

Evolution de la qualité des matières en suspension collectées par piège à particules lors de la phase de déploiement : influence sur les concentrations en éléments traces métalliques

Evolution of suspended particulate matter quality collected by particle-traps during the deployment phase: influence on trace metal/geochemical tracer concentrations

Maeva Claveau, Matthieu Masson, Alexis Fruchet, Alexandra Gruat, Lysiane Dherret, Aymeric Dabrin

INRAE RiverLy – UR1469 - Fonctionnement des hydrosystèmes, Lyon

maeva.claveau@inrae.fr, aymeric.dabrin@inrae.fr

RÉSUMÉ

Dans le cadre de la surveillance réglementaire des contaminants dans les sédiments, les pièges à particules (PAP) représentent une alternative pour l'échantillonnage des particules. Ils permettent de collecter des matières en suspension (MES) de manière intégrative dans le temps, de cibler la fraction la plus fine/porteuse de contaminants et peuvent être aisément déployés à une très large échelle spatiale. Ils représentent également une façon pertinente d'échantillonner les MES de différents affluents pour déterminer facilement l'origine des MES à l'exutoire des rivières et des fleuves à partir de leurs empreintes géochimiques. Le déploiement de ces pièges sur le fleuve Rhône, la Saône et un de ses affluents, l'Ardières (Site Atelier Ardières-Morcille de la ZABR), ont mis en évidence une sous-estimation des concentrations de certains éléments traces métalliques (ETM) dans les MES collectées par cet outil. Ces sous-estimations ne sont pas systématiques selon les ETM et ne sont pas corrélées au biais granulométrique déjà constaté. Ces résultats suggèrent la mise en place de processus de dégradation de la matière organique à l'intérieur du piège, relarguant potentiellement les ETM vers la phase dissoute, remettant en cause l'utilisation de ces ETM comme traceurs conservatifs de l'origine des sédiments. Pour s'assurer de la robustesse de cette méthode et comprendre les processus éventuels de dégradation dans le piège, un dispositif expérimental permettant de suivre au cours du temps et en conditions contrôlées l'évolution des concentrations en ETM dans les MES collectées dans un piège a été mis en place. Lors de cette expérimentation, une méthode d'analyse des ETM dans la fraction résiduelle et conservative des particules a été appliquée afin d'identifier si cette méthode permettait de s'affranchir de cette potentielle dégradation des traceurs liés aux particules collectées par le piège. Ces travaux représentent un enjeu majeur pour proposer à terme une méthode robuste et opérationnelle combinant l'échantillonnage intégratif des MES et une méthode analytique adaptée pour tracer l'origine des sédiments à l'échelle des hydrosystèmes.

ABSTRACT

In the context of regulatory monitoring of sediment contaminants, particle traps (PTs) represent an alternative method for sampling suspended particulate matter (SPM). These traps enable time-integrated collection of SPM, target the finest and most contaminant-bearing fractions, and can be easily deployed on a large spatial scale. They also provide an effective means of sampling SPM from different tributaries to identify the origin of SPM at river and stream outlets using their geochemical fingerprints. The deployment of these traps in the Rhône River, the Saône River, and one of its tributaries, the Ardieres River, revealed an underestimation of the concentrations of certain trace metal elements (TME) in the SPM collected by this method. These underestimations are not systematic across all TMEs and are not correlated with the granulometric bias previously observed. These results suggest the occurrence of organic matter degradation processes within the trap, potentially releasing TMEs into the dissolved phase. This calls into question the use of TMEs as conservative tracers for sediment origin. To ensure the robustness of this method and to better understand potential degradation processes within the traps, an experimental setup was implemented to monitor changes in TME concentrations over time under controlled conditions in SPM collected using traps. During this experiment, an analytical method for determining TMEs in the residual and conservative fraction of particles was applied to assess whether it could mitigate the effects of potential degradation of particle-associated tracers in the trap. This research addresses a critical challenge in developing a robust and operational method that combines time-integrative SPM sampling with a suitable analytical approach to trace the origin of sediments across hydrosystems.

