



HAL
open science

Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale

Jérôme Labille, Antoine Martelet, Genevieve Dur, Bernard Angeletti, D Borschneck, Vladimir Vidal

► To cite this version:

Jérôme Labille, Antoine Martelet, Genevieve Dur, Bernard Angeletti, D Borschneck, et al.. Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale. [Rapport de recherche] CEREGE. 2024. <hal-04653248>

HAL Id: hal-04653248

<https://hal.science/hal-04653248v1>

Submitted on 27 Aug 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization



Observatoire
des Sédiments
du Rhône

Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale

Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale

Rapport scientifique final

Version du 20 juin 2024

Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action

Axe B – Comprendre les sources et la dynamique des MES et des contaminants particuliers dans le bassin du Rhône

Sous-Action B4.1 – Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale

Personnes impliquées

Jérôme Labille (CNRS, Cerege, Equipe ED) ; Antoine Martelet (CNRS, Cerege, Equipe ED) ; Geneviève Dur (CNRS, Cerege, Equipe ED) ; Bernard Angeletti (AMU, Cerege, Equipe ED) ; Daniel Borschneck (CNRS, Cerege, Equipe ED), Vladimir Vidal (CNRS, Cerege, Equipe ED)

Pour citer ce rapport

Labille, J., Martelet, A., Dur, G., Angeletti, B., Borschneck, D., Vidal, V. (2024). *Affinité des contaminants pour les matières en suspension en fonction de la composition organo-minérale*. Rapport final. Observatoire des Sédiments du Rhône – 6^{ème} programme d'action. Action B4.1. 27 p.

L'OSR est un programme animé par le Graie. Pour toute information vous pouvez contacter

Bertrand Morandi (bertrand.morandi@graie.org)

Résumé

Cette action vise à mieux comprendre la dynamique d'interaction des éléments traces métalliques (ETM) avec les matières en suspension (MES) du bassin du Rhône. Les hypothèses de travail testées sont : 1) les différentes minéralogies et granulométries des MES impliquent des affinités variables pour les ETM et 2) la porosité des MES est susceptible d'influer sur la cinétique d'association MES - ETM.

Ces travaux ont été réalisés notamment via deux jalons importants.

D'une part, le stage de Master 2 de Ruth Ewouame (janvier à juillet 2022) portait sur la collecte de MES du bassin du Rhône par différents modes d'échantillonnage, leur caractérisation, et la réalisation d'expériences d'adsorption d'ETM sur ces MES. Des MES de différentes origines ont été sélectionnées (Gardon, Durance, Drome, Ardèche, Rhône à Arles), fractionnées en taille, et caractérisées en taille et minéralogie, afin d'obtenir des compositions contrastées en laboratoire. Le cobalt (Co) a été sélectionné comme analogue d'ETM et son affinité pour les MES a été mesurée par isothermes d'adsorption. Malgré les fractionnements pratiqués, les MES naturelles se caractérisent par une forte composition minérale de quartz, calcite et phyllosilicates, dont les variations restent mineures et n'entraînent pas de modifications majeures sur la dynamique de fixation des contaminants.

D'autre part, la campagne d'inter-comparaison des outils de collecte menée à Arles en 2022 a été l'occasion d'étudier la distribution des ETM dans les MES en fonction des classes granulométriques fines et colloïdales. Les résultats obtenus permettent de proposer différentes échelles d'association selon les ETM, allant de l'adsorption en surface des grains de MES (ex. cuivre), à la distribution dans la structure interne des MES (ex. cobalt).

Mots-clés

Rhône ; Observatoire ; sédiment ; OSR ; interaction particules et ETM ; colloïdes ; minéralogie ; adsorption

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| 1. Introduction..... | 5 |
| 2. Échantillonnage et préparation des matières en suspension | 7 |
| 2.1 Matières en suspension de piège à particules..... | 7 |
| 2.2 Matières en suspension de laisse de crue | 8 |
| 2.3 MES d'eau brute..... | 8 |
| 2.4 Inter-comparaison des matières en suspension par outil de collecte..... | 9 |
| 3. Méthodes de caractérisation des MES | 10 |
| 3.1 Mesure de taille des MES..... | 10 |
| 3.2 Mesure de la minéralogie des MES..... | 11 |
| 3.3 Mesure des ETM dans les MES | 11 |
| 4. Résultats de caractérisation des MES échantillonnées | 11 |
| 4.1 MES issues du piège à particules du Gardon | 11 |
| 4.2 MES issues de laisse de crue du Gardon..... | 12 |
| 4.3 MES issues d'eaux brutes..... | 14 |
| 4.4 Matières en suspension de l'inter-comparaison | 17 |
| 5. Distribution des ETM dans les MES par fraction granulométrique | 19 |
| 5.1 Distributions des ETM dans le solide | 19 |
| 5.2 Distributions des ETM dans le liquide..... | 21 |
| 6. Adsorption du Co sur les MES..... | 22 |
| 6.1 Méthodologie expérimentale | 22 |
| 6.2 Résultats d'isothermes d'adsorption | 24 |
| 7. Conclusions et Perspectives..... | 25 |
| 8. Bibliographie | 26 |

1. Introduction

L'évaluation de la propagation des éléments traces métalliques (ETM) rejetés dans les environnements aquatiques est un enjeu fort pour la gestion de la ressource en eau, la qualité des milieux et la communication aux médias et aux populations. Les ETM concernent ici l'ensemble des contaminants métalliques suivis dans le cadre de directives nationales car toxiques (ex : Pb, Cd, Zn, Cu) et les ETM « stratégiques » tels que les métaux critiques en lien avec les nouvelles technologies (ex : Li, Co). La vitesse de cette propagation et le devenir des ETM dans ces milieux sont directement conditionnés par leur répartition entre les phases dissoute et particulaire.

Dans le cas des rivières, les vitesses d'écoulement peuvent être plus rapides que la cinétique d'équilibre entre les ETM et les matières en suspension (MES), notamment dans des zones proches de rejets anthropiques (stations d'épuration, eaux pluviales, etc.) ou de mélange d'affluents ou, plus généralement, des zones où la durée réelle pour atteindre l'équilibre doit être estimée par rapport aux processus de mélange ou de transport des particules. Les interfaces fleuve-mer et les confluences d'affluents caractérisées par des niveaux de contamination et/ou quantités de particules contrastées (ex : confluence Rhône/Saône) font aussi partie de ces zones.

Ainsi, les mécanismes d'interaction entre ETM et MES déterminent leur dynamique de transport dans le Rhône. Leur meilleure compréhension permet d'appréhender comment des changements de conditions physico-chimiques sur le continuum (crue, confluence, production algale à l'étiage...) sont susceptibles d'impacter le transfert des contaminants en aval et donc leur devenir à grande échelle. Plus particulièrement, la fraction de MES < 1-5 µm, dite colloïdale, présente des caractéristiques susceptibles de lui attribuer un rôle significatif dans ces processus. En comparaison des MES plus larges, typiquement de granulométrie comprise entre 5 et 500 µm, la très petite taille des colloïdes offre une surface d'interaction décuplée, ainsi qu'une grande réactivité, vis-à-vis des ETM. De plus, ces propriétés sont fortement dépendantes des caractéristiques physicochimiques du milieu, et sont donc susceptibles de changer au fil du corridor fluvial. Par exemple, lorsque les MES colloïdales s'agrègent, il en résulte une granulométrie plus grossière et une structure plus ou moins poreuse, qui pourraient impacter leur dynamique d'interaction avec les ETM. Enfin, on rappelle que le seuil de coupure en taille des particules minérales de MES typiquement soumises à la sédimentation dans une eau statique se situe vers 1 µm en 24h de décantation. Ceci renforce l'intérêt de prise en compte de la fraction colloïdale dans l'étude de transfert des contaminants.

Trois hypothèses de travail sont testées dans cette action :

- 1) les MES issues de différents sous bassins versants, notamment alpin vs. cévenols se caractérisent par des composition minéralogiques et granulométries contrastées ;
- 2) les différentes minéralogies et granulométries des MES impliquent des affinités variables pour les ETM ;
- 3) la porosité des MES est susceptible d'influer sur la cinétique d'association MES – ETM.

