

Représentativité des matières en suspension échantillonnées par différents types de pièges à particules en petits cours d'eau

A. Dabrin, L. Richard, A. Simonneau, M. Masson

Décembre 2023

Rapport final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2022, au titre de l'action FG2.1f. du thème FG – Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance.

Auteurs :

Aymeric Dabrin
INRAE
aymeric.dabrin@inrae.fr

Loïc Richard
INRAE
loic.richard@inrae.fr

Anaëlle Simonneau
Université d'Orléans
anaelle.simonneau@univ-orleans.fr

Matthieu Masson
INRAE
matthieu.masson@inrae.fr

Vérification du document :

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

Philippe Souchu
Ifremer
Philippe.Souchu@ifremer.fr

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

INRAE: Marina Coquery

Référence du document : Représentativité des matières en suspension prélevées par différents types de pièges à particules en petits cours d'eau– Rapport AQUAREF 2023 – 35 p.

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

1. INTRODUCTION.....	7
2. MATERIEL ET METHODES	8
2.1 Stratégie de comparaison des pièges à particules.....	8
2.2 Echantillonnage intégratif : les différents pièges testés	9
2.3 Site sélectionné pour le déploiement des outils	11
2.4 Calendrier d'échantillonnage.....	12
2.5 Conditions hydrologiques échantillonnées.....	13
3. RETOUR D'EXPERIENCE.....	14
4. RESULTATS.....	17
4.1 Comparaison des MES échantillonnées par les différents pièges à particules	17
4.2 Comparaison des MES et des sédiments de surface	29
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	32

RESUME

L'évaluation des tendances temporelles des concentrations en contaminants hydrophobes dans les sédiments de surface est une approche délicate, puisque l'étape d'échantillonnage peut être à l'origine d'une source de variabilité, en lien avec la nature des sédiments échantillonnés (e.g. granulométrie). Depuis quelques années, plusieurs études ont montré que l'utilisation des matières en suspension (MES) représentait une alternative pertinente pour évaluer la contamination chimique de la matrice sédimentaire. L'utilisation de pièges à particules pour échantillonner ces MES représente une alternative simple, robuste, abordable et intégrative pour prélever les MES. Ces outils sont notamment largement utilisés dans certains observatoires comme en Allemagne dans le cadre du GESB (German Environmental Specimen Bank) ou en France dans le cadre de l'OSR (Observatoire des Sédiments du Rhône). Largement employés et étudiés sur les grands fleuves, leur déploiement en petits cours d'eau est plus délicat en raison de la dynamique des transferts des MES dans ces hydrosystèmes. Il convient en effet de les adapter pour les déployer dans ces environnements et de s'assurer de la représentativité des MES échantillonnées en fonction des conditions hydrologiques. Dans ce contexte, nous avons organisé le déploiement de plusieurs types de pièges à particules : piège de type OSR/GESB (PT100), piège de type OSR/GESB à l'échelle 75:100 (PT75), piège de type Phillips (PHI), piège de type GEACOS (GEC) sur un petit cours d'eau du Beaujolais (Ardières). Afin d'échantillonner des conditions hydrologiques contrastées, cet essai a été réalisé sur deux périodes de déploiement : une période de 10 semaines d'avril à juillet 2022 et une période de 10 semaines de décembre 2022 à février 2023. Les pièges à particules ont systématiquement été déployés pour intégrer des périodes de deux semaines. En parallèle et pour comparer les MES prélevées avec un échantillon « référence », un échantillonnage ponctuel (~100 L) de MES a systématiquement été réalisé à chaque retrait/déploiement des pièges à particules. Le piège de type Phillips (PHI) a montré que c'était le seul piège à collecter des MES, dont la granulométrie était similaire aux MES collectées manuellement. Excepté pour le GEC, pour lequel des différences significatives ont été notées pour 67% des contaminants analysés, le piège de type OSR (PT100), son modèle réduit (PT75) et le piège de type Phillips (PHI) ont montré des résultats similaires pour 56%, 67% et 69% des contaminants analysés. Les éléments présentant une différence significative (Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se) avec les MES prélevées manuellement suggèrent que ce sont les processus de dégradation/solubilisation de la matière organique qui sont responsables de ces sous-estimations. Toutefois, ces sous-estimations (de -10 à -20%) sont généralement comprises dans l'incertitude analytique des laboratoires effectuant les analyses des suivis réglementaires, suggérant que ces pièges sont des outils adaptés pour évaluer les tendances de contamination particulières dans les petits cours d'eau. En plus des résultats acquis, notre retour d'expérience sur l'utilisation de ces différents pièges suggère que le PT75 est l'outil le plus adapté pour un déploiement en petit cours d'eau (facilité de déploiement, nettoyage, récupération des MES). Des expérimentations en conditions contrôlées et à plus grande échelle avec le PT75 sur plusieurs petits cours d'eau et en suivant un large spectre de contaminants permettraient de déterminer la temporalité optimum de déploiement de l'outil et de valider son utilisation en petits cours d'eau.

Mots clés (thématique et géographique) : MES, piège Phillips, piège GEACOS, sédiments, Ardieres, contaminants, granulométrie

REPRESENTATIVENESS OF SUSPENDED PARTICULATE MATTER COLLECTED IN SMALL RIVERS BY DIFFERENT PARTICLE TRAPS

A. DABRIN, L. RICHARD, A., SIMONNEAU, M. MASSON

ABSTRACT

The assessment of temporal trends of hydrophobic contaminants concentrations in surface sediments is a delicate approach, since the sampling step can lead to a source of variability related to the nature of the sampled sediments (e.g. granulometry). Several studies have shown that the use of suspended particulate matter (SPM) represents a relevant alternative to assess the chemical contamination of the sediment matrix. The use of particle traps to sample SPM represents a simple, robust, affordable and integrative alternative to collect SPM. These tools are widely used in monitoring networks such as the German Environmental Specimen Bank (GESB) or the French Rhône Sediment Observatory (OSR). Widely used and studied on large rivers, their deployment in small rivers is more delicate because of the transfer dynamics of SPM in small rivers. Indeed, it is necessary to adapt them for deployment in these environments and to ensure the representativeness of the sampled SPM according to the hydrological conditions. In this context, we organized the deployment of several types of particle traps: OSR/GESB trap (PT100), OSR/GESB trap at 75:100 scale (PT75), Phillips trap (PHI), GEACOS trap (GEC) on a small river of Beaujolais (Ardières, Ardières/Morcille workshop site). In order to sample contrasting hydrological conditions, this trial was carried out over two deployment periods: a 10-week period from April to July 2022, and a 10-week period from December 2022 to February 2023. Particle traps were systematically deployed to integrate two-week periods. In order to compare the SPM collected with a "reference" sample, a spot sample of SPM (~100 L of water) was systematically retrieved each time the particle traps were removed/deployed. The Phillips trap (PHI) was the only trap to collect SPM with a particle size similar to SPM collected manually. Except for GEC trap, for which significant differences were noted for 67% of the contaminants analyzed, the PT100, PT75 and PHI traps showed similar results for 56%, 67% and 69% of the contaminants analyzed. Elements showing a significant difference (Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se) with spot samples suggest that organic matter degradation/solubilization processes are responsible for these underestimates. However, these underestimations (from -10 to -20%) are generally within the analytical uncertainty of the laboratories carrying out the regulatory monitoring analyses, suggesting that these traps are suitable tools for assessing particulate contamination trends in small streams. In addition to these results, our feedback concerning the use of these different traps suggests that the PT75 is the most suitable tool for an application in small streams (easy to deploy/clean, SPM recovery...). Experimentation with the PT75 under controlled conditions and on other small rivers, by monitoring a wider range of contaminants, would enable us to determine the optimum deployment time for the tool and validate its use in small rivers.

Key words (thematic and geographical area): SPM, Phillips trap, GEACOS trap, sediments, Ardères River, contaminants, particle size distribution

1. INTRODUCTION

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE 2000/60/CE) exige que les États membres surveillent les substances chimiques pour la définition de l'état chimique et de l'état écologique des eaux continentales au niveau des différentes masses d'eau ainsi que leur évolution au cours du temps. Cette surveillance pour l'évaluation de la qualité des masses d'eau est abordée dans la directive fille NQE 2008/105/CE puis révisée dans la directive 2013/39/UE, stipulant de procéder à l'analyse des tendances temporelles à long terme des concentrations de 21 substances prioritaires hydrophobes (e.g. Cd, Hg, TBT, PFOS, HAP, DEHP, HBCDD...) dans les matrices intégratrices comme le biote et ou le sédiment. Aussi, dans le cadre du programme de contrôle de surveillance de l'état des eaux de surface portant sur l'état écologique et chimique, ce sont près de 87 substances pertinentes à surveiller dans les eaux de surfaces continentales sur une liste qui en compte 201, qu'il convient de suivre dans la matrice sédiment et/ou en parallèle d'une analyse dans l'eau.

Or, l'étape d'échantillonnage des sédiments de surface peut être à l'origine d'une source de variabilité, en raison de la nature des sédiments (granulométrie, minéralogie, concentration en carbone organique particulaire [COP]) qui module les concentrations des contaminants/traceurs, en raison de leur plus grande affinité pour les particules fines et/ou la matière organique (Dabrin, 2021). De plus, en raison de l'alternance de séquences de dépôt et d'érosion en lien direct avec l'évolution des conditions hydrologiques de la rivière, la représentativité temporelle d'un sédiment de surface échantillonné à un instant donné est discutable. Ainsi, de nombreuses études (Schulze et al., 2007 ; Lepom et al., 2009 ; Schubert et al., 2012 ; Yari et al., 2019) ont montré que l'utilisation des matières en suspension (MES) dans la rivière était plus pertinente que celle du sédiment pour évaluer la contamination chimique de la matrice sédimentaire. Afin d'obtenir une quantité suffisante de MES pour l'analyse des différents contaminants ciblés (> 5 g de poids sec), les pièges à particules (PAP) représentent une alternative intéressante pour le prélèvement des MES. Ces outils, peu coûteux (environ 1000 euros), permettent d'obtenir un échantillon intégratif de la période échantillonnée (typiquement une semaine à un mois) et peuvent être déployés *in situ* à une très large échelle. Ces systèmes sont ainsi utilisés sur de grands cours d'eau dans le cadre de réseaux d'observations comme le German Environmental Specimen Bank (GESB, depuis 1995 en Allemagne ; Schulze et al., 2007) et l'Observatoire des sédiments du Rhône (OSR, depuis 2011, France ; Masson et al., 2018). La représentativité des particules piégées par ce type de PAP a été très bien documentée, notamment grâce au déploiement en continu de cet outil sur le Rhône et ses affluents, dans le cadre du programme de l'observatoire des sédiments (OSR, Masson et al. 2018). Ainsi, sur le Rhône amont, à la station de Jons, la distribution granulométrique des particules piégées par ce PAP a été comparée, sur une période de plus de 4 ans, à des particules prélevées par centrifugation (méthode de référence). Il a ainsi été montré que les particules piégées par ce PAP étaient systématiquement plus grossières que les particules prélevées par centrifugation, et que ce biais était d'autant plus important que le débit augmentait. En revanche, ces travaux ont montré que cela n'affectait pas les concentrations des contaminants historiquement suivis dans le cadre de l'OSR, i.e. les polychlorobiphényles (PCB) et le mercure (Masson et al., 2018). Toutefois, dans le cadre de ce réseau, l'application et le déploiement de ce type de PAP s'effectuent principalement dans de grands cours d'eau (Rhône, Saône, Isère,

Durance...). D'autres types de piège ont également été développés ces dernières années comme le piège de type Phillips (Phillips et al., 2000) ou le GEACOS (Simonneau et al., 2020). Ainsi, il existe clairement un manque de recul et de connaissances sur l'utilisation de ces pièges dans les cours d'eau de plus petites tailles. En effet, leur déploiement dans des petits cours d'eau n'est pas aussi aisé que sur des fleuves comme le Rhône, et les épisodes de crues intenses et brefs sur ces hydrosystèmes suggèrent un biais granulométrique potentiellement plus important, avec éventuellement une influence plus marquée sur les concentrations en contaminants.

