

Représentativité des matières en suspension échantillonnées par les pièges à particules dans les cours d'eau

A. Dabrin, M. Masson, C. Le-Bescond, M. Coquery

Février 2019

Note technique

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, au titre de l'action « G2b3 Déploiement mise en place piège MES » du thème G « Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes ».

Auteurs :

Aymeric Dabrin
Irstea
aymeric.dabrin@irstea.fr

Matthieu Masson
Irstea
matthieu.masson@irstea.fr

Chloé Le-Bescond
Irstea
chloe.le-bescond@irstea.fr

Marina Coquery
Irstea
marina.coquery@irstea.fr

Vérification du document :

Anne Daniel
Ifremer
anne.daniel@ifremer.fr

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Les correspondants

AFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

Irstea : Marina Coquery, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : Aymeric Dabrin, Matthieu Masson, Chloé Le-Bescond, Marina Coquery - Représentativité des matières en suspension échantillonnées par les pièges à particules dans les cours d'eau- Rapport AQUAREF 2018 - 28 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. CONTEXTE	7
2. QUEL PRELEVEMENT « REFERENCE » POUR L'ECHANTILLONNAGE DES MATIERES EN SUSPENSION ?	10
2.1 Matériel et méthode	10
2.1.1 Stratégie d'échantillonnage	10
2.1.2 Prélèvements des matières en suspension par pompage/centrifugation en continu.....	12
2.1.3 Méthode d'analyse de la granulométrie	12
2.2 Comparaison de la granulométrie des particules prélevées manuellement ou par centrifugation	13
3. ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF A L'AIDE DE PIEGE A PARTICULES : QUEL BIAIS PAR RAPPORT A UN PRELEVEMENT « REFERENCE » ?	14
3.1 Stratégie d'échantillonnage	15
3.2 Représentativité des MES échantillonnées par le piège à particules lors d'un évènement hydro-sédimentaire	16
4. PRELEVEMENT DE MES SUR LE LONG TERME : QUEL BIAIS EN FONCTION DES CONDITIONS HYDROLOGIQUES ?.....	19
4.1 Stratégie d'échantillonnage	19
4.2 Traitement des données granulométrique.....	20
4.3 Représentativité de la granulométrie des MES échantillonnées par piège à particules	21
4.4 Représentativité de la teneur en carbone organique particulaire des MES échantillonnées par piège a particules.....	23
5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	24
6. BIBLIOGRAPHIE	27

Remerciements :

Cette synthèse s'appuie sur les résultats menés grâce à l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), programme de recherche pluri-partenaires financé dans le cadre du Plan Rhône par le Fond Européen de Développement Economique et Régional (FEDER), l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, CNR, EDF et les Régions Auvergne-Rhône-Alpes, PACA et Occitanie.

Résumé :

Dans le Guide européen sur la surveillance chimique des sédiments et du biote selon la Directive Cadre sur l'Eau (dit « Guide CMA » ; CE CMA, 2010) il est décrit les grands principes du suivi des tendances des contaminants dans la matrice sédiments. Or, les concentrations en contaminants dans les sédiments sont très variables en raison de leur hétérogénéité naturelle (granulométrie), ce qui complique l'analyse des tendances temporelles de contamination à l'échelle d'une station. Une alternative aux prélèvements des sédiments de surface est l'échantillonnage des matières en suspension (MES) qui permet de s'affranchir de cette hétérogénéité. Les pièges à particules représentent un outil pertinent pour l'échantillonnage des MES car ils permettent de récupérer une quantité importante de MES nécessaire aux différentes analyses chimiques et d'intégrer la dynamique de la contamination sur la période de déploiement. Cependant, ce type de prélèvement peut induire un biais granulométrique par rapport à un prélèvement de MES conventionnel. Pour évaluer ce biais potentiel, des MES collectées par un piège à particules (modèle utilisé dans l'Environmental Specimen Bank en Allemagne et dans l'Observatoire des Sédiments du Rhône en France) ont été comparées à deux types de prélèvements conventionnels de MES : un prélèvement par pompage et centrifugation en continu et un prélèvement manuel. Ce travail a été effectué sur une station du Rhône (site de Jons sur le Haut Rhône), d'une part à court terme, lors d'un évènement hydro-sédimentaire pour évaluer le caractère intégratif de l'outil et d'autre part à long terme, sur plusieurs années pour évaluer l'influence des conditions hydrologiques sur la qualité des MES prélevées. Cette comparaison a été réalisée via l'analyse de la distribution granulométrique et de la teneur en carbone organique particulaire (COP). Cette étude montre que les MES collectées manuellement ou par pompage/centrifugation sont similaires, alors que le piège à particules a tendance à prélever des particules relativement plus grossières. Ce biais est observé dans une gamme de taille très fine (<100 µm) et serait lié à une modification de la proportion des classes de taille de particules. Ce biais est d'autant plus important que les débits sont forts, mais ne semble pas affecter la composition chimique des particules comme démontré au travers l'analyse du COP. Ce rapport propose également des recommandations quant à l'utilisation de ce type de piège.

Mots clés (thématique et géographique) : contaminants hydrophobes, métaux, sédiments, granulométrie, échantillonnage intégratif, pompage/centrifugation, représentativité temporelle

REPRESENTATIVITY OF SUSPENDED PARTICULATE MATTER (SPM) SAMPLED IN SURFACE FRESHWATERS BY USING PARTICLE TRAPS

Aymeric Dabrin, Matthieu Masson, Chloé Le-Bescond, Marina Coquery

The European Guide on Chemical Monitoring of Sediments and Biota under the Water Framework Directive (known as the "CMA Guide"; EC CMA, 2010) describes the main principles for monitoring contaminant trends in the sediment. However, contaminant concentrations in this matrix are highly variable due to the natural heterogeneity of the sediment (grain size distribution). This natural heterogeneity of the sediment complicates the analysis of temporal contamination trends. An alternative to surface sediment sampling is to collect suspended particulate matter (SPM), which eliminates this heterogeneity. Particulate traps represent a relevant tool to collect SPM since, unlike manual sampling, it allows collecting a large quantity of SPM necessary to carry out various physico-chemical analyses and integrating the dynamic of contamination over the period of deployment. However, particulate traps can induce a granulometric bias compared to conventional SPM sampling. To assess this potential bias, we compared SPM collected by a particle trap (used in the German Environmental Specimen Bank and in the French Rhône Sediment Observatory) with SPM samples collected by two conventional sampling methods (continuous pumping/centrifugation and manual sampling). This work was carried out at Jons station on the Rhône River, first during an hydro-sedimentary event to assess the integrative aspect of the tool and secondly, over several years of monitoring to assess the influence of hydrological conditions on the quality of collected SPM. The SPM characterization was assessed through the analysis of the particle size distribution and particulate organic carbon (POC) content. Results demonstrated that SPM collected manually or by continuous pumping/centrifugation were very similar, whereas the particle trap collected relatively coarser particles. This bias occurred over a very fine size range (<100 µm) and was related to a change in the proportion of particle size classes only, that is without removing the finest particles and without sampling coarser particles. This bias was more pronounced during high water discharge, but did not affect the chemical composition of the particles as demonstrated through COP analysis. This report also provides recommendations for the use of this type of particle trap.

Key words: hydrophobic contaminants, metals, sediments, particle size, integrative sampling, continuous pumping/centrifugation, temporal representativity

1. CONTEXTE

La Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE 2000/60/CE) impose aux Etats membres de surveiller 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. La notion de surveillance des sédiments pour l'évaluation de la qualité des masses d'eau est abordée dans la directive fille NQE 2008/105/CE [2]. Dans son article 3, cette dernière demande aux Etats Membres de procéder « à l'analyse tendancielle à long terme des concentrations des substances prioritaires » hydrophobes. En raison de leur accumulation et de leur affinité préférentielle avec les particules, il est recommandé d'évaluer l'état chimique de certains métaux et composés hydrophobes dans la matrice solide (sédiment) ou le biote, plutôt que dans la fraction dissoute des eaux (« Guide CMA » ; CE CMA, 2010). Or, l'évaluation de l'état chimique dans la matrice sédiment, et notamment de son évolution au cours du temps, n'est pas la plus appropriée (Yari et al., 2018). En effet, l'échantillonnage des sédiments de surface est source d'une grande variabilité d'un point de vue de sa nature (granulométrie, minéralogie, concentration en carbone organique particulaire - COP), qui conditionne fortement les concentrations des métaux et composés organiques hydrophobes, en raison de leur plus grande affinité pour les particules fines et/ou la MO (Pierard et al. 1996). De plus, en raison d'une alternance de séquences de dépôts/érosion en lien direct avec l'hydrologie de la rivière, la représentativité temporelle d'un sédiment de surface échantillonné à un instant donné est souvent questionnable (i.e., selon l'épaisseur de sédiment prélevée, le taux de sédimentation sur le site étudié, l'occurrence de crue avant le prélèvement,...).

