces échantillons couplée à des données (littérature et base de données interne IRSN) a montré que la distinction des deux groupes était liée à un changement de sources du matériel érodé en lien avec une modification drastique du mode d'occupation des surfaces (remembrement). Par ailleurs, l'exploitation fine des valeurs du $\Delta^{14}\text{C}$ a non seulement restitué la part du dead-C mais aussi celle, plus ténue, de la MO d'origine aquatique. Ainsi en comparant le pic $\Delta^{14}\text{C}$ atmosphérique avec celui de l'archive, il a été possible de calculer un temps moyen de transfert du Corg dans les bassins versants compris entre 7 et 22 ans comparable à celui estimé avec le tritium (Eyrolle et al., 2019). Enfin, la suppression de la dilution du dead-C (age < 60 kyr) et de la signature de la MO aquatique a permis de restituer un âge moyen de la MO détritique qui peut atteindre 6300 ans (âge 14C) dans le groupe G1.

A l'exception d'un échantillon de surface, 2.63 wt.% (15 cm de prof.), le TOC des sédiments du Rhône varie peu 0.47 à 1.49 wt. %, et montre une signature géochimique typique d'une MO ligno-cellulosique détritique provenant du bassin versant. Il paraît bien difficile d'établir une logique de distribution en fonction de la profondeur et les paramètres qualitatifs, telle la confrontation S2 vs TOC, indiquent une succession de différentes sources possibles. L'exploitation du rapport RC/TOC et HI/OI soulignent une MO plutôt réfractaire, appauvrie en hydrogène avec un rapport RC/TOC plus élevé en moyenne que les échantillons du groupe G2 et relativement proche du groupe G1 de la carotte de Montjean / Loire. Des informations portant sur l'origine des matériaux peuvent être données dans Copard et al. (2018) et Bodereau et al. (2022) mais celles-ci portent sur les matières en suspension et non les archives.

La MO des sédiments du Rhin montre une très belle décroissance du contenu organique avec des teneurs en TOC allant de 5.27 à 0.17 wt. % pour des profondeurs respectivement de 1.5 cm à 74 cm. Une telle décroissance peut être visible par exemple dans des profils pédologiques (sans les horizons organiques). Ici encore, la MO est essentiellement détritique, provenant du bassin versant, mais demeure labile si l'on se réfère aux paramètres qualitatifs tels que le rapport RC/TOC ou HI/OI. A l'exception d'un échantillon prélevé en surface, la MO aurait une nature commune (S2 vs TOC) et subirait un processus de dégradation dont l'intensité serait constante au cours du temps. Il est possible d'appliquer le modèle de mélange binaire

de Galy pour identifier la fraction ancienne de MO. Dans ce cas, la fraction ancienne aurait un TOC de 0.15 wt.% provoquant une dilution du signal 14C qui peut être relativement significative puisque le rapport aOC/TOC peut atteindre 0.30 (1932 et 1944). En comparant le signal du 14C de la MO biosphérique des sédiments du Rhin avec le signal 14C atmosphérique, il apparaît qu'il n'existe pas de réel décalage temporel entre les deux signaux (eu égard des incertitudes sur les mesures et le modèle). Ceci confirme bien l'installation d'un sol et d'un processus pédologique associé avec une production de MO in situ qui a pu gommer la variabilité des signatures et de l'origine de la MO de cette archive et donc de la dynamique hydro-sédimentaire.