C'est dans ce contexte que nous proposons d'évaluer la performance de différents PAP en petits cours d'eau avec notamment des réponses hydrologiques contrastées. Pour cela nous avons choisi de tester 4 types de PAP utilisés dans différents programmes et/ou sites ateliers : le piège OSR/GESB (Masson et al., 2018), son modèle adapté à l'échelle 75:100, le piège de type Phillips (Phillips et al., 2000) et le GEACOS (Simonneau et al. 2020). Ces résultats permettront d'émettre d'une part, un retour d'expérience sur l'utilisation de ces différents types de pièges (facilité de déploiement, de récupération des MES...) et de déterminer d'autre part l'efficacité de ces outils pour l'échantillonnage intégratif des particules et des contaminants associés (principalement les métaux) dans les petits bassins versants/cours d'eau. Pour réaliser ce travail, nous avons choisi de déployer les PAP sur l'Ardières (Site Atelier Ardières-Morcille¹), un petit cours d'eau localisé dans le Beaujolais et étudié depuis de nombreuses années par INRAE (Gouy et al., 2021). Deux périodes de déploiement ont été réalisées afin d'échantillonner lors de conditions hydrologiques contrastées : une première période d'avril à juillet 2022 et une seconde période de décembre 2022 à février 2023. Les pièges ont systématiquement été déployés sur des périodes intégratives de 15 jours. A chaque récupération/déploiement, un échantillonnage ponctuel de MES et de sédiment de surface a également été réalisé, afin d'avoir une valeur de référence pour les MES d'une part et de comparer les niveaux de contaminations vis-à-vis d'un suivi réglementaire dans les sédiments de surface d'autre part.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 STRATEGIE DE COMPARAISON DES PIEGES A PARTICULES

Afin d'étudier la représentativité des MES collectées par les pièges par rapport aux MES transitant dans le cours d'eau, il est essentiel de pouvoir comparer la qualité des MES collectées par les différents pièges avec celle de MES collectées par une méthode de référence représentative des MES du cours d'eau (Masson et al., 2018). Pour cela, un échantillonnage ponctuel de MES par prélèvement manuel (échantillonnage de référence ; Dabrin et al. 2018) a systématiquement été réalisé lors de l'installation et lors de la récupération des pièges. Pour comparer les distributions granulométriques ainsi que les concentrations des paramètres globaux (carbone organique, azote particulaire) et des contaminants (mercure, Cd, Ni, Pb, Zn...) entre les MES collectées de façon intégrative par

¹ <https://saam.inrae.fr/>

les PAP et les MES collectées manuellement et de façon ponctuelle, une erreur relative a été estimée de la manière suivante :

$$\text{erreur relative}_i^p = \frac{CPAP_i^p - Cref_i^p}{Cref_i^p}$$

avec $(CPAP_i^p)$ la concentration du paramètre i mesurée dans les MES du PAP déployé durant la période p , $(Cref_i^p)$ la concentration de référence du paramètre i calculée comme la moyenne du paramètre i mesuré dans les MES collectées ponctuellement au début (lors du déploiement) et à la fin (lors de la récupération) de la période déploiement p du PAP.

2.2 ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF : LES DIFFERENTS PIEGES TESTES

Dans le cadre de cette action nous avons déployé le PAP utilisé notamment dans le cadre de l'OSR et du GESB, mais en raison de sa grande dimension, nous avons aussi déployé un modèle identique au format 75:100 (PAP75), potentiellement plus adapté pour un déploiement en petit cours d'eau. De plus, nous avons choisi de déployer en parallèle deux autres types de pièges, également conçus pour un déploiement en petits cours d'eau : le Phillips et le GEACOS.

2.2.1 Le piège à particules de type OSR/GESB

Le modèle de PAP déployé par l'OSR (PAP100) est repris du réseau allemand German Environmental Specimen Bank (GESB). Il se présente sous la forme d'une boîte en inox de haute qualité (400x300x250 mm) à l'intérieur de laquelle l'eau entre et sort librement par des orifices (diamètre de 25 mm) sur deux côtés opposés du piège (Figure 1). L'intérieur de la boîte est équipé de deux lamelles qui font chuter la vitesse de l'eau et de deux bacs amovibles pour la récupération des particules. Lors du déploiement du PAP dans un cours d'eau, l'eau s'écoule dans le piège dans le sens du courant en surverse puis en sous-verse. Les particules ralenties décantent alors au fond du piège (Berni et al., 2017). Les MES sont ensuite récupérées par retrait des deux bacs.



Figure 1 : Présentation du piège à particules : (A) photo d'un piège à particules ; (B) schéma de fonctionnement (d'après Gruat et al. 2022, outils opérationnel ZABR²).

² <https://www.zabr.assograie.org/boite-a-outils/>

2.2.2 Le piège à particules OSR/GESB à l'échelle 75:100

Pour cette étude, le piège de type OSR (PT100) a été confectionné au format 75:100 (PT75) aux dimensions de 300 × 225 × 187.5 mm. L'idée de cette configuration est de faciliter son déploiement dans les petits cours d'eau lorsque le niveau d'eau est faible (Figure 2). Le principe de fonctionnement est identique au grand modèle, avec deux bacs pour récupérer les MES décantées. Afin de garantir une décantation des particules optimale, le diamètre des trous a été réduit à 14 mm (Berni et al., 2020).



Figure 2 : Photographie du piège OSR au format 75:100 (PT75) déployé sur l'Ardières à côté du piège OSR (PT100).

2.2.3 Le piège à particules « Phillips »

Le piège de type Phillips (PHI) a été développé dans les années 2000 et est constitué d'un tube de 98 mm de diamètre sur 1 mètre de long. L'avant du tube est profilé avec une ouverture de 4 mm. A l'arrière, le tube est fermé par une fermeture vissée, elle aussi munie d'une ouverture de 4 mm (Figure 3). Ce piège est habituellement confectionné en PVC, mais dans le cadre de cette étude, afin de se placer le plus proche des conditions/matériaux du piège OSR, le piège a été confectionné en acier inoxydable.

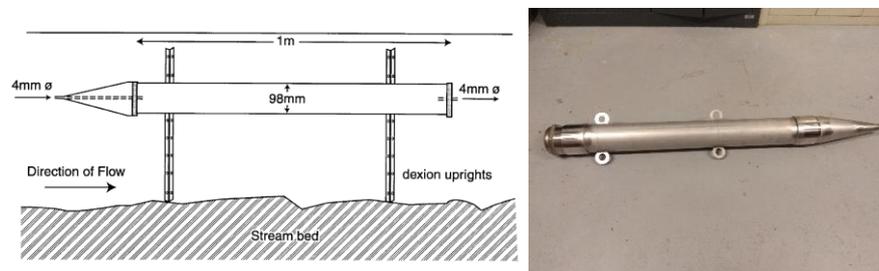


Figure 3 : Schéma du piège Phillips (Phillips et al., 2000) et modèle en inox utilisé dans le cadre de cette étude.

2.2.4 Le piège à particules « GEACOS »

Le piège GEACOS (GEC) ou GranulomEtric pAssive Capture of dissolved matter and Sediment, est un piège qui a été élaboré par l'université d'Orléans³, relativement proche du piège Phillips en raison de sa configuration en forme de tube (diamètre de 100 mm). Mais à la différence du Phillips, ce piège est constitué de sept sections en PVC de 300 mm de long, séparées par des tamis de mailles granulométriques décroissantes (Figure 4). Ainsi ce piège permet de trier in situ et récolter les MES en fonction de leur granulométrie au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans le piège : > 1mm, entre 250 µm et 1 mm, entre 60 et 250 µm, entre 20 et 60 µm, entre 5 et 20 µm et entre 0.45 et 5 µm. Il est également possible de positionner en sortie des échantillonneurs passifs de type DGT pour l'échantillonnage des métaux dans la fraction dissoute. Dans le cadre de cette action, nous n'avons pas déployé de DGT en sortie du piège et les MES des différentes classes de taille ont été regroupées en un seul et même échantillon.



Figure 4 : Sections du piège GEACOS démontées et assemblées avant déploiement.

2.3 SITE SÉLECTIONNÉ POUR LE DÉPLOIEMENT DES OUTILS

Pour réaliser cette action, il fallait déployer les différents outils sur un petit cours d'eau tout en ayant un minimum de recul sur les données de débits et/ou les charges MES. Depuis de nombreuses années le site atelier Ardières Morcille (SAAM) est un terrain de jeu d'INRAE pour étudier notamment le transfert de pesticides des parcelles viticoles vers la rivière. La rivière Ardières représentait ainsi un site parfaitement adapté pour tester les PAP à l'échelle d'un petit cours d'eau. L'Ardières est un affluent de la Saône de 29 km de long avec un bassin versant de 150 km² majoritairement occupé par la vigne (44%) et un module interannuel de 0.8 m³/s (station de Beaujeu). Ce bassin versant fait notamment l'objet d'actions pour la restauration de sa qualité et de son fonctionnement hydro-sédimentaire. Aussi, un grand nombre de données sont accessibles sur BDOH⁴ suites aux diverses études qui ont été

³ <https://www.za-loire.org/en/un-nouvel-outil-pour-mesurer-les-flux-dans-les-rivieres-granulometric-passive-capture-of-dissolved-matter-sediment-geacos/amp/>

⁴ Base de Données des Observatoires en Hydrologie

menées sur ce bassin versant. Le site sélectionné sur l'Ardières pour déployer les pièges est le point historique de nombreuses études à l'aval du bassin, localisé au niveau du pont de Pizay et équipé d'un capteur de hauteur d'eau et d'un turbidimètre.



Figure 5 : Photographie du pont de Pizay sur l'Ardières (d'après https://saam.inrae.fr/le-saam/dispositifs_equipements/)

2.4 CALENDRIER D'ÉCHANTILLONNAGE

Les 4 pièges ont été déployés sur des périodes communes de 15 jours (Figure 6) entre le 26 avril 2022 et le 05 juillet 2022 (5 déploiements) d'une part et entre le 06 décembre 2022 et le 14 février 2023 d'autre part (5 déploiements). Ainsi, sur ces deux périodes, nous avons récupéré 10 échantillons de MES pour chacun des pièges testés. Parallèlement à cela et à chaque campagne de déploiement/récupération, nous avons effectué un prélèvement manuel de MES (prélèvement d'environ 100 L), décanté et centrifugé en laboratoire afin d'établir un échantillon de référence ponctuel pour les MES (MAN, Figure 6). Aussi, à chacune de ces sorties, nous avons réalisé un prélèvement ponctuel de sédiment de surface (LAI, Figure 6) pour comparer avec les résultats obtenus dans les MES. Nous avons récupéré 12 échantillons de MES « ponctuels » et 12 sédiments de surface sur cette même période.

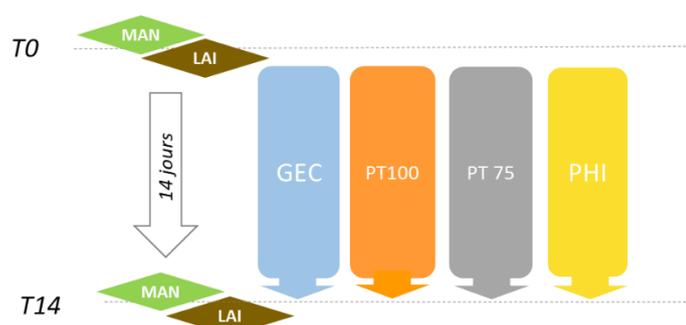


Figure 6 : Schéma de la temporalité des prélèvements ponctuels et intégratifs réalisés pour chaque période de déploiement/retrait : sédiments de surface (LAI), MES prélevées manuellement (MAN), piège de type GEACOS (GEC), piège à particule OSR (PT100), piège particule OSR format 75:100 (PT75), piège de type Phillips (PHI).

Suite aux prélèvements des différents échantillons ponctuels et intégratifs (Figure 7), les MES/sédiments ont systématiquement été mis à décanter pendant ~12 heures à 4°C. Dans les 24 h, le surnageant a été éliminé, un sous échantillonnage homogène a été effectuée

pour l'analyse de la granulométrie et le reste de l'échantillon a été placé au congélateur avant lyophilisation. Les échantillons ont ensuite été broyés à l'aide d'un broyeur à billes en agate et conditionnés en flacons en verre ambré de 100 mL avant les différentes analyses.



Figure 7 : Préparation des pièges sur le site du pont de Pizay sur l'Ardières et photographie du GEACOS (GEC) et du Phillips (PHI) déployés dans l'Ardières.

2.5 CONDITIONS HYDROLOGIQUES ECHANTILLONNEES

Sur la première période d'étude (avril à juillet 2022), les débits de l'Ardières ont été majoritairement faibles avec des valeurs généralement inférieures à $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (débits compris entre 0.09 et $1.05 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ avec une moyenne de $0.21 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; Figure 8A). Seuls quelques coups d'eau (orages d'été) ont eu lieu sur la seconde période d'étude avec un pic atteignant $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. A titre de comparaison, les débits sur l'Ardières peuvent atteindre près de $15 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette période d'étude n'a pas permis d'échantillonner des conditions hydrologiques contrastées et notamment des périodes avec de forts débits/vitesses de courant. C'est d'autant plus regrettable que c'est lors de ces conditions que le biais lors de l'échantillonnage des MES est potentiellement le plus marqué (Masson et al., 2018). Suite à cette constatation, nous avons fait le choix de procéder à une seconde phase de déploiement entre décembre 2022 et février 2023. Pour cette seconde période de déploiement, nous constatons que les débits journaliers (compris entre 0.25 à $1.26 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ avec une moyenne de $0.55 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) sont plus soutenus que lors de la première phase de déploiement. En détail, la mise en regard des débits moyens des 10 périodes de déploiement des pièges à particules (Figure 8B) sur l'ensemble des deux périodes ciblées permettent de montrer que les périodes échantillonnées présentent des conditions hydrologiques contrastées, comprises entre 0.15 et $0.77 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, soit un facteur 5 entre la période hydrologique la plus faible (déploiement n°2) et la période la plus haute (déploiement n°7). Toutefois, les conditions hydrologiques échantillonnées sont caractérisées par des niveaux hydrologiques plus faibles sur cette année 2022/2023, dès lors que nous comparons ces débits avec la moyenne des débits mensuels de l'Ardières sur la période 2005-2021 (Figure 8C).

