



Utilisation du piège à particules en conditions hydrologiques contrastées : évaluation de la représentativité des matières en suspension prélevées

M. Masson, A. Dabrin, M. Coquery

Août 2021

Document final



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2021, au titre de l'action « Evaluation des performances des outils innovants et étude de démonstration » du thème FG « Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance ».

Auteurs :

Aymeric Dabrin INRAE aymeric.dabrin@inrae.fr

Matthieu Masson INRAE matthieu.masson@inrae.fr

Marina Coquery INRAE Marina.coquery@inrae.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem BRGM jp.ghestem@brgm.fr

Les correspondants

<u>OFB</u> : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

INRAE : Marina Coquery, marina.coquery@inrae.fr

<u>Référence du document</u> : Matthieu Masson, Aymeric Dabrin - Utilisation du piège à particules en conditions hydrologiques contrastées : évaluation de la représentativité des matières en suspension prélevées - Rapport AQUAREF 2021 - 30 p.

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	8
2. MATERIEL ET METHODE	9
2.1 Présentation du piège à particules utilisé	9
2.2 Méthode de comparaison des MES prélevées par PAP et par pompage/centrifugation1	0
2.2.1 Echantillonnage des MES1	0
2.2.2 Traitement des échantillons avant analyse1 2.2.3 Analyse des échantillons1	1 1
2.2.4 Méthode statistique de comparaison des concentrations mesurées dans les MES1	2
3. EXPLOITATION DES DONNEES DU SUIVI LONG-TERME	3
3.1 Mise en évidence du biais granulométrique induit par le PAP1	3
3.2 Modification des concentrations en carbone organique particulaire dans les PAP	5
3.3 Effet du biais granulométrique et des modifications de COP sur les concentrations métalliques1	8
4. VERIFICATION DES BIAIS OBSERVES SUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX LORS DE DE CONDITIONS HYDROLOGIQUES SPECIFIQUES 2	2
4.1 Influence du biais granulométrique lors d'un évènement de chasse hydro-sédimentaire2	2
4.2 Dégradation de la matière organique en étiage2	4
5. IMPLICATIONS POUR LA SURVEILLANCE DES CONCENTRATIONS EN METAUX DANS LA FRACTION SEDIMENTAIRE	.6
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 2	8
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 2	9

Utilisation du piège à particules pour des conditions hydrologiques contrastées : évaluation de la représentativité des MES prélevées Aymeric Dabrin, Matthieu Masson, Marina Coquery

Resume

L'échantillonnage des matières en suspension (MES) par piège à particules (PAP) est une méthode intéressante pour la surveillance des concentrations en contaminants hydrophobes et métaux dans la matrice sédimentaire des cours d'eau. Cette étude a pour objectif d'étudier la représentativité des MES prélevées par PAP (modèle utilisé dans le German Environmental Specimen Bank-GESB et l'Observatoire des Sédiments du Rhône-OSR) par rapport aux MES transitant dans le cours d'eau. Pour cela, ce travail s'est appuyé sur le réseau de l'OSR, à la station de Jons sur le Rhône (amont de Lyon) entre juin 2012 et mai 2016. Les travaux menés au préalable avaient montré que cet échantillonnage n'affectait pas les concentrations en PCB ou en Hg. Dans ce rapport, les concentrations en métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) des MES prélevées par PAP ont été comparées à celles dans les MES prélevées par centrifugation (méthode de prélèvement considérée comme la référence). Ces concentrations en métaux ont également été étudiées dans les MES prélevées lors de deux campagnes intensives pendant une chasse de barrage et en étiage. Les résultats ont montré que le PAP collecte des particules plus grossières que celles qui transitent dans la rivière en période de forts débits (perte des particules les plus fines). Ce biais granulométrique affecte les concentrations des 8 métaux principalement lors des très forts débits, avec des concentrations métalliques légèrement sousestimées par le PAP. Cet effet est à relativiser car il est dans le même ordre de grandeur que les incertitudes analytiques pour As, Cd, Co, Cr, Ni. En revanche, ce biais est beaucoup plus important pour Cu, Zn et Pb, avec une sous-estimation des concentrations systématique des concentrations quel que soit le débit de la rivière, même en période de très faibles débits. Cette constatation suggère la mise en place de processus de dégradation à l'intérieur du PAP, suggérant une dégradation de la matière organique et un relargage du Cu, Zn et Pb associés à ces phases porteuses. Ces résultats ont été confortés lors de la campagne intensive en période estivale et de basse eaux, puisque les concentrations en COP étaient elles aussi inférieures à celles dans les MES « référence », corroborant l'idée d'une dégradation de la matière organique à l'intérieur du PAP. Malgré ces sous-estimations des concentrations en Cu, Zn et Pb, la réalisation de simulations aléatoires, prenant en compte les incertitudes analytiques et les biais observés, a permis de montrer que la détermination des tendances de contamination n'était pas affectée. De plus, des exemples précis ont permis de montrer la capacité intégrative du piège, en intégrant l'apport de plus fortes concentrations en métaux, relatives à des crues sur différents affluents localisés en amont de la station de mesure. Au regard de ces résultats, nous pouvons conclure que les PAP sont des outils pertinents pour récolter suffisamment de MES afin de surveiller l'évolution temporelle des concentrations de métaux dans les grandes rivières et leurs principaux affluents.

Mots clés (thématique et géographique) : Surveillance cours d'eau, piège à particules, matières en suspension, métaux, granulométrie, matière organique particulaire.

APPLICATION OF PARTICLE TRAPS FOR CONTRASTING HYDROLOGICAL CONDITIONS: EVALUATION OF THE REPRESENTATIVENESS OF THE SAMPLED SPM Aymeric Dabrin, Matthieu Masson, Marina Coquery

ABSTRACT

Sampling of suspended particle matter (SPM) by particle traps (PT) is an interesting method for the monitoring of hydrophobic contaminants and metals in the particulate fraction of the river. The objective of this study is to investigate the representativeness of SPM collected by PT (the model used in the German Environmental Specimen Bank-GESB and the Rhône Sediment Observatory- OSR). For this, this work relied on the OSR network, at the Jons station on the Rhône River (upstream from Lyon city) between June 2012 and May 2016. Previous work had shown that this sampling did not affect PCB or Hg concentrations. In this work, metal concentrations (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in SPM collected by PT were compared to those in SPM collected by centrifugation (sampling method considered as the reference). Metal concentrations were also studied in SPM collected during two intensive campaigns during a dam flushing event and during low flow conditions. The results showed that the PT collects coarser particles than those passing through the river during high flows (loss of the finest particles). This particle size bias affects the concentrations of the 8 metals mainly during very high flows, with metal concentrations slightly underestimated in SPM collected by PT. This bias is in the same order of magnitude as the analytical uncertainties for As, Cd, Co, Cr, Ni. On the other hand, this bias is much more important for Cu, Zn and Pb, with a systematic underestimation of the concentrations whatever the flow of the river, even in period of very low flows. This finding suggests degradation processes occurring within the PT, suggesting a degradation of organic matter and a release of Cu, Zn and Pb associated with these carrier phases. These results were confirmed during the intensive campaign during the summer and low water period, since particulate organic carbon (POC) concentrations were also lower than those in the "reference" SPM, supporting the idea of a degradation of the organic matter inside the PT. Despite these underestimations of Cu, Zn and Pb concentrations, the performance of random simulations, taking into account analytical uncertainties and observed biases, showed that the determination of contamination trends was not affected. Moreover, specific examples on long term monitoring data have shown the integrative capacity of the PT, by integrating the contribution of higher concentrations of metals, due to temporal inputs from tributaries located upstream Jons station. In view of these results, we can conclude that the PTs are relevant tools to collect sufficient SPM to monitor the temporal evolution of metal concentrations in large rivers and their main tributaries.

Key words (thematic and geographical area):

Monitoring, particle trap, suspended particulate matter, metals, particle size distribution, particulate organic matter.