S'agissant de la Seine, les valeurs de TOC sont comprises entre 0.37 et 8.64 wt.% (moyenne à 3.71 +/- 2.14 wt.%). Contrairement aux profils précédents, les rapports HI/OI montre généralement un mélange de MO terrestre et aquatique avec une dominance aquatique prononcée entre 1956 et 1998 (ratio >3) à l'exception de deux niveaux (1981-1982 et 1965) qui pourraient être éventuellement liés soit à des séries de crues ou soit à une baisse notable de la productivité primaire. Ce pôle aquatique se caractérise par une MO plus labile comme le souligne les plus faibles valeurs du RC/TOC lorsque le rapport HI/OI est élevé. Cette préservation de la MO aquatique dans certains niveaux de la carotte peut donc s'expliquer par soit une forte productivité primaire et / ou des conditions physico-chimiques, dépourvus en oxygène et favorisant la préservation de la MO. Il est difficile avec les seuls marqueurs organiques de préciser ici les niveaux de crue. Il serait envisageable de poursuivre les investigations sur la MO via les signatures isotopiques du Corg (13C, 14C). Le modèle de mélange (Galy et al., 2008) est difficilement applicable pour la Seine. Seul quelques points semblent alignés dans un diagramme TOC vs Fm.TOC et dans ce cas la fraction dépourvue de 14C pourrait avoir une valeur de TOC <0.40 wt.%.

L'archive de la Moselle montre également des sédiments plus enrichis en MO (TOC moyen proche de 3.34 +/- 1.98 wt. %) que les 3 premiers sites (Rhône, Loire, Rhin). Dans le détail, si la base de l'enregistrement comporte peu de MO (0.20 < TOC < 0.4 wt. %), on note un enrichissement à partir de 1943 avec un maximum en 2013 (>8.8 wt.%). L'origine de la MO est dominée par le pôle terrestre (MO pédologique venant du bassin versant) ou par un mélange MO terrestre / MO aquatique, à l'exception des années 90 où les rapport HI/OI sont supérieurs à 3 (pour 3 points). Ici encore, plus la MO est aquatique et plus elle est labile (cf. baisse du rapport RC/TOC). Le modèle binaire visant à isoler la fraction dépourvue de 14C est inapplicable ici.

nb : Les mesures de géochimie globale de la MO sur les archives de la Garonne et de la Meuse sont en cours d'exploitation (les résultats ont été reçus récemment).

Au total, ces 5 carottes contiennent toutes de la MO sédimentaire d'origine détritique, provenant du bassin versant (sol, formation superficielle et pour la Loire, mais aussi certainement pour le Rhône, de la MO géologique). Celle du Rhin et de la partie supérieure de la Loire apparaissent plus réactives (labiles) que celles stockées dans le Rhône et dans la seconde moitié de la carotte de la Loire. L'archive de la Seine (et dans une moindre mesure celle de la Moselle) contiennent une part notable de MO aquatique soulignant une forte préservation et/ou une forte productivité primaire aquatique. Cependant, les rapports RC/TOC ne semblent pas montrer un réel effondrement auquel on pourrait s'attendre suite à cette incursion aquatique (rapport jamais inférieur à 0.70). Enfin, le fort impact pédologique sur l'archive du Rhin ne permet pas d'investiguer sereinement la dynamique hydrosédimentaire.

Il est à noter que l'examen de ce caractère labile/réfractaire contrôlant la capacité de stockage ou de déstockage des contaminants, notamment métalliques, peut trouver un intérêt dans la dynamique des contaminants transitant et stockés plus ou moins durablement dans les grands fleuves industrialisés français. D'un point de vue de la dynamique sédimentaire, il sera nécessaire de coupler les informations sédimentologiques (granulométrie) et géochimiques (XRF) pour identifier les épisodes de crue. Avec l'utilisation d'un modèle d'âge robuste, ces épisodes pourront être remis dans une perspective chronologique. Enfin des calculs de taux de dégradation du Corg, lorsque cela s'y prête notamment pour le Rhin, pourront également être estimés si ceci revêt d'un intérêt particulier (cinétique de libération des contaminants).