Ainsi, plusieurs études (Schulze et al., 2007 ; Lepom et al., 2009 ; Schubert et al., 2012 ; Yari et al., 2018) ont montré qu'il était plus pertinent d'évaluer la contamination chimique de la matrice sédimentaire d'une rivière au travers du prélèvement des matières en suspension (MES). En effet, contrairement aux prélèvements de sédiments de surface, l'échantillonnage des MES permet (i) de cibler les particules les plus fines, qui « portent » la contamination chimique, et donc d'améliorer les fréquences de quantification, (ii) de s'affranchir de l'hétérogénéité d'un sédiment prélevé en surface (ex. variation de l'épaisseur prélevée selon l'opérateur et l'outil de prélèvement utilisé) et (iii) d'obtenir une datation précise de l'échantillon prélevé (i.e., qui correspond à la période d'échantillonnage des MES).

Plusieurs méthodes d'échantillonnage sont couramment utilisées pour collecter des MES :

- un échantillonnage d'eau manuel (MAN) ou via l'utilisation de préleveurs automatiques, suivi par une filtration (Duinker et al., 1979 ; Mahler and Van Metre, 2003) ou une décantation dans le cas de forte concentrations en MES - typiquement > 0,5 - 1 g/L (Etcheber et Jouanneau, 1980) ;
- un pompage suivi d'une centrifugation en continu (CFI, Burrus et al., 1989 ; Schäfer and Blanc, 2002 ; Le-Bescond et al., 2018) ;
- l'utilisation de pièges à particules (PAP, Philipps et al., 2000 ; Pohlert et al., 2011 ; Le-Bescond et al., 2018 ; Masson et al., 2018).

Pour des concentrations en MES inférieures à 100 mg/L, concentration représentative dans les rivières hors épisodes de crue, le prélèvement d'eau manuel ou par préleveur automatique nécessite de prélever une grande quantité d'eau, afin d'obtenir une quantité suffisante de MES pour l'analyse ultérieure des différents contaminants et éléments majeurs (>2 g de poids sec). L'utilisation de centrifugeuses en continu (fixe ou de terrain) demande une certaine technicité pour leur utilisation et leur maintenance, et nécessite plusieurs heures de pompage/centrifugation pour un seul échantillon de MES, ce qui ne facilite pas leur utilisation pour un déploiement à large échelle dans le cadre d'un réseau de surveillance. De plus, ces deux types d'échantillonnage ponctuel ne permettent pas de prendre en compte la variabilité temporelle des différentes sources de MES qui peuvent présenter des concentrations variables en contaminants.

Ainsi, les pièges à particules représentent une alternative intéressante pour le prélèvement de MES car ils permettent d'obtenir un échantillon intégratif de la période échantillonnée, en raison de leur immersion dans le cours d'eau pendant une période allant typiquement de 1 semaine à un mois. En fonction des concentrations en MES, le temps d'intégration peut être adapté pour récupérer une masse suffisante de MES pour réaliser les analyses chimiques. Ce sont aussi des outils peu chers, facile d'utilisation et déployables à une très large échelle (Poulier et al., 2019). Dans un précédent rapport AQUAREF, Lardy-Fontan et al. (2017) ont présenté la diversité des pièges existants et comment ils pouvaient répondre à divers objectifs, comme l'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau, des tendances temporelles de contamination, de la biodisponibilité et de la toxicité des sédiments, ou pour l'évaluation des flux de contaminants particuliers.

Ainsi, les pièges à particules, tel celui développé par Schulze et al. (2007) (Figure 1), sont des outils largement utilisés dans le cadre de réseaux d'observations comme dans le cadre du German Environmental Specimen Bank (GESB, depuis 1995 en Allemagne ; Schulze et al., 2007) ou de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR, depuis 2011, France ; Le-Bescond et al., 2018).

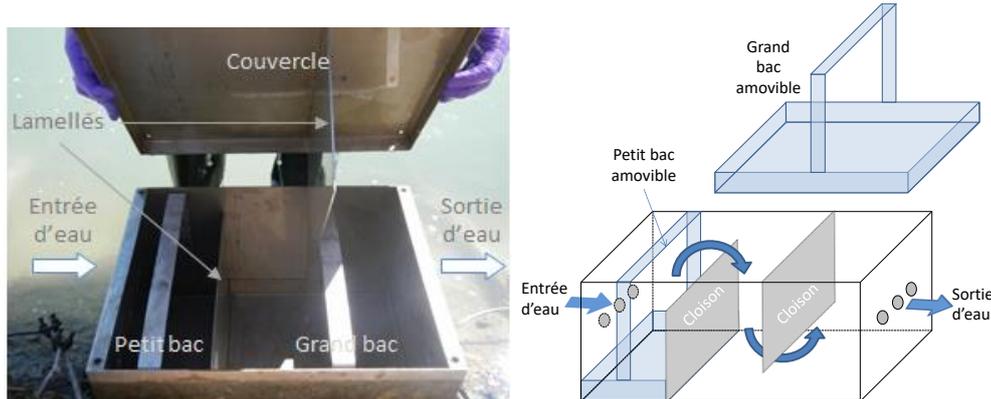


Figure 1 : Présentation d'un piège à particules immergé en inox de dimension 40x30x25cm.

Alors que la représentativité des MES collectées par centrifugeuse en continu a déjà été documentée (Rees et al., 1991), la représentativité des MES collectées par piège à particules soulève toujours des questions, notamment lorsque l'un des objectifs est le suivi des contaminants particulaires. En effet, plusieurs études (Pohlert et al., 2011 ; Schubert et al., 2012) ont soulevé le fait que les pièges à particules pouvaient induire un biais lors de l'échantillonnage, qui se traduit en général par une modification de la granulométrie et de la teneur en carbone organique particulaire (COP). Cet éventuel biais pose problème puisque la granulométrie et la teneur en COP des MES conditionnent a priori les concentrations en contaminants inorganiques et organiques, en raison de leur forte affinité pour les particules fines et/ou la matière organique (Pierard et al., 1996).

L'objectif de ce rapport est d'observer la représentativité des MES collectées avec un piège à particules (du même type que celui utilisé dans le cadre du GESB et de l'OSR), et de la comparer à celles de deux prélèvements « référence » de MES : un prélèvement manuel et un prélèvement par pompage/centrifugation. La comparaison des MES échantillonnées a été vérifiée en s'appuyant principalement sur les données de granulométrie et de concentrations en COP. Nous synthétisons ici les principaux résultats de plusieurs études menées sur le Rhône à la station de Jons (en amont de Lyon), dans le cadre du programme de l'OSR.

Ce travail vise dans un premier temps à démontrer que le prélèvement de MES après centrifugation en continu peut être considéré comme un prélèvement de MES « référence » (c.f. prélèvement d'eau manuel), pour ensuite pouvoir comparer les MES prélevées par piège à particules avec les MES prélevées après pompage/centrifugation en continu. Nous avons, dans un deuxième temps, étudié les MES prélevées par un piège à particules à l'échelle d'un évènement hydro-sédimentaire, pour prendre en compte l'aspect intégratif de l'outil. Enfin,

nous avons étudié les MES échantillonnées à l'échelle d'un suivi pluriannuel sur cette même station pour évaluer le biais d'un échantillonnage par piège à particules en fonction des conditions hydrologiques. En relation avec les enseignements obtenus au travers de ces études, ce travail propose des recommandations quant à l'utilisation de ces pièges à particules.

2. QUEL PRELEVEMENT « REFERENCE » POUR L'ECHANTILLONNAGE DES MATIERES EN SUSPENSION ?

Dans le cadre de cette étude, il était nécessaire au préalable de comparer les MES prélevées par le piège à particules avec un prélèvement ponctuel « référence » d'un point de vue de leur distribution granulométrique. L'utilisation d'une centrifugeuse en continu s'avère être un mode de prélèvement efficace, car cela permet de collecter plusieurs grammes de MES en pompant et centrifugeant l'eau du cours d'eau en quelques heures, alors qu'un prélèvement manuel nécessiterait de récupérer de très larges volumes d'eau (> 1000 L) et de les filtrer. La station de Jons sur le Rhône est équipée d'une centrifugeuse fixe en continu (CEPA Z61) qui permet de réaliser des prélèvements ponctuels lors du déploiement et du retrait du piège à particules sur cette station (Le Bescond et al. 2018). Afin de s'assurer que les MES prélevées après centrifugation sont représentatives d'un prélèvement manuel des MES, nous avons étudié la représentativité de la distribution granulométrique des particules échantillonnées à la station de Jons avec la centrifugeuse en continu par rapport aux particules qui transitent dans l'eau du Rhône (prélèvement manuel ou par pompage).