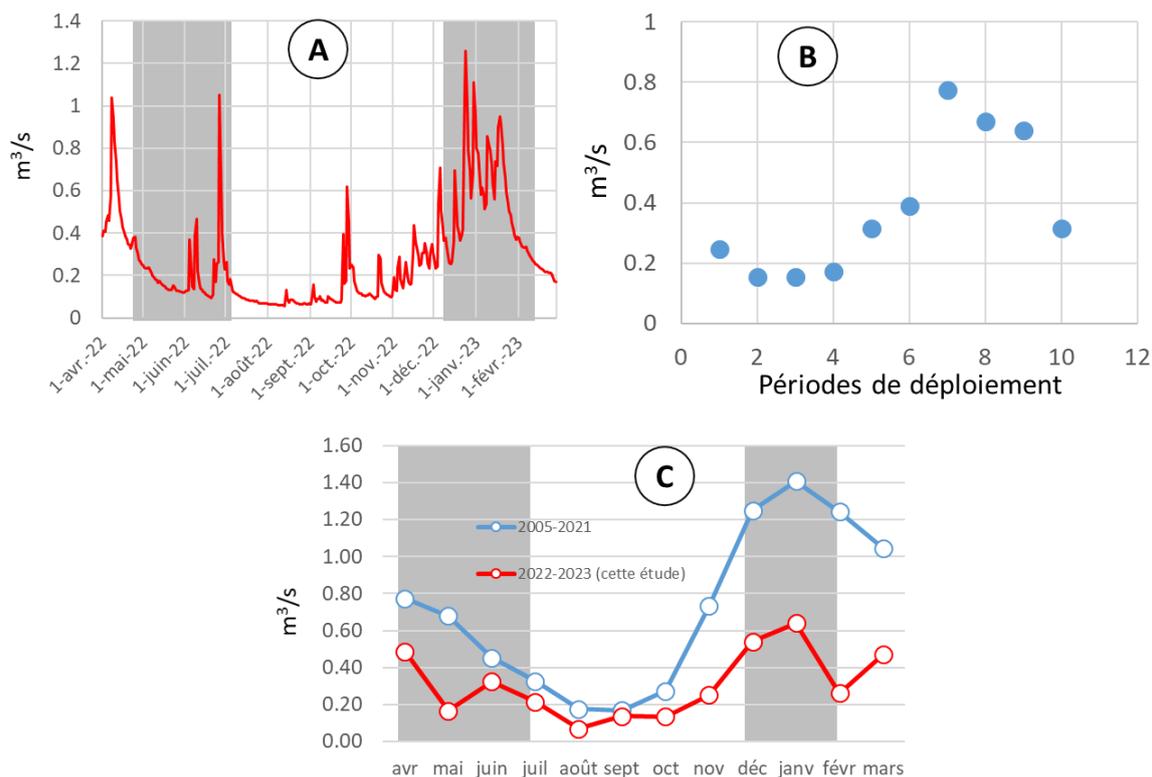


Figure 8 : A, débits horaires au site de Beaujeu d’avril 2022 à mars 2023 ; B, débits moyens des 10 périodes de déploiement des pièges à particules. C, débits moyens mensuels d’avril 2022 à mars 2023 ainsi que sur la période 2005-2021 (Les bandes grisées correspondent aux deux périodes pendant lesquelles les déploiements des pièges ont été réalisés).

3. RETOUR D’EXPERIENCE

Au-delà de résultats purement quantitatifs, sur la capacité des PAP à collecter des MES les plus représentatives possibles, cette étude est aussi l’occasion de se confronter à leur utilisation au quotidien. Ainsi, à travers ces 10 périodes de déploiement/récupération de MES, nous avons reporté de manière très subjective notre avis sur différents aspects inhérents à l’utilisation de ces PAP (Tableau 1). Nous avons répertorié 7 items relatifs à leur utilisation : la facilité à nettoyer et préparer le piège avant son déploiement, la facilité à le manipuler sur le terrain, la facilité à le déployer dans le cours d’eau, son comportement dans le cours d’eau, la facilité pour récupérer les MES piégées, la quantité de MES récupérée, la durabilité du piège et son tarif. Toutes ces appréciations sont évidemment indépendantes des résultats obtenus en termes de qualité de MES collectés et/ou de biais éventuels par rapport à un prélèvement manuel ponctuel.

Tableau 1 : Synthèse qualitative du retour d'expérience vis-à-vis de l'utilisation quotidienne des pièges testés sur l'Ardières et pour les conditions hydrologiques rencontrées (* si confectionné en acier inoxydable ;** si confectionné en PVC).

	GEACOS	Phillips	Piège à particules PT100	Piège à particules PT75
Nettoyage/préparation pré/post-déploiement	+	++	+++	+++
Manutention	++	+* ++**	+	+++
Déploiement en rivière/cours d'eau	+	+	++	+++
Comportement dans le cours d'eau	+	+	++	++
Récupération des MES	+	++	+++	+++
Quantité de MES collectées	++	++	+++	+++
Durabilité	+	+++* +**	+++	+++
Tarif	+++	+* +++**	+	++

D'un point de vue de la facilité de nettoyage/préparation, les pièges à particules de type OSR aux deux formats (PT100, PT75) ainsi que le piège Phillips (PHI) sont les plus simples à nettoyer en raison de leur revêtement en acier inoxydable. Au bout de 15 jours dans le cours d'eau, ce revêtement permet de nettoyer aisément les pièges, sans voir apparaître la moindre trace de rouille ou de dépôt. Le piège Phillips nécessite toutefois d'avoir une brosse adaptée de type « furet » pour nettoyer l'intérieur du piège, sans que l'on puisse vraiment voir si le nettoyage est correctement réalisé. Le GEACOS a présenté très rapidement des traces de dépôts sur le corps en PVC, que nous ne pouvions pas nettoyer en raison de sa texture beaucoup plus poreuse que l'acier inoxydable. De plus, les différentes sections de tamis étaient rapidement (au bout de 2 déploiements) altérées, percées, et impactées par le biofouling, notamment pour les membranes les plus fines. A l'usage, nous nous sommes rendus compte qu'il était obligatoire d'avoir deux pièges GEACOS pour faire un roulement à chaque retrait/déploiement et prévoir d'avoir de nombreux jeux de tamis pour les changer en cas de détérioration.

Concernant leur manutention, le piège GEACOS s'est avéré être le plus léger, mais le plus compliqué à être « reconstitué », car il nécessite un minimum de dextérité pour fixer l'ensemble des sections au moyen de tendeurs. En raison de sa confection en acier inoxydable, le piège Phillips était relativement lourd, avec des soucis de « grippage » au niveau des deux embouts du piège en raison de la présence de grains de sable. Le piège à particules de type OSR est très lourd et nécessite d'avoir beaucoup de force pour le déplacer, l'amener en bord de rivière voire même pour le sortir de l'eau. En revanche, son utilisation sur le terrain est relativement aisée avec 4 petits écrous à visser ou dévisser, et deux petits bacs à insérer ou sortir du piège. Ainsi, avec sa taille et son poids réduit, le piège OSR miniaturisé (PT75) nous est apparu comme le plus simple à manipuler, avec tous les avantages du piège au format standard.

En ce qui concerne leur facilité de déploiement/retrait en petits cours d'eau, les pièges de type OSR (PT100) et au format 75:100 (PT75) nous sont apparus comme les plus simples à utiliser. Le modèle 75:100 est d'autant plus intéressant que dans son format réduit, il est

très facile de trouver un endroit pour le déployer dans une faible lame d'eau. Pour le Phillips et le GEACOS, le déploiement et le retrait sont beaucoup plus complexes. Il faut en effet déployer un système de poids permettant de maintenir une position « Amont/Aval » inhérente à leur configuration. Il est de plus difficile de les purger de leur air pour les faire se positionner au fond de la rivière, nécessitant pour le Phillips de l'immerger ouvert, puis fermer les deux bouchons une fois le corps plongé dans l'eau. Ces deux pièges permettent toutefois un déploiement dans une très faible lame d'eau (<20 cm). En ce qui concerne le retrait, ces deux pièges se sont avérés être également les plus compliqués à manipuler, pour notamment les détacher des poids les maintenant dans le fond du cours d'eau.

Vis-à-vis du comportement des pièges dans le cours d'eau, nous avons noté que les pièges Phillips et GEACOS étaient ceux qui se comportaient le moins bien. Bien que les augmentations de débits aient été bien moindres que celles que nous pouvons habituellement rencontrer, nous les avons retrouvés plusieurs fois perpendiculaires aux cours d'eau avec de gros amas de feuilles/branches accrochés (Figure 9). En revanche, pour les 10 périodes de déploiement réalisées, les pièges de type OSR et son modèle réduit n'ont jamais bougé, sans soucis de débris accrochés.

Lors des phases de récupération, les pièges de type OSR (PT100) et son format 75:100 (PT75) nous sont apparus comme les plus adaptés. Ils nécessitent de dévisser les 4 écrous et de retirer délicatement les deux bacs dans lesquels ont décanté les MES (Figure 9), et de les transvaser dans les flacons. Pour le Phillips, il convient de le porter et le sortir de l'eau à deux (pour son modèle acier) en bouchant les deux orifices pour éviter des pertes de MES. Pour la récupération des MES, il convient de le mettre à la verticale au-dessus d'un récipient de 10L, pour récupérer l'ensemble du volume d'eau du piège avec les MES présentes à l'intérieur. La récupération se fait au bout de plusieurs minutes en laissant couler dans le récipient de 10L à travers l'orifice de 4 mm, ou bien de manière plus rapide en ouvrant un côté du piège. Pour le GEACOS, au-delà du fait qu'il est très compliqué de démonter chaque section et de récupérer sans pertes, le piège s'est très souvent ouvert entre une ou deux sections au moment du retrait et les membranes étaient souvent en travers avec des accumulations de MES grossières dans les sections censées être « fines ». Dans cet exercice, nous avons, quoiqu'il en soit, regroupé les MES de chacune des sous-sections du GEACOS.

D'un point de vue de la quantité de MES récupérées, l'ensemble des pièges testés permet de collecter beaucoup plus de MES qu'un prélèvement manuel gros volume. Généralement, au bout de deux semaines de déploiement, ce sont entre 10 et 50 g de MES (poids sec) qui ont été collectés par les pièges alors que les prélèvements ponctuels permettaient de collecter seulement 1 g de MES. Plus précisément, lors des périodes de débit les plus faibles (périodes n°1 à 4), ce sont les pièges PT100 et PT75 qui ont permis de collecter les masses de MES les plus importantes avec une moyenne de ~36 g, contre ~22 g récupérés pour les pièges GEACOS et Phillips.



Figure 9 : Photo de débris végétaux piégés au niveau des trous d'entrée et sortie des pièges GEACOS (GEC) et Phillips (PHI) et bac du piège à particule de type OSR (PT100) rempli de MES.

Pour finir, d'un point de vue du tarif et de la durabilité, la confection d'un piège en acier inoxydable revient beaucoup plus cher (~1000€), mais ces pièges sont très faciles à nettoyer et sont utilisables « à vie », contrairement à du matériel en PVC qu'il conviendrait de changer au bout d'une année de service maximum.

En conclusion, et en se fiant uniquement aux 10 périodes de déploiement/retrait effectuées sur ce site de l'Ardières, le PAP de type OSR au format 75:100 nous est apparu comme le piège le plus simple à utiliser/déployer, et pour lequel la phase de récupération des MES nous semble la plus aisée. Le piège Phillips pourrait être une bonne alternative, mais il conviendrait d'utiliser un modèle dans un matériau plus léger tout en trouvant des astuces pour optimiser son déploiement et sa stabilité dans le cours d'eau. Pour finir, le GEACOS nous est apparu relativement compliqué à utiliser dans cette configuration et nécessiterait des ajustements pour faciliter son utilisation (sections vissées, structure des tamis/filtres plus robustes...).

4. RESULTATS

4.1 COMPARAISON DES MES ECHANTILLONNEES PAR LES DIFFERENTS PIEGES A PARTICULES

4.1.1 Distributions granulométriques

Les distributions granulométriques des MES collectées par les différents PAP et par prélèvement manuel sont inférieures à 200 μm , comme sur l'exemple des MES prélevées lors de la quatrième phase de déploiement du 7 au 21 juin 2022 (Figure 9). Ces distributions présentent trois modes principaux à 2-4 μm , 10-20 μm et 40-70 μm . Toutefois et comme illustré sur la Figure 9, les distributions granulométriques des MES des deux prélèvements manuels sont proches mais significativement différentes des distributions des MES échantillonnées au moyen des 4 différents pièges. En effet, les proportions du second mode (10-20 μm) des MES échantillonnées par les pièges sont plus faibles que celles des MES prélevées manuellement, au profit d'une augmentation des proportions du troisième mode (40-70 μm). Sur l'exemple présenté et pour l'ensemble des périodes échantillonnées, la différence de proportions du mode le plus grossier avec les échantillons prélevés manuellement est plus faible pour le piège de type Phillips que pour les trois autres pièges testés (GEC, PT75, PT100).