Cette action appréhende ainsi l'effet de la géologie et de la pédologie du bassin-versant sur ces interactions. Pour cela, l'approche méthodologique proposée se décline en plusieurs tâches qui ambitionnent de répondre aux questions scientifiques suivantes :

- Quelle est la proportion de fraction colloïdale dans les MES du Rhône et ses affluents ?
- Quelles sont les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques des fractions de MES colloïdales (< 1-5 μm) et grossières (5-500 μm) ?
- Comment se distribuent les ETM dans les MES selon les fractions colloïdales et grossières ?
- La composition organo-minérale de la fraction colloïdale détermine-t-elle son affinité pour le contaminant métallique ?

Ces questions ont été abordées notamment lors du stage de Master 2 de Ruth Ewouame (Ewouame 2022) pendant lequel ont été générées les données présentées dans les chapitres 3 (Caractérisation des MES échantillonnées) et 5 (Adsorption du Co sur les MES). De plus, la campagne d'inter-comparaison des outils d'échantillonnages menée à Arles sur le Rhône en mai 2022 a apporté des informations supplémentaires, présentées dans le chapitre 4 (Distribution des ETM dans les MES par fraction granulométrique).

2. Échantillonnage et préparation des matières en suspension

Différents modes d'échantillonnage de matières en suspension ou de sédiments ont été mis en œuvre dans ce travail, dans le but de tester leur pertinence vis-à-vis des hypothèses scientifiques testées. Des MES récoltées dans le cadre de l'action E1, mais aussi des eaux brutes et des laisses de crue, ont ainsi été échantillonnées dans ce but.

2.1 Matières en suspension de piège à particules

La station du Gardon à Remoulin a été retenue ici pour deux raisons. Opportunément, ce site nous a permis d'échantillonner une laisse de crue fraîche qui a pu être étudiée et comparée avec l'échantillon de piège à particules de cette section. De plus, la géologie plus cristalline du bassin versant du Gardon pourrait impliquer une composition minéralogique contrastée et moins riche en minéraux secondaires (argiles) que les MES issues des autres stations de l'OSR.



Figure 1 - Photo du piège à particules utilisé

Les MES étudiées ont été collectées par piège à particules (PAP) le 17 novembre 2021 à Remoulins (Gardon), dans le cadre de l'action E1 de l'OSR sur le suivi des stations. Les MES ont été conservées dans un flacon en plastique au congélateur jusqu'à leur analyse. Leur préparation avant analyse a suivi le protocole suivant :

- Une suspension de 500 mL de MES de concentration 10 g/L (masse sèche) en eau ultra pure est préparée par agitation pendant 18 h dans un bécher en verre préalablement lavé, sans précaution particulière ;
- La suspension est ensuite transvasée dans un cône Imhoff de 1 L et laissée au repos pour décantation ;
- 10 à 15 mL de surnageant sont prélevés à différents temps au cours de la décantation en vue de leur analyse granulométrique. Un tuyau de vidange réglable en hauteur dans le cône est utilisé pour cela. Les temps d'échantillonnage sont 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 min ; puis 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 5, 6, 7, et 25 h.

2.2 Matières en suspension de laisse de crue

Opportunément, une laisse de crue fraîchement déposée sur le site du Gardon (passe à poissons de Remoulins) a été échantillonnée le 22 février 2022, lors du relevé mensuel des dispositifs OSR de la station, dans le cadre de l'action E1. A l'aide d'une cuillère en plastique, seul le premier cm de surface de laisse de crue a été échantillonné, afin de cibler préférentiellement les plus fines particules déposées.

La remise en suspension des particules de laisse de crue s'est faite au laboratoire en deux étapes (Figure 2) :

- Agitation pendant 24h de plusieurs dizaines de grammes (masse humide) de laisse de crue dans 2,5 L d'eau ultra pure ;
- Décantation en cônes Imhoff de 1 L pendant 24 h, puis prolongée à 4 jours.

Les surnageants obtenus à 24h et 4 jours ont été analysés en minéralogie et granulométrie.

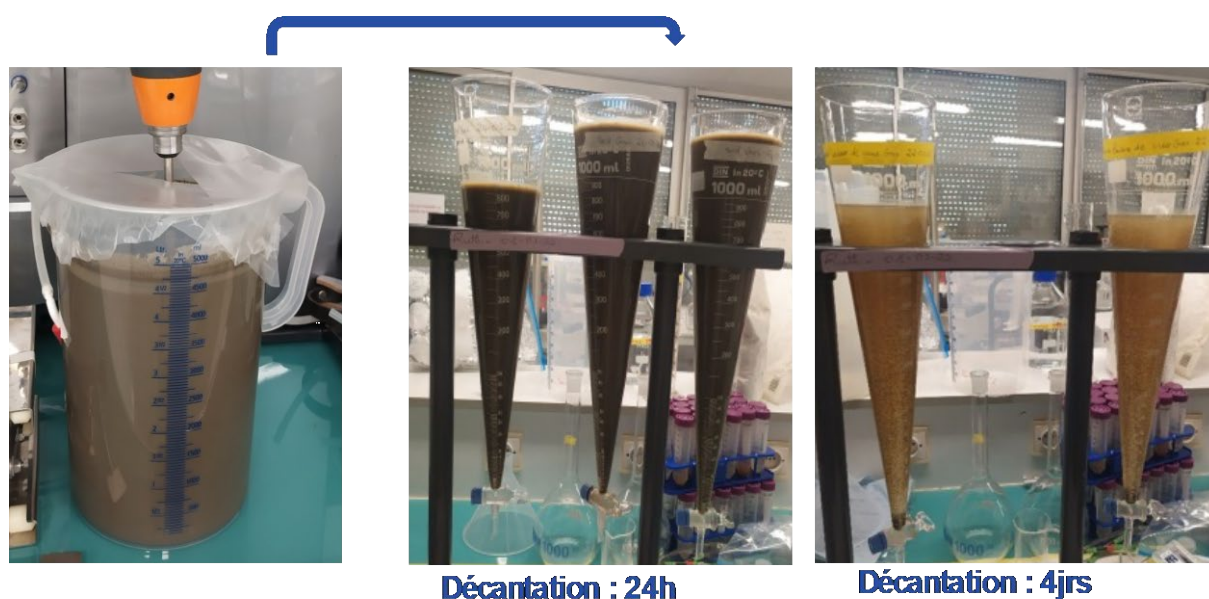


Figure 2 - Procédure de remise en suspension des particules fines de laisse de crue (cônes Imhoff)

2.3 MES d'eau brute

A l'occasion de missions sur le terrain dans le cadre de l'action E1, un volume de 30 à 45 L d'eau brute a été collecté sur chacune des cinq stations de l'OSR Sud, Gardon, Ardèche, Drome, Durance et Arles. La multiplication des sites d'échantillonnage visait ici à se procurer des MES potentiellement contrastées en minéralogie et granulométrie.

Les eaux brutes prélevées ont ensuite été préconcentrées d'un facteur environ x30, à l'aide de la filtration tangentielle à un seuil de coupure de 500 kD (équivalent à environ 10 nm). Cette technique utilise des cartouches de filtration en fibres creuses faites de polyester

sulfone modifié. L'échantillon d'eau brute est mis en circulation en boucle dans la cartouche avec recyclage dans le bidon d'alimentation. Après cette étape, les MES initialement dilués dans 30-45 L d'eau brute sont concentrés dans un volume final d'environ 1 L (Figure 3, Tableau 1). Les facteurs de concentration correspondant ont été calculés pour chaque échantillon (Tableau 1).

Les MES concentrées ont été soumises à une étape de décantation dans un cône Imhoff afin de séparer les particules par densimétrie/granulométrie ; et notamment de séparer la fraction colloïdale surnageante après au moins 24 heures. Les MES dans les deux fractions ont été quantifiées, puis caractérisées en minéralogie et granulométrie.