2.1 MATERIEL ET METHODE

2.1.1 Stratégie d'échantillonnage

La Figure 2 représente une synthèse des échantillons de MES collectés pour étudier la représentativité granulométrique des échantillons de MES prélevés au moyen de la centrifugeuse. Un premier prélèvement de MES après pompage/centrifugation en continu a été réalisé le 19 juillet 2016 sur une durée de 4h53 avec un débit du Rhône moyen de 694 m³/s et une concentration en MES moyenne de 28 mg/L. Un second prélèvement de MES a été réalisé le 22 novembre 2016 sur une durée de 3h30 avec un débit moyen du Rhône de 495 m³/s et une concentration en MES moyenne de 27 mg/L. Les deux prélèvements ont été réalisés en régime hydrologique de base (débit inférieur à 800 m³/s). Le volume d'eau centrifugé lors de chaque prélèvement était d'environ 3000 L. Avant chaque prélèvement par centrifugation, le tuyau d'alimentation en eau a été purgé pendant environ 30 secondes afin d'éliminer

les particules qui se seraient accumulées dans les tuyaux entre deux prélèvements.

Au début de chaque prélèvement par centrifugation, un échantillon ponctuel d'eau a été prélevé directement dans le Rhône depuis le ponton à proximité de la prise d'eau pour l'alimentation de la centrifugeuse, dans un flacon de 1 L en polyéthylène haute densité (PEHD) (Aquaref, 2017). Lors de la centrifugation du 22 novembre 2016, le prélèvement manuel d'eau du Rhône a été répété en fin de centrifugation pour vérifier la variabilité de la granulométrie pendant toute la durée de la centrifugation.

Un second prélèvement manuel d'eau a été réalisé au niveau de l'entrée de l'eau pompée dans la centrifugeuse. Cet échantillon permet d'évaluer l'influence du pompage de l'eau et de son acheminement dans les tuyaux sur la distribution granulométrique des particules centrifugées. Avant le prélèvement, le flacon de 1 L en PEHD et son bouchon ont préalablement été rincés avec l'eau du Rhône pompée. Lors de la centrifugation du 22 novembre 2016, le prélèvement manuel d'eau du Rhône pompée a été répété en fin de centrifugation pour vérifier la variabilité de la granulométrie pendant toute la durée de pompage/centrifugation.

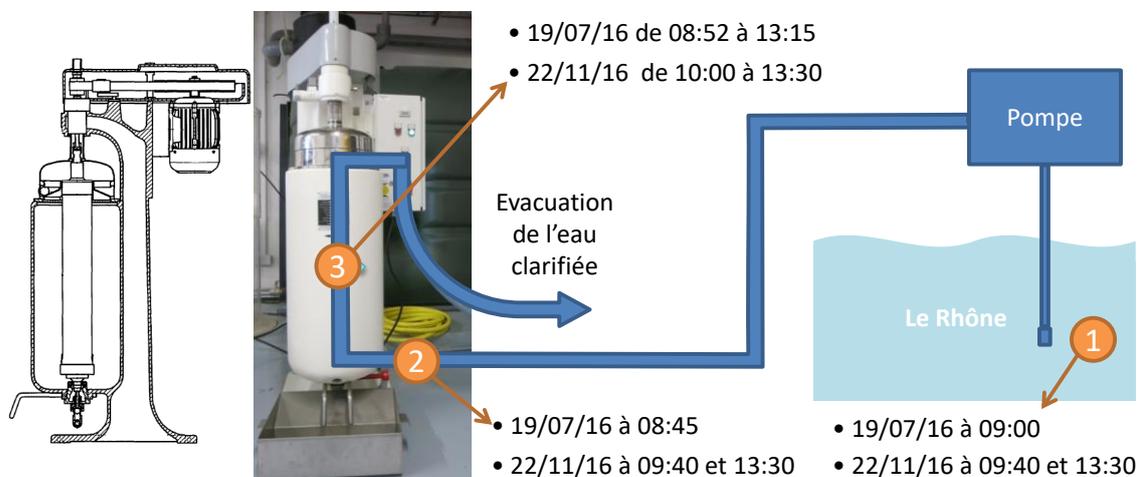


Figure 2 : Vue schématique de profil du cylindre positionné dans le corps de la centrifugeuse (source du schéma : mode d'emploi fourni par le constructeur) et représentation des prélèvements réalisés sur la station du Rhône à Jons pour la comparaison granulométrique des particules présentes dans l'eau du Rhône et échantillonnées par pompage/centrifugation : 1) prélèvement d'eau manuel réalisé directement dans le Rhône au niveau de la prise d'eau pour l'alimentation de la centrifugeuse en continu, 2) prélèvement d'eau manuel réalisé au niveau de l'entrée de l'eau pompée dans la centrifugeuse et 3) prélèvement de MES par pompage/centrifugation en continu.

2.1.2 Prélèvements des matières en suspension par pompage/centrifugation en continu

Une centrifugeuse tubulaire à haute vitesse CEPA Z61 (Figure 2) a été utilisée pour les prélèvements par centrifugation. Lors de l'échantillonnage, l'eau du Rhône est pompée en continu puis acheminée vers la centrifugeuse avec un débit entrant d'environ 700 L par heure. Ce débit est contrôlé à l'aide d'un compteur d'eau et d'un chronomètre. L'eau pénètre par le bas de la centrifugeuse puis entre dans un cylindre en inox qui tourne à 17 000 tours par minute et qui renferme une feuille de Téflon amovible préalablement lavée (détergent, neutralisant et rinçage à l'eau déminéralisée). L'eau remonte à travers le cylindre grâce à la force centrifuge ; les MES adhèrent à la feuille de Téflon amovible qui est plaquée sur les parois du cylindre, tandis que l'eau clarifiée est évacuée vers l'extérieur par le haut du cylindre).

Après chaque centrifugation, la feuille de Téflon est récupérée puis déroulée à plat pour prélever l'échantillon de MES. Un gradient de taille et de concentration de particules est observable à l'œil nu (Figure 3). Un dépôt de particules grossières est visible sur la partie de la feuille de Téflon qui se situe en bas du cylindre de la centrifugeuse (plus foncée), tandis que la partie correspondant au haut du cylindre contient les particules les plus fines en plus petite quantité. La totalité des MES déposées sur la feuille de Téflon ont été collectées à l'aide d'une spatule en silicone alimentaire préalablement lavée (détergent, neutralisant, rinçage à l'eau déminéralisée puis rinçage à l'acétone) et transférées dans un flacon en verre brun. Après homogénéisation, un sous-échantillon a été transféré dans un flacon en polypropylène pour l'analyse de la granulométrie.



Figure 3 : Matières en suspension collectées sur la feuille de Téflon après centrifugation dans le cylindre. La partie de gauche correspond aux particules collectées en bas du cylindre (particules plus grossières), celle de droite au haut du cylindre de la centrifugeuse (particules plus fines).

2.1.3 Méthode d'analyse de la granulométrie

Les distributions granulométriques des particules dans les échantillons d'eau prélevés manuellement et de MES prélevés après

pompage/centrifugation en continu ont été analysées le jour des prélèvements par diffraction laser avec un granulomètre Cilas 1190 selon la norme ISO 13320 (AFNOR, 2009).

L'incertitude sur la mesure de la distribution granulométrique est élevée pour des particules dont le diamètre est inférieur à 1 μm . La proportion volumique de ces particules est très faible dans les échantillons étudiés. Les 11 classes de diamètres compris entre 0,04 et 0,9 μm ne sont donc pas traitées. Pour les classes de diamètres supérieurs à 1 μm , l'incertitude élargie ($k=2$) est estimée à 10%. Cette incertitude est de 30% pour les classes les plus grossières présentes dans les échantillons en proportion inférieure à 1,5%.

2.2 COMPARAISON DE LA GRANULOMETRIE DES PARTICULES PRELEVEES MANUELLEMENT OU PAR CENTRIFUGATION

Les distributions granulométriques des échantillons d'eau prélevés soit directement dans le Rhône, soit après pompage à l'entrée de la centrifugeuse, ont été comparées en tenant compte des incertitudes de mesures (Figure 4).