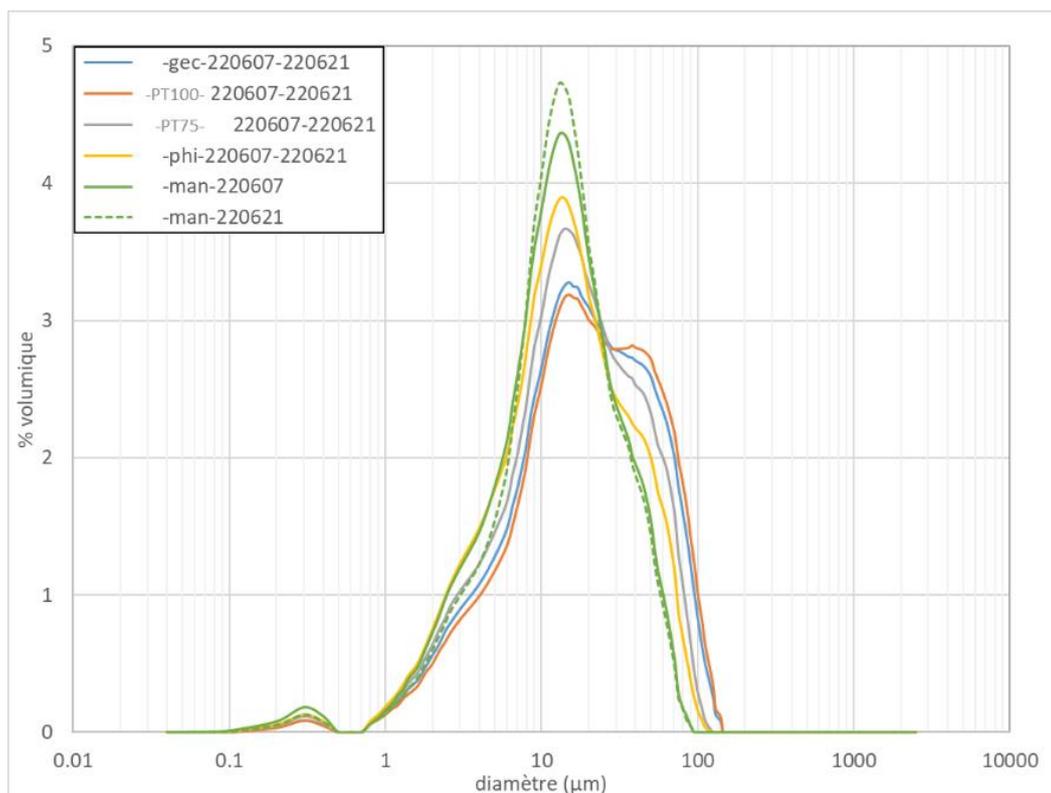


Figure 9 : Contribution relative (en % volumique) des différentes classes de taille des MES prélevées manuellement (MAN) et par les 4 pièges à particules (PT100, PT75, PHI et GEC) sur la période du 07/06/2022 au 21/06/2022.

Sur l'ensemble des 10 phases de déploiement des pièges (Figure 10), les résultats des distributions granulométriques exprimées à partir du grain médian (D50) sont relativement faibles et peu variables (12 à 43 µm). Seul le prélèvement du 6 au 20 décembre 2022, pour le GEACOS et le Phillips, présente des données « extrêmes » avec des MES très sableuses (D50 de 800 µm). Au-delà de ces deux échantillons, nous pouvons noter que quelles que soient les conditions hydrologiques, les grains médians des MES prélevées par les différents pièges (en moyenne pour GEC : 19 µm ; PT100 : 19 µm ; PT75 : 21 µm ; PHI : 16 µm) sont très proches des grains médians des MES prélevées manuellement (moyenne de 16 µm). La représentation en box-plot des écarts relatifs des grains médians par rapport aux prélèvements manuels (Figure 10) montre que les MES prélevées par le GEC, PT100 et PT75 sont plus « grossières » que les MES prélevées manuellement, avec des écart-relatifs médians de 17% pour le GEC et PT100 et de 21 % pour le PT75. En revanche, la granulométrie (D50) des MES piégées par le PHI est similaire à celles collectées manuellement. Un test de Wilcoxon (test non paramétrique permettant de comparer deux échantillons appariés) a été appliqué pour comparer les 10 périodes de déploiement deux à deux et définir si les résultats obtenus pour chacun des pièges étaient significativement différents ou non de ceux obtenus par prélèvement manuel. Les observations effectuées pour la granulométrie (D50 ; Figure 10) sont confirmées par le test de Wilcoxon, qui estime que seul le piège de type Phillips présente une granulométrie (D50) des MES qui n'est significativement pas différente de la granulométrie des MES collectées manuellement. En effet, les pièges GEC, PT100 et PT75 présentent une granulométrie significativement plus grossière que les MES collectées manuellement. Ces résultats vont dans le sens de

précédentes constatations effectuées par Masson et al. (2018) pour PT100 et par Harhash et al., (2023) dans un récent article sur différents pièges à particules, stipulant que les MES prélevées par les pièges à particules sont plus grossières que les MES prélevées manuellement. Harhash et al. (2023) ont mis en évidence qu'en conditions contrôlées, les pièges à particules montraient des limitations pour piéger les particules inférieures à 20 µm.

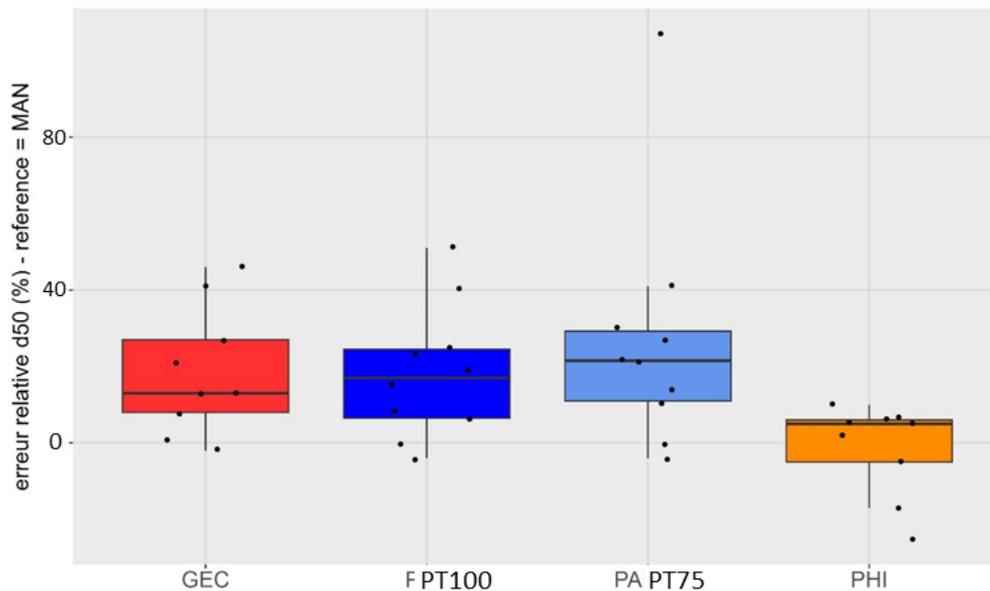


Figure 10 : Grain médian (D50) des particules échantillonnées ponctuellement (MAN) et de manière intégrative par les 4 pièges à particules (PT100, PT75, PHI et GEC) en fonction des conditions de débit et box-plot des écarts relatifs de chaque piège par rapport à la moyenne du grain médian des MES prélevées manuellement.

4.1.1 Concentrations en COP

Les concentrations en COP sont au même titre que la granulométrie un paramètre important de caractérisation des MES/sédiments. Les concentrations en COP obtenues lors des 10 périodes de déploiement montrent une grande variabilité contrairement aux résultats obtenus pour la granulométrie (Figure 11). En effet, les concentrations en COP dans les échantillons prélevés manuellement montrent une claire décroissance lors des 5 premières phases de déploiement en passant de 125 à 68 g/kg alors que les concentrations présentent une nette augmentation lors des 5 dernières phases de déploiement, en passant de 77 à 122 g/kg. Les concentrations en COP dans les MES collectées par les différents pièges montrent une dynamique temporelle qui est identique à celle notée pour les concentrations en COP des MES prélevées manuellement. De plus, les concentrations en COP des MES prélevées par le PT100, le PT75 et le PHI sont statistiquement (test Wilcoxon) identiques aux concentrations en COP des MES prélevées ponctuellement avec une médiane des écarts relatifs de -4%, -5% et -18% respectivement (Figure 11). En revanche, le GEC présente des concentrations en COP qui sont significativement inférieures aux concentrations de MES prélevées manuellement, avec un écart relatif médian de -21%.

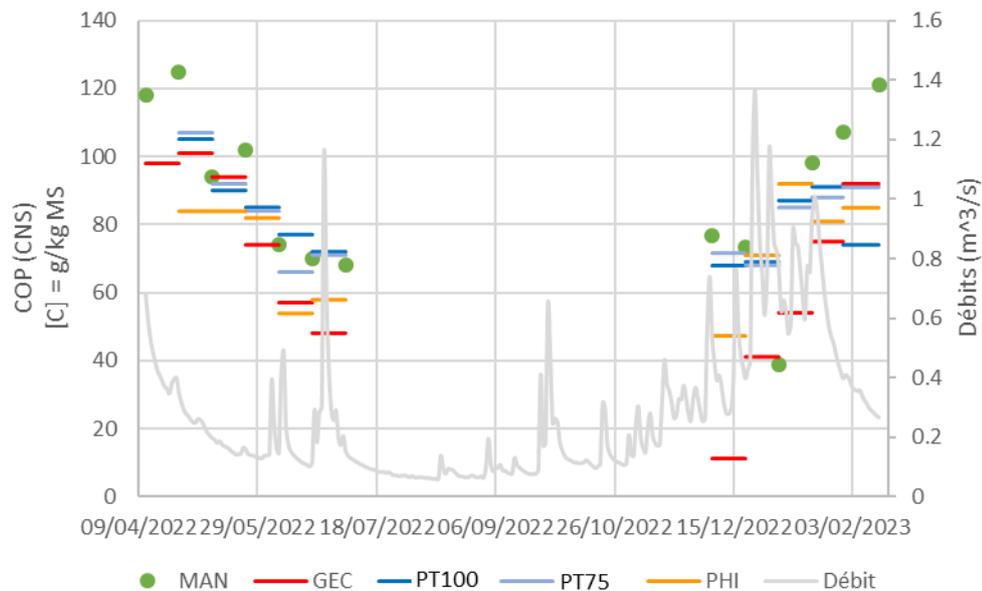


Figure 11 : Concentrations en carbone organique particulaire (COP) dans les particules échantillonnées ponctuellement (MAN) et de manière intégrative par les 4 pièges à particules (PT100, PT75, PHI et GEC), en fonction des conditions de débit sur la première phase de déploiement et box-plot des écarts relatifs de chaque piège par rapport à la moyenne du COP des MES prélevées manuellement.

4.1.2 Concentrations en azote total

De manière similaire au COP, les concentrations en azote total particulaire (NTP) présentent une grande variabilité des concentrations dans les MES échantillonnées manuellement, avec des concentrations comprises entre 3.4 et 17 g.kg^{-1} (Figure 12). La dynamique temporelle est également similaire à celle notée pour le COP, avec une décroissance des concentrations sur les 5 premières périodes de déploiement et une augmentation des concentrations lors des 5 dernières phases de déploiement. Cette variabilité temporelle est très bien enregistrée par les différents pièges testés. En revanche, la comparaison des concentrations en NTP dans les MES des pièges par rapport à celles des MES prélevées manuellement montre une sous-

estimation significative pour le GEC (médiane de -32%), le PT100 (-14%) et le PT75 (-16%). Cette sous-estimation pour le NTP est en revanche non significative pour le piège PHI, ce qui rejoint la constatation effectuée pour la granulométrie (D50).

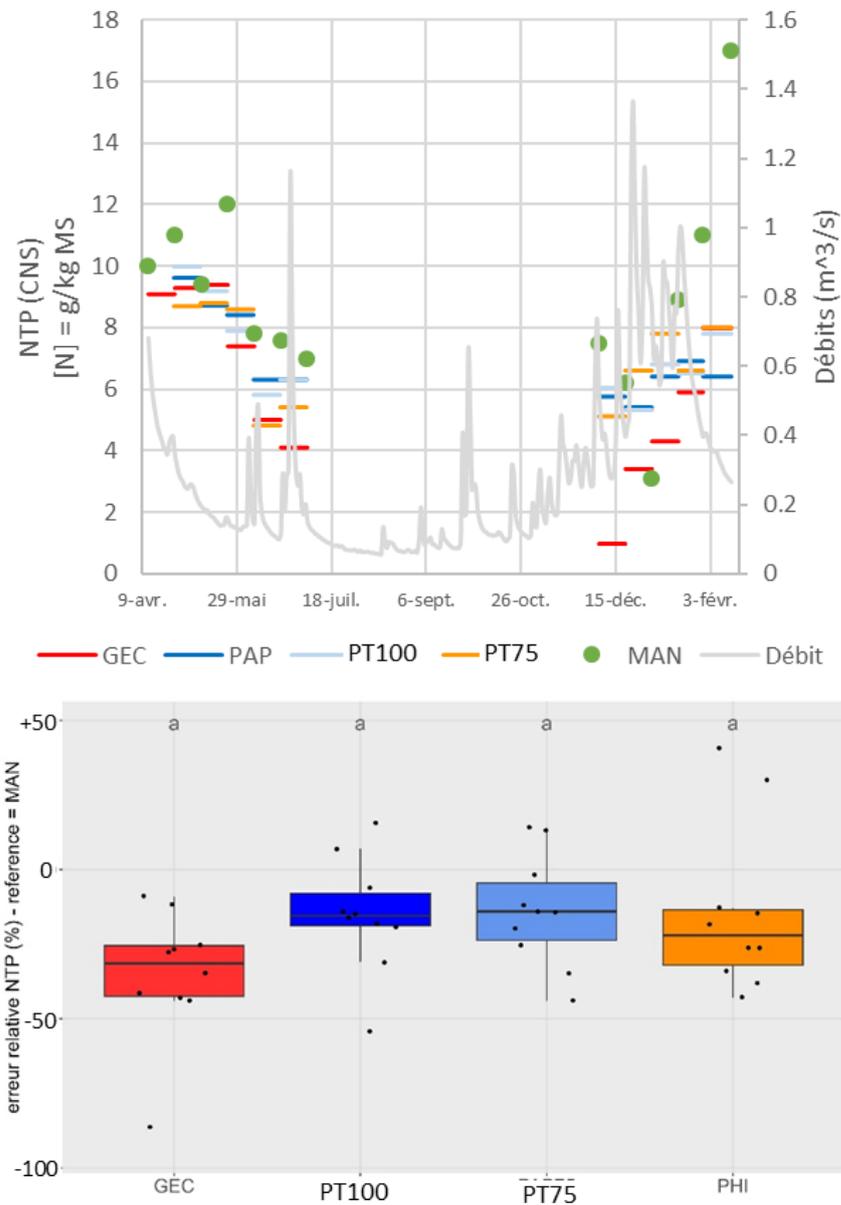


Figure 12 : Concentrations en azote total particulaire (NTP) dans les particules échantillonnées ponctuellement (MAN) et de manière intégrative par les 4 pièges à particules (PT100, PT75, PHI et GEC), en fonction des conditions de débit sur la première phase de déploiement et box-plot des écarts relatifs de chaque piège par rapport à la moyenne du NTP des MES prélevées manuellement.