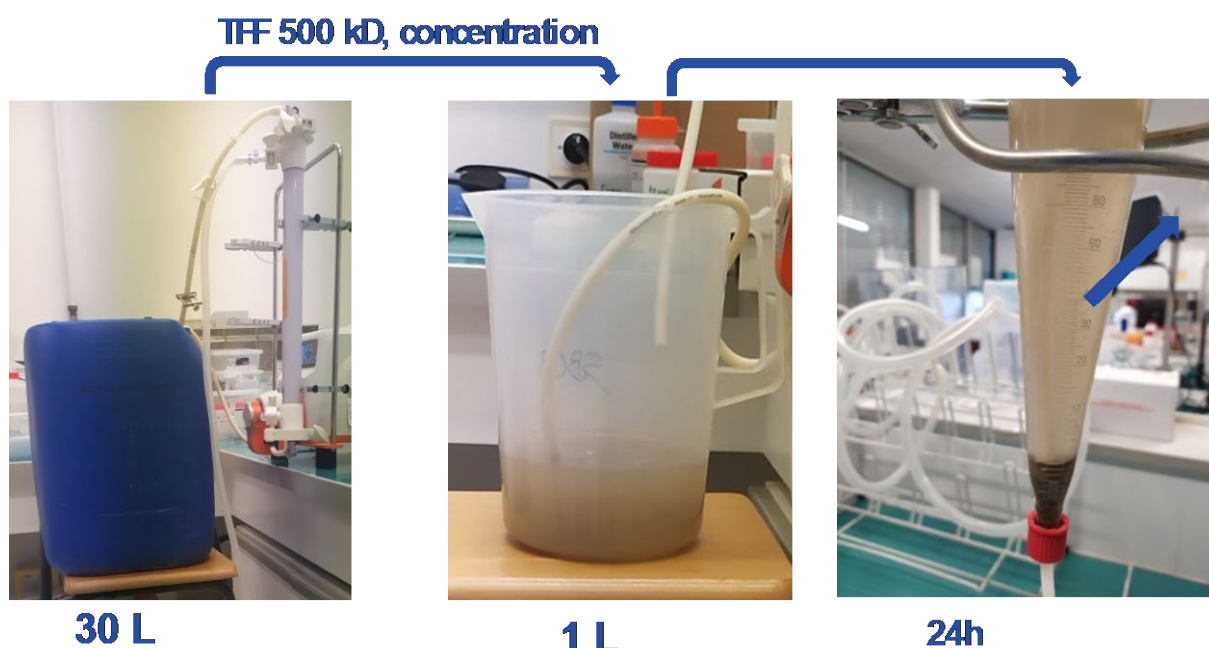


Figure 3 - Mode opératoire de préconcentration des MES d'eau brute par filtration tangentielle, présentant de gauche à droite, le volume d'eau brute initial de 30L, le volume de rétentat concentré dans 1 L, puis la mise en décantation en cône Imhoff de ce volume de 1L.

Tableau 1 - Facteurs de concentration des eaux brutes par filtration tangentielle

| site | vol. initial (L) | Vol. final (L) | facteur de concentration |
|---------|------------------|----------------|--------------------------|
| Arles | 33,3 | 1 | 33,3 |
| Gardon | 30,15 | 1 | 30,15 |
| Durance | 33,85 | 1 | 33,85 |
| Ardèche | 44,3 | 1,1 | 40,27 |
| Drôme | 36,65 | 1,1 | 33,32 |

2.4 Inter-comparaison des matières en suspension par outil de collecte

L'approche méthodologique décrite ici s'inscrit dans le cadre d'une autre action spécifique de l'OSR6, d'inter-comparaisons des bilans ETM dans les MES en fonction des dispositifs

d'échantillonnage. Plusieurs dispositifs disponibles ont été déployés à cette occasion de manière synchrone. La campagne d'échantillonnage sur le terrain a été réalisée sur une période d'un mois, du 3 au 31 mai 2022, sur le Rhône à Arles, station SORA. Deux approches d'échantillonnage différentes sont présentées ici avec leurs impacts respectifs sur les caractéristiques des MES collectées et le lien avec la distribution des ETM.

Le PAP de la station SORA de l'OSR a été déployé pendant quatre semaines. Le temps zéro de la collecte était le 3 mai 2022, et les particules sédimentées au cours de ce mois ont été récupérées en une seule fois le 31 mai 2022.

La centrifugeuse à flux continu de la station SORA a aussi été utilisée. Environ 3000 L d'eau de rivière ont été pompés et centrifugés pendant trois heures, soit une temporalité très ponctuelle en comparaison de l'échantillonnage par PAP. L'échantillonnage par centrifugeuse a été réalisé chaque semaine, les 3, 10, 17, 24 et 31 mai 2022, ce qui a permis de collecter 5 échantillons distincts.

Comme ce travail visait à se concentrer sur la sélectivité et la représentativité des outils de collecte vis-à-vis des caractéristiques des MES, nous avons également récupéré et analysé les surnageants en sorties du PAP et de la centrifugeuse. Notre hypothèse était que toute particule en suspension dont la taille était inférieure au seuil de coupure respectif de l'outil ne serait pas collectée, mais resterait en suspension dans le surnageant de sortie. Étant donné qu'une très faible charge de particules était attendue dans ce surnageant, de grands volumes de 30 L ont été collectés. Pour cela, à la sortie du PAP, une pompe péristaltique a été programmée pour récupérer 30 L par semaine dans un réservoir en plastique. À la sortie de la CFI, le réservoir de 30 L a été rapidement rempli en environ 1 minute.

3. Méthodes de caractérisation des MES

Les MES échantillonnées via ces différentes approches méthodologiques ont été caractérisées en taille en minéralogie et en chimie.

3.1 Mesure de taille des MES

La distribution de tailles des MES a été mesurée par diffraction laser en voie humide (Malvern Mastersizer 3000). Dans le dispositif expérimental utilisé, les MES sont maintenues en suspension à l'aide d'une agitation à pales à vitesse modérée de 100 rpm, et sans pré-traitement par ultrason, afin d'éviter le fractionnement des particules agrégées en sous-unités de granulométrie inférieure.

La taille de certaines MES colloïdales a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière (Malvern Nano ZS). Cette technique analytique permet de mesurer des gammes de taille allant du nanomètre à 1-5 μm et des concentrations solides de l'ordre de la dizaine de mg/L ; ce qui la rend intéressante pour la mesure des colloïdes. Elle ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Celui-ci est introduit dans une cuve de 5 mL et la mesure est faite in-situ. Cependant, cette méthode de mesure basée sur le mouvement brownien des particules est assez peu efficace dans le cas de suspension de particules polydisperses. Ainsi les mesures sont fiables sur des distributions de tailles $< 1 \mu\text{m}$ et relativement monodisperses, et perdent en fiabilité en présence de plus grosses tailles.

3.2 Mesure de la minéralogie des MES

Les MES lyophilisée et broyées ont également été caractérisées en minéralogie à l'aide d'un diffractomètre (Panalytical X'Pert Pro). Lorsqu'un fractionnement de MES a été préalablement effectué par décantation en cône Imhoff, la fraction grossière sédimentée (sable), la fraction sédimentée plus fine du dessus (limons) et la fraction surnageante (argiles, colloïdes) ont pu être analysées séparément. La géométrie du cône Imhoff permet de récupérer séparément manuellement les 3 fractions qui ont un aspect visuel bien distinct (ex. Figure 6).

3.3 Mesure des ETM dans les MES

L'analyse des ETM déjà associés aux MES dans l'eau du Rhône a été réalisée par ICP MS après digestion des échantillons par traitement acide et micro-onde. La méthodologie analytique reprend celle de l'OSR dans le cadre du suivi des ETM de l'action E1 (Lepage et al., 2022). Les ETM Pb, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Gd ont été analysés et sont reportés dans cette étude.

4. Résultats de caractérisation des MES échantillonnées

4.1 MES issues du piège à particules du Gardon

Lors de la décantation en cône Imhoff, les MES issues du PAP du Gardon laissent un surnageant très clair après 25h, indiquant la quasi absence de particules fines en suspension (Figure 4). Ceci est en accord avec le principe de collecte des MES par le PAP, qui ne capte que les particules sédimentant rapidement (Masson et al., 2018).