MOTS CLÉS

Echantillonnage intégratif, Matière en suspension, Pièges à particules, Rivières, Traçage géochimique
Fingerprinting, Integrative Sampling, Particle Traps, Rivers, Suspended Particulate Matter

1 INTRODUCTION

Le système Rhône-Saône constitue un vaste réseau hydrographique, au sein duquel la Saône joue un rôle crucial en tant qu'affluent majeur (43% du débit d'eau du Rhône et 36% des flux particulaire – MES). Bien que ces particules soient indispensables aux écosystèmes aquatiques en contrôlant le transport des nutriments, elles représentent aussi un vecteur pour les contaminants. A l'échelle du bassin versant du Rhône, la Saône représente le deuxième affluent pour lequel les particules sont les plus contaminées pour un large panel de substances. De plus, de récentes modélisations prospectives de l'évolution des flux de MES à l'horizon 2100¹ suggèrent une augmentation des flux de MES de la Saône et donc des contaminants associés. Pour améliorer le suivi des contaminants, il est donc essentiel de déterminer l'origine des MES dans ce système complexe.

À cette fin, les approches de « fingerprinting », ou méthode de traçage, ont connu un développement significatif au cours des quatre dernières décennies. Récemment, une méthode d'analyse permettant d'utiliser les traceurs dans la fraction non-réactive a été proposée afin d'utiliser des propriétés conservatives de ces derniers. En les intégrant dans un modèle de mélange, les concentrations en éléments traces/majeurs sont utilisées en tant que traceurs pour estimer les contributions relatives des différentes sources potentielles de MES. Afin de prendre en compte la variabilité temporelle de chaque source, les pièges à particules (PAP) (*figure 1-a*) représentent une alternative pertinente pour le prélèvement des MES²⁻⁴.

Ces outils permettent de collecter un échantillon intégratif sur une période donnée (généralement une semaine à un mois), assurant une quantité suffisante de MES pour l'analyse, avec des particules plus fines qu'un prélèvement de sédiment, tout en étant facilement déployables à une grande échelle spatiale. Cependant, il a été montré que les concentrations totales en éléments traces et majeurs dans les MES collectées par PAP pouvaient montrer des biais par rapport à un prélèvement de référence (grand volume/centrifugation ; *figure 1-b*)⁵. Cela remet en question le principe fondamental de la conservativité des traceurs dans les approches de fingerprinting³.



Figure 1. Méthodes d'échantillonnage des MES

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail est de comprendre l'évolution des concentrations en éléments traces dans les MES collectées par un piège, en utilisant une approche en conditions contrôlées. Il s'agit d'identifier les ETM impactés par ces processus, d'analyser les mécanismes en jeu, et d'évaluer si cela remet en cause l'utilisation des traceurs géochimiques pour le traçage des sédiments.

2 REPRESENTATIVITE DES CONCENTRATIONS EN ELEMENTS TRACES DANS LES MES COLLECTEES PAR PIEGE A PARTICULES

Pour évaluer le biais potentiel lié à l'échantillonnage des MES, différents pièges et prélèvements manuels (gros volumes et/ou centrifugation) ont été comparés dans des contextes hydrologiques, spatiaux et temporels différents. La comparaison a été réalisée via l'analyse des concentrations métallique particulaire, de la distribution granulométrique et de la teneur en carbone organique particulaire (COP).

2.1 Suivi interannuel des MES sur un grand fleuve - le Rhône

L'étude a été menée sur une station du Rhône (site de Jons sur le Haut Rhône), sur une période de 4 années (2012 à 2016), pour évaluer l'influence des conditions hydrologiques sur la qualité des MES prélevées. Ici, des MES collectées par piège à particules (GESB - *figure 1-a*) ont été comparées à deux types de prélèvements conventionnels de MES : un prélèvement par centrifugation en continu et un prélèvement manuel.

Les particules du Rhône sont principalement constituées de limons fins, avec une taille médiane (D50) moyenne de 13 μm , et présentent une teneur modérée à faible en carbone organique particulaire (teneur en COP = 29 g/kg).

Les résultats montrent que les MES collectées manuellement ou par pompage/centrifugation sont similaires, tandis que le piège à particules a tendance à collecter des particules relativement plus grossières. Ce biais est observé dans une gamme de taille très fine (<100 μm) et semble lié à une perte des particules fines modifiant la distribution de taille des particules dans le piège (distribution plus grossière)⁵.

Une augmentation significative de la distribution granulométrique des échantillons, prélevés par PAP, peut avoir une influence sur les concentrations en contaminants (organiques ou inorganiques).