4.1.4 Concentrations en éléments traces et majeurs

Nous avons regroupé les éléments traces et majeurs de manière à faire ressortir ceux pour lesquels il n'y avait jamais de biais, quel que soit le piège utilisé, et ceux pour lesquels des biais étaient observés en fonction de certains pièges. Pour identifier la significativité des éventuels biais, un test de Wilcoxon a été systématiquement appliqué afin de comparer deux à deux les différences entre pièges et les prélèvements manuels lors des dix périodes de déploiement. La synthèse des résultats obtenus est compilée dans le tableau 2.

Tableau 2 : Synthèse des résultats des tests de Wilcoxon ($p= 0.05$) permettant d'établir si les concentrations en éléments traces ou majeurs dans les MES collectées par les 4 pièges (GEC, PT100, PT75, PHI) sont significativement différentes (rouge ; « - » : sous-estimation; « + » : surestimation) ou non (vert) des concentrations obtenues dans les MES collectées manuellement.

	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hg	K	La
GEC	-		-	+		-	-	-	-		-	-	-	-	-	-		
PT100	-		-				-	-	-			-		-		-		
PT75	-		-	+				-								-		
PHI	-						-	-	-			+				-		
	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Ni	P	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
GEC	-	-	-	-	+	-	-	-			-						-	-
PT100		-	-	-	+	-	-				-							-
PT75	-		-	-	+	-	-				-							
PHI			-	+		+					-							-

- Éléments ne présentant aucun biais significatif pour les 4 pièges

Sur les 36 éléments analysés dans les MES, 12 éléments (Al, Ba, Ce, K, La, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl et U) ne présentent aucune différence significative entre leurs concentrations dans les MES collectées par les 4 pièges et les MES échantillonnées par prélèvement ponctuel. Ces résultats permettent de dire que pour l'ensemble de ces éléments, et pour les conditions hydrologiques rencontrées sur le site de l'Ardières, les 4 pièges testés sont bien en mesure de correctement refléter les concentrations particulières de ces éléments dans la rivière. Ces résultats confirment également que malgré l'identification d'un biais granulométrique pour les MES collectées par le GEC, le PT100 et le PT75, cela n'affecte pas les concentrations particulières de ces éléments. A titre d'exemple, la Figure 13 montre les concentrations en Al dans les MES collectées manuellement et au moyen des 4 pièges lors des deux phases de déploiement. Dans les échantillons ponctuels, les concentrations en Al semblent relativement plus importantes lors de la première phase de déploiement (du 26 avril au 5 juillet 2022 ; $83 \pm 7 \text{ g.kg}^{-1}$), que lors de la seconde phase de déploiement (6 décembre 2022 au 14 février 2023 ; $67 \pm 6 \text{ g.kg}^{-1}$). Cette tendance est clairement retranscrite par les 4 pièges avec des concentrations moyennes similaires pour la première phase de déploiement (GEC : 78 g.kg^{-1} ; PT100 : 84 g.kg^{-1} ; PT75 : 82 g.kg^{-1} ; PHI : 79 g.kg^{-1}) et la seconde phase de déploiement (GEC : 65 g.kg^{-1} ; PT100 : 66 g.kg^{-1} ; PT75 : 68 g.kg^{-1} ; PHI : 70 g.kg^{-1}). D'un point de vue des écarts relatif (Figure 13), les médianes des écarts relatifs sont très faibles et sont comprises entre -3% et -7%.

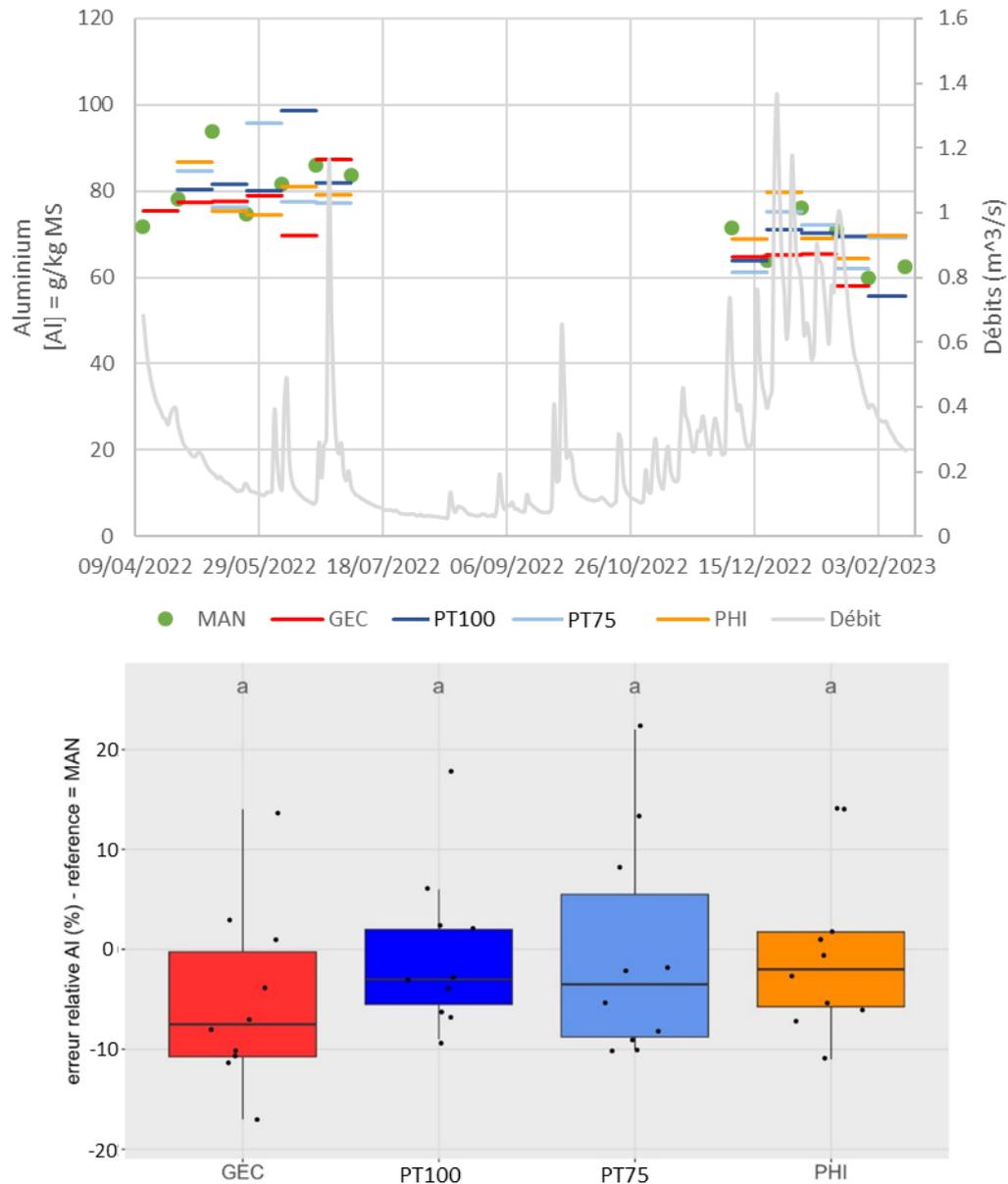


Figure 13 : Concentrations en aluminium (Al) dans les particules échantillonnées ponctuellement (MAN) et de manière intégrative par les 4 pièges à particules (PT100, PT75, PHI et GEC), en fonction des conditions de débit sur la première phase de déploiement et box-plot des écarts relatifs de chaque piège par rapport à la moyenne de Al des MES prélevées manuellement.

- Des biais limités pour les pièges PT75 et PHI

Pour les 4 pièges testés, et pour l'ensemble des 36 éléments majeurs et traces analysés dans les MES collectées, ce sont les pièges de type Phillips (PHI) et le piège miniaturisé de type OSR (PT75) qui montrent le moins de biais. En effet, suite aux tests de Wilcoxon, visant à tester les différences de chaque période de déploiement entre le résultat des pièges et la moyenne des prélèvements ponctuels, il apparaît que près de 24 éléments pour le PT75 (soit 67%) et 25 éléments pour PHI (soit 69%), ne présentent pas de différences significatives. De plus, il est à noter que des biais très importants pour Cr, Ni et Mo (jusqu'à +800%) ont été notés pour le piège PHI, en raison d'une contamination importante liée à sa confection en acier inoxydable. En effet, comme ce piège a été confectionné juste avant son utilisation lors

de cet exercice, nous avons eu une contamination pour ces trois éléments qui a perduré pendant presque la totalité de l'exercice (Figure 14). Nous pouvons ainsi constater que les concentrations en Mo dans les MES piégées par le PHI ont été 2 à 10 fois supérieures aux concentrations en Mo dans les MES collectées manuellement.

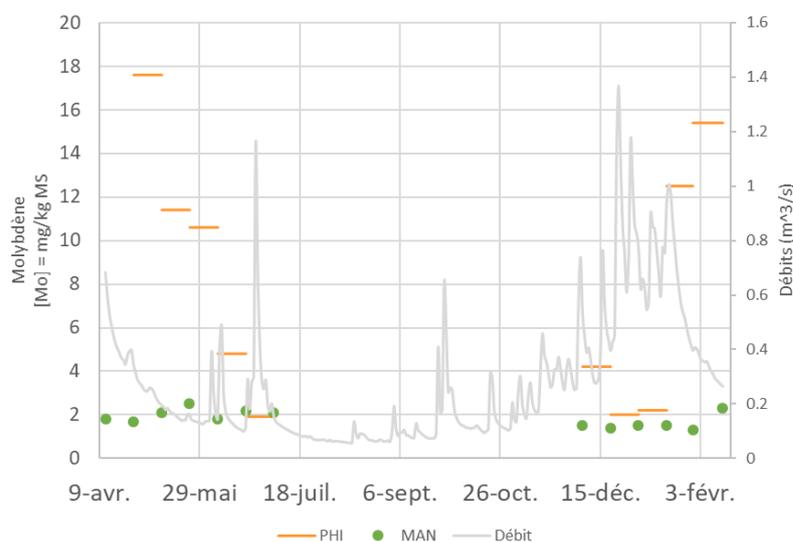


Figure 14 : Concentrations en molybdène (Mo) dans les MES prélevées manuellement (MAN) et au moyen du piège de type Phillips (PHI) en fonction des conditions de débits sur l'Ardières.

Contrairement au PT75, le piège de type Phillips (PHI) présente une sous-estimation significative des concentrations en Bi, Cd et Zn avec une médiane des différences relatives de -8, -18 et -14% et une surestimation des concentrations en B de +17%. Pour le PT75 les différences significatives ont été notées pour As, Na, P et Li avec des médianes des différences relatives de -16%, +17%, -22% et -9% respectivement.

Pour le piège PT100, des biais significatifs ont été notés pour un plus grand nombre d'éléments puisque seulement 20 éléments majeurs et traces sur les 36 analysés ne montrent pas de différences significatives, soit 56%. Le PT100 montre des différences significatives pour les éléments As (-16%), Na (+15%), et P (-20%), comme pour le PT75, et pour Bi (-10%), Cd (-13%), Cr (-8%) et Zn (-11%), comme pour le piège de type PHI.

Excepté pour les problèmes de contamination en Cr, Ni et Mo du piège PHI, avec de très fortes surestimations, il convient de constater que même si des différences significatives ont été identifiées, les biais des concentrations sont rarement supérieurs à $\pm 20\%$. Des différences sont donc bien identifiées entre les MES collectées par les pièges (PHI, PT100 et PT75) et les MES collectées manuellement, mais ces différences sont comprises dans une gamme qui est celle des incertitudes analytiques (10 à 20%).