Figure 4 - Echantillon de MES de PAP après 25 h de décantation en cône Imhoff

La distribution granulométrique des particules dans le surnageant du cône Imhoff et au cours du temps indique un décalage progressif vers les petites tailles (Figure 5). Au temps initial, une distribution autour de 10-100 μm constitue la dispersion. Mais dès 5 min de décantation, les plus grosses particules $> 50 \mu\text{m}$ sont quasi éliminées du surnageant. Un seuil de coupure de taille maximum apparaît, passant progressivement de 50 à 20 μm environ en 6 h. Les plus petites tailles mesurées dans le milieu sont $> 1 \mu\text{m}$ et ce seuil n'évolue pas au cours du temps. Cependant, en lien avec la photo de surnageant très clair à 25 h, le signal d'obscurité de l'appareil diminue fortement au cours du temps.

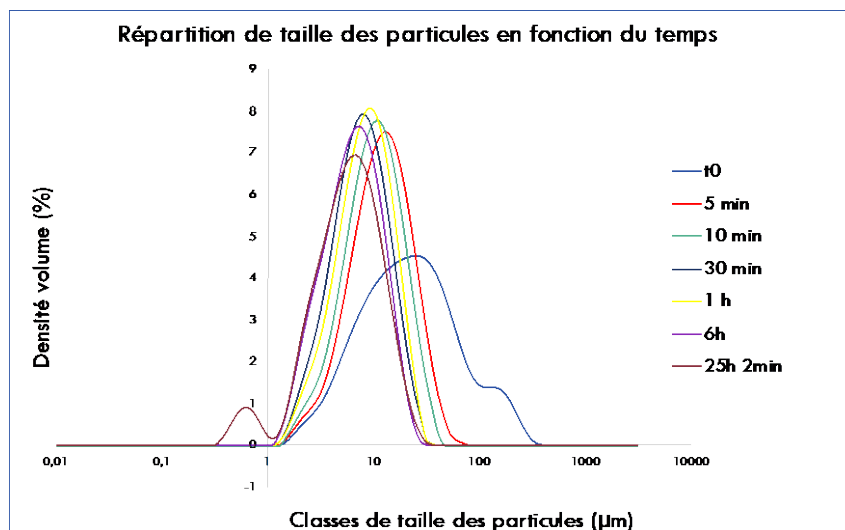


Figure 5 - Distribution de tailles des MES, dans le surnageant de décantation et au cours du temps. MES récoltées par piège à particules sur le Gardon

4.2 MES issues de laisse de crue du Gardon

Les particules resuspendues de laisse de crue du Gardon ont été fractionnées par décantation pendant 24h puis 4 jours. Les photographies de surnageant et les distributions granulométriques respectives sont représentées en Figure 6 et Figure 7. Après 24 h de décantation, les photographies montrent un surnageant très turbide et concentré ; et la distribution de taille du surnageant est bimodale avec une population centrée à 0,2 µm et l'autre à 10 µm.

La présence de particules de taille 10 µm est plutôt inattendue dans un surnageant de décantation de 24 h. C'est pourquoi une décantation jusque 4 jours a ensuite été réalisée. Il en ressort un surnageant plus clair mais encore très turbide et une distribution de taille toujours bimodale centrée sur les mêmes tailles 0,2 et 10 µm. Toutefois, comparé à la distribution à 24 h de décantation, la proportion des particules les plus fines a logiquement augmenté aux dépens des plus grosses particules. Il n'en demeure pas moins qu'une population significative de particules de tailles centrées sur 10 µm constitue ce surnageant. De telles particules ne pouvant pas être de nature minérale (on rappelle que le seuil de coupure colloïdal se situe vers 1 µm pour des particules minérales en 24h de décantation), nous interprétons cette population de larges tailles comme étant due à la présence de débris végétaux, moins denses, transportés par la crue. De tels débris ne sont pas mesurés dans les échantillons de MES collectés par PAP, ni en eau brute hors crue.

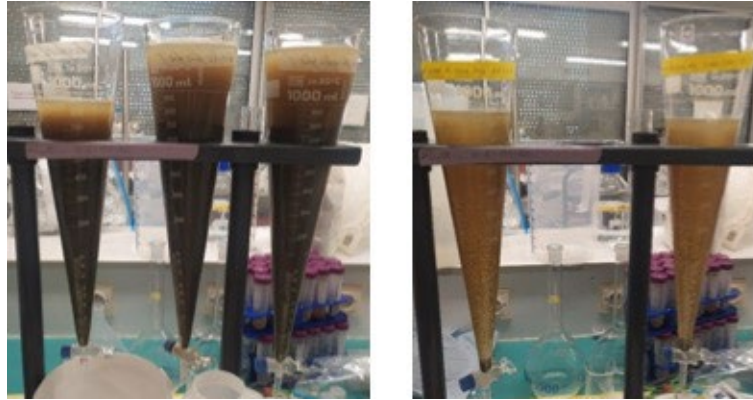


Figure 6 - Particules resuspendues de laisse de crue du Gardon après 1 j (gauche) et 4 j (droite) de décantation

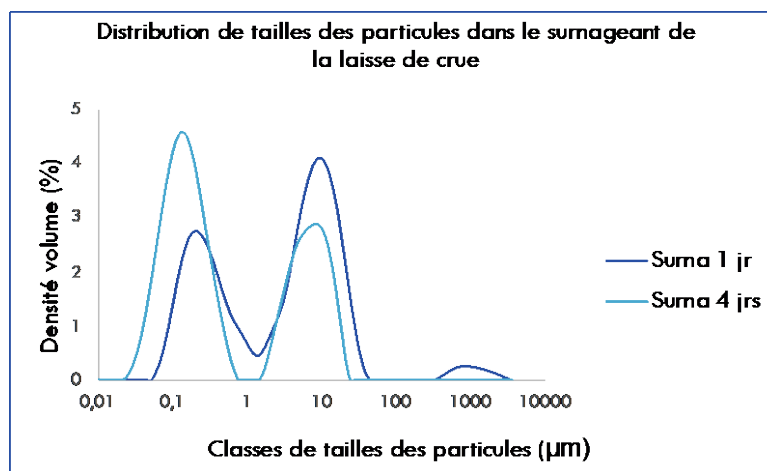


Figure 7 - Distribution de tailles des particules resuspendues de laisse de crue du Gardon après 1 j ou 4 j de décantation

La composition minéralogique des particules de laisse de crue a été caractérisée par diffraction de rayons X, en différenciant la fraction grossière sédimentée (sable), la fraction sédimentée plus fine du dessus (limons) et la fraction surnageante (argiles, colloïdes et débris végétaux) (Tableau 2). Un pattern commun existe pour les trois fractions, avec la présence de quartz, calcite et argile type clinochlore. La fraction sédimentée sable ou limon se caractérise en plus par la présence de phyllosilicate kaolinite, illite et muscovite. Enfin, la fraction sableuse révèle également la présence de minéraux feldspaths et dolomite. Cette composition se révèle finalement très similaire à ce qui est mesuré également dans le corridor rhodanien (Slomberg et al. 2016), et ne présente donc pas de trait spécifique du sous bassin du Gardon.

Tableau 2 - Composition minéralogique des MES de laisse de crue

| Echantillons | Minéralogie |
|--|--|
| Décant. Laisse de crue Gar. (Grossier) | Illite, Quartz, Calcite, Clinochlore, Kaolinite, Muscovite, Albite, Dolomite, Vermiculite, Orthoclase. |
| Décant. Laisse de crue Gar. (Moyen) | Illite, Quartz, Calcite, Clinochlore, Kaolinite, Muscovite. |
| Suma. Laisse de crue Gar. | Calcite, Biotite, Vermiculite, Quartz, Clinochlore. |

4.3 MES issues d'eaux brutes

Les MES issues d'eaux brutes échantillonnées sur les 5 sites Sud de l'OSR ont été préconcentrées par filtration tangentielle. Leurs concentrations en mg de matière sèche par litre d'eau ont été mesurées après préconcentration, puis la valeur initiale a été recalculée à partir du facteur de concentration (Tableau 3). Des valeurs d'étiage sont obtenues sur la Drôme et l'Ardèche < 1 mg/L, et intermédiaires sur Durance et Gardon (8,1 et 2,7 mg/L respectivement). La valeur sur le Rhône à Arles est la plus élevée avec 10,3 mg/L de matières en suspension.