En période de basses eaux et estivale (lorsque le biais granulométrique est négligeable), l'étude in situ sur le site de Jons montre que certains métaux comme le nickel ne sont pas affectés par la méthode d'échantillonnage. A l'inverse, une sous-estimation systématique du COP (-37%) et de certains métaux tels que le cuivre (-41%) dans les MES prélevées par PAP est observée sans relation directe avec le biais granulométrique (*figure 2*). Cette sous-estimation pose problème lorsque que l'on souhaite utiliser ces ETM en tant que traceurs de l'origine des sédiments.

2.2 Suivi annuel des MES sur un grand fleuve – la Saône

Plus récemment, ce travail a été mené à l'exutoire du bassin versant de la Saône. Les particules de la Saône présentent une granulométrie fine, avec une taille médiane (D50) de 9,8 μm , et sont majoritairement composées de matière organique (teneur en COP de 49 g.kg^{-1}).

Contrairement à ce qui a été noté pour les MES du Rhône, nous n'avons pas noté de différences significatives sur la distribution granulométrique des MES collectées par PAP ou par prélèvement manuel. Concernant l'analyse des concentrations en ETM, les résultats ne montrent pas généralement pas de différences ou alors des sous estimations peu marquées (e.g. Mn, Ni, Zn <15%) (*figure 2*), sans lien direct avec la granulométrie.

2.3 Comparaison des MES collectées en petit cours d'eau – L'Ardières

L'échantillonnage des MES sur un plus petit affluent de la Saône (Ardières, Site Atelier Ardieres-Morcille de la ZABR), durant 10 périodes de 15 jours, a permis d'étudier la représentativité des MES collectées par des pièges à particules (GESB et sa version réduite à 75 % : PAP75) par rapport à l'échantillonnage de référence (prélèvement manuel de gros volume). Cette approche permet également d'évaluer si les biais identifiés sur le Rhône/Saône, tels que la granulométrie et/ou la sous-estimation des métaux, se manifestent dans un cours d'eau avec contexte hydrologique plus réactif.

Les particules de l'Ardières présentent une granulométrie plus grossière, avec une taille médiane (D50) moyenne de 21 μm , et une teneur moyenne en COP (49 g.kg^{-1}) plus élevée que celles de la Saône et du Rhône.

Les résultats montrent une sous-estimation systématique et significative pour les deux types de pièges concernant les éléments suivants : Ag, Ca, Hg, Mn, Mo et Se. Ces éléments traces métalliques (ETM) semblent être fortement associés à des phases porteuses réactives, telles que la matière organique particulaire, les carbonates ou les oxydes de fer et de manganèse. En revanche, bien qu'un biais systématique ait été mis en évidence pour le cuivre dans le Rhône (*figure 2*), ce biais n'a pas été observé sur les particules de ce cours d'eau. Ce résultat pourrait être lié aux concentrations de cuivre dans ce petit cours d'eau, qui sont 5 à 10 fois supérieures à celles mesurées dans le Rhône en raison des pratiques agricoles. À de tels niveaux de concentration, ce biais potentiel serait donc moins perceptible.

HYPOTHESE :

Ces différents résultats suggèrent que, lors de la phase de déploiement des pièges, la mise en place de processus de dégradation des différentes phases particulaires est susceptible d'affecter les concentrations en ETM. Ces processus pourraient entraîner un relargage des ETM vers la fraction dissoute.

3 DETERMINATION DE L'EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN METAUX TRACES DANS LES MES COLLECTEES PAR LE PIEGE A PARTICULES

Pour valider cette hypothèse, nous avons mis en place un dispositif expérimental en conditions contrôlées, qui repose sur un suivi temporel des concentrations métalliques particulaires dans le temps. Afin de mieux comprendre les facteurs mis en jeu dans ces processus, des MES présentant des caractéristiques variées (composition, origine, quantité, etc.) ont été introduites initialement dans des pièges à particules (plusieurs pièges de type GESB) alimentés en continu par de l'eau. À intervalles réguliers, des particules ont été prélevées pour analyser les métaux totaux et dans la fraction résiduelle.

En complément, un suivi en continu de la concentration en oxygène et des principaux proxys bactériens ont également été réalisés pour caractériser les conditions de ces processus de dégradation. Cette méthodologie permettra d'établir des corrélations entre la potentielle cinétique de dégradation des différentes phases porteuses et la libération de certains éléments traces métalliques.