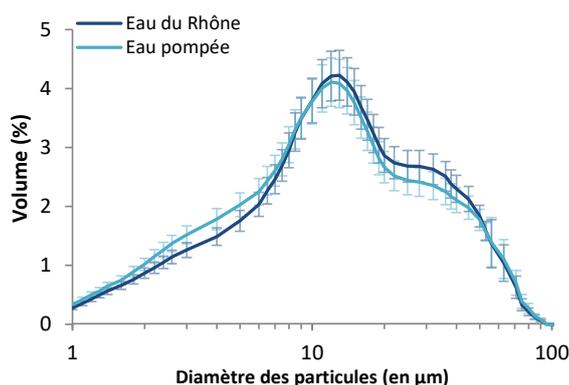


Figure 4 : Exemple des distributions granulométriques obtenues pour un échantillon d'eau prélevé manuellement dans le Rhône et un échantillon d'eau du Rhône prélevé après pompage (avant centrifugation) le 19 juillet 2016. Les mesures ont été réalisées avec ultrasons. Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude élargie sur la mesure à un niveau de confiance 95%.

Les distributions granulométriques des particules dans ces deux échantillons d'eau sont similaires en tenant compte des incertitudes de mesure (les incertitudes élargies se recoupent pour chaque classe granulométrique). Ainsi, la distribution granulométrique moyenne des deux prélèvements manuels (MAN) d'eau sera utilisée comme échantillon de référence pour la suite de l'étude.

Les distributions granulométriques des échantillons de référence et des échantillons de MES prélevés par centrifugation ont été comparées en tenant compte des incertitudes de mesure (Figure 5).

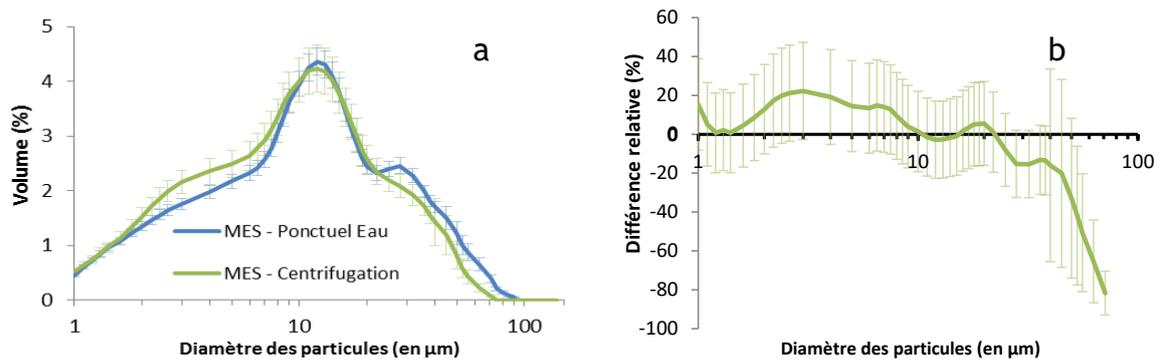


Figure 5 : Distribution granulométrique des échantillons de référence d'eau du Rhône et des échantillons de MES prélevées par centrifugation en continu (22/11/2016). Les mesures ont été réalisées avec ultrasons (a). Différence relative (en %) entre la granulométrie mesurée dans l'échantillon d'eau du Rhône de référence et dans l'échantillon de MES prélevé par centrifugation en continu (b). Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude élargie ($k=2$).

En considérant les incertitudes analytiques, la distribution granulométrique de l'échantillon de MES prélevé le 22 novembre 2016 par centrifugation est similaire à celle de l'échantillon d'eau de référence, sauf pour des particules de diamètre supérieur à 50 μm . La différence relative entre 1 et 50 μm est comprise entre -20 et 20% et reste dans l'incertitude de la mesure. Par contre, le système d'échantillonnage par centrifugation sous-estime les particules les plus grossières (50-100 μm), d'environ 60%, mais avec une incertitude relativement élevée (jusqu'à 30%). Ainsi, l'analyse granulométrique des MES collectées par centrifugation montre une distribution de particules représentative de celle de la rivière, avec une différence relative moyenne sur l'ensemble du spectre granulométrique de 14%. La centrifugation peut donc être utilisée comme méthode de prélèvement de référence pour comparer à un échantillon de MES prélevé au moyen d'un piège à particules.

3. ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF A L'AIDE DE PIEGE A PARTICULES : QUEL BIAIS PAR RAPPORT A UN PRELEVEMENT « REFERENCE » ?

La prévision d'une chasse hydro-sédimentaire sur le Haut-Rhône en mai-juin 2016 a représenté une opportunité idéale pour caractériser de façon aisée et rapide (sur une journée) les MES piégées par un piège à particules et en parallèle de les comparer aux MES obtenues par prélèvement ponctuels de référence (prélèvements d'eau ou prélèvements de MES par pompage/centrifugation). En effet, une chasse hydro-sédimentaire est coordonnée sur une période définie à l'avance par les gestionnaires de l'ouvrage et engendre des concentrations en MES relativement élevées sur les cours d'eau (> 1 g/L à Jons en 2012), permettant la récupération d'une quantité importante de MES en prélevant quelques litres d'eau ou en centrifugeant seulement durant une courte période.

Ainsi, lors de cet évènement, nous avons déployé un piège à particules pendant quelques heures et nous avons procédé en parallèle à des prélèvements manuels d'eau et à des pompages/centrifugations de façon régulière durant la période de déploiement du piège à particules.

3.1 STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

Pour réaliser cette comparaison, nous avons utilisé un piège à particules du même type que celui utilisé par Schulze et al. (2007), qui consiste en une boîte en inox de 40x30x25 cm. L'eau pénètre à l'intérieur du piège par un trou de diamètre ~3 cm puis ressort sur la face opposée par un trou de même diamètre. A l'intérieur du piège, deux lames permettent de faire chuter la vitesse d'écoulement (par surverse puis par sous-verse) afin de favoriser la décantation des MES dans deux bacs amovibles (Figure 6).

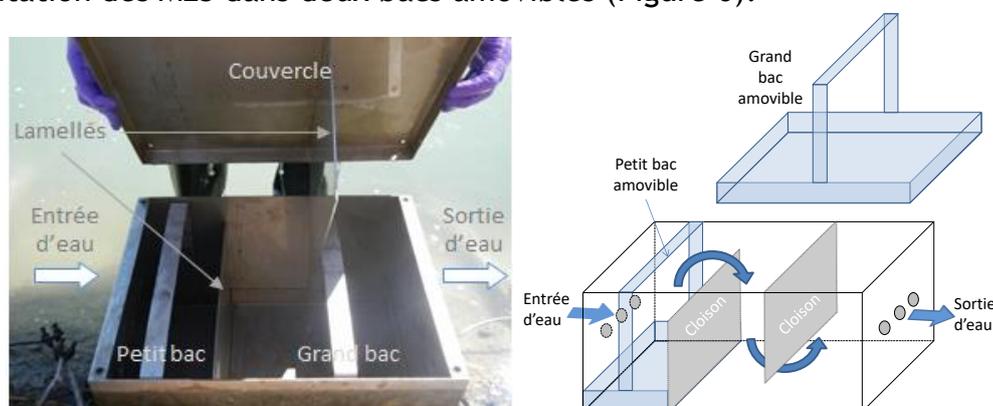


Figure 6 : Présentation d'un piège à particules immergé en inox de dimension 40x30x25cm (d'après Le-Bescond et al., 2018)

Ce piège a été déployé sur le Rhône à la station de Jons, située en amont de Lyon, lors de la chasse hydro-sédimentaire du Haut-Rhône de mai 2016. Il a été déployé le 24/05/2016, 4 jours après le début des opérations de chasse hydro-sédimentaire, sur une période de 6 heures (08:45 à 15:05), caractérisée par une charge en MES variant de 270 à 320 mg/L.

Parallèlement au déploiement du piège à particules, et afin de caractériser au mieux les MES prélevées lors de l'intégration de cette période d'échantillonnage, 7 prélèvements manuels de MES (dans des bouteilles de 2 L) et 4 centrifugations en continu au moyen de la centrifugeuse fixe de la station de Jons ont été effectués (Figure 7).

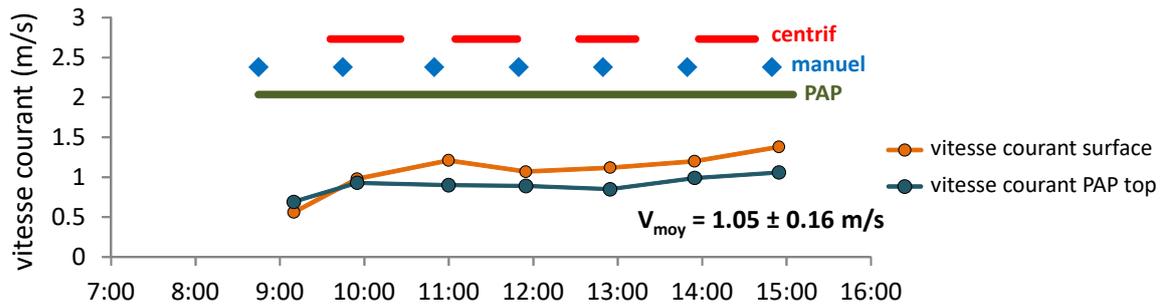


Figure 7 : Représentation graphique du planning d'échantillonnage pour les trois méthodes de prélèvement des MES (manuel, pompage/centrifugation en continu et piège à particules) et vitesses du courant en surface de colonne d'eau et au niveau du piège à particules.