1. INTRODUCTION

En application de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), la surveillance des concentrations en contaminants hydrophobes et métaux dans la matrice sédimentaire des cours d'eau est effectuée via l'échantillonnage de sédiments de surface. Toutefois, l'échantillonnage de sédiment de surface pose plusieurs questions, notamment en terme de représentativité des échantillons prélevés pour une analyse des tendances temporelles de contamination (Yari et al., 2017). Aussi, le prélèvement des matières en suspension (MES) constitue une alternative intéressante à l'échantillonnage des sédiments de surface : il permet de cibler les particules les plus fines (particules ayant le plus d'affinité pour les contaminants), de réduire l'hétérogénéité des sédiments de surface (granulométrie, carbone organique) qui peut moduler les concentrations en contaminants, et de connaitre précisément la date des échantillons prélevés, contrairement à un sédiment de surface (Yari et al., 2019).

Il existe de nombreuses méthodes d'échantillonnage de MES, mais elles s'avèrent toutes contraignantes pour récupérer suffisamment de masse de MES afin de réaliser l'ensemble des analyses des contaminants : i) pompage de l'eau et centrifugation en continue des MES sur site (méthode appelée pompage/centrifugation dans cette étude), ii) prélèvement de grands volumes d'eau suivi d'une étape de décantation et du siphonage de l'eau surnageant. Dans une perspective de surveillance des cours d'eau, le piège à particules (PAP) constitue une piste d'intérêt pour échantillonner les MES en raison de son faible coût, de sa facilité de déploiement à une large échelle spatiale et de son caractère intégrateur (Lardy-Fontan et al., 2016).

Cependant, l'utilisation des PAP soulève encore des questions en terme de représentativité des MES prélevées vis-à-vis des MES transitant dans le cours d'eau. De nombreuses études ont montré que les MES échantillonnées par PAP ont une distribution granulométrique plus grossière que les MES prélevées par pompage/centrifugation (échantillonnage de référence représentatif des MES de la rivière ; Horowitz, 1986 ; Rees et al., 1991 ; Dabrin et al., 2018), et ce, quel que soit le type de PAP (Yari et al., 2019). Ce biais granulométrique semble d'autant plus important que le débit de la rivière augmente.

Le biais granulométrique engendré par les PAP peut être à l'origine d'un biais sur les concentrations en contaminants, les contaminants ayant tendance à s'adsorber sur les particules les plus fines, en raison de leur plus grande surface spécifique (Olsen *et al.*, 1982). Masson et al. (2018) ont montré que le biais granulométrique induit par les PAP utilisés dans le cadre de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (aussi utilisés dans la *German Environmental Specimen Bank*, GESB ; Schulze et al., 2007), n'influençait ni les concentrations en polychlorobiphényles (PCB), ni en mercure. Bush et al. (2006) n'ont pas noté non plus d'effets de la méthode de prélèvement par PAP sur les concentrations en mercure. Par contre, ils ont observé des effets significatifs pour le plomb, le cadmium et le nickel (sous-estimation par le PAP). Enfin, quelques études ont évoqué la possibilité que les MES piégées à l'intérieur des PAP puissent être altérées au cours de la période de déploiement du PAP (typiquement quelques jours à un mois), en particulier à cause de processus de production/dégradation de matière organique (Schulze et al., 2007 ; Masson et al., 2018). Dans ce contexte, nous proposons d'étudier l'impact du biais granulométrique sur les concentrations en métaux dans les MES prélevées par PAP de type GESB/OSR. Pour cela, la qualité des MES (granulométrie, concentrations en carbone organique et contaminants) prélevées par PAP a été comparée à celle des MES prélevées par pompage/centrifugation, méthode considérée comme référence et représentative des MES de la rivière. Ces comparaisons ont été réalisées sur les MES prélevées par les deux méthodes (PAP et pompage/centrifugation lors du déploiement du PAP) dans le cadre de l'OSR à la station de Jons sur le Rhône (amont de Lyon) entre juin 2012 et mai 2016. De plus, deux campagnes à haute fréquence temporelle d'échantillonnage ont été réalisées pour des conditions hydrologiques spécifiques, en période de chasse de barrage (mai 2016) et d'étiage (septembre 2019) sur cette même station, pour étudier plus en détail les effets potentiels du biais granulométrique et des processus de production/dégradation de la matière organique sur les concentrations en métaux pour ces conditions extrêmes.

2. MATERIEL ET METHODE

2.1 PRESENTATION DU PIEGE A PARTICULES UTILISE

Le PAP utilisé dans cette étude est celui qui est déployé dans le cadre de l'Observatoire des sédiments du Rhône, sur le Rhône et ses principaux affluents (Launay, 2014 ; Gruat et al., 2021). Il est adapté (en dimensions) du PAP utilisé dans la *German Environmental Specimen Bank* (GESB ; Schulze et al., 2007). Il se présente sous la forme d'une boîte en inox (type 316 L) percée de trois trous sur les faces avant (les deux trous extérieurs sont obstrués lors des déploiements dans le cadre de l'OSR) et arrière qui permettent de faire circuler l'eau à l'intérieur. A l'intérieur, deux cloisons font chuter la vitesse de l'eau (d'abord par surverse puis par sous-verse) et entraînent la sédimentation des MES au fond de deux bacs amovibles (Figure 1).



Figure 1 : Schéma et photo du PAP déployé dans l'OSR et utilisé dans cette étude. Dimensions du PAP : A = 250 mm ; B = 400 mm ; C = 300 mm). D'après Masson et al. (2018).

2.2 METHODE DE COMPARAISON DES MES PRELEVEES PAR PAP ET PAR POMPAGE/CENTRIFUGATION

2.2.1 ECHANTILLONNAGE DES MES

Les caractéristiques physicochimiques des MES prélevées par PAP ont été comparées à celles des MES transitant dans le cours d'eau et prélevées par pompage/centrifugation (méthode d'échantillonnage de référence). Le site de prélèvement des MES se situe sur le Rhône à Jons, en amont de la ville de Lyon (Figure 2). Sur ce site, des PAP ont été déployés depuis juin 2011 typiquement tous les 15 jours jusqu'en mars 2018 (tous les mois par la suite) sauf pendant les crues du Rhône où la période de déploiement a été raccourcie pour ne pas saturer le PAP (typiquement quelques jours). Lors de chaque récupération de PAP et déploiement de nouveau PAP, un prélèvement de MES par pompage/centrifugation a systématiquement été effectué.



Figure 2 : Localisation de la station de prélèvement de Jons sur le Rhône où les échantillons de MES ont été prélevés par PAP et pompage/centrifugation. D'après Masson et al. (2018).

Les PAP sont installés sous la surface de l'eau au niveau d'un escalier le long des berges du Rhône (Figure 2). Les MES piégées dans les deux bacs de sédimentation sont récupérées et mélangées dans le plus grand bac à l'aide d'une spatule en téflon pour éviter les contaminations. Les MES sont alors recueillies dans une bouteille en verre ambrée pour les analyses chimiques et dans un tube en polypropylène pour les analyses de granulométrie.

Le prélèvement de MES par pompage/centrifugation consiste à pomper l'eau du Rhône à proximité du PAP (environ 5 m) et à 50-100 cm sous la surface de l'eau vers une centrifugeuse (CEPA Z 61 ; Figure 3a) connectée en ligne et fonctionnant en continu avec un débit de 700-800 L.h⁻¹. Durant les périodes de faibles débits, environ 300 L d'eau sont échantillonnés ; durant les crues, de plus faibles volumes sont pompés en fonction de la turbidité afin de collecter au minimum 2 g (poids sec) de MES. Durant l'opération de centrifugation, les MES se déposent sur une feuille en téflon à l'intérieur de la centrifugeuse. Une fois le prélèvement par pompage/centrifugation terminé, les MES déposées sur la feuille en téflon sont recueillies à l'aide d'une spatule en téflon (Figure 3b) dans une bouteille en verre ambrée pour les analyses chimiques et dans un tube en polypropylène pour les analyses de granulométrie.



Figure 3 : Photos de a) la centrifugeuse alimentée sur la partie droite par l'eau pompée dans le Rhône, et b) de l'opération de collecte des MES déposées sur la feuille en téflon pendant l'opération de centrifugation.

2.2.2 TRAITEMENT DES ECHANTILLONS AVANT ANALYSE

Les échantillons de MES prélevés pour les mesures de distribution granulométrique sont conservés au réfrigérateur à ±4°C à l'obscurité jusqu'à leur analyse (typiquement dans les 15 jours suivant l'échantillonnage).