E.9 SYNTHÈSE DES AVANCÉES PARTENAIRE LEHNA ENTPE

Travaux de post-doctorat de Gabrielle Seignemartin à l'ENTPE pour l'ANR TRAJECTOIRE (6 mois) – 2022 – en collaboration avec Brice Mourier & Thierry Winiarski

Objectifs

il s'agit de (i) créer un environnement SIG propre aux sites de prélèvements de l'ANR ainsi que de (ii) développer l'approche par « environnement de dépôt » pour les 8 carottes provenant des sept cours d'eau ciblés (Figure 1). L'objectif de cette approche est de mieux comprendre l'évolution chrono-spatiale des signatures chimiques et leur représentativité par rapport à l'hydrosystème qu'elles décrivent. En effet, l'histoire des aménagements et l'évolution hydrosédimentaire selon un jeu varié d'échelles (du BV au tronçon) peuvent impacter les modalités d'archivage sédimentaire ; il est donc essentiel de comprendre l'évolution des sites de prélèvements pour en déduire leur représentativité.

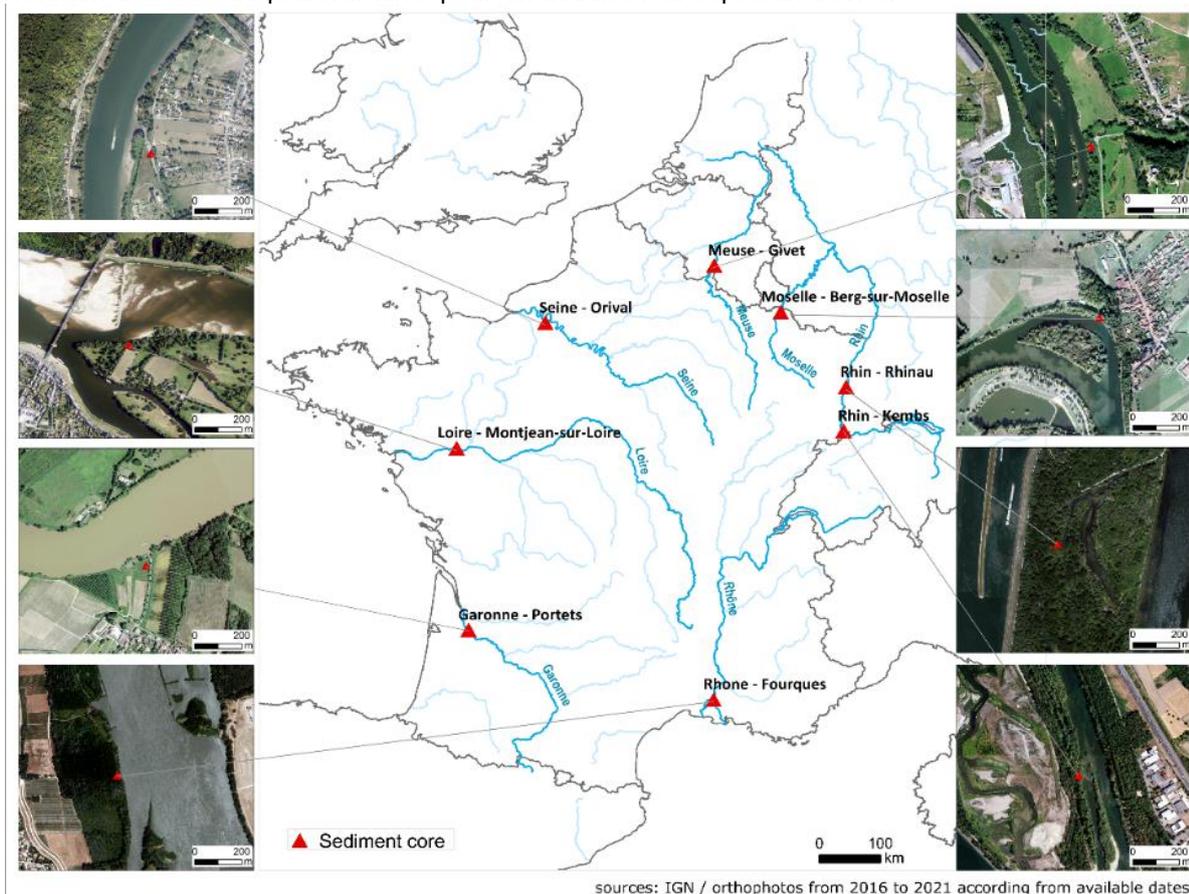


Figure 3: localisation et aperçu des sites de carottages sur les 7 hydrosystèmes étudiés par l'ANR TRAJECTOIRE