Tous les échantillons de MES collectés ont été sous-échantillonnés pour la mesure de la granulométrie (cf. § 2.1.3). Les échantillons ont ensuite été transférés dans des flacons en verre brun, congelés, lyophilisés et broyés, avant leur analyse en COP.

3.2 REPRESENTATIVITE DES MES ECHANTILLONNEES PAR LE PIEGE A PARTICULES LORS D'UN EVENEMENT HYDRO-SEDIMENTAIRE

Les distributions granulométriques des MES collectées lors de cet évènement hydro-sédimentaire de façon manuelle (MAN) ou par pompage/centrifugation (CFI) ont des allures similaires, avec 3 modes principaux détectés autour de 2-5 μm , 10-14 μm et 28-40 μm (Figure 8). Les contributions maximales sont obtenues pour les particules ayant une taille proche de 12 μm et les grains médians (D50) obtenus sont relativement proches avec $11,4 \pm 0,10 \mu\text{m}$ pour le prélèvement manuel (MAN) et $8,34 \pm 0,45 \mu\text{m}$ pour le prélèvement par centrifugation (CFI). Cependant les écarts des pourcentages de chaque classes sont généralement différents (pas de recouvrement des barres d'erreurs), car le sous-échantillonnage pour la granulométrie n'était pas correctement réalisé après pompage/centrifugation (perte des grossières lors de la récupération des MES après CFI pour l'analyse granulométrique). Ainsi, Les 2 courbes diffèrent légèrement au niveau des proportions en particules les plus grossières (20-80 μm), plus importantes pour les échantillons prélevés manuellement que pour ceux prélevés par centrifugation. Inversement, la proportion des particules les plus fines (<10 μm) est plus importante dans les échantillons centrifugés. Globalement, ces résultats obtenus dans des conditions turbides (~300 mg/L) confirment que la centrifugation permet de récupérer des MES représentatives des MES qui transitent dans la colonne d'eau.

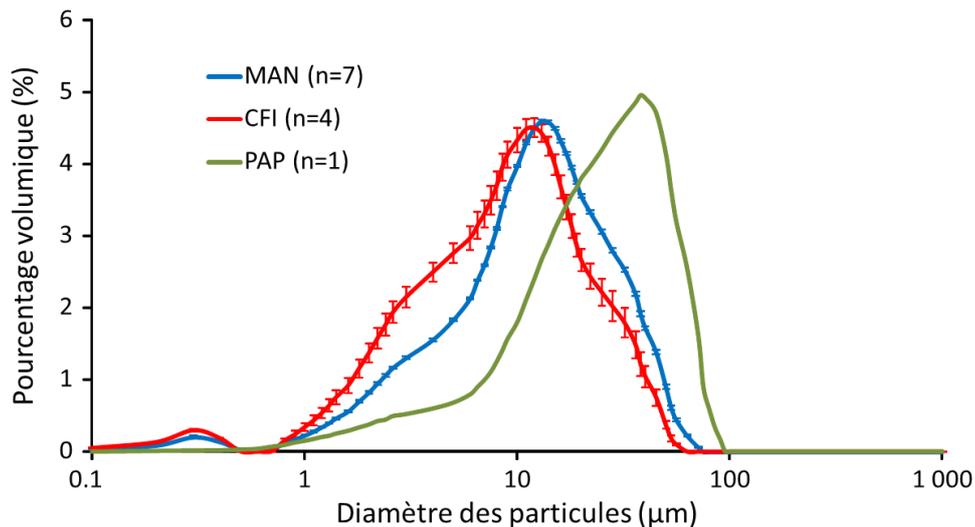


Figure 8 : Distribution granulométrique de l'échantillon de MES collecté par piège à particule (PAP) et distributions granulométrique moyennes avec écart-types des MES collectées par pompage/centrifugation (CFI) et par prélèvement manuel (MAN)

En revanche, dans ces conditions de fortes concentrations en MES (300 mg/L), les MES collectées par le piège à particules montrent une distribution granulométrique différente de celles obtenues par les deux autres moyens de prélèvement (Figure 8). En effet, la contribution maximum est obtenue pour des particules de diamètre proche de 50 μm, alors qu'il était proche de 12 μm pour les deux autres modes de prélèvement. Ce résultat suggère que, dans ces conditions, le piège à particules échantillonne des MES beaucoup plus grossières que les MES qui transitent dans la colonne d'eau. Soit le piège échantillonne les MES les plus fines (1-10 μm), soit le piège sur-échantillonne les MES les plus grossières (10-100 μm). Ce biais granulométrique a également été reporté par Schubert et al. (2012) pour ce type de piège à particules et par Phillips et al. (2000) pour un autre type de piège (de type Philips) ; les auteurs ont noté que les particules prélevées sont plus grossières dès que la vitesse du courant est supérieure à 0,6 m/s. Il est difficile à ce stade de savoir qu'elle est l'origine de ce biais granulométrique. Les hypothèses envisagées sont :

- une efficacité de décantation dans le piège à particules dépendant du diamètre des particules : les particules les plus fines décanteraient moins bien que les plus grosses et ressortiraient du piège (Phillips et al., 2000) ;
- des perturbations hydrauliques à l'entrée du piège qui limiteraient l'entrée des particules les plus petites.

Des études en milieu contrôlée dans un canal hydraulique ou grâce à une alimentation directe des pièges à particules permettraient d'apporter des réponses plus claires sur cet aspect. Toutefois, ce biais sur la distribution granulométrique observé via l'utilisation du piège à particules pour des

particules très fines (<100 µm) interroge sur son influence sur les concentrations en contaminants.

Pour évaluer l'influence de ce biais granulométrique sur la composition des MES, nous avons analysé la composition en COP des MES prélevées par les trois différentes méthodes (Figure 9).

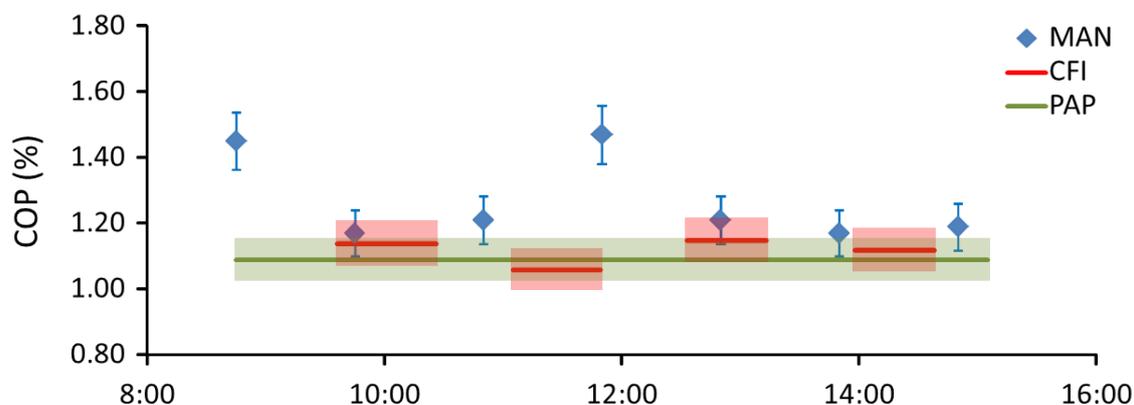


Figure 9 : Concentrations en carbone organique particulaire (COP exprimé en % avec les incertitudes analytiques associées) dans les MES prélevées manuellement (MAN), par centrifugation (CFI) et par piège à particules (PAP) le 24/05/2016 sur le Rhône à Jons.

Excepté pour deux échantillons prélevés manuellement (MAN ; 1,45 % à 08:45 et 1,47 % à 11:50), les concentrations en COP obtenues par pompage/centrifugation (CFI ; $1,12 \pm 0,04$) et par prélèvement manuel (MAN : $1,19 \pm 0,02$) sont similaires (Figure 9 ; test ANOVA, p value = 0.13). Les échantillons prélevés par ces deux techniques ont non seulement des distributions granulométriques similaires mais aussi des teneurs en COP très proches. Bien que la distribution granulométrique des MES prélevées par piège à particules aient montré de fortes différences par rapport aux deux autres modes de prélèvement, la concentration en COP dans les MES prélevées au moyen du piège (1,09 %) est similaire aux concentrations en COP des deux autres modes de prélèvement (Figure 9, test ANOVA, p=0.1).