Les échantillons de MES prélevés par PAP et pompage/centrifugation pour les analyses chimiques sont congelés en arrivant au laboratoire. Ils sont ensuite rapidement lyophilisés puis broyés et homogénéisés à l'aide d'un broyeur à bille (PM200, Retsch). Une fois broyés, les échantillons sont stockés dans un dessiccateur avant leur analyse.

2.2.3 ANALYSE DES ECHANTILLONS

Les distributions granulométriques des échantillons de MES ont été analysées à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser (Cilas 1190 L) en voie humide et en accord avec la norme ISO 13320 (AFNOR, 2009). Un sous-échantillon représentatif est introduit dans la cuve du granulomètre afin de respecter une obscuration comprise entre 5 et 25% (typiquement 15%). Afin de disperser les particules, des ultrasons sont appliqués avant et pendant la mesure. La distribution granulométrique des échantillons est exprimée en volume de l'échantillon à partir du modèle optique de Fraunhofer (Masson et al., 2021).

Les teneurs en carbone organique ont été mesurées à l'aide d'un analyseur élémentaire (Thermo Electron, CN Flash 2000). La décarbonatation des échantillons est réalisée par ajout d'acide phosphorique avec une méthode adaptée de la norme NF ISO 10694 (AFNOR, 1995) et suivant les recommandations du constructeur. La limite de quantification (LQ) de la méthode est estimée à 0,5 gC.kg⁻¹. Un matériel de référence (échantillon issu des essais interlaboratoire Aglae, 15 M9.1, 4,0 gC.kg⁻¹) est systématiquement analysé pour contrôler l'exactitude des analyses (93% en moyenne) et calculer les incertitudes analytiques (12% ; k=2).

Les concentrations en métaux (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) dans les MES ont été mesurées par ICP-MS (Thermo, X7) en suivant la norme NF EN ISO 17294-2 (AFNOR, 2016) et après une étape de minéralisation triacide (HCl, HNO₃ et HF). Des blancs et des matériaux de référence certifiés (IAEA-

158, sédiment marin ; LGC-6187, sédiment fluvial) ont été systématiquement utilisés pour contrôler l'exactitude et calculer les incertitudes analytiques. Selon l'élément, la justesse de la méthode d'analyse après extraction totale se situe entre 94 et 134%. Les incertitudes élargies typiques (k=2) calculées selon la norme internationale NF ISO 11352 (AFNOR, 2013) sont inférieures à 20%.

2.2.4 METHODE STATISTIQUE DE COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESUREES DANS LES MES

Afin de comparer les propriétés chimiques des MES collectées par un PAP (échantillonnage intégratif sur plusieurs jours) avec celles des MES collectées par pompage/centrifugation (échantillonnage ponctuel considéré méthode de référence), un échantillon moyen de référence est créé en se basant sur une moyenne des concentrations mesurées dans les deux échantillons ponctuels encadrant le déploiement du PAP (centrifugations réalisées lors du déploiement et de la récupération du PAP). Afin de prendre en compte les variations de flux de MES durant le déploiement du PAP (typiquement deux semaines), cette concentration moyenne de référence est calculée par pondération des flux de MES transitant dans la rivière lors de chaque demi-période de déploiement du PAP (typiquement pour la première et la deuxième semaine). Ainsi, la concentration d'un paramètre i dans l'échantillon moyen de référence (C_{ref,i}) est calculé suivant cette équation :

$$C_{ref,i} = \frac{m_1 \times C_{1,i} + m_2 \times C_{2,i}}{m_1 + m_2}$$
 eq. 1

où C_{1,i} et C_{2,i} représentent les concentrations du paramètre i dans les échantillons prélevés par pompage/centrifugation, respectivement lors du déploiement et de la récupération du PAP, et m₁ et m₂ représentent les masses de MES transportés au niveau du site de prélèvement durant chaque demi-période de déploiement du PAP.

L'écart relatif (exprimée en %) est calculée en comparant la concentration du paramètre i mesurée dans les MES du PAP ($C_{PAP,i}$) avec la concentration moyenne de référence ($C_{ref,i}$) calculée à l'aide de l'équation 1 :

écart relatif pour le paramètre
$$i = 100 * \frac{C_{PAP,i} - C_{ref,i}}{C_{ref,i}}$$
 eq. 2

Enfin, une approche statistique a été utilisée pour déterminer toute différence significative entre les concentrations mesurées dans les MES échantillonnées par PAP et par pompage/centrifugation en prenant en compte les incertitudes analytiques. Pour chaque paramètre, la différence absolue entre C_{PAP,i} et C_{ref,i} a été comparée à l'incertitude analytique exprimée sous la forme d'un écart-type (qui correspond à l'intervalle de confiance de 68% pour une distribution gaussienne), respectivement s_{PAP,i} et s_{ref,i} (estimée en utilisant l'approche de propagation des erreurs à partir de l'éq. 1 et une incertitude sur l'estimation des flux de SPM estimée à 20% ; Launay, 2014). Ainsi, en prenant en compte les incertitudes, la différence des concentrations mesurées dans les MES échantillonnées par PAP et par pompage/centrifugation n'est pas significativement différente si l'équation suivante est vérifiée :

$$|C_{PAP,i} - C_{ref,i}| \le 1.96 \sqrt{s_{PAP,i}^2 + s_{ref,i}^2}$$
 eq. 3

L'équation 3 peut aussi être exprimée à l'aide des écarts relatif en divisant chaque membre de l'équation par la concentration moyenne de référence ($C_{ref,i}$) :

$$\frac{|C_{PAP,i} - C_{ref,i}|}{C_{ref,i}} \le 1.96 \frac{\sqrt{s_{PAP,i}^2 + s_{ref,i}^2}}{C_{ref,i}} eq. 4$$

Afin de comparer les moyennes des concentrations mesurées dans les échantillons collectés par PAP avec celles estimées dans les échantillons moyens de référence (d'après équation 1), le test de Student apparié a été utilisé. Un test de Shapiro-Wilk a été au préalable utilisé sur chaque série afin de s'assurer que la distribution des données suit une loi normale. Dans le cas contraire, le test non paramétrique de Wilcoxon apparié est alors utilisé à la place du test de Student. Pour chacun des tests de Student et de Wilcoxon, les moyennes sont considérées comme différentes si la *p-valeur* est inférieure à 0,05 (niveau de confiance à 95%).

Afin de tester les corrélations entre deux séries de données, le test non paramétrique de Spearman a été utilisé (données sans distribution normale). Les données sont alors considérées comme corrélées si la *p*-valeur est inférieur à 0,05 (niveau de confiance à 95%).

3. EXPLOITATION DES DONNEES DU SUIVI LONG-TERME

3.1 MISE EN EVIDENCE DU BIAIS GRANULOMETRIQUE INDUIT PAR LE PAP

La comparaison des distributions granulométriques moyennes obtenues à partir de l'ensemble des échantillons de PAP et de l'ensemble des échantillons prélevés par pompage/centrifugation (Figure 4) à la station de Jons (Rhône) de juin 2012 à mai 2016 montre que les MES prélevées par PAP sont globalement plus grossières (ou distribution granulométrique avec une proportion de particules fines moins importante) que celles prélevées par pompage/centrifugation. Ceci est dû au fait que le PAP est moins efficace pour retenir les particules de petit diamètre que les plus grosses particules. Ce phénomène de faible rendement de piégeage des particules les plus fines, au détriment des particules plus grosses, a été mis en évidence sur ces mêmes PAP en conditions contrôlées (Berni et al., 2019).



Figure 4 : Distribution granulométrique moyenne (avec un écart-type en barre d'erreur) obtenu à partir des échantillons prélevés à la station de Jons (Rhône) par PAP et par pompage/centrifugation sur la période de juin 2012 à mai 2016.