Cette étude vise, d'une part, à améliorer la compréhension des processus biogéochimiques se déroulant dans les pièges, en répondant notamment à des questions soulevées dans la littérature concernant la durée optimale de déploiement des pièges⁴. D'autre part, la détermination des concentrations métalliques dans la fraction réfractaire des particules² permettra d'identifier si cette méthode est en mesure de s'affranchir des processus de dégradation dans le piège et de la conservativité des MES collectées par piège.

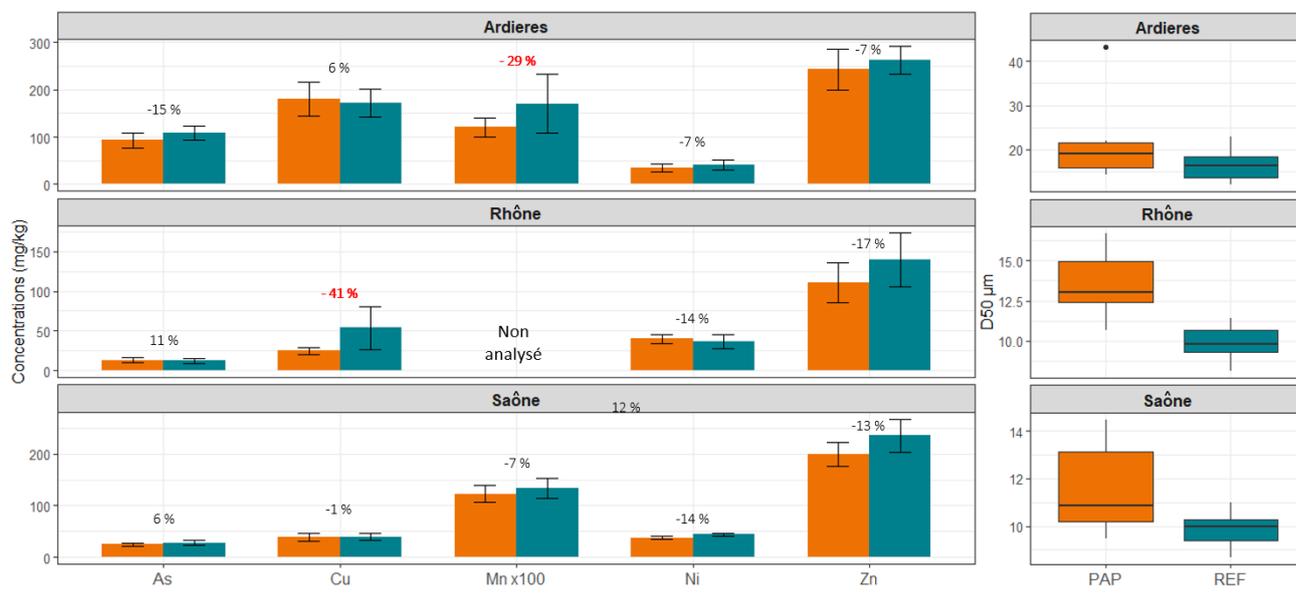


Figure 2. Moyenne des concentrations en métaux (mg/kg) dans les MES du Rhône à Jons, de la Saône à Lyon et de l'Ardières site atelier ZABR ; les chiffres indiquent l'écart relatif de la concentration mesurée dans le PAP (orange) par rapport à la référence (centrifugation ou gros volumes – bleu) ; Distribution du grain médian (D50) des particules collectées par piège ou par méthodes de référence.

BIBLIOGRAPHIE (obligatoire uniquement pour les communications à caractère scientifique)

1. Fressard, M., Fabre, C., Bizzi, S., Branger, F. & Piégay, H. *Modélisation prospective du transfert de matières en suspension (MES) dans le bassin versant du Rhône. Construction d'un modèle sédimentaire et application de scénarios.* <https://hal.science/hal-04653218> (2024).
2. Bégorre, C. *et al.* Relevance of using the non-reactive geochemical signature in sediment core to estimate historical tributary contributions. *J. Environ. Manage.* **292**, 112775 (2021).
3. Evrard, O. *et al.* Improving the design and implementation of sediment fingerprinting studies: summary and outcomes of the TRACING 2021 Scientific School. *J. Soils Sediments* **22**, 1648–1661 (2022).
4. Falk, N., Droppo, I. G., Drouillard, K. G. & Weisener, C. G. Integrating microbial DNA community analyses into time-integrated suspended sediment sampling methods. *J. Soils Sediments* **23**, 3574–3588 (2022).
5. Masson, M. *et al.* 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 (2018).