Ainsi, bien que cette étude n'ait été réalisée que sur un seul site et pour un seul type de condition de turbidité et de débit, nous avons pu suivre en continu le caractère intégratif d'un piège à particules en procédant à une caractérisation des MES prélevées durant la période de déploiement du piège. Dans ces conditions de forte turbidité (300 mg/L de MES), nous avons constaté qu'un prélèvement de MES par pompage/centrifugation ou par prélèvement manuel permettait d'obtenir des MES similaires d'un point de vue de leur distribution granulométrique. En revanche, nous avons mis en évidence que, dans ces conditions, le piège à particules prélève des MES relativement plus grossières que celles obtenues par les deux autres moyens de prélèvement. Néanmoins, une première caractérisation chimique des MES semble montrer que

cette modification de la distribution granulométrique des particules prélevées par le piège n'affecte pas la composition en COP.

4. PRELEVEMENT DE MES SUR LE LONG TERME : QUEL BIAIS EN FONCTION DES CONDITIONS HYDROLOGIQUES ?

Afin de préciser les résultats obtenus lors d'un événement hydro-sédimentaire, nous avons étudié sur plusieurs années la granulométrie et la teneur en COP sur des échantillons de MES prélevés soit par piège à particules, soit après pompage/centrifugation sur le Rhône à la station de Jons, dans le cadre de l'OSR. Cette partie du rapport est issue de la publication de Masson et al. (2018).

4.1 STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

La granulométrie et la teneur en COP d'échantillons de MES prélevés par piège à particules et des échantillons prélevés après pompage/centrifugation ont été comparés sur une période de 5 ans (août 2012 à juillet 2016) sur le Rhône au site de Jons. Pour cela, un piège à particules a été déployé pendant des périodes de 2 semaines. A chaque récupération et déploiement du piège à particules, un prélèvement ponctuel de MES a été réalisé au moyen de la centrifugeuse fixe du site de Jons. Ainsi, ce sont près de 74 échantillons de pièges à particules et 85 échantillons prélevés après centrifugation qui ont été récupérés sur cette période. Ces prélèvements ont été effectués durant des conditions hydrologiques (181 à 2147 m³/s) et de turbidité (2 à 668 mg/L) contrastées (Figure 10).

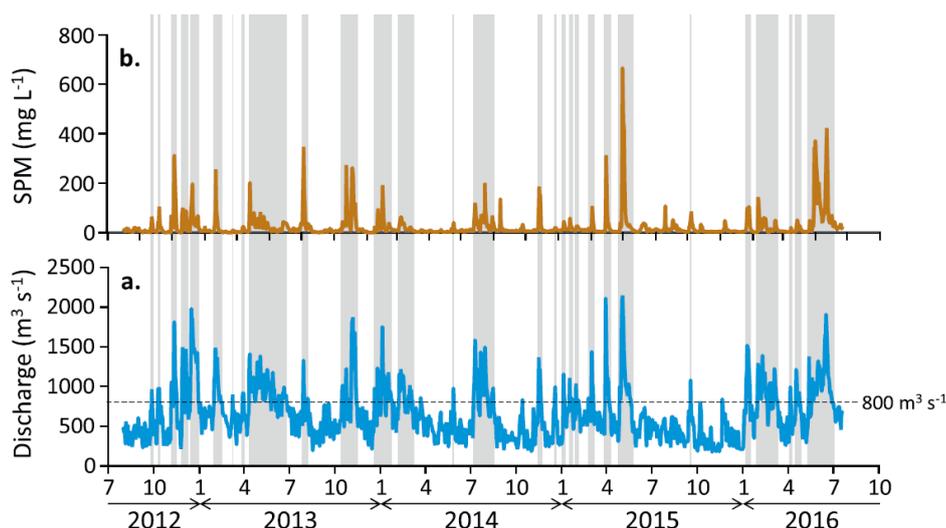


Figure 10 : Concentrations en MES (mg/L) et débits (m³/s) sur le Rhône à Jons durant la période étudiée (d'après Masson et al., 2018).

4.2 TRAITEMENT DES DONNEES GRANULOMETRIQUE

La comparaison des distributions granulométriques est difficile quand celles-ci sont multimodales (cas général observé dans les échantillons de MES de l'OSR) (cf. Figure 11). En effet, les paramètres classiques comme le D50, D10 ou D90 ne permettent pas de décrire convenablement la complexité de ces distributions granulométriques. C'est pour cela que nous avons appliqué la méthode de description envisagée par Launay (2014) basée sur le principe que les distributions granulométriques mesurées peuvent être décrites par une somme de plusieurs sous-distributions suivant chacune une loi log-normale. Pour chaque sous-population, cela implique que la fonction de distribution peut être décrite par la relation suivante :

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \times \exp\left(-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right)$$

où D représente le diamètre des particules, μ représente l'espérance (diamètre moyen des particules) et σ représente l'écart-type de la loi de distribution.

La fonction `normalmixEM` du package `Mixtools` du logiciel R (Benaglia et al., 2009) est utilisée pour identifier les paramètres des distributions normales dans un échantillon composé d'un mélange de populations normalement distribuées. Le calcul se fait de façon itérative par la méthode du maximum de vraisemblance avec l'algorithme Espérance-Maximisation proposé par Dempster et al. (1977). Cette fonction a été implémentée dans un script R afin d'identifier les lois normales dans les distributions granulométriques volumiques des échantillons de MES collectées sur le Haut-Rhône et exprimées en $\log D$. A l'issue du calcul, l'outil donne les paramètres μ et σ de chaque sous-population, ainsi que la proportion λ de chaque sous-population identifiée dans l'échantillon de départ. Un exemple de déconvolution est proposé à partir d'un échantillon prélevé sur le Haut-Rhône durant les chasses de barrages de 2012 (Figure 11). Sur cet exemple, 3 modes sont retrouvés à 3,2 μm , 14,7 μm et 35,8 μm . Les proportions relatives de ces 3 sous-populations sont de 15%, 71% et 14% suggérant que l'échantillon est composé principalement de limons moyens à grossiers.

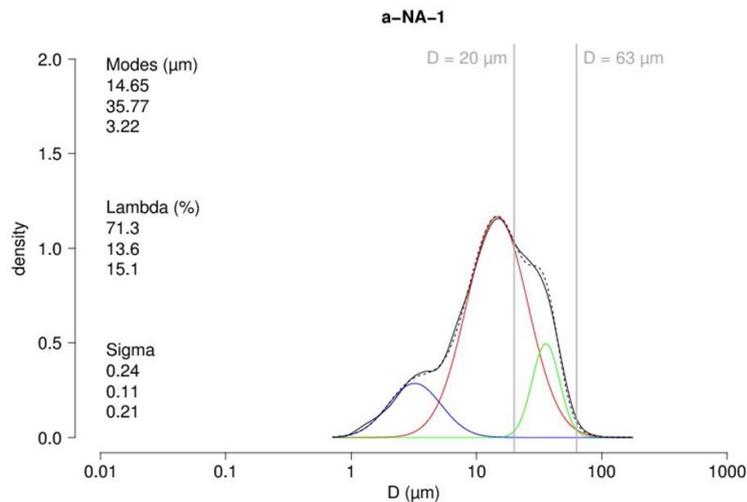


Figure 11 : Exemple de déconvolution des sous-populations granulométriques effectué sur un échantillon prélevé sur le Haut-Rhône pendant les chasses de barrages de 2012. La courbe noire représente la distribution granulométrique mesurée et la courbe en pointillés représente la simulation obtenue par l'addition des trois distributions modélisées (courbes bleue, rouge et verte).

Launay (2014) a imposé des conditions limites au niveau des résultats obtenus par la méthode de déconvolution. Ainsi, les sous-populations sont identifiées comme irréalistes et éliminées lorsqu'une des trois conditions suivantes est remplie :

- $\mu < 1 \mu\text{m}$: une sous-population avec un mode inférieur à $1 \mu\text{m}$ et une proportion très faible (généralement $<1\%$) apparaît généralement sur les distributions granulométriques mesurées avec le granulomètre Cilas d'Irstea. Ce mode semble être dû à un artefact de mesure aux limites de l'appareil. Les modes inférieurs à $1 \mu\text{m}$ sont donc systématiquement exclus.
- $\sigma > 0.5$: représente une loi normale qui s'étendrait sur deux ordres de grandeur de diamètre ; un tel étalement ne semble pas réaliste.
- $\lambda < 1\%$: les sous-populations avec des proportions faibles ($<1\%$) sont considérées comme négligeables et ne sont pas retenues.

Une fois les lois aberrantes éliminées, les différentes proportions λ sont normalisées pour que leur somme atteigne 100%.