Afin de décrire plus facilement cette différence de granulométrie entre les MES prélevées par PAP ou par pompage/centrifugation, la taille médiane des particules (D50) ainsi que les proportions des fractions de l'échantillon ayant un diamètre de particules inférieur à 20 et à 63 µm sont reportés sur la Figure 5 pour tous les échantillons analysés. La moyenne des D50 des échantillons prélevés par PAP (17,7 µm) est significativement plus élevée (test de Wilcoxon apparié, *p-valeur* = 1,1.10⁻¹¹) que celle des échantillons moyens de référence (calculé d'après l'équation 1). La moyenne des proportions des fractions <20 µm est significativement plus faible dans les échantillons de PAP que dans les échantillons marquée pour les proportions des fractions < 63 µm car les échantillons prélevés dans le Rhône à la station de Jons sont relativement fins avec une présence de sables (diamètres > 100 µm) très limitée. Cependant, la moyenne des proportions des fractions < 63 µm mesurée dans les échantillons de PAP est significativement plus faible que celle mesurée dans les échantillons de PAP est significativement plus faible que celle mesurée dans les échantillons de PAP est significativement plus faible que celle mesurée dans les échantillons de PAP est significativement plus faible que celle mesurée dans les échantillons de PAP est significativement plus faible que celle mesurée dans les échantillons de PAP est significativement plus faible que celle mesurée dans les échantillons moyens de référence (test de Wilcoxon apparié, *p-valeur* = 1,1.10⁻¹¹).



Figure 5 : Grain médian D50 (a) et proportion des fractions < $20\mu m$ (b) et < $63\mu m$ (c) pour les échantillons prélevés à la station de Jons (Rhône) par PAP et par pompage/centrifugation sur la période de juin 2012 à mai 2016.

Les études précédentes ont montré que le biais engendré par les PAP, et en particulier avec ce modèle, était d'autant plus fort que les écoulements étaient élevés, que ce soit sur site réel en rivière (Masson et al., 2018) ou en milieu contrôlé (Berni et al., 2019). Le même phénomène est observé dans cette étude. En effet, il existe une tendance négative entre le débit moyen mesuré lors du déploiement du PAP et les écarts relatifs sur les proportions des fractions < 20 µm (Figure 6) calculées entre l'échantillon de PAP et l'échantillon moyen de référence issu des deux échantillons prélevés par pompage/centrifugation et bordant un PAP (Cf. équations 1 et 2). Pour

les proportions des fractions < 63 μ m, les écarts relatifs sont négligeable (< 10%) pour des débits inférieurs à 800 m³.s⁻¹ (Figure 6) qui correspondent au seuil de crue du Rhône à cette station. Pour des débits supérieurs à 800 m³.s⁻¹, ces écarts relatifs peuvent devenir plus importants.



Figure 6 : Ecarts relatifs observés sur les proportions des fractions < 20 μ m et < 63 μ m entre les échantillons prélevés par PAP à la station de Jons (Rhône) et les échantillons moyens de référence (selon équation 1) en fonction des débits moyens mesurés dans la rivière pendant chaque déploiement de PAP.

Pour résumer, les données du suivi à long terme sur la station de Jons sur le Rhône ont permis de comparer les distributions granulométriques des MES prélevées à l'aide du PAP avec celles des MES prélevées par pompage/centrifugation (méthode de référence représentative des MES de la rivière). Les résultats montrent clairement que les PAP prélèvent des particules significativement plus grossières de celles transitant dans la rivière. Le PAP est moins efficace pour piéger les particules les plus fines. Ce biais granulométrique est d'autant plus important que le débit de la rivière augmente.

3.2 MODIFICATION DES CONCENTRATIONS EN CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE DANS LES PAP

Les concentrations de COP mesurées dans les échantillons de PAP sont comprises entre 8,1 et 50,1 g.kg⁻¹ et celles mesurées dans les échantillons prélevés par pompage/centrifugation sont comprises entre 11,5 et 70,2 g.kg⁻¹ (Figure 7 : Concentrations en COP mesurées dans les échantillons prélevés à la station de Jons (Rhône) par PAP et par pompage/centrifugation sur la période de juin 2012 à mai 2016.

La comparaison des concentrations en COP mesurées dans les échantillons collectés par PAP et les échantillons de référence avec les incertitudes analytiques (équation 3 ; Figure 8) montre que 57% des échantillons de PAP possèdent des concentrations en COP similaires à celles mesurées dans les échantillons collectés par pompage/centrifugation. Par rapport à la méthode d'échantillonnage par pompage/centrifugation, le PAP surestime les concentrations de COP dans 26% des cas, et les sousestime dans 17% des cas. Il est important de noter qu'une sous-estimation ou une surestimation des concentrations en COP par le PAP peut être la conséquence de l'effet intégratif du PAP par rapport aux deux échantillonnages ponctuels par pompage/centrifugation qui constituent l'échantillon moyen de référence. Il se peut que lors du déploiement du PAP, généralement 14 jours dans cette étude, un évènement particulier de quelques jours comme une crue (apport de particules terrigènes moins chargées en COP) ou un bloom algal (production autochtone de particules riches en COP) soit intégré par le PAP mais que cet évènement ne se déroule pas lors des échantillonnages ponctuels par pompage/centrifugation (c'est-à-dire au moment du déploiement et de la récupération du PAP).



Figure 8). Les moyennes des concentrations de COP mesurées dans les échantillons collectés par PAP et celles estimées dans échantillons moyens de référence ne sont pas significativement différentes (test de Student apparié, *p*-valeur = 0,13).



Figure 7 : Concentrations en COP mesurées dans les échantillons prélevés à la station de Jons (Rhône) par PAP et par pompage/centrifugation sur la période de juin 2012 à mai 2016.

La comparaison des concentrations en COP mesurées dans les échantillons collectés par PAP et les échantillons de référence avec les incertitudes analytiques (équation 3 ; Figure 8) montre que 57% des échantillons de PAP possèdent des concentrations en COP similaires à celles mesurées dans les échantillons collectés par pompage/centrifugation. Par rapport à la méthode d'échantillonnage par pompage/centrifugation, le PAP surestime les concentrations de COP dans 26% des cas, et les sousestime dans 17% des cas. Il est important de noter qu'une sous-estimation ou une surestimation des concentrations en COP par le PAP peut être la conséquence de l'effet intégratif du PAP par rapport aux deux échantillonnages ponctuels par pompage/centrifugation qui constituent l'échantillon moyen de référence. Il se peut que lors du déploiement du PAP, généralement 14 jours dans cette étude, un évènement particulier de quelques jours comme une crue (apport de particules terrigènes moins chargées en COP) ou un bloom algal (production autochtone de particules riches en COP) soit intégré par le PAP mais que cet évènement ne se déroule pas lors des échantillonnages ponctuels par pompage/centrifugation (c'est-à-dire au moment du déploiement et de la récupération du PAP).



Figure 8 : Ecarts relatifs entre les concentrations de COP mesurées dans les MES collectées par PAP et les concentrations moyennes de référence en fonction des débits moyens lors des déploiements des PAP. Les lignes noires représentent les valeurs des incertitudes analytiques. Si l'écart relatif de COP se situe entre les lignes noires (i.e. entre les valeurs des incertitudes analytiques), alors la concentration en COP mesurée dans le PAP peut être considérée comme similaire à celle de l'échantillon moyen de référence (rond vert). Si la valeur absolue se situe au-dessus (rond rouge) ou en-dessous (rond bleu) des lignes noires, alors le PAP surestime ou sous-estime, respectivement, la concentration en COP par rapport à la valeur de l'échantillon de référence.

Aucune relation significative n'est observée entre les écarts relatifs des concentrations en COP et les débits moyens mesurés lors du déploiement des PAP (Figure 8) ou les erreurs relatives sur la fraction < 20 μ m (Figure 9). Ces résultats suggèrent que le biais granulométrique induit par le PAP n'a pas d'influence direct sur les concentrations en COP, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de relation claire entre la concentration en COP et la granulométrie des MES.



Figure 9 : Ecarts relatifs observés sur les concentrations en COP pour les échantillons prélevés par PAP à la station de Jons (Rhône) par rapport aux échantillons de référence en fonction des écarts relatifs observées sur les proportions des fractions <20 μm.

Certaines études sur les PAP suggèrent que la matière organique piégée dans les PAP puisse se dégrader durant le déploiement des PAP (e.g. Shubert et al., 2012). Cette dégradation serait plus intense quand la matière organique est facilement dégradable et en plus grande quantité, ce qui est le cas quand la production primaire autochtone est importante dans la rivière (principalement l'été quand le niveau de la rivière est bas et les températures plus élevées). Les particules terrigènes issues de l'érosion des berges et des sols (apportées principalement lors des hautes eaux et des crues) sont moins riches en matière organique et cette matière organique est aussi plus réfractaire (moins biodégradable) car elle a déjà subi de nombreuses transformations biotique dans le sol (processus de dégradation et humification). Avec les données de cette étude, nous n'avons pas observé de diminution des concentrations en COP dans le PAP en période estivale, qui serait due à la dégradation de la matière organique d'origine autochtone. En effet, aucune variation saisonnière n'est observée dans les valeurs d'erreurs relative de COP (Figure 10).