Tableau 3 - Concentrations en MES des eaux brutes initiales, et après préconcentration par TFF (précision de la mesure +/- 10%)

| Site | Concentration en MES préconcentrées (mg/L) | Concentration en MES initiales eau brute (mg/L) |
|---------|--|---|
| Drôme | 27,0 | 0,8 |
| Durance | 275 | 8,1 |
| Ardèche | 35,2 | 0,9 |
| Gardon | 81,0 | 2,7 |
| Arles | 341 | 10,3 |

Après leur préconcentration par filtration tangentielle, les MES ont été fractionnées par décantation. La répartition des MES par masse entre les particules sédimentées et le surnageant est présentée en Figure 8 et Figure 9. Cette répartition est assez contrastée d'un site à l'autre, allant de 7,4% de fraction sédimentée sur le Gardon, à 71,4% à Arles ; les fractions complémentaires correspondant aux colloïdes stables en suspension.



Figure 8 – Exemple de décantation en cône Imhoff d'une MES d'eau brute après 24 h de décantation

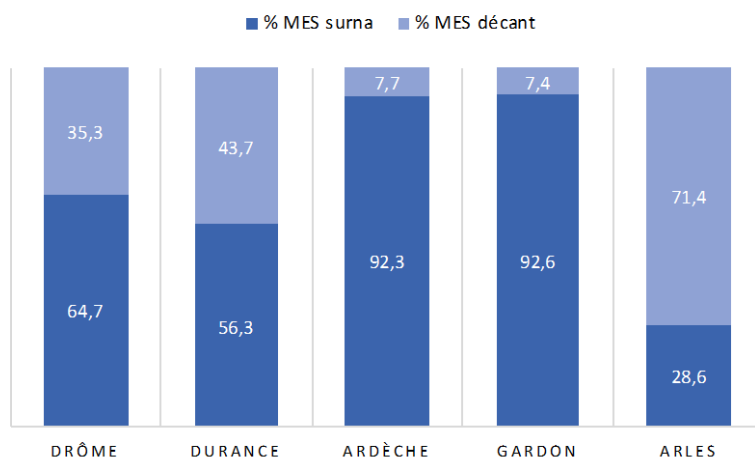


Figure 9 - Répartitions massiques des fractions de MES surnageantes et sédimentant après 24h de décantation

Les distributions granulométriques des fractions surnageantes et sédimentées sont présentées en Figure 10. Les fractions surnageantes se caractérisent par l'existence d'une famille de particules fines inférieure au micromètre. La proportion de cette famille submicronique peut être majoritaire, comme c'est le cas pour la Durance. Alternativement, elle peut être minoritaire, comme observé sur Ardèche, Gardon et Arles (Rhône). Cependant, les distributions de tailles indiquées ici sont exprimées en % volumique, ce qui tend fortement à surexprimer les grosses tailles. Des familles de grandes tailles plutôt inattendues dans cette fraction surnageante sont également retrouvées dans les eaux de Gardon, Ardèche, Drôme et Arles (Rhône). Elles s'étalent de 2 μm à 100-300 μm . Ici encore, la présence de ces larges tailles en suspension après l'étape de décantation de 24 h n'est pas compatible avec la densité des particules minérales. Nous émettons l'hypothèse que ces larges tailles résultent probablement d'une agrégation de l'échantillon post décantation, lors de son stockage avant la mesure granulométrique.

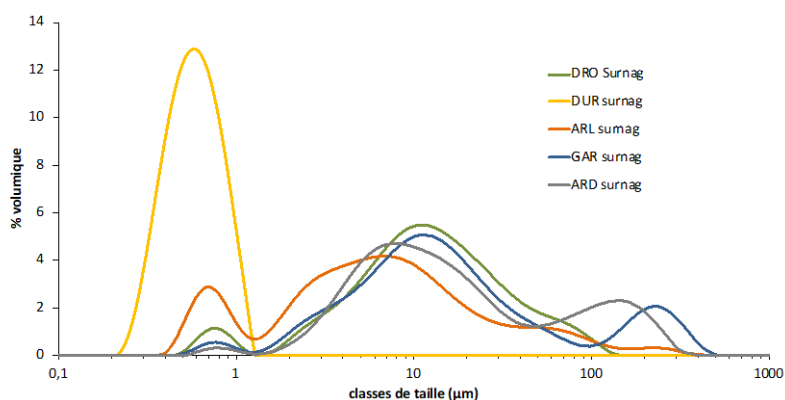


Figure 10 - Distribution de tailles des MES d'eau brute issues des surnageants de décantation après 24h en cône Imhoff

A la différence des distributions de taille des MES surnageantes, celles des MES sédimentées sont totalement dépourvues de famille de taille < 1 μm. Ces distributions démarrent à peu près toutes au même seuil de coupure bas, 1-2 μm, et s'étalent vers des grandes tailles de quelques centaines de micromètres, voire 2000 μm dans le cas de l'Ardèche. Ce seuil bas est typique de la coupure colloïdale par décantation de particules minérales selon la loi de vitesse de sédimentation de Stokes.

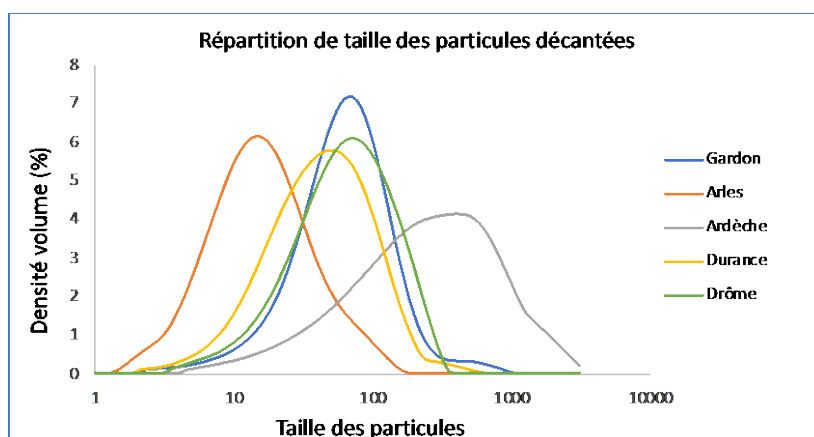


Figure 11 - Distribution de tailles des MES d'eau brute issues des sédiments de décantation en cône Imhoff après 24h

La composition minéralogique des particules sédimentées et surnageantes après fractionnement par décantation est reportée en Tableau 5. Il apparaît que quelle que soit l'affluent considéré, un pattern commun de base constitue les MES, composées de quartz et calcite. Peu de minéraux ressortent caractéristiques d'un sous bassin versant. Ils sont reportés en vert dans le Tableau 4. Par exemple, la cristobalite (silicate) et la magnétite (oxyde de fer) sont uniquement retrouvés, respectivement, dans les particules décantées et le surnageant des MES de Drôme. Alors que dans les MES de l'Ardèche, le périclase (oxyde de manganèse) est identifié dans les particules décantées, et les phyllosilicates vermiculite, biotite et chlorites sont identifiés dans le surnageant. Il est à noter cependant que la diffraction de rayons X n'est pas efficace pour détecter d'éventuelles phases minérales présentes dans le cortège de MES en concentration inférieure à 10%. Essentiellement les phases minérales majeures ressortent ainsi préférentiellement, telles que quartz, calcite, feldspaths et phyllosilicates.