- Biais systématique pour les 4 pièges testés : Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se

Lors de cet exercice et pour l'ensemble des pièges testés, nous avons noté que les concentrations particulières de 7 éléments (Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se) étaient statistiquement (Test de Wilcoxon) différentes des concentrations rapportées dans les MES collectées manuellement. Excepté pour le piège Phillips (PHI) pour Ni et Cr en raison du problème de contamination liée au piège lui-même, ce biais des concentrations correspond presque systématiquement à une sous-estimation des concentrations dans les MES

collectées par les pièges. Ce résultat suggère que pour ces éléments et à l'échelle de ce cours d'eau, l'échantillonnage des MES via l'utilisation d'un piège à particule affecte systématiquement les concentrations de ces éléments. La figure 15 illustre les concentrations en mercure (Hg) au cours du temps dans les MES collectés manuellement et au moyen des 4 pièges testés, ainsi que les box-plots des écarts relatifs des concentrations en Hg dans les MES des pièges par rapport aux concentrations en Hg dans les MES collectées manuellement. Nous constatons que les concentrations en Hg dans les MES collectées manuellement sont assez variables, puisque qu'elles sont comprises entre 0.098 et 0.177 mg.kg⁻¹. En revanche, les concentrations en Hg dans les MES des pièges sont généralement inférieures, avec à titre d'exemple des concentrations comprises entre 0.027 et 0.127 mg.kg⁻¹ pour les MES collectées par GEC.

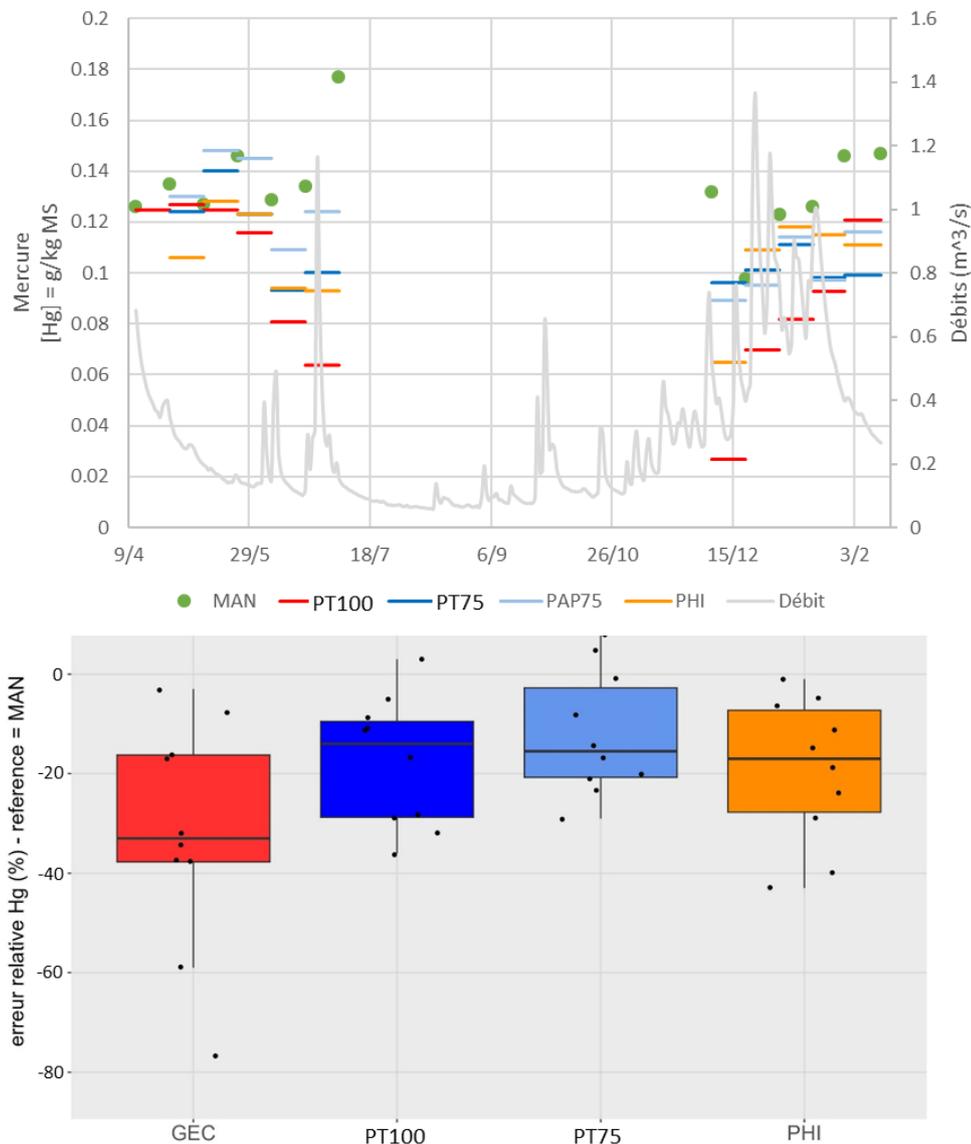


Figure 15 : Concentrations en mercure (Hg) dans les particules échantillonnées ponctuellement (MAN) et de manière intégrative par les 4 pièges à particules (PT100, PT75, PHI et GEC), en fonction des conditions de débit sur la première phase de déploiement et box-plot des écarts relatifs de chaque piège par rapport à la moyenne de Hg des MES prélevées manuellement.

Les box-plots des écarts relatifs montrent que les concentrations en Hg sont systématiquement inférieures à celles des MES collectées manuellement avec des sous-estimations médianes de -14% pour le PT100, -16% pour le PT75, -17% pour le PHI, et -33% pour le GEC. Bien que ces différences soient significatives, ces sous-estimations sont comprises dans l'incertitude analytique de l'analyse en Hg ($\pm 15\%$) pour le PT100, PT100 et le PHI.

A ce jour et avec le jeu de données actuel, il est difficile de déterminer quel(s) facteur(s) est(sont) à l'origine de cette différence pour ces éléments (Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se) et pour les 4 pièges testés. Sur la Figure 16, nous avons représenté les différences relatives des concentrations de ces 7 éléments (Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se) dans les MES des 4 pièges par rapport aux prélèvements manuels, en fonction des conditions moyennes de débit de chaque période de déploiement. Pour les débits moyens supérieurs à $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, nous pouvons constater que la sous-estimation des concentrations s'établit entre 0% et 47%. En revanche, nous pouvons noter que pour les débits inférieurs à $0.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, les sous-estimations de ces concentrations sont nettement plus prononcées avec des sous-estimations de l'ordre de -77% pour le GEC, de -65% pour le PT100, de -63% pour le PHI et pour le PT75.

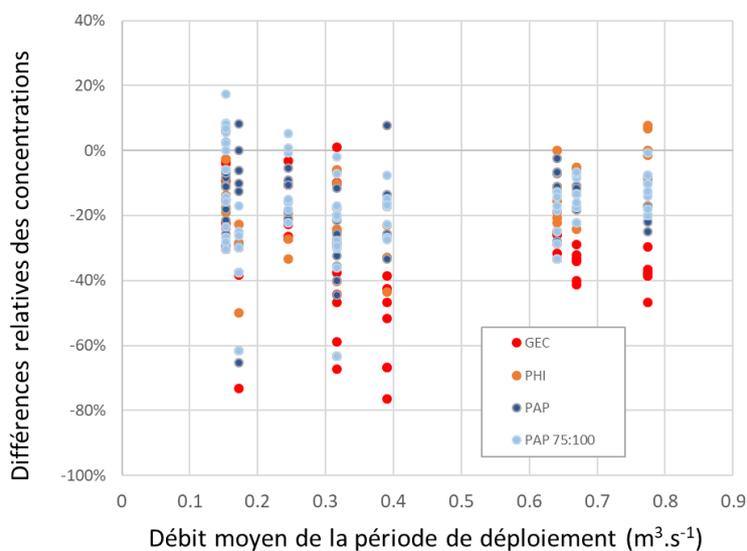


Figure 16 : Différences relatives des concentrations pour Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni et Se pour chaque période de déploiement des pièges (GEC, PHI, PT100, PT75) par rapport à la moyenne des concentrations dans les MES prélevées avant et après déploiement des pièges, en fonction des débits moyens de chaque période de déploiement.

Comme aucune relation n'a pu être identifiée entre ces sous-estimations et les éventuels biais granulométriques, cela suggère une hypothèse précédemment évoquée dans un précédent rapport Aquaref (Masson et al., 2021), à savoir que les conditions dans les pièges favorisent la mise en place de processus de dégradation oxydante/anoxique de la matière organique, favorisant le relargage des éléments liés à cette matière organique et/ou aux particules oxydantes (oxydes de fer et Mn). La sous-estimation systématique des concentrations en Mn dans les MES des pièges corroborent cette hypothèse, suggérant une réduction et solubilisation des oxydes de Mn et métaux associés, dans les MES collectées par les pièges. Ainsi, nous pouvons imaginer que ces processus sont d'autant plus marqués

lorsque les conditions de débit, et donc d'oxygénation dans le piège, sont faibles. Masson et al., (2021) avait fait cette même constatation sur des MES collectées sur des périodes de 4 semaines, au moyen du PT100 sur le Haut-Rhône, mais ils avaient montré que ces sous-estimations étaient valables pour des éléments traces différents, à savoir le Cu, Zn et Pb. Ces résultats et ceux de Masson et al. (2021) suggèrent également que ces biais sont très certainement liés à la qualité des particules du cours d'eau et aux conditions d'exposition (débit, durée de déploiement du piège...).

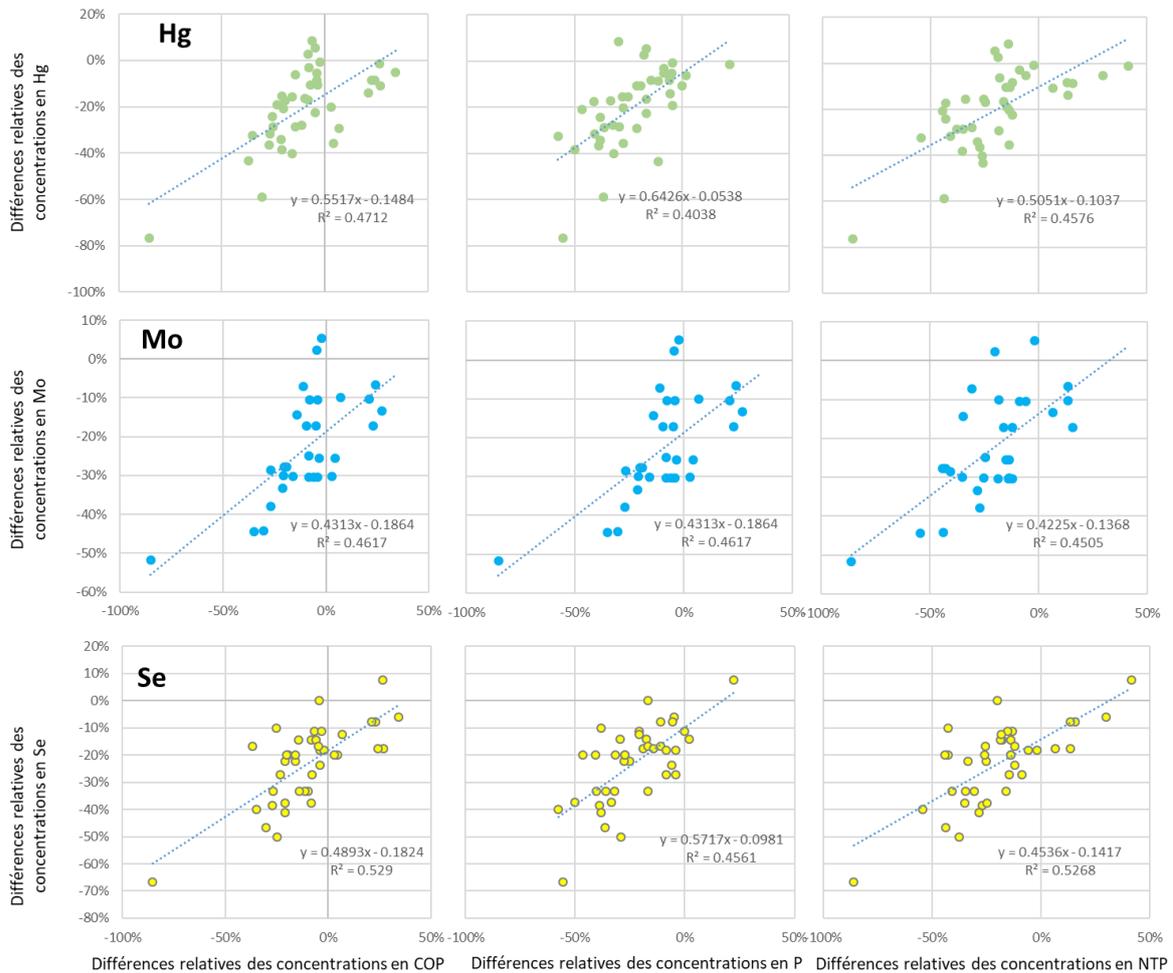


Figure 17 : Différences relatives de concentrations en Hg, Mo et Se pour les 10 périodes de déploiement et les 4 pièges en fonction des différences relatives de concentrations en COP, P et NTP.