4.3 REPRESENTATIVITE DE LA GRANULOMETRIE DES MES ECHANTILLONNEES PAR PIEGE A PARTICULES

Les distributions granulométriques des échantillons de MES prélevés dans le Rhône à Jons par pompage/centrifugation ou à l'aide de pièges à particules sont composés de 3 sous-populations de limons très fin (2 à $6 \mu\text{m}$), limons moyens (9 à $21 \mu\text{m}$) et limons grossiers (27 à $74 \mu\text{m}$). Cependant, les échantillons obtenus par pompage/centrifugation sont plus fins que ceux obtenus par piège à

particules. En effet, la somme des contributions λ_1 et λ_2 (particules les plus fines) est comprise entre 78 et 100% pour les échantillons échantillonnés après centrifugation, alors que cette somme est comprise entre 53% et 97% pour les échantillons prélevés par piège à particules. De plus, la comparaison des moyennes est significativement différente (Test Wilcoxon, Figure 12).

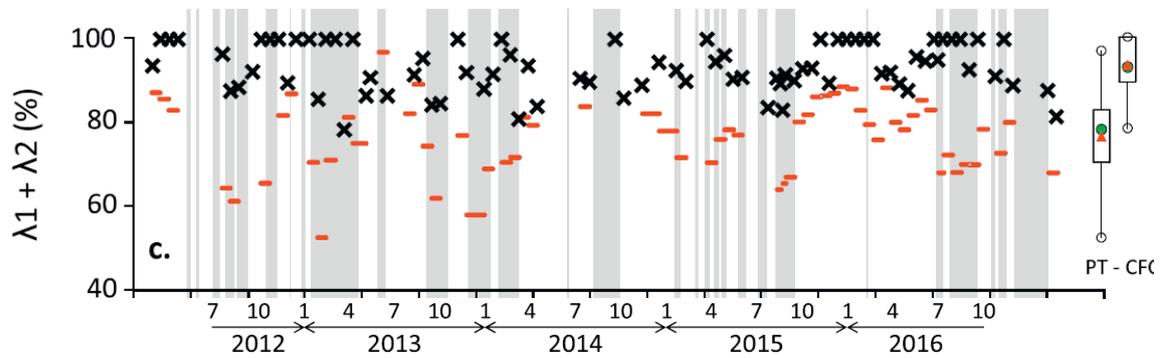


Figure 12 : Proportions des particules les plus fines (somme de λ_1 et λ_2) dans les MES collectées à la station de Jons entre 2012 et 2016 par piège à particules (traits rouges) et centrifugeuse (croix noires). Les diagrammes à moustaches représentent le premier et troisième quartiles, la moyenne (rouge) et la médiane (vert). D'après Masson et al., (2018).

Cette différence de distribution granulométrique n'est pas décelable pour des échantillons prélevés en conditions de régime de base ($< 800 \text{ m}^3/\text{s}$). En revanche, les MES collectées par le piège semblent d'autant plus grossières que les conditions hydrologiques sont élevées, suggérant une augmentation de cette différence entre fonction de l'augmentation de débit (Figure 13). Ainsi, la distribution granulométrique des MES prélevées par piège à particules semble très dépendante du débit de la rivière, ce qui confirme de précédentes études réalisées sur différents types de pièges (e.g. Phillips et al. 2000 ; Schubert et al., 2012).

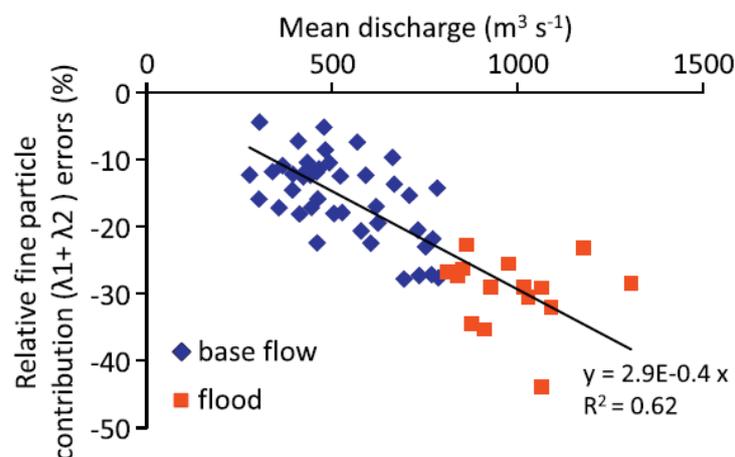


Figure 13 : Erreur relative sur la fraction fine (exprimée comme la somme de λ_1 et λ_2) lors du prélèvement des MES par piège à particules en fonction du débit du Rhône. Régime de base en bleu et crues en rouge. D'après Masson et al., (2018).

4.4 REPRESENTATIVITE DE LA TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE DES MES ECHANTILLONNEES PAR PIEGE A PARTICULES

Les concentrations en COP varient de 14 à 50 g/kg dans les MES collectées par piège à particule et de 12 à 70 kg/kg dans les MES collectées par centrifugation (Figure 14). Les moyennes de ces concentrations ne sont pas significativement différentes entre les deux modes de prélèvements.

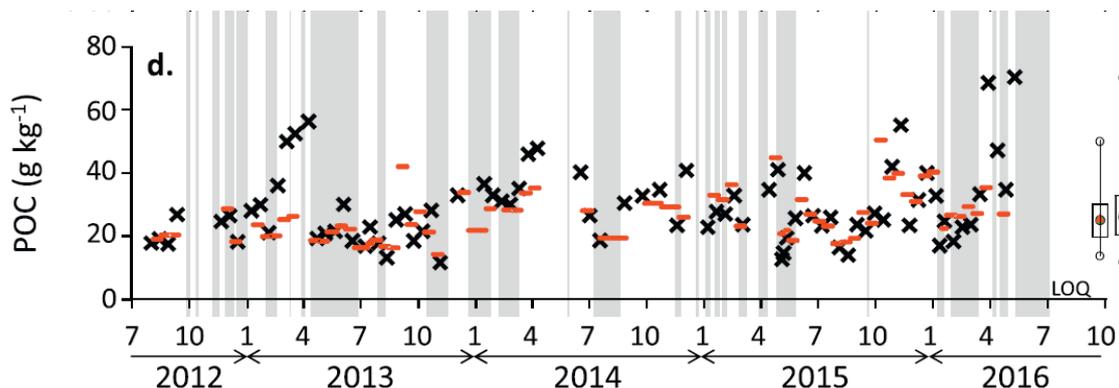


Figure 14 : Concentrations en carbone organique particulaire dans les MES collectées à la station de Jons entre 2012 et 2016 par piège à particules (traits rouges) et centrifugeuse (croix noires). Les diagrammes à moustaches représentent le premier et troisième quartiles, la moyenne (rouge) et la médiane (vert). D'après Masson et al., (2018).

Plus précisément, aucune relation n'a pu être établie entre les différences relatives de concentration en COP des deux modes de prélèvement et le débit, la charge en MES ou la différence relative de taille des particules (Test Kendall). Cependant, la différence relative de COP évoluait de façon cyclique au cours du temps, avec des périodes pour lesquelles le piège à particules surestime la teneur en COP et des périodes qui sous-estiment les concentrations (Figure 15). Cette tendance n'est pas régulière sur toute la période étudiée ; néanmoins, de juillet 2012 à juin 2014, ces périodes de surestimations et de sous-estimations du COP correspondent respectivement à la période estivale/début d'automne puis d'hiver/printemps. Ces observations suggèrent un effet saisonnier qui pourrait correspondre à un équilibre modulé entre (i) une dégradation de la matière organique piégée par le piège et (ii) une production de matière organique dans le piège (développement bactérien). De possibles modifications à l'intérieur des pièges à particules de la fraction la plus biodégradable de la matière organique particulaire a déjà été évoquée par Schubert et al. (2012).

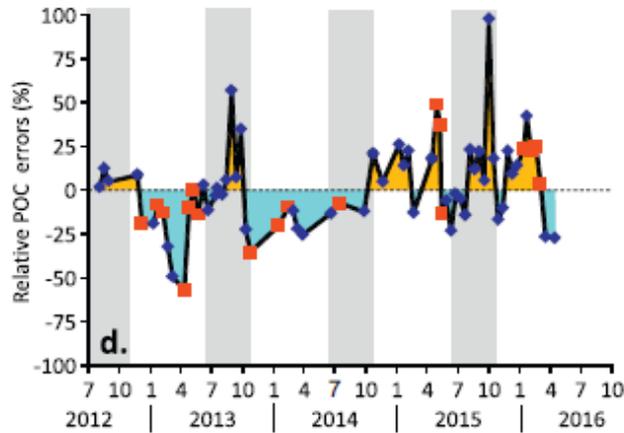


Figure 15 : Erreur relative des concentrations en COP lors du prélèvement des MES par piège à particules en fonction du débit du Rhône. (les périodes grisées représentent l'été/début d'automne). D'après Masson et al., (2018).