Tableau 4 - Composition minéralogique des MES issues d'eau brute. Les minéraux reportés en vert apparaissent caractéristiques de la fraction respective

| Echantillons | Minéralogie | |
|--------------|--------------------------------------|--|
| | Surnageants | Décantés |
| Drôme | Quartz, Calcite, Cristobalite | Quartz, Calcite, Muscovite, Magnétite |
| Durance | Quartz, Calcite | Quartz, Calcite, Clinochlore, Muscovite, Dolomite |
| Ardèche | Quartz, Calcite, Périclase | Quartz, Calcite, Vermiculite, Biotite, Chlorite, |
| Gardon | Quartz, Dolomite, Calcite | Quartz, Calcite, Clinochlore, Muscovite |
| Arles | Quartz, Calcite | Fines : Quartz, Calcite, Clinochlore, Muscovite, Illite |
| | | Grossières : Quartz, Calcite, Clinochlore, Muscovite, Dolomite |

En résumé, il ressort de ces caractérisations des MES des différents sous bassins versant que leurs compositions granulométriques et minéralogiques sont plutôt peu différenciées, car une majorité de leurs caractéristiques sont communes à toutes. Ce pattern typique du bassin versant du Rhône est également retrouvé d'amont en aval du corridor (Slomberg et al., 2016).

4.4 Matières en suspension de l'inter-comparaison

Les sédiments récoltés à l'aide du PAP et de la centrifugeuse fixe lors de la campagne d'inter-comparaison à la station d'Arles sur le Rhône se caractérisent par les distributions de taille reportées en Figure 12. On y distingue facilement la différence de seuil de coupure bas de ces deux outils de collecte de MES, qui se situent vers 2-5 μm pour le PAP et vers 1 μm pour la centrifugeuse. Ce décalage entraîne une forte proportion de particules plus fines présentes dans les sédiments de centrifugeuse. Les valeurs médianes (D_{v50} , illustré par une ligne continue verticale) qui en résultent sont 12 et 35 μm respectivement pour les MES de centrifugeuse et de PAP respectivement.

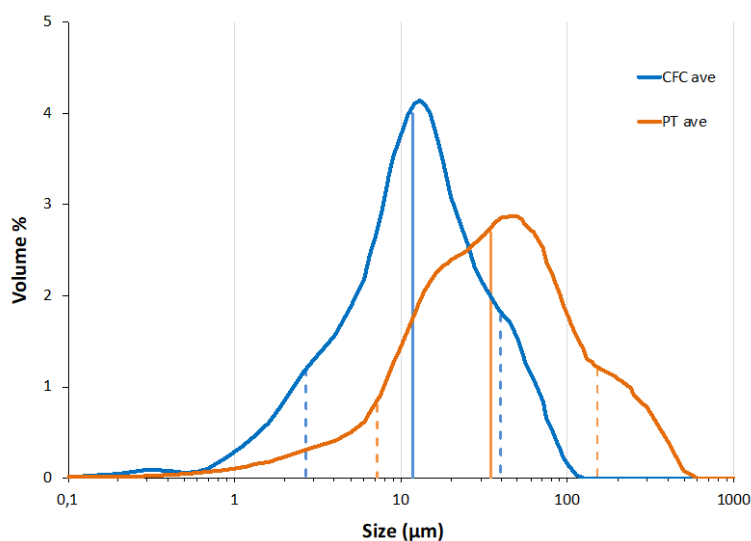


Figure 12 - Distributions de tailles des MES collectées par piège à particules (PT) et par centrifugeuse fixe (CFC) lors de l'inter-comparaison à Arles (Rhône), mesurées par diffraction laser

Des particules sont également détectées et mesurées dans les surnageants de ces deux outils, à l'aide de la diffusion dynamique de la lumière. Malgré une mauvaise reproductibilité de la mesure sur le surnageant de PAP due à la polydispersité des particules, on relève une taille moyenne plus large centrée vers 1,6 μm dans le surnageant de PAP, que dans le surnageant de centrifugeuse où la taille moyenne est centrée à 1,1 μm .

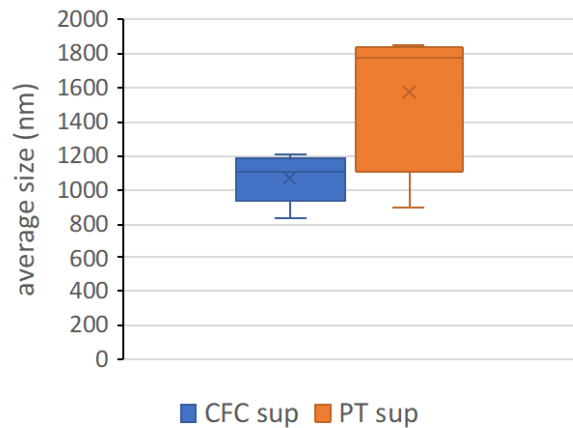


Figure 13 - Tailles moyennes des particules présentes dans les surnageants de piège à particules (PT) ou de centrifugeuse (CFC), mesurées par diffusion dynamique de la lumière. Les barres d'erreurs et distributions résultent des répliques sur les mesures.

Ces deux fractions de particules, recouvrent à différentes proportions les MES totales de l'eau brute d'origine selon qu'elles ont été captées par l'outil PAP ou centrifugeuse. La mesure des concentrations en MES dans les 3 types d'eau a permis d'établir la distribution illustrée en Figure 14. Ainsi, la fraction colloïdale non piégée par le PAP est de l'ordre de 55%, alors que celle, plus fine, non piégée par la centrifugeuse est de 15%. Ces valeurs élevées correspondent à un contexte d'étiage extrême pendant lequel s'est déroulée cette campagne. La charge totale en MES du Rhône à Arles était vers 0,4 mg/L, très faible et en lien avec un très bas débit. Dans ces conditions, les MES sont déjà largement constituées de particules colloïdales, qui sont les seules à rester stables en suspension.

En perspective, une étude complémentaire d'inter-comparaison en période de crue est prévue dans le cadre de l'OSR7.

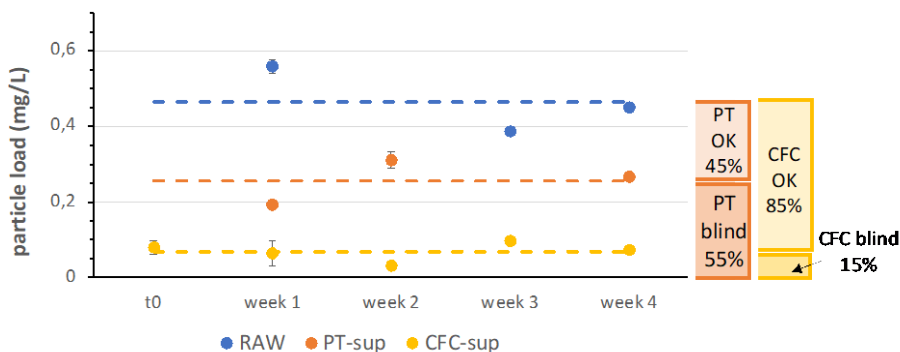


Figure 14 : Charge en particules mesurées par poids sec après préconcentration par TFF des eaux brutes (RAW), et des surnageants de piège à particules (PT) et de centrifugeuse (CFC)

5. Distribution des ETM dans les MES par fraction granulométrique

5.1 Distributions des ETM dans le solide

Les ETM associés aux MES dans l'eau du Rhône à Arles ont été analysés sur les échantillons issus de l'intercomparaison et en fonction des différentes méthodes de fractionnements appliquées. La concentration d'ETM mesurée dans les sédiments de centrifugeuse est globalement plus élevée que dans les sédiments de PAP (Figure 16a). Le rapport de surconcentration varie de 1,1 à 1,4. L'hypothèse que cette différence soit liée à la temporalité d'échantillonnage respective aux deux outils (temps centrifugeuse = 3h ; temps PAP = 1 mois) est peu probable car le débit du Rhône et sa charge n'ont quasiment pas varié au cours du mois de la campagne (Figure 14). Ce rapport de concentration est plutôt cohérent avec le fait que la centrifugeuse implique un seuil de coupure de taille plus bas que le PAP, si nous supposons qu'une taille de MES plus fine implique une concentration d'ETM plus élevée. Cependant, ce rapport de surconcentration n'est pas le même pour tous les ETM analysés ici. Certains métaux, $Pb > Cd > Cu, Zn$, sont plus surexprimés dans les MES de centrifugeuse, avec un rapport centrifugeuse / PAP compris entre 1,2 et 1,4 ; ce qui suggère que ces métaux spécifiques sont préférentiellement concentrés dans les particules de taille plus fine. D'autre part, le Gd et le Co semblent être les éléments les moins concentrés dans cette fraction plus fine, car ils ne sont pratiquement pas sur-concentrés dans les MES de la centrifugeuse.