Afin d'illustrer cette hypothèse, nous avons mis en regard les différences relatives des concentrations en Hg, Mo et Se avec les différences relatives en carbone organique particulaire (COP) et deux autres constituants de la matière organique, le phosphore (P) et l'azote total (NTP), (Figure 17). Nous constatons que les sous-estimations des concentrations en Hg, Mo ou Se sont globalement liées à une décroissance des concentrations en COP, P ou NTP, ce qui corrobore notre hypothèse. En effet, ces graphiques permettent de dire ici pour Hg, Mo et Se, que les sous-estimations sont en partie expliquées par une dégradation/solubilisation de la matière organique et de ces trois métaux. Cette hypothèse semble cohérente puisque Hg est connu pour être un élément avec une forte affinité pour la matière organique (e.g. Mason and Lawrence, 1999 ; Chakraborty et al., 2015).

Pour les autres éléments (Ca, Ni, Ag, Mn), ces sous-estimations des concentrations ne montrent pas de relation avec la diminution des concentrations en COP, P ou NTP dans les pièges. De la même manière que pour Hg, Mo ou Se, ces sous-estimations ne sont pas corrélées à la granulométrie. Nous avons seulement pu noter que les sous-estimations des concentrations en Ni étaient en partie expliquées par la sous-estimation des concentrations en Mn (Figure 18).

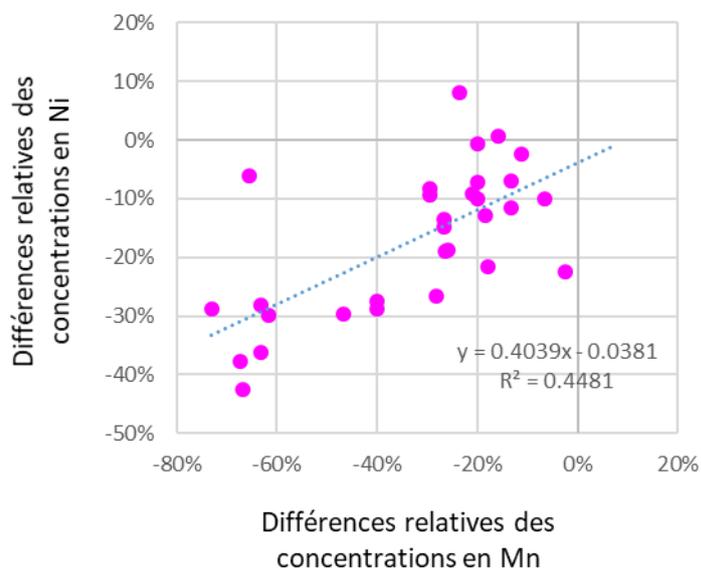


Figure 18 : Différences relatives de concentrations en Ni pour les 10 périodes de déploiement et les 4 pièges en fonction des différences relatives de concentrations en Mn.

Ces résultats suggèrent que la dégradation de la matière organique dans les pièges s'effectue à travers la consommation de l'oxygène, mais également via la réduction/solubilisation des oxydes de Mn, phases porteuses sur lesquelles le Ni doit être majoritairement associé. Pour les sous-estimations en Ca et en Ag, il est actuellement difficile d'avancer une explication à ce biais identifié dans les particules collectées au moyen des pièges.

- Le GEACOS : des biais pour la majorité des éléments traces et majeurs

Pour 24 des 36 éléments analysés dans cet exercice (Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se, V, Be, Co, Cu, Ga, Pb, Bi, Cd, Cr, Zn, As, Na, P, B, Fe, Li et Mg), le piège GEACOS présente des concentrations dans les MES qui sont significativement différentes des concentrations dans les MES collectées manuellement. L'exemple des résultats pour Cu (Figure 14) semble montrer un biais qui est notamment prononcé sur la deuxième phase de déploiement (6 décembre au 14 février 2023), caractérisée par des débits plus importants (Figure 8B). En effet, sur ces 5 périodes de déploiement, alors que les concentrations moyennes dans les MES collectées manuellement sont de l'ordre de 163 mg.kg^{-1} , les concentrations moyennes en Cu dans les MES collectées par le GEACOS sont de seulement 107 mg.kg^{-1} . Cette constatation à travers l'exemple du Cu suggère que le GEACOS montre des limites pour échantillonner de manière représentative les MES qui sont dans la colonne d'eau lorsque le débit est soutenu. A travers cet exercice, c'est le piège qui a montré le plus de limite, avec

seulement 33% des éléments analysés qui n’ont pas montré de différences significatives avec les concentrations mesurées dans les MES ponctuelles. Il est difficile de déterminer quelles sont les causes d’un tel biais, mais les différentes phases de récupération des MES avec le GEACOS nous ont montré qu’il était souvent en travers de la rivière, et que les larges sections de ce piège engendraient des accumulations de feuilles qui devaient influencer sur le piégeage représentatif des MES. La phase de récupération des MES collectées par le GEACOS s’est également avérée délicate et pourrait apporter un biais non-négligeable sur les résultats. Toutefois, ces constatations ne sont issues que d’une seule série de déploiements sur une seule et même rivière (L’Ardières), suggérant de répéter ce type d’approche sur d’autres cours d’eaux et rivières, en mettant notamment en œuvre des améliorations pour le déployer d’une manière plus efficace.

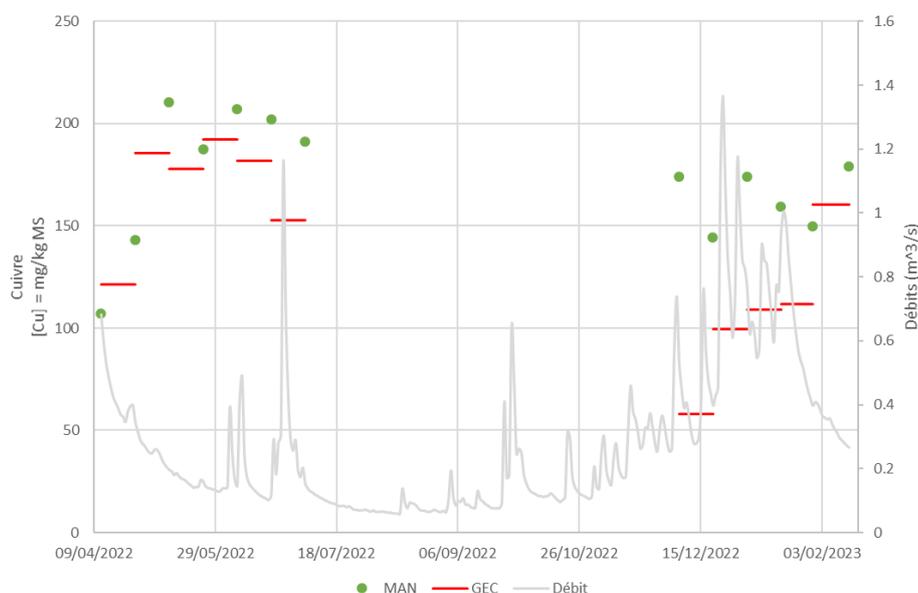


Figure 14 : Concentrations en cuivre (Cu) dans les particules échantillonnées ponctuellement (MAN) et par le piège de type GEACOS (GEC), en fonction des conditions de débit sur la première phase de déploiement

4.2 COMPARAISON DES MES ET DES SEDIMENTS DE SURFACE

Depuis quelques années, Aquaref a produit de nombreux rapports mettant en avant la pertinence de l’utilisation des MES (collectées manuellement ou via des pièges) comme alternative à la surveillance des contaminants dans les sédiments de surface (e.g. Yari et al., 2019 ; Dabrin et al., 2020). En effet, la directive cadre sur l’eau demande aux états membres d’effectuer une analyse des tendances temporelles des contaminants hydrophobes dans la matrice sédimentaire. Or cette analyse tendancielle s’effectue à travers l’échantillonnage de sédiments de surface (4 fois par an au maximum) pour lequel de nombreuses incertitudes persistent : impossibilité de dater correctement le dépôt de sédiments échantillonnés, variabilité qualitative (e.g. granulométrie) des échantillons entre les différents prélèvements, résultats en dessous des limites de quantification lorsque le sédiment est trop grossier. C’est ainsi que l’échantillonnage des MES, notamment via l’utilisation des pièges à particules apparaît comme une alternative pertinente pour faire face à toutes ces incertitudes, en proposant de plus, une intégration temporelle des MES lors de la période de déploiement des pièges.

Cette action, visant à comparer différents pièges, était l'occasion de comparer les concentrations en contaminants dans les MES prélevées, tout en effectuant un suivi dans les sédiments de surface. La figure 15 représente une analyse en composante principale de l'ensemble des données acquises pour les MES collectées manuellement, par les 4 pièges, ainsi que dans les sédiments de surface.

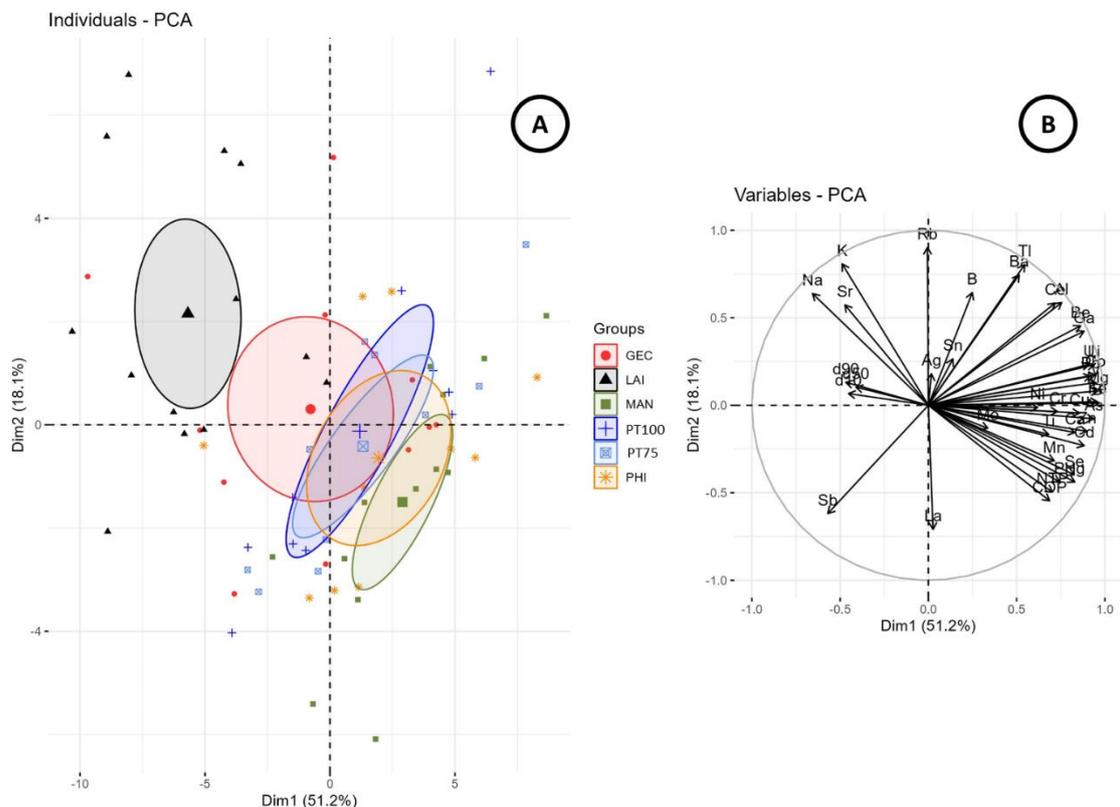


Figure 15 : Analyse en composante principale de l'ensemble des paramètres analysés (granulométrie, COP, éléments majeurs et traces) dans les sédiments (LAI : laisses de crue) et dans les MES collectées manuellement et par les 4 pièges testés (GEC, PAP, PT100, PT75). A) Graphique des individus (plan des composantes principales 1 et 2 représentant 69% de la variance totale) regroupés en fonction du type de prélèvement. B) Graphique de variables projetées dans le même plan factoriel.

Cette représentation permet de visualiser les constatations effectuées précédemment, à savoir que les MES collectées par les pièges PHI, PT100 et PT75 ont une composition (signature chimique) proches de celle des MES collectées manuellement. Il apparaît également que le piège GEC collecte des MES dont la composition s'éloigne un peu plus de celle des MES collectées manuellement. De manière très distincte, nous voyons que les sédiments de surface (LAI) se détachent des MES collectées manuellement ou via les 4 pièges. En regardant les paramètres qui permettent de discriminer les MES et les sédiments de surface sur ces deux composantes principales, nous constatons que les sédiments diffèrent des MES en raison de concentrations plus importantes en Na, Sr et K et de concentrations moins importantes en COP, Hg, Se et Mn. Ces plus fortes concentrations en Na, Sr et K sont difficilement explicables, mais l'appauvrissement en COP, Hg, Se et Mn, rejoint nos précédentes constatations effectuées sur ces mêmes éléments entre les MES collectées via les pièges et les MES collectées manuellement. En effet, dans le cas des sédiments, il semblerait que la mise en place des processus de la dégradation de la matière organique soit encore plus prononcés/marqués, très probablement en raison de dépôts anciens (> 2 semaines), engendrant une mise en place plus marquée des processus diagenétiques (dégradation de la matière organique) et donc une solubilisation plus marquée de Hg, Se et Mn (liés à la matière organique ou aux oxydes de Mn).