Figure 10 : Ecarts relatifs observés sur les concentrations en COP pour les échantillons de MES prélevés par PAP à la station de Jons (Rhône) par rapport aux échantillons moyens de référence en fonction du temps (juillet 2012-mai 2016). Les bandes jaunes et bleues représentent les périodes estivales et hivernales.

Pour résumer, l'exploitation des données du suivi à long terme sur la station de Jons sur le Rhône a permis de montrer que, dans la majorité des cas, les concentrations en COP mesurées dans les MES collectées par PAP sont comparables à celles des MES prélevées par pompage/centrifugation (méthode de référence représentative des MES de la rivière). Pour les cas où des différences sont observées, la littérature évoque de possibles transformations de la matière organique à l'intérieur des PAP qui pourraient affecter les concentrations en COP. Les données de cette étude ne permettent pas de mettre en évidence une évolution saisonnière du COP dans les MES prélevées par PAP (exposés entre 1 mois et 2 semaines), qui serait liée à une dégradation de la matière organique particulaire lors des périodes estivales quand les concentrations en COP sont les plus importantes et la matière organique la plus labile (matière organique autochtone).

3.3 EFFET DU BIAIS GRANULOMETRIQUE ET DES MODIFICATIONS DE COP SUR LES CONCENTRATIONS METALLIQUES

Les concentrations en As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn mesurées dans les MES prélevés par PAP et par pompage/centrifugation sont représentées sur la Figure 11. Aucune différence significative

(test de Wilcoxon) n'est observée entre les moyennes des concentrations mesurées dans les MES collectées par PAP et celles estimées dans les échantillons moyens de référence (d'après équation 1) pour un premier groupe de 5 métaux : As (*p-valeur* = 0,38), Cd (*p-valeur* = 0,10), Co (*p-valeur* = 0,10), Cr (*p-valeur* = 0,57) et Ni (*p-valeur* = 0,17). En revanche, les concentrations moyennes dans les MES prélevées par PAP sont significativement différentes et plus faibles que celles estimées dans les échantillons moyens de référence pour un deuxième groupe de métaux : Cu (*p-valeur* = 8,9.10⁻¹²), Pb (*p-valeur* = 8,2.10⁻¹²) et Zn (*p-valeur* = 2,1.10⁻⁹).



Figure 11 : Concentrations en As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn mesurées dans les échantillons prélevés à la station de Jons (Rhône) par PAP (tirets rouges) et par pompage/centrifugation (croix noires) sur la période de juin 2012 à mai 2016.

La comparaison des concentrations mesurées dans les échantillons collectés par PAP et les échantillons moyens de référence avec les incertitudes analytiques (équation 4 ; Figure 12) montre que plus de 50% (entre 54% et 93%) des échantillons de PAP possèdent des concentrations en As, Co, Cr et Ni similaires à celles mesurées dans les échantillons collectés par pompage/centrifugation. Il semble que le PAP surestime les concentrations de ces 5 métaux plutôt en période de faibles débits, et qu'il les sous-estime pour les périodes où les débits sont les plus élevés. Pour Cd, 40% des échantillons collectés par PAP ont des concentrations similaires à celles des échantillons moyens de référence, et environ 40% des échantillons de PAP ont des concentrations plus élevées que celles des échantillons collectés par pompage/centrifugation. Pour Zn, si 55% des échantillons de PAP possèdent des concentrations similaires à celles des échantillons prélevés par pompage/centrifugation, les concentrations dans les échantillons de PAP sont sous-estimées dans 44% des cas. Enfin, plus de 75% des échantillons de PAP sous-estiment les concentrations en Cu et Pb par rapport à celles mesurées dans les MES collectées par pompage/centrifugation.



Figure 12 : Ecarts relatifs entre les concentrations en métaux mesurées dans les PAP et celles calculées dans les échantillons moyens de référence en fonction des débits moyens durant les périodes de déploiement des PAP. Si la différence absolue se situe entre les lignes grises (i.e. entre les valeurs des incertitudes analytiques), alors la concentration mesurée dans le PAP peut être considérée comme similaire à celle de l'échantillon moyen de référence (rond vert). Si la valeur absolue se situe au-dessus (rond rouge) ou endessous (rond bleu) des lignes noires, alors le PAP surestime ou sous-estime, respectivement, la concentration par rapport à la valeur de l'échantillon de référence.

Les différences entre les concentrations en métaux mesurées dans les MES collectées par PAP et par pompage/centrifugation pourraient s'expliquer par l'effet intégratif du PAP (généralement 14 jours dans notre étude) mais aussi par le biais granulométrique engendré par l'échantillonnage par PAP. En effet, les contaminants comme les métaux ont tendance à s'adsorber sur les particules les plus fines, en raison de leur plus grande surface spécifique (Olsen et al., 1982).

L'effet du biais granulométrique sur les concentrations en métaux est visible pour As, Cd, Co, Cr et Ni, pour lesquels une tendance significative (test de Spearman, p-valeur < 0,05) à la baisse des écarts relatifs est observée quand le débit moyen de la rivière augmente (Figure 12). Pour rappel, plus le débit de la rivière est élevé et plus le rendement des PAP pour capturer les particules les plus fines est faible. Aucune corrélation n'est clairement visible pour Zn et Pb, ce qui suggère que les différences observées pour ces deux métaux ne sont pas seulement dues à un effet granulométrique mais révèle aussi l'influence d'autres processus.

Enfin, Cu est le seul élément qui montre une corrélation significative positive avec le débit (Figure 13). Avec l'augmentation des débits et la perte des particules les plus fines dans les PAP, les concentrations en Cu augmentent. Ce phénomène qui va à l'encontre de ce qui est observé pour As, Cd, Co, Cr, Ni et Zn, n'est pas encore totalement expliqué à ce stade de l'étude. En effet, il est difficile de comprendre pourquoi seul Cu possèderait des concentrations plus élevées dans la fraction granulométrique la plus grossière. Cependant, derrière les variations de débit peuvent se cacher d'autres phénomènes pouvant entraîner ces observations. Un débit plus faible est généralement observé en période estivale. L'hypothèse d'une dégradation de la matière organique dans le PAP lors de cette période (non vérifiée dans cette étude à partir des concentrations de COP) pourrait être à l'origine d'un relargage de Cu de la phase particulaire vers la phase dissoute, étant donné la très forte affinité du Cu pour la matière organique. Cependant, aucune relation entre les écarts relatifs sur les concentrations de COP et les écarts relatifs sur les concentrations en Cu engendrées par les PAP n'est observée (Figure 13). Un tel phénomène pourrait expliquer l'absence de corrélation entre les erreurs observées pour ces deux métaux avec le débit.



Figure 13 : Ecarts relatifs mesurés des concentrations en Cu entre les valeurs mesurées dans les PAP et les valeurs calculées pour les échantillons moyens de référence en fonction des écarts relatifs mesurés pour COP.

Pour résumer, les données du suivi à long terme sur la station de Jons indiquent que les concentrations en As, Cd, Co, Cr et Ni mesurées dans les échantillons de MES prélevés par PAP dans le Rhône sont représentatives des concentrations des MES transitant dans la rivière dans plus de 50% des cas. L'effet granulométrique induit par le PAP quand le débit augmente a tendance à engendrer une sous-estimation de ces concentrations dans les échantillons collectés par PAP. Une sous-estimation plus importante des concentrations par le PAP est observée pour Cu, et dans une plus faible mesure pour Pb et Zn, même pour les faibles débits ; cette sous-estimation ne peut être expliquée uniquement par le biais granulométrique. Une hypothèse sur une possible modification de la matière organique dans le PAP en période de faible débit (période estivale) pourrait expliquer un relargage de Cu particulaire vers la phase dissoute. Les expérimentations in situ en période de chasse de barrage et de faible débit ont pour but de vérifier cette hypothèse.