Acquisitions de terrain : des acquisitions géophysiques (radar géologique) ont été effectuées pour le site de Montjean-sur-Loire au cours du printemps 2022 (Figure 2 et 3).

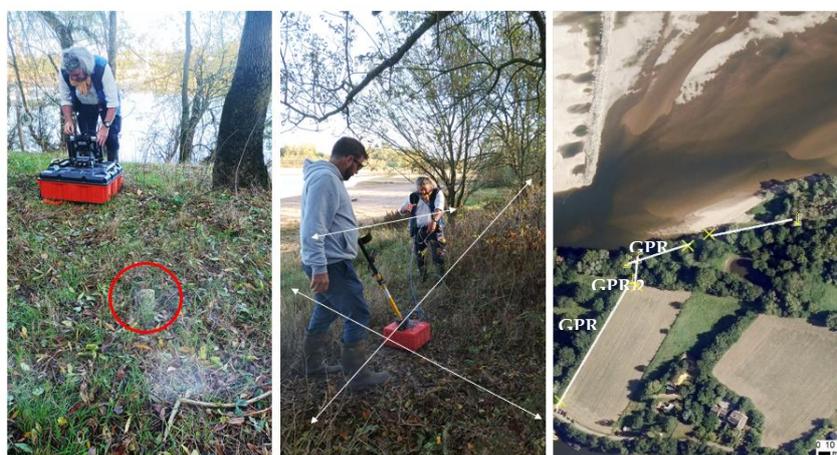


Figure 4: acquisitions géophysiques (radar géologique) sur le site de Montjean-sur-Loire.

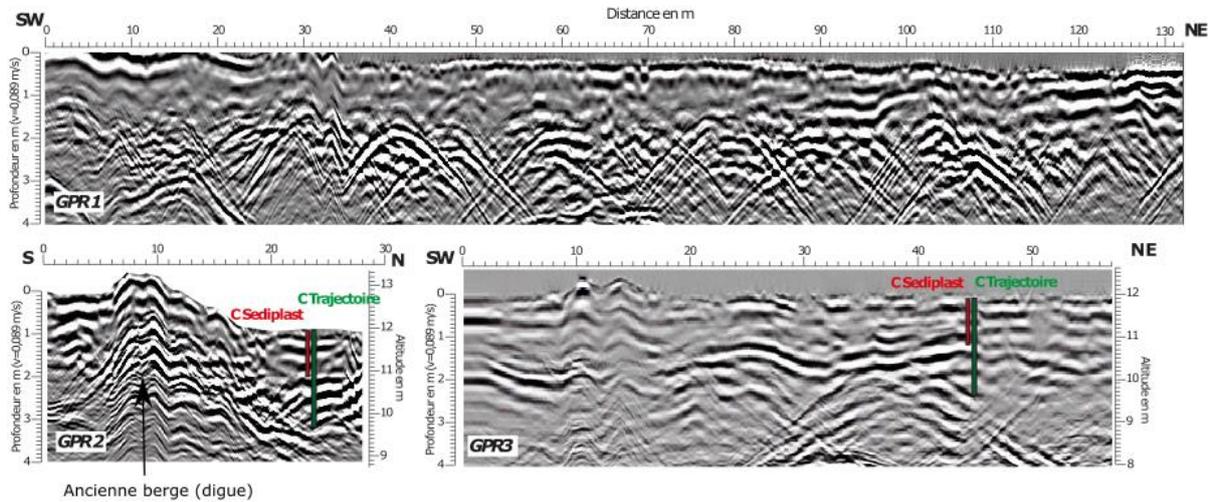


Figure 5: radargrammes 1, 2 et 3 interprétés sur le site de MONTJEAN-SUR-LOIRE (réfèrent : T.Winiarski)