A l'échelle temporelle de cette action, il est difficile de mettre en avant qui, entre les MES ou les sédiments de surface, se révèle la matrice la plus pertinente pour une évaluation temporelle de contamination. En effet, cet exercice a été mené à travers 10 périodes de déploiement des pièges, en 2 phases réparties sur une période de moins d'un an. Nous pouvons toutefois noter que pour certains métaux comme le cuivre (Cu ; Figure 16), les concentrations dans les MES prélevées manuellement, sont contrastées entre la phase printanière/estivale (moyenne de $190 \pm 25 \text{ mg.kg}^{-1}$, entre avril à juillet 2022) et la seconde phase hivernale ($163 \pm 14 \text{ mg.kg}^{-1}$, de décembre 2022 à février 2023). Cette différence de concentrations entre ces deux périodes est bien reflétée par les pièges à particules, comme dans les MES collectées par le PT75 avec des concentrations de $206 \pm 30 \text{ mg/kg}$ pour la première phase et $156 \pm 18 \text{ mg/kg}$ lors de la seconde phase (Figure 16). Pour les sédiments de surface, ces concentrations sont bien plus faibles, beaucoup plus variables et peu contrastées entre les deux phases de prélèvements, avec des concentrations de $73 \pm 34 \text{ mg/kg}$ pour la première période et de $87 \pm 31 \text{ mg/kg}$.

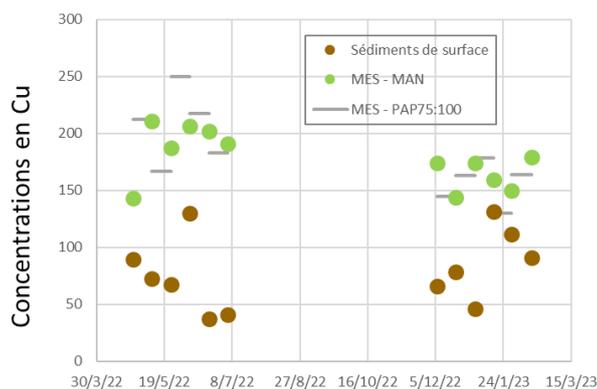


Figure 16 : Concentrations en Cuivre (Cu) dans les sédiments de surface et dans les MES collectées manuellement et par piège à particules (PT75) entre avril et juillet 2022 et entre Décembre 2022 et février 2023.

Au-delà de ces concentrations en Cu, qui sont deux fois plus faibles dans les sédiments de surface par rapport aux MES, c'est la variabilité des concentrations en Cu pour chacune des phases de déploiements qui pose soucis. En effet, pour chacune des deux phases de déploiements, les concentrations sont très variables puisque les déviations relatives standards (RSD) sont de 46% sur la première phase et de 36% sur la seconde phase. A l'inverse, cette variabilité est très contenue pour les concentrations en Cu dans les MES collectées manuellement ou via les pièges, avec des RSD <15% sur les deux phases de déploiement. Bien que cette comparaison soit limitée sur la durée, cette forte variabilité des concentrations dans les sédiments de surface montre combien l'identification de tendances temporelles de contaminations significatives est délicate. Ces constatations rejoignent les résultats de Yari et al. (2019) qui avait montré, en traitant de longues séries temporelles dans les MES et les sédiments de surface, que l'identification des tendances temporelles de contamination était plus aisément détectée dans les MES que dans les sédiments de surface, notamment en raison de cette forte variabilité des concentrations dans les sédiments. Ces constatations suggéraient de normaliser les concentrations des contaminants des sédiments de surface par la granulométrie ou par la teneur en matière organique selon les contaminants alors que cette normalisation n'était nécessaire en utilisant les concentrations dans les MES.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans cette étude, l'objectif était de tester différents pièges à particules en petits cours d'eau afin d'évaluer la représentativité des MES échantillonnés au moyen de ces outils, par rapport aux MES prélevées manuellement. Pour cela, 4 pièges ont été testés : le piège utilisé par le réseau OSR et GESB (PT100) ; son modèle réduit (PT75) ; le piège de type Philipps (PHI) ; et le GranulomEtric pAssive Capture of dissolved matter and Sediment (GEACOS), en les déployant sur 10 périodes de 15 jours sur un petit cours d'eau du Beaujolais, l'Ardières. Pour les comparer, nous avons systématiquement réalisé un prélèvement ponctuel manuel (gros volume) et qui était notre prélèvement référence. Cet exercice était aussi l'occasion d'effectuer un retour d'expérience sur l'utilisation de ces outils au quotidien en se basant sur plusieurs critères (e.g. facilité de déploiement, de nettoyage, de récupération des MES, quantité de MES collectées, tarif...).

Les MES collectées par les pièges GEACOS, PT100 et PT75 montrent un biais significatif de la distribution granulométrique (D50, de +17 à +21%) par rapport aux MES prélevées ponctuellement. Seul le piège de type Phillips (PHI) présente des MES dont la granulométrie (D50) est identique aux MES collectées manuellement. De la même manière, les concentrations en azote total (NTP) sont identiques entre les MES piégées par le piège de type PHI et les MES collectées manuellement. En revanche, les concentrations en NTP des MES du GEC, PT100 et PT75 montrent un biais significatif de -32%, -14% et -16% par rapport aux MES collectées manuellement. Pour l'ensemble des éléments traces et majeurs analysés, le piège de type GEACOS s'est montré le moins efficace, puisque seulement 33% des éléments analysés ont montré des concentrations significativement similaires aux MES collectées manuellement. Ces biais notés pour le GEC et pour un grand nombre de paramètres, nous semblent être en lien avec le comportement du piège dans le cours d'eau, mais aussi avec l'étape de récupération des MES qui n'est pas aisée, et lors de laquelle des pertes de MES peuvent intervenir. Pour les autres pièges, les concentrations en éléments traces et majeurs étaient plus fidèles aux concentrations obtenues dans les MES collectées manuellement. En effet, les résultats étaient en adéquation pour 56%, 67% et 69% des éléments analysés pour le PT100, PT75 et PHI, respectivement. D'une manière générale, ce sont près de 18 éléments (Al, Ba, Be, Ce, Co, Cu, Ga, K, La, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, U et V) qui n'ont jamais présenté de différences significatives dans ces trois pièges. En revanche, que soit pour ces trois pièges ou le GEC, nous avons systématiquement noté un biais pour 7 éléments : Ag, Ca, Hg, Mn, Mo, Ni, Se. Cette sous-estimation des concentrations ne semble pas être liée à une granulométrie plus grossière, mais serait expliquée par les processus de dégradation/solubilisation de la matière organique qui se mettent en place dans le piège, engendrant une solubilisation des métaux liés à cette matière organique (e.g. Hg, Mo et Se) et/ou aux oxydes de manganèse (e.g. Mn, Ni).

Bien que des différences aient été identifiées statistiquement pour certains paramètres dans les MES collectées par les différents pièges, il convient de noter que, excepté pour certains éléments comme Mn avec des sous-estimations prononcées (-70%), les sous-estimations sont en général comprises entre -10% et -20%. Ces sous-estimations sont donc dans une gamme qui est proche des incertitudes analytiques des laboratoires intervenant dans la réalisation des analyses effectuées dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques. A l'échelle du cours d'eau testé, cet exercice montre donc que les pièges à particules sont des outils très bien adaptés pour échantillonner les MES et évaluer les concentrations en contaminants dans la matrice particulaire des rivières. Dans le cadre de cet exercice, le PT75 et le PHI se sont avérés être les pièges présentant le moins de biais pour les éléments traces majeurs analysés. En croisant ces résultats avec notre retour d'expérience sur leur utilisation (déploiement, comportement dans le cours d'eau, récupération des MES...), le PT75 nous est apparu comme le piège le plus simple et le plus fiable pour un déploiement en petits cours d'eaux et pour lequel la phase de récupération des MES nous semble la plus aisée. Il conviendra toutefois

de s'assurer que les biais notés pour certains éléments traces et majeurs ne sont pas plus importants pour des contaminants organiques et qu'un déploiement sur des périodes temporelles plus importantes (1 mois) n'engendrent pas plus de biais (dégradation de la matière organique plus prononcée). Des expériences en conditions contrôlées permettraient également de répondre à ces interrogations et valider l'hypothèse d'un biais lié à la dégradation de la matière organique dans le piège.

De façon générale, cette étude confirme que les pièges à particules représentent un outil pertinent pour évaluer les tendances temporelles de contamination des cours d'eau dans la matrice particulaire. En effet, ils représentent une alternative aux prélèvements de sédiments de surface pour lesquels de nombreuses limitations existent (datation de l'échantillon, hétérogénéité du prélèvement entre les échantillons temporels, problèmes de limite de quantification dans les sédiments grossiers...). Il permet notamment de cibler la fraction fine des sédiments et d'intégrer la contamination durant la période de déploiement de l'outil. De nombreux réseaux d'observations (OSR, GESB...) les utilisent en raison de leur facilité de déploiement, surtout lorsque le réseau est spatialement étendu (grands fleuves comme le Rhône, le Rhin...). De nombreuses études ont montré leur intérêt pour évaluer les tendances temporelles et spatiales de contamination et couplé à un réseau de mesure MES, ils ont été utilisés pour évaluer les flux de contaminants. Cette étude confirme que les pièges à particules, et notamment leurs versions adaptées/miniaturisées, sont des alternatives robustes pour l'évaluation des tendances de contamination dans les petits cours d'eau. Il conviendra toutefois de conforter les résultats obtenus, en déployant le PT75 dans d'autres petits cours d'eau avec des typologies hydrologiques contrastées, des MES plus ou moins organiques et présentant une large gamme en termes de concentrations en contaminants.

Références bibliographiques

Berni C., Buffet A., Camenen B., Dabrin A., Lagouy M., Launay M., Le Bescond C., Le Coz J., Masson M., Perret E., Thollet F. 2017. Etude du fonctionnement des pièges à particules dans le canal hydraulique. Rapport OSR4 2015-2017, 30 pp.

Berni C., Bonenfant Y., Buffet A., Camenen B., Le Bescond C., Le Coz J., Lepahe H., Masson M., Thollet F. 2020. Etude et amélioration de l'efficacité d'échantillonnage des pièges à particules. Rapport OSR5 2018-2020, 46 pp.

C.E. 2000 « Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau ». Journal officiel des Communautés européennes n° L 327 du 22 décembre 2000.

2013/39/EU (2013) « Directive 2013/39/EU du Parlement Européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/EC et 2008/105/EC en ce qui concerne les substances prioritaires dans le domaine de la politique de l'eau ». Journal of the European Communities L226(1):1-17

Chakraborty, P., A. Sarkar, K. Vudamala, R. Naik, B. N. Nath 2015. Organic matter - A key factor in controlling mercury distribution in estuarine sediment. *Marine Chemistry* 173: 302-309.

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 2018 – 28 pp.

Gouy, V., L. Liger, S. Ahrouch, C. Bonnineau, N. Carluer, A. Chaumot, M. Coquery, A. Dabrin, C. Margoum, Pesce, S. 2021. Ardières-Morcille in the Beaujolais, France: A research catchment dedicated to study of the transport and impacts of diffuse agricultural pollution in rivers. *Hydrological Processes* 35(10).

Harhash, M., H. Schroeder, A. Zavorsky, J. Kamp, A. Linkhorst, T. Lauschke, G. Dierkes, T. A. Ternes and L. Duester 2023. Efficiency of five samplers to trap suspended particulate matter and microplastic particles of different sizes. *Chemosphere* 338: 139479.

Lepom, P., Brown, B., Hanke, G., Loos, R., Quevauviller, P., Wollgast, J., 2009. Needs for reliable analytical methods for monitoring chemical pollutants in surface water under the European Water Framework Directive. *Journal of Chromatography A* 1216, 302–315. Masson M., Dabrin, A., Coquery, M. 2021. Utilisation du piège à particules en conditions hydrologiques contrastées : évaluation de la représentativité des matières en suspension prélevées – Rapport AQUAREF, 30 pp.

Mason, R. P., A. L. Lawrence 1999. Concentration, distribution, and bioavailability of mercury and methylmercury in sediments of Baltimore Harbor and Chesapeake Bay, Maryland, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(11): 2438-2447.

Masson, M., H. Angot, C. Le Bescond, M. Launay, A. Dabrin, C. Miège, J. Le Coz, Coquery, M., 2018. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Science of the Total Environment* 637-638: 538-549.

Phillips J.M., Russell M.A., Walling D.E. 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: A simple methodology for small catchments. *Hydrological Processes* 14:2589-2602.

Schubert, B., Heininger, P., Keller, M., Ricking, M., Claus, E., 2012. Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments. *Trends in Analytical Chemistry* 36, 58–70. Simonneau, A., Simonneau, J., Hatton, M. 2020. Granulometric Passive Capture of dissolved matter & Sediment (GEACOS). Zenodo. doi.org/10.5281/zenodo.3676364

Schulze, T., Ricking, M., Schroter-Kermani, C., Korner, 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. *Journal of Soils and Sediments* 7, 361–367.

Simonneau, A., Simonneau, J., Hatton, M., 2020. Granulometric Passive Capture of dissolved matter & Sediment (GEACOS). Zenodo. DOI : 10.5281/zenodo.3676364.

Yari, A., Dabrin A., Coquery, M., 2019. Methodology for the evaluation of temporal trends of contaminants concentrations in sediments and suspended solids in continental aquatic systems. *Techniques - Sciences - Methodes* 114(6): 71-84.