Cette étude pluri-annuelle à l'échelle d'une station sur un large fleuve confirme que le piège à particules capte mieux les particules « grossières » que les particules fines. Ce biais est d'autant plus important que le débit de la rivière est élevé. Toutefois, il semble que ce biais, détectable sur les distributions granulométriques n'ait aucune répercussion sur la teneur en COP. En effet, les différences de concentrations en COP, bien que minimes, seraient plutôt à relier à la dégradation de la matière organique contenue dans le piège aux saisons qui joueraient sur la dégradation ou la production de matière organique au sein même du piège.

5. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les résultats obtenus ont permis de mieux caractériser les MES échantillonnées par un piège à particules en comparaison avec des prélèvements « référence » (échantillonnage manuel ou échantillonnage par pompage et centrifugation) à l'échelle d'une station. Après avoir montré que la distribution granulométrique des MES collectées par pompage et centrifugation en continu étaient similaires aux MES collectées manuellement dans la rivière, il a été possible d'étudier la représentativité des MES prélevées grâce au piège à particules du même type que celui utilisé par Schulze et al. (2007) et dans différents réseaux et observatoires (GESB et OSR).

Les principales conclusions sont les suivantes :

- Les particules prélevées par un piège à particules sont relativement plus grossières que les particules prélevées manuellement ou par centrifugation. Ce biais granulométrique modifie les contributions des classes de taille des particules avec une diminution des proportions des particules fines (<10 µm) et une augmentation des proportions des particules les plus grossières (>20µm).

Cependant, toutes les classes de particules sont bien capturées par le piège à particules.

- Le biais granulométrique observé est fortement dépendant du débit de la rivière et donc de la vitesse de courant. Plus le débit de la rivière augmente, plus les proportions de particules fines diminuent (et inversement plus les proportions des particules grossières augmentent) dans les MES prélevées à l'aide du piège à particules en comparaison avec celles prélevées par pompage/centrifugation.

- Le biais granulométrique ne semble pas affecter les concentrations en COP, puisqu'elles sont similaires quel que soient les méthodes de prélèvement de MES (pièges à particules, pompage/centrifugation ou manuel).

Toutefois, il convient de ne pas généraliser ces résultats puisque ces travaux ont été menés à l'échelle d'une seule et même station, représentative d'un fleuve, avec ses propres caractéristiques hydrologiques/physiques et pour des MES représentatives de la lithologie du bassin versant drainé.

L'utilisation d'un piège à particules représente donc une alternative intéressante aux prélèvements de sédiments de surface (fraction < 2mm) pour le suivi spatial et temporel de la contamination de la matrice sédimentaire. Sa capacité à piéger les particules les plus fines permet de s'affranchir de la variabilité de la granulométrie observée via la surveillance des sédiments de surface. Il convient toutefois de suivre quelques recommandations quant à son utilisation (cf. Le Coz et al., 2015). En effet, ce type d'outil de prélèvement est susceptible d'être retourné lors d'épisodes de crues, compromettant le piégeage correct des particules. De plus, s'il est mal positionné dans le cours d'eau, il peut induire un prélèvement de sédiments déposés (particules plus grossières) remis en suspension lors d'événements hydrologiques extrêmes. Il est important de déployer les pièges à particules dans le premier mètre de la colonne d'eau, idéalement fixé à un ponton flottant pour suivre les changements de niveau de la rivière. C'est donc un outil idéal pour un déploiement dans les grands cours d'eau.

Le temps minimum de déploiement des pièges à particules dépend de la masse de MES nécessaire pour réaliser les analyses physico-chimiques prévues. Néanmoins, il semblerait qu'une légère modification de la teneur en COP dans les MES collectées par le piège soit attribuable aux processus de dégradation dans le piège à particules, plus ou moins marquées en fonction des saisons. Ce résultat suggère qu'un temps de déploiement trop long peut favoriser la mise en place de processus redox dans les MES déposées dans le piège, se traduisant par une dégradation de la matière organique, ou une production de matière organique. Ces processus pourraient jouer un rôle dans la spéciation des métaux ou dans la dégradation de certains micropolluants organiques, mais cela reste à être démontré. Cette constatation ayant été mise en avant pour des

déploiements de 2 à 4 semaines, il convient de ne pas déployer des pièges pendant plus de 2 semaines en période estivale.

Nos travaux montrent que les MES collectées par piège à particules sont légèrement plus grossières que les MES collectées par des méthodes conventionnelles. Toutefois, les MES collectées sont très fines ($<100 \mu\text{m}$) et les teneurs en COP restent inchangées. Ceci demande à être étudié pour différentes familles de contaminants (métaux, PCB, ...), notamment en conditions de forts débits. Cet outil reste adapté pour évaluer des flux de contaminants à l'échelle d'une station, puisque ce sont principalement les flux d'eau et de MES qui conditionnent les flux de contaminants particulaires (Launay et al., 2014). Une légère sous-estimation ou surestimation de la concentration du contaminant considéré n'aura que peu d'influence sur son flux particulaire.

L'utilisation de ce type de piège reste également à être testée dans les petits cours d'eau et/ou comparée à d'autres types de pièges (de type Philips), au travers l'analyse de la granulométrie, du COP et d'une sélection de contaminants.

6. BIBLIOGRAPHIE

- AQUAREF - Opérations d'échantillonnage d'eau en cours d'eau dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Recommandations techniques - Edition 2017
- AFNOR, 2009. NF ISO 10694: Particle Size Analysis - Laser Diffraction Methods, 51 pp.
- Burrus, D., Thomas, R.L., Dominik, J., Vernet, J.P., 1989. Recovery and concentration of suspended-solids in the upper Rhone River by continuous-flow centrifugation. *Hydrol. Process.* 3, 65-74.
- CE., Directive 2008/105/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. *Journal officiel de l'Union Européenne*, 2008, p. 14.
- CE., 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*, 2000, 72 pp.
- CE., CMA. Guidance on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive*, Brussels, Belgium. 2010, Guidance document n°25, p. 72.
- Duinker, J.C., 1986. The role of small, low-density particles on the partition of selected PCB congeners between water and suspended matter (North-Sea area). *Neth. J. Sea Res.* 20, 229-238.
- Etcheber, H., Jouanneau, J.M., 1980. Comparison of the different methods for the recovery of suspended matter from estuarine waters: deposition, filtration and centrifugation; consequences for the determination of some heavy metals. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 11, 701-707.
- Lardy-Fontan, S., Guigues, N., Dabrin, A., Masson, M. 2016. Les pièges à particules : principes, état de l'art, et perspectives pour la surveillance des milieux aquatiques. Focus sur les cours d'eau. *Rapport Aquaref*, 35 pp.
- Launay, M. 2014. Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulières dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. *Thèse Irstea*, 432 pp.
- Le Coz. Launay, M., Coquery M. 2015. Estimation des flux de MES et contaminants associés sur le Rhône et ses affluents. *Rapport Observatoire des sédiments du Rhône (OSR-3)*, 30pp.
- 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. *J. Chromatogr. A* 1216, 302-315.
- Mahler, B.J., Van Metre, P.C., 2003. A simplified approach for monitoring hydrophobic organic contaminants associated with suspended sediment: methodology and applications. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44, 288-297.
- 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.

- Phillips, J.M., Russell, M.A., Walling, D.E., 2000. Time-integrated sampling of fluvial suspended sediment: a simple methodology for small catchments. *Hydrol. Process.* 14, 2589-2602.
- Pohlert, T., Hillebrand, G., Breitung, V., 2011. Effects of sampling techniques on physical parameters and concentrations of selected persistent organic pollutants in suspended matter. *J. Environ. Monit.* 13, 1579-1588.
- Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M., and Le Coz, J. 2019. Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Sci. Total Environ.* 658, 457-473.
- Schäfer, J., Blanc, G., 2002. Relationship between ore deposits in river catchments and geochemistry of suspended particulate matter from six rivers in Southwest France. *Sci. Total Environ.* 298, 103-118.
- Schubert, B., Heininger, P., Keller, M., Ricking, M., Claus, E., 2012. Monitoring of contaminants in suspended particulate matter as an alternative to sediments. *Trends Anal. Chem.* 36, 58-70.
- 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. *J. Soils Sediments* 7, 361-367.
- Yari, A., Dabrin, A., Coquery, M. 2018. Recommandations pour l'estimation des tendances temporelles et des distributions spatiales des concentrations de contaminants dans les sédiments, Rapport AQUAREF, 124 pp.