4. VERIFICATION DES BIAIS OBSERVES SUR LES CONCENTRATIONS EN METAUX LORS DE DE CONDITIONS HYDROLOGIQUES SPECIFIQUES

4.1 INFLUENCE DU BIAIS GRANULOMETRIQUE LORS D'UN EVENEMENT DE CHASSE HYDRO-SEDIMENTAIRE

Pour observer plus en détail l'effet du biais granulométrique sur les concentrations des métaux mesurées dans les MES prélevées par PAP, une campagne intensive a été conduite lors des chasses de barrages du Rhône le 24/05/2016. Lors de ces chasses, les barrages en amont de la station de prélèvement de Jons ont été ouverts afin de vidanger les sédiments stockés dans ces ouvrages. Ceci a pour conséquence d'augmenter le débit de la rivière et la concentration en MES : les débits mesurés lors de l'expérimentation étaient compris entre 1000 et 1100 m³.s⁻¹, ce qui correspond à des débits de crue pour le Rhône à Jons (seuil de crue à 800 m³.s⁻¹) et les concentrations en MES étaient élevées, comprises entre 255 et 295 mg.L⁻¹. Dans ces conditions, il a été possible de déployer un PAP à la station de Jons pendant 6h20 et de récupérer assez de MES pour réaliser l'ensemble des analyses envisagées. En parallèle du déploiement du PAP, des prélèvements ponctuels de MES ont été régulièrement réalisés par pompage/centrifugation (n=4) et aussi par prélèvements manuels (7 prélèvements à l'aide d'une bouteille de 2 L) à proximité du PAP. Ainsi, la multiplication du nombre de prélèvements ponctuels lors du déploiement du PAP a permis de contrôler au maximum l'effet intégratif du PAP. De plus, le déploiement du PAP ne durant que quelques heures, les possibles processus de modification/dégradation de matière organique dans le PAP peuvent être considérés comme négligeables.

La distribution granulométrique des MES prélevées par PAP est beaucoup plus grossière que celles des MES prélevées par méthode manuelle ou par pompage/centrifugation (Figure 14). Il est à noter que les distributions granulométriques des MES prélevées par méthode manuelle et par pompage/centrifugation sont très répétables (faibles écart-types pour chaque classe de particules) et sont très proches l'une de l'autre. Ceci conforte le fait que la méthode de pompage/centrifugation collecte des MES représentatives de celles qui transitent dans la rivière. Ainsi, l'échantillon de référence considéré comme représentatif des MES de la rivière est la moyenne obtenue sur les 4 échantillons prélevés par pompage/centrifugation. L'écart relatif sur la

proportion des fractions < 20 µm de l'échantillon de PAP par rapport à la moyenne des échantillons prélevés par pompage/centrifugation (échantillon de référence) est de -49%. Cette valeur est conforme aux erreurs observées durant le suivi à long terme pour cette gamme de débit (1000-1100 m³.s⁻¹; Figure 6).



Figure 14 : Distribution granulométrique des MES prélevées lors des chasses de barrages à Jons (Rhône) par méthode manuelle (courbe bleue, n=7), par pompage/centrifugation (courbe rouge, n=4) et à l'aide d'un PAP (courbe verte, n=1). Les barres d'erreurs verticales représentent les écart-types des volumes relatifs mesurés pour chaque classe de particule.

Les moyennes et écarts-types des concentrations en COP et métaux mesurées dans les MES collectées par les 3 types de prélèvement sont représentées dans la Figure 15. Les concentrations en COP mesurées dans l'ensemble des échantillons collectés manuellement, par pompage/centrifugation ou par PAP sont toutes proches de 1,1 g.kg⁻¹ et peuvent être considérées comme similaires (écart-type relatif <5%). Ce résultat montre bien que le biais granulométrique n'influence pas les concentrations en COP dans le PAP.

Comme pour les distributions granulométriques, les concentrations en métaux mesurées dans les MES collectées manuellement ou par pompage/centrifugation sont constantes le long de l'expérimentation (écart-types relatifs inférieurs à 6%, excepté pour As dans l'échantillon collecté par pompage/centrifugation avec 13%), et sont aussi très proches entre les deux techniques. Des écarts significatifs sont observés pour les concentrations en métaux mesurées dans les MES du PAP par rapport aux MES collectées par les deux autres techniques. Les erreurs relatives observées entre les MES prélevées par PAP et la moyenne des échantillons prélevés par pompage/centrifugation (échantillon de référence) varie entre -24% pour Pb et -38% pour Cu. Ces erreurs sont conformes à celles retrouvées dans les mêmes conditions de débit (1000-1100 m³.s⁻¹) lors du suivi à long terme pour l'ensemble des métaux (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ces résultats confirment que le biais granulométrique influence bien les concentrations en métaux dans les MES collectées par le PAP, même pour Cu qui semblait être affecté par d'autres phénomènes. En effet, en ne durant que quelques heures, cette campagne a permis de s'affranchir des éventuelles modifications sur la matière organique.



Figure 15 : Moyennes des concentrations en COP (unité en g.kg⁻¹) et en métaux mesurées dans les MES prélevées lors des chasses de barrages à Jons (Rhône) par méthode manuelle (barres bleues, n=7), par pompage/centrifugation (barres rouges, n=4) et à l'aide d'un PAP (barres vertes, n=1). Les concentrations en Cd sont toutes inférieures à la limite de quantification estimée à 1,25 mg.kg⁻¹. Les barres d'erreurs verticales représentent les écart-types des concentrations ; les chiffres en italique au-dessus des barres indiquent les écarts relatifs des concentrations mesurées dans le PAP par rapport aux moyennes des concentrations mesurées dans les MES collectées par pompage/centrifugation.

4.2 DEGRADATION DE LA MATIERE ORGANIQUE EN ETIAGE

Une autre expérimentation a été conduite afin d'observer d'éventuelles transformations de la matière organique particulaire à l'intérieur des PAP en étiage et d'étudier si ces modifications ont un impact sur les concentrations en métaux. Cette expérimentation *in situ* a consisté à déployer un PAP sur le site de Jons en période de basses eau et en période estivale sur une unique période du 03 au 20/09/2019. Lors de cette période, les débits du Rhône à Jons étaient compris entre 190 et 500 m³.s⁻¹ ce qui correspond aux conditions de débits les plus bas observés dans 30% du suivi à long terme de l'OSR. Durant la période de déploiement du PAP, 7 prélèvements de MES par pompage/centrifugation ont été réalisés (tous les 2 à 3 jours) afin de constituer un échantillon de référence permettant une comparaison intégrée avec l'échantillon de PAP. Comme pour l'expérimentation précédente, les caractéristiques des MES collectées par le PAP ont été comparées à la moyenne des caractéristiques des MES collectées lors des 7 centrifugations.

La comparaison des distributions granulométriques des MES prélevées par PAP et pompage/centrifugation suggère un très faible biais granulométrique du PAP lors de cette période de basses eaux (Figure 16). Ce biais représente un écart relatif inférieure à 10% pour la proportion des fractions < 20 µm. Ces résultats sont comparables aux valeurs observées lors des périodes de faibles débits lors du suivi à long terme (Figure 6).



Figure 16 : Distribution granulométrique des MES prélevées lors d'une période de basses eaux à Jons (Rhône) par pompage/centrifugation (courbe rouge, n=7) et à l'aide d'un PAP (courbe verte, n=1). Les barres d'erreurs verticales représentent les écart-types des volumes relatifs mesurés pour chaque classe de particules.

La concentration moyenne en COP mesurée dans les échantillons prélevés par pompage/centrifugation est de 49,1 ± 19,1 mg.kg⁻¹ alors qu'elle n'est que de 31,0 mg.kg⁻¹ dans l'échantillon de PAP (Figure 16). Ceci correspond à un écart relatif de -37%. Ce résultat suggère que des processus de transformation de la matière organique particulaire, en particulier des processus de minéralisation, ont pu se dérouler durant la période de déploiement du PAP. Cette minéralisation de matière organique particulaire a pu entrainer une diminution des concentrations en COP mesurées dans le PAP. Ce phénomène a été observé lors de cette expérimentation grâce au grand nombre de prélèvements par pompage/centrifugation qui permettent de recréer au mieux l'effet intégratif du PAP. Ce phénomène est très important lors de cette expérimentation du fait du faible débit mesuré dans la rivière pendant une période chaude qui a pu favoriser la production de matière organique autochtone. Cette matière organique est considérée comme beaucoup plus biodégradable que la matière organique terrigène apportée lors des crues. Les conditions à l'intérieur du PAP, température relativement élevée en période estivale, faible vitesse de courant dans le PAP, obscurité, couche de sédimentation de particules est propice à la dégradation de cette matière organique facilement dégradable par processus biotiques.