Productions :

pour chaque site une base de données a été constituée, composée de :

l'environnement SIG du projet de l'ANR :

Récupération des différentes coordonnées GPS auprès des différents acteurs du projet (sites de carottage, transects GPR)

Construction de fichiers de formes (shapefiles) adaptés au projet : récupération des contours des bassins versants français et européens (mis à disposition dans le jeu de données restitué) et redéfinition des bassins versant au site de carottage (bassins versants drainés) selon les sous-bassins existants ou, quand indisponibles ou non adaptés, selon la ligne de crête du sous-bassin drainé.

L'évolution diachronique des sites obtenues par le traitement des cartes anciennes et photographies aériennes (e.g., figure 4).

Données LiDAR traitées pour chaque site permettant de mieux comprendre la topographie des sites et leur relation au chenal/inondabilité.

Quelques chiffres :

Entre 5 et 8 séries de date par site

+ de 60 photos aériennes et cartes anciennes géoréférencées/rectifiées

Sélections de 21 cartes IGN (SCAN 25), orthophotographies récentes et de 8 MNT

Données GPR relatives à chaque site résultant d'un travail de compilation mais aussi de l'acquisition de nouvelles données (terrain sur le site de Montjean-sur-Loire).

Statistiques hydrométriques au niveau des stations les plus proches des sites de carottage, afin de cadrer la dynamique de sédimentation liés aux événements de crues.

Recherche bibliographique sur l'histoire des aménagements relative à chaque cours d'eau, et si existant, des plans des aménagements hydrauliques au niveau des sites de carottage.

L'analyse spatiale (occupation du sol, démographie) à l'échelle du bassin versant drainé.

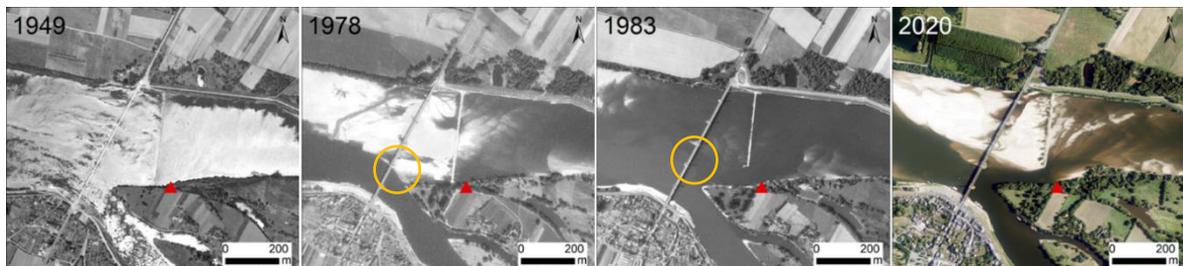


Figure 6: série diachronique montrant la destruction partielle d'un seuil entre 1978 et 1983 pouvant jouer sur les conditions d'archivages sédimentaires au niveau du site de carottage (figuré triangle) à Montjean-sur-Loire. (source des photographies : IGN)

Médiums de restitution :