La concentration en ETM dans les MES sédimentées du PAP est également analysée en fonction de celle dans les colloïdes de son surnageant (Figure 16b). Les ratios mesurés confirment la tendance de certains éléments à se sur-concentrer dans les particules plus fines présentes dans le surnageant. Un rapport de concentration par rapport aux MES sédimentées est obtenu jusqu'à 8 pour Cu, suivi par $Zn > Cd, Pb, Ni$, tous supérieurs à 4. Quatre de ces éléments étaient déjà suspectés de se sur-concentrer dans la fraction des particules plus fines en étudiant le rapport centrifugeuse / PAP (Figure 16a), à savoir Cu, Zn, Cd et Pd, ce qui conforte cette hypothèse de fractionnement sélectif des ETM selon la granulométrie.

Quant au fractionnement granulométrique réalisé par la centrifugeuse, son effet sur les concentrations en ETM est illustré en Figure 16c, avec la concentration d'ETM dans les MES sédimentées et dans le surnageant. Deux tendances différentes peuvent être observées ici. Les éléments Zn, Cd, Pb et Ni qui étaient sous-exprimés dans les MES sédimentées de PAP sont relativement plus exprimés dans celles de centrifugeuse. Ceci suggère que ces ETM sont préférentiellement liés à une fraction de taille de MES qui se situe entre les seuils de coupure granulométrique respectifs de PAP (1-5 μm) et centrifugeuse (0,5 μm). À l'opposé, l'élément Cu suit une autre tendance, restant largement sur-exprimé dans le surnageant de centrifugeuse avec un rapport x9-10 par rapport aux MES sédimentées. Cela met en évidence que le Cu est préférentiellement concentré dans les particules les plus fines.

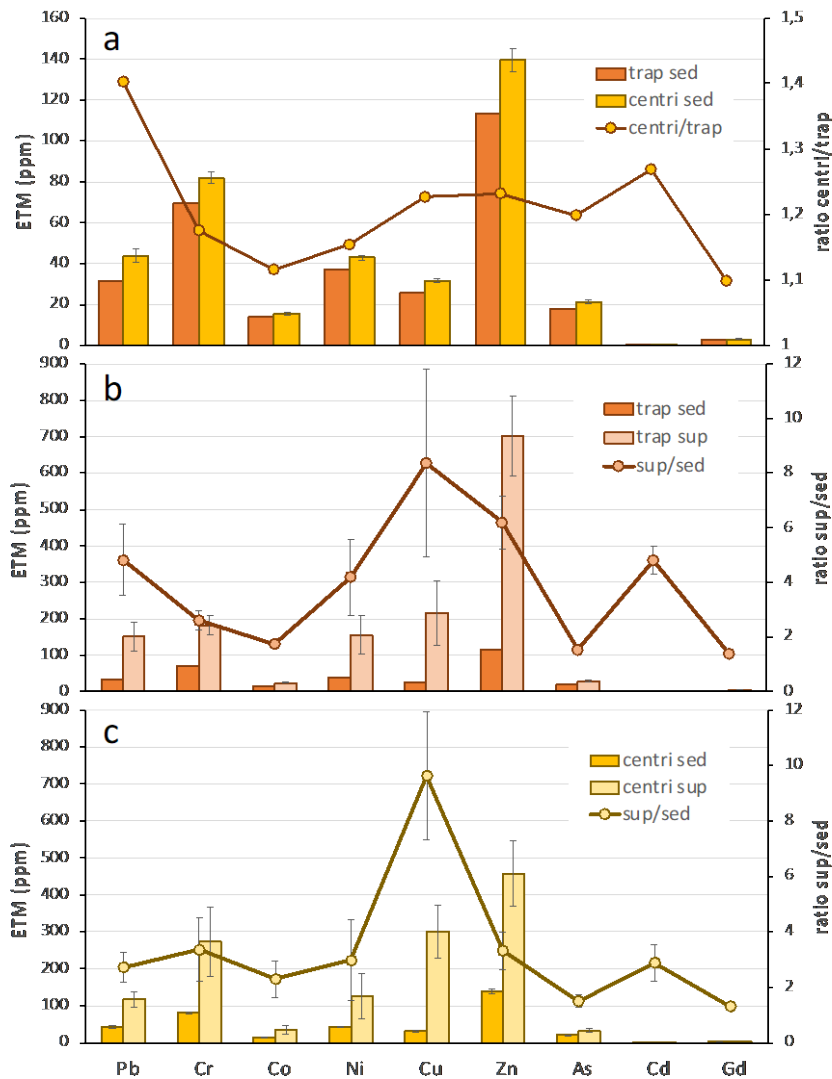


Figure 15 - Effet du mode de collecte des MES sur la concentration d'ETM dans les MES. Les MES sédimentées récupérées dans le piège à particules sont comparées à celles récupérées dans la centrifugeuse (a) et aux particules dans le surnageant du piège (b) ; les MES sédimentées récupérées dans la centrifugeuse sont comparées aux particules dans le surnageant de la centrifugeuse (c). Les barres d'erreur représentent l'écart-type des quatre échantillons hebdomadaires.

Ces données donnent également des indications sur les éléments qui n'ont pas de préférence particulière pour la taille des particules les plus fines, malgré leur plus grande surface. C'est le cas du Gd, de l'As et du Co qui présentent de faibles rapports de concentration entre les MES surnageantes et les MES sédimentées, proches ou inférieurs à 2, à la fois dans la centrifugeuse et dans le PAP. Cela suggère que le devenir de ces métaux n'est pas déterminé par l'interaction de surface avec les MES. Deux scénarios principaux peuvent expliquer ce comportement : (i) l'élément est présent principalement dans la phase dissoute et la concentration mesurée résulte de la solution présente dans la porosité saturée de la MES; ou (ii) l'élément est distribué de manière homogène dans la structure interne des particules de sorte que la taille des particules n'affecte pas sa capacité d'adsorption. La concentration d'ETM dans la phase dissoute permet de discuter ces deux hypothèses (Figure 17).

5.2 Distributions des ETM dans le liquide

La concentration d'ETM dans l'eau brute et dans l'eau surnageante a été calculée en mg/L, sur la base des charges de particules respectives (Figure 14). Les concentrations d'ETM sont représentées dans la Figure 17 après normalisation à la concentration dans la phase dissoute (< 500 kDa). Dans l'eau brute, la plupart des ETM analysés apparaissent sur-concentrés dans la phase particulaire par rapport à la phase dissoute, avec un rapport de concentration se rapprochant de 100 pour Cd, Zn, Cu, Ni et Co, et atteignant même 1000 pour Cr et Pb. Cela prouve la contribution majeure de la phase solide au transport des ETM dans les eaux de surface, même au régime hydrologique de fort étiage. Ces valeurs ne doivent pas être lues comme un K_d , qui exprime le rapport de concentration d'un élément dans le solide ($\mu\text{g}/\text{kg}$) sur le liquide ($\mu\text{g}/\text{L}$). Ici, les concentrations dans le solide ont été normalisées par la charge solide de l'eau du Rhône, ce qui donne une concentration d'ETM par volume de liquide.

Uniquement pour l'As, ce rapport reste proche de 1. C'est-à-dire que l'As n'est pas sur-concentré dans l'eau brute par rapport à la phase dissoute. Ceci suggère fortement que la concentration d'As dans les particules correspond à celle de la phase dissoute, avec un équilibre rapide entre les deux phases et aucune association préférentielle de l'As à la phase solide (hypothèse i).