Figure 17 : Moyennes des concentrations en COP (unité en g.kg⁻¹) et en métaux mesurées dans les MES prélevées en étiage à Jons (Rhône) par pompage/centrifugation (barres rouges, n=7) et à l'aide d'un PAP (barres vertes, n=1). Les barres d'erreurs verticales représentent les écart-types des concentrations ; les chiffres en italique au-dessus des barres indiquent l'écart relatif de la concentration mesurée dans le PAP par rapport la moyenne des concentrations mesurées dans les MES collectées par pompage/centrifugation.

Pour la plupart des métaux comme As, Cd, Cr, Co, Ni et Pb, les concentrations mesurées dans les échantillons prélevés par PAP sont similaires à celles mesurées dans les MES collectées par pompage/centrifugation. Les écarts relatifs entre PAP et moyenne des centrifugations sont comprises entre -7% pour Cd et +10% pour Cr (Figure 17). Encore une fois, ces valeurs sont en accord avec les observations réalisées lors du suivi à long terme pour les plus faibles débits (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ces résultats montrent bien que les concentrations de ces métaux sont comparables quelques soient les méthodes de prélèvement des MES lors des faibles débits et lorsque le biais granulométrique induit par le PAP est faible.

Pour Zn et surtout Cu, les concentrations mesurées dans le PAP sont sous-estimées, respectivement de 21% et 47%. En absence de différence granulométrique dans les échantillons de MES prélevées par les deux méthodes de prélèvement, nous pouvons cette fois faire un lien plus direct entre la dégradation de la matière organique dans le PAP est la sous-estimation de Cu dans l'échantillon de PAP (et dans une moindre mesure pour Zn). L'hypothèse d'un relargage de Cu de la phase particulaire vers la phase dissoute lors de la dégradation de la matière organique dans le PAP est réellement soutenue par ces dernières observations. Ce phénomène influence aussi les concentrations de Zn mais ne semble avoir aucun effet sur les autres métaux. Il serait intéressant de réaliser des extractions sélectives sur ces particules, dont une extraction par H₂O₂ qui est censé détruire les phases porteuses organiques, afin de vérifier cette hypothèse.

Pour résumer, les deux campagnes intensives conduites dans des conditions hydrologiques contrastées (chasse de barrage et période d'étiage) ont permis de reconstruire un échantillon de référence intégratif de la période de déploiement du PAP à partir d'échantillons de MES collectées par pompage/centrifugation. Les résultats sont généralement comparables à ceux observés lors du suivi long terme (Cf. Chapitre 3). Ils permettent de préciser que le biais granulométrique engendré par le PAP lors des périodes de crue conduit à une sous-estimation des concentrations de l'ensemble des métaux dans les MES collectées par PAP. De plus, lors des périodes estivales de faibles débits, ces expérimentations ont permis de montrer que la matière organique collectée par le PAP pouvait se dégrader, entrainant une diminution non négligeable des concentrations en COP. La dégradation de la matière organique particulaire est à l'origine d'une diminution des concentrations en Cu (et dans une moindre mesure pour Zn) dans les MES prélevées par PAP due à une remobilisation de Cu lié à la matière organique particulaire vers la fraction dissoute.

5. IMPLICATIONS POUR LA SURVEILLANCE DES CONCENTRATIONS EN METAUX DANS LA FRACTION SEDIMENTAIRE

Les résultats précédents ont montré qu'en période de forts débits, le PAP engendre un biais granulométrique avec un rendement plus faibles pour les particules les plus petites. Ce biais granulométrique engendré a un effet significatif sur les concentrations en métaux, avec une sousestimation des concentrations lors des forts débits (quand la rivière est en crue). Pour Cu et Zn (et dans une moindre mesure Pb), des phénomènes de dégradation de matière organique particulaire peuvent se produire et conduire à une sous-estimation des concentrations de ces métaux en périodes de faibles débits.

Malgré ces biais, l'utilisation de données à long terme issues de MES collectées par PAP pour évaluer les tendances temporelles des concentrations en métaux ne devrait pas poser de problème (excepté Cu). En effet, si toutes les données sont issues de MES collectées avec le même PAP durant des périodes hydrologiques variées, les concentrations en métaux seront aléatoirement surestimées ou sous estimées dans une gamme allant d'environ +20% à -35% (Figure 12). Pour rappel, dans plus de 50% des échantillons de PAP prélevés dans cette étude, aucune différence significative n'est observée entre les concentrations en As, Cd, Co, Cr, Ni, Cu mesurées dans les MES collectées par PAP et les MES transitant dans la rivière (i.e. dans les échantillons moyens de référence). S'il existe une tendance à long terme à l'augmentation ou la diminution des concentrations en métaux, alors cette tendance sera détectable malgré le biais engendré sur les concentrations. Ce phénomène est illustré sur la Figure 18 où des concentrations en As dans des MES ont été simulées en partant d'une hypothèse d'une tendance annuelle à la baisse de -2% et en appliquant une variabilité de 7,5% aux concentrations due aux incertitudes analytiques. La régression linéaire calculée sur ces données montre bien une décroissance annuelle moyenne de 0,21 mg.kg⁻¹.an⁻¹. A partir de i) la régression linéaire observée entre les écarts relatifs des concentrations entre PAP et échantillons moyens de référence et les débits moyens durant les périodes de déploiement des PAP (Figure 12) et ii) des débits mensuels enregistrés sur le Rhône à Jons lors des 10 dernières années (2011-2021), des concentrations théoriques dans les MES collectées par PAP ont été calculées (Figure 18). Une décroissance annuelle moyenne de 0,20 mg.kg⁻¹.an⁻¹ est aussi observée sur ces données théoriques représentant des échantillons de PAP ayant subi le biais granulométrique. Malgré la variabilité plus importante des concentrations des échantillons de PAP, des tendances similaires sont observées entre les deux jeux de données.



Figure 18 : Simulation des concentrations en As i) dans les échantillons moyens de référence avec une tendance annuelle à la baisse de -2% et une variabilité de 7,5% due aux incertitudes analytiques et ii) dans les échantillons de MES collectés par PAP ayant subi un effet granulométrique calculé à partir des relations entre les écarts relatifs et les débit lors du déploiement du PAP (figure 12) et des débits mensuels enregistrés sur le Rhône à Jons lors des 10 dernières années.

Cette étude permet aussi de mettre en lumière un des avantages du PAP par rapport aux échantillonnages ponctuels manuels ou par pompage/centrifugation, le coté intégratif de l'échantillonnage par PAP. En se basant sur la relation entre les écarts relatifs des concentrations