Objet	Médium	Statut
Environnement SIG du projet de l'ANR	Géocatalogue (partiel ou complet) « 02-DONNES SIG » et « 06-DONNEES TABULAIRE - LOCALISATION » PROJET SIG SOUS ARCMAP et QGIS	Disponible sur le sharepoint
Cartes et & diachronies	Dossier « 02-FIGURES - CARTES ET DIACHRONIES »	Disponible sur le sharepoint
Données LiDAR traitées	Géocatalogue (partiel ou complet) « 02-DONNES SIG »	Disponible sur le sharepoint
Données GPR	Dossier « 05-Acquisition GPR »	A VENIR (avant le 30.06.23)
Statistiques hydrométriques	Dossier « 04-Hydrométrie des sites	Disponible sur le sharepoint
Recherche bibliographique sur l'histoire des aménagements	Dossier « 07 - RESSOURCES BIBLIO - AMENAGEMENTS DES SITES	Disponible sur le sharepoint
Analyse spatiale (occupation du sol, démographie	Dossier « 03 - ANALYSES SPATIALES	Disponible sur le sharepoint
Métadonnées	FICHER « METADONNEES - TARJECTOIRE - GEOCTALOGUE ».	A VENIR (avant le 30.06.23)

E.10 SYNTHÈSE DES AVANCÉES PARTENAIRE EPOC

Les travaux se sont orientés depuis le démarrage du projet sur la mesure de platine ; une analyse pionnière au sein des archives sédimentaires, qui a nécessité un développement analytique au sein du laboratoire. En raison de ses propriétés catalytiques et médicales, le platine (Pt) est un élément technologique critique (ETC) et un contaminant émergent dans les compartiments environnementaux. Depuis les années 1990, il est utilisé dans l'industrie automobile (pots catalytiques) pour réduire les émissions de gaz toxiques des véhicules. Très peu d'études s'intéressent aux enregistrements historiques de Pt dans les systèmes fluviaux. Afin d'analyser les variations temporelles (trajectoires) du Pt au cours des dernières décennies, des carottes sédimentaires ont été prélevées dans des plaines d'inondation ou dans des chenaux secondaires à l'aval de trois grands bassins versants français (Loire, Rhône et Seine) du milieu des années 1930 jusqu'en 2021 (datation ^{137}Cs). Le platine a été analysé par voltamétrie (Ad-CSV) à des niveaux ultra-traces ($\text{LD} = 0.01 \text{ ng L}^{-1}$). Les niveaux de base de Pt dans les sédiments ont été estimés pour la Loire ($0.88 \pm 0.35 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) et le Rhône ($1.28 \pm 0.25 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) mais pas pour la Seine en raison des fluctuations historiques (jusqu'à $12.7 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$). Les trajectoires de contamination du Pt dans les sédiments de la Loire semblent refléter des changements hydrodynamiques. Diverses sources anthropiques (e.g. combustion de charbon, pétrochimie, industrie) peuvent expliquer les niveaux historiques relativement élevés en Pt dans les sédiments de la Seine. Depuis les années 2000, une augmentation des concentrations en Pt dans les sédiments de la Loire, du Rhône et de la Seine a été observée (respectivement 2.45 , 2.31 et $3.01 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) et peut être attribuée à l'introduction des pots catalytiques en France dans les années 1990 et à la mise en place de traitements anticancéreux. Les enregistrements de Pt dans les trois bassins versants suggèrent que la réponse dans les sédiments peut être retardée de 10 à 15 ans, ce qui pourrait refléter le temps nécessaire pour (i) considérer la cascade sédimentaire depuis l'érosion du sol jusqu'au transport des sédiments dans le fleuve et (ii) avoir un nombre suffisant de véhicules équipés de pots catalytiques, émetteurs de Pt. L'étude des trajectoires du Pt dans des bassins versants contrastés permet alors de distinguer des signaux provenant de différentes sources, naturelles et anthropiques.

D'après Chastanet et al., soumis :

Chastanet M., Debret M., Gardes T., Schäfer J., Abdou M., Lestel L., Morereau A., Grosbois C., Mourier B., Eyrolle F. and Coynel A. (2023) Trajectoires de contamination en platine dans des carottes sédimentaires (1930-2021) de trois fleuves français : de la ligne de base géochimique aux signaux de sources émergentes, RST Rennes, France, 30 octobre – 3 novembre 2023.