(entre PAP et échantillons de référence) et les débits moyens lors des déploiements de PAP (Figure 12), il est possible de détecter des échantillons de PAP qui sont très fortement surestimées pour certains métaux. Par exemple pour As, deux échantillons (août 2013 et juillet 2015 ; Figure 12) s'écartent fortement de la relation et correspondent aux écarts relatifs les plus élevées. Un apport de MES riche en As pendant le déploiement du PAP, et qui ne serait pas échantillonné par pompage/centrifugation lors de la pose et de la récupération du PAP, pourrait causer cet écart. En se basant sur les concentrations moyennes en métaux mesurées dans les MES des 5 principaux affluents du Rhône en amont du point de prélèvement (Dabrin et al., 2021), seul l'Arve présente des concentrations plus élevées (14,1 mg.kg-1) que les autres affluents (entre 6,50 et 9,30 mg.kg-1 pour les autres affluents). Contrairement aux échantillonnages ponctuels réalisés durant quelques heures et tous les 15 jours (dans le cas d'un suivi très dense comme celui de l'OSR), le PAP a sûrement permis d'échantillonner un apport de MES de l'Arve riche en As. D'autres exemples peuvent être donnés avec deux échantillons de PAP (août 2013 et janvier 2015 ; Figure 12) qui surestiment fortement les concentrations en Cr et Ni par rapport aux échantillons moyens de référence. Cette fois, c'est le Fier qui pourrait amener ces MES riches en Ni (moyenne des concentrations : 42,1 mg.kg⁻¹) et Cr (68,3 mg.kg⁻¹), les concentrations moyennes en Cr et Ni dans les autres affluents étant comprises respectivement entre 41,4 et 53,3 mg.kg⁻¹ et entre 19,3 et 30,4 mg.kg⁻¹. Enfin, l'écart relatif le plus élevé entre les concentrations en Zn mesurées dans les PAP et les échantillons moyens de référence (septembre 2015; Figure 12) pourrait être la cause d'un apport de MES provenant de la Bourbre (concentration moyenne en Zn de la Bourbre 170 mg.kg $^{-1}$; concentrations moyennes en Zn des autres affluents comprises entre 66,7 et 82,7 mg.kg⁻¹). Ces échantillons de PAP, dont les concentrations en métaux semblent s'éloigner, au premier abord, des concentrations des échantillons moyens de référence, ne surestiment pas les concentrations en métaux, mais doivent être au contraire plus proche de la réalité avec une meilleure intégration des évènements hydro-sédimentaires se déroulant pendant la période de déploiement du PAP.

6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude montre que le PAP, et en particulier celui utilisé dans le cadre de l'OSR et de la *German Environmental Specimen Bank*, est un outil permettant de collecter l'ensemble des classes granulométriques des MES transitant dans la rivière. Elle confirme aussi la plus faible efficacité des PAP à collecter les particules les plus fines (typiquement <20 µm) quand le débit augmente. Lors des périodes de forts débits (par exemple lors des crues pour le Rhône), ce biais granulométrique engendre une sous-estimation non négligeable (en comparaison avec les incertitudes analytiques) des concentrations en métaux (As, Cd, Co, Cr, Ni, Cu, Pb et Zn) par rapport aux concentrations des MES transitant dans la rivière. Cet écart peut atteindre -40% dans les cas les plus extrêmes. Cependant, pour plus de la moitié des échantillons prélevés, ces écarts restent du même ordre de grandeur que les incertitudes analytiques pour As, Cd, Co, Cr, Ni.

Pour Zn et surtout Cu, un autre phénomène tend à diminuer les concentrations dans les MES collectées par le PAP. En effet, il semblerait que des processus de dégradation de la matière organique particulaire à l'intérieur des PAP, principalement lors des périodes faibles débits, soient la cause d'un transfert du Cu et Zn particulaire lié à la matière organique vers la phase dissoute. Des études supplémentaires sur d'autres sites, et donc avec des MES de nature différente de celles

collectées dans le Rhône à Jons, sont nécessaires afin de pouvoir conclure sur la pertinence des données en Cu et Zn issues de l'échantillonnage avec ce type de PAP.

Malgré tout, le PAP reste un outil très pertinent de collecte des MES pour la surveillance des concentrations en contaminants en métaux dans la matrice sédimentaire des cours d'eau. L'effet du biais granulométrique sur les concentrations en métaux ne pose pas de soucis majeur pour la recherche de tendances temporelles ou spatiales de contamination à partir de jeux de données à long terme issus de l'échantillonnage par PAP. Enfin, cette étude permet d'observer le caractère intégrateur du PAP qui permet d'échantillonner l'ensemble des évènements hydro-sédimentaires qui se déroulent lors du déploiement du PAP (par exemple un apport plus important d'un affluent dont les MES sont enrichies ou contaminées en certains métaux). Cet avantage, par rapport aux prélèvement ponctuels classiques, permet de mieux prendre en compte les variations temporelles de la qualité des particules et d'améliorer la qualité des données pour la surveillance. Avant de pouvoir déployer ces PAP à plus grande échelle, il reste à étudier la faisabilité de déploiement de ces PAP et leur performance pour des petits cours d'eau pour lesquels les variations de débits peuvent être plus importantes que les grands cours d'eau comme le Rhône ou ses affluents.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR (1995). NF ISO 10694 : Qualité du sol Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire).
- AFNOR (2009). ISO 13320 : Analyse granulométrique Méthodes par diffraction laser Principes généraux.
- AFNOR (2016). NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) Partie 2: Dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium.
- AFNOR (2013). NF ISO 11352 : Qualité de l'eau Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.
- Berni C., Bonenfant Y., Buffet A., Camenen B., Le Bescond C., Le Coz J., Lepage H., Masson M., Thollet F. (2019)
 Etude et amélioration de l'efficacité d'échantillonnage des pièges à particules. *Rapport OSR5 2018-2020*, 50 p.
- Busch D., Furtmann K., Schneiderwind A., Zyuzina I., Reupert R., Sielex L. (2006) Effects of sampling and sample preparation on results during determination of selected prioritary substances according to the Water Framework Directive. *Rapport de recherche 204.22.213 de l'Umweltbundesamt*, 162 p.
- Dabrin A., Masson M., Le Bescond C., COQUERY M. (2018). Représentativité des matières en suspension échantillonnées par les pièges à particules dans les cours d'eau. *Rapport AQUAREF*, 28 p.
- Dabrin A., Bégorre C., Bretier M., Dugué V., Masson M., Le Bescond C., Le Coz J., Coquery M. (2021) Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France. *J Soils Sediments* 21 :1256-1274.

- Gruat A., Coquery M., JLe Coz J., Thollet F., Lagouy M., Dabrin A., Masson M., Miege C., Grisot G., Delile H., Richard L., Dur G., Ambrosi J.P., Labille J., Borschneck B., Vidal V., Raimbault P., Fornier M., Lepage H., Radakovitch O., Giner F., Mourier D., Eyrolle F., Bodereau N., Pairaud I., Ravel C., Répécaud M. (2020) Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particulaires (OSR 5 – année 2020). [Rapport de recherche] ZABR, Lyon, 36 p.
- Horowitz A.J. (1986) Comparison of methods for the concentration of suspended sediment in river water for subsequent chemical analysis. *Environ Sci Technol* 20:155-160.
- Lardy-Fontan S., Guigues N., Dabrin A., Masson M. (2016) Les pièges à sédiment et matières en suspension (MES) : Principes, état de l'art et perspectives pour la surveillance des milieux aquatiques. *Rapport* AQUAREF, 32 p.
- Launay M. (2014) Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. *Thèse de doctorat*, Université de Lyon, 432 p.
- Masson M., Angot H., Le Bescond C., Launay M., Dabrin A., Miège C., Le Coz J., Coquery M. (2018) Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Sci Total Environ*, 637-638:538-549.
- Masson M., Richard L., Gruat A. (2021) Recommandations techniques pour la mesure de la distribution granulométrique de sédiments et de matières en suspension de cours d'eau. *Rapport AQUAREF*, 22 p.
- Olsen C.R., Cutshall N.H., Larsen I.L. (1982) Pollutant particle associations and dynamics in coastal marine environments a review. *Mar Chem* 11:501-533.
- Rees T.F., Leenheer J.A., Ranville J.F. (1991) Use of a single-bowl continuous-flow centrifuge for dewatering suspended sediments - effect on sediment physical and chemical characteristics. *Hydrol Process* 5:201-214.
- Schubert B., Heininger P., Keller M., Ricking M, Clauss E. (2012) Monitoring of contaminants ins suspended particulate matter as an alternative to sediments. *Trends Anal Chem* 36:58-70.
- Schulze T., Ricking M., Schröter-Kermani C., Körner A., Denner H-D., Weinfurtner K., Winkler A., Pekdeger A. (2007) The German Environmental Specimen Bank. Sampling, processing, and archiving sediment and suspended particulate matter. J Soils Sediments, 7:361-367.
- Yari A., Dabrin, A., Coquery, M. (2017) Recommandations pour l'estimation des tendances temporelles et des distributions spatiales des concentrations de contaminants dans les sédiments. *Rapport AQUAREF*, 124 p.
- Yari A., Dabrin A., Coquery M. (2019) Méthodologie d'évaluation des tendances temporelles de contamination dans les sédiments et les matières en suspension des systèmes aquatiques continentaux. *Techniques Sciences Méthodes*, 6 :71-84.