Les devenir du Co et du Gd semblent suivre une voie différente correspondant à l'hypothèse ii, selon laquelle ces éléments sont distribués de manière homogène dans la structure interne de la matière particulaire, sans distinction de la taille des particules, mais toujours avec une sur-concentration dans la fraction particulaire par rapport à la phase dissoute.

Les ETM pour lesquels la concentration dans le surnageant de centrifugeuse n'est pas supérieure par rapport à la phase dissoute correspondent à des espèces qui ne sont plus présentes dans la fraction colloïdale inférieure au seuil de coupure de la centrifugeuse, mais uniquement dans la phase dissoute. C'est le cas du Ni et du Zn, en cohérence avec leurs devenir respectifs présentés dans la Figure 16. Ces éléments étaient moins présents dans le surnageant de centrifugeuse que dans celui du PAP, ce qui suggère qu'ils se trouvent principalement dans la fraction de taille intermédiaire (0,5-5 μm), comme le montre la Figure 17.

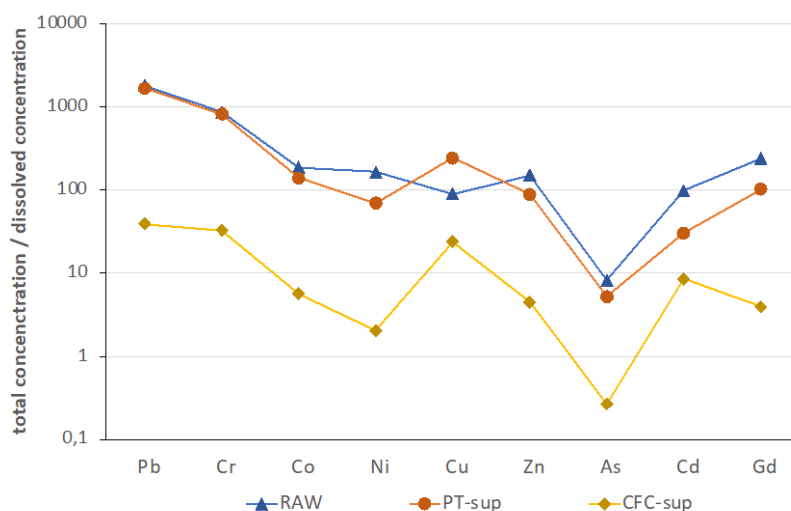


Figure 16 - Concentration volumique d'ETM dans l'eau brute (RAW), le surnageant de PAP (PT-sup) et le surnageant de centrifugeuse (CFC-sup), normalisée par rapport à la concentration dans la phase dissoute. Mesures faites sur les MES du Rhône à Arles.

De toutes les données qui ont été générées lors de la campagne d'inter-comparaison de l'action E1 de l'OSR6, seulement une sélection est présentée dans ce rapport, qui répond aux questions scientifiques de l'action 4.1. D'autres outils de collecte ont été déployés lors de cette campagne, tels que centrifugeuse mobile, PAP in situ et PAP miniature, et dispositif de filtration IRSN. De plus, cette première campagne ayant été réalisée en période d'étiage, une campagne complémentaire en période de crue est prévue dans le cadre de l'OSR7. L'ensemble des données sera présenté à l'issue de cette nouvelle action.

6. Adsorption du Co sur les MES

Dans le but d'étudier l'affinité des MES pour les contaminants et leur dynamique d'interaction en fonction de la nature des MES, un contaminant modèle a été sélectionné pour cette tâche. Il s'agit de l'élément cobalt, sélectionné pour deux raisons. Il s'agit d'un techno-élément, c'est-à-dire un métal impliqué dans la fabrication des articles de nouvelles technologies, et en particulier les batteries. Il est donc susceptible d'être relargué vers l'environnement au cours du cycle de vie de ces produits. De plus, le Co est un élément déjà présent dans les MES du Rhône, dont le comportement vis-à-vis des MES diffère des autres ETM suivis (voir Chapitre 4) car sa concentration n'est pas liée à la granulométrie des particules.

Les résultats présentés dans ce chapitre apportent des premiers éléments de réponse à ce questionnement scientifique. Ils sont issus du stage de Master de Ruth Ewouame au Cerege, dont la contrainte temporelle sur 5-6 mois n'a pas permis de poursuivre les recherches au-delà d'un premier essai expérimental (Ewouame, 2022).

6.1 Méthodologie expérimentale

Des isothermes d'adsorption du Co sur les MES issues des sites Arles (Rhône), Gardon, Ardèche, Drôme, et Durance ont été réalisées. Les fractions colloïdales issues de décantations densimétriques ont été utilisées (voir méthodologie Chapitre 2), afin de maximiser la surface

d'interaction du minéral. Dans le même but, ces fractions colloïdales ont également été à nouveau reconcentrées d'un facteur 5 par filtration tangentielle. Ainsi, les concentrations en MES effectivement utilisées sont reportées dans le Tableau 5.

Tableau 5 - Concentration en particules solides dans les batch liquides utilisés pour les isothermes d'adsorption

| Site | Concentration MES (mg/L) |
|---------|--------------------------|
| Drôme | 2,6 |
| Durance | 22,9 |
| Ardèche | 4,0 |
| Gardon | 12,4 |
| Arles | 14,6 |

L'approche expérimentale a reposé sur l'établissement de batch liquides fermés. Afin de contraindre les volumes et concentrations de ces batchs, nous avons pris en compte le fond naturel en Co des MES du Rhône, et la limite de quantification du Co par l'instrument analytique ICP-MS utilisé (entre 1 et 5 ng/L). Nous avons ainsi fixé la plus basse concentration en Co de la gamme à injecter dans les batch à 10 ng/L. De plus, le volume minimum d'échantillons nécessaire pour l'analyse ICP-MS étant de 4 mL, un volume total par batch de 5 mL a été préparé.

Au total, 16 batchs ont été réalisés, dans lesquels différentes concentrations de sel de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été apportées au temps t_0 . Différentes solutions du sel de Co ont été préparées afin d'apporter dans le batch un volume approprié (Tableau 5). La gamme de concentration en Co étudiée s'étend ainsi entre 0 et 10000 ng/L.

Tableau 6 - Concentrations et volumes de dopage en Co des batch liquides pour l'approche par isotherme d'adsorption.

| Echantillons | batch finales (MES + sol ^o Co) | | Solutions sel de Co | |
|--------------|---|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| | C _{fin} (ng/L) | V _{fin} (mL) | C _{sol^o} (mg/L) | V _{sol^o} (μL) |
| 1 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 3 | 0 | 5 | 0 | 0 |
| 4 | 10 | 5 | 0,01 | 5 |
| 5 | 50 | 5 | 0,01 | 25 |
| 6 | 100 | 5 | 0,1 | 5 |
| 7 | 200 | 5 | 0,1 | 10 |
| 8 | 300 | 5 | 0,1 | 15 |
| 9 | 500 | 5 | 0,1 | 25 |
| 10 | 700 | 5 | 0,1 | 35 |
| 11 | 1000 | 5 | 1 | 5 |
| 12 | 2000 | 5 | 1 | 10 |
| 13 | 3000 | 5 | 1 | 15 |
| 14 | 5000 | 5 | 1 | 25 |
| 15 | 7000 | 5 | 1 | 35 |
| 16 | 10000 | 5 | 10 | 5 |

Au temps t_0 du mélange des MES et du sel de cobalt, le batch est soumis à une agitation par retournement pendant 48 h. Puis le mélange est filtré avec une membrane de seuil de coupure $0,03 \mu\text{m}$ afin de séparer fraction dissoute des particules de MES. Un volume de $10 \mu\text{L}$ d'acide nitrique à 69 % qualité TRACE est ajouté dans les solutions avant analyse par ICP-MS. L'analyse du Co en solution après le temps d'équilibre de 24 h permet de déduire par soustraction la quantité adsorbée sur le solide.

6.2 Résultats d'isothermes d'adsorption

Les données de l'isotherme d'adsorption sont reportées en Figure 15. Elles sont exprimées en quantité de Co adsorbé (μg) par mg de MES (matière sèche), en fonction de la concentration de Co en solution à l'équilibre, exprimée en $\mu\text{g/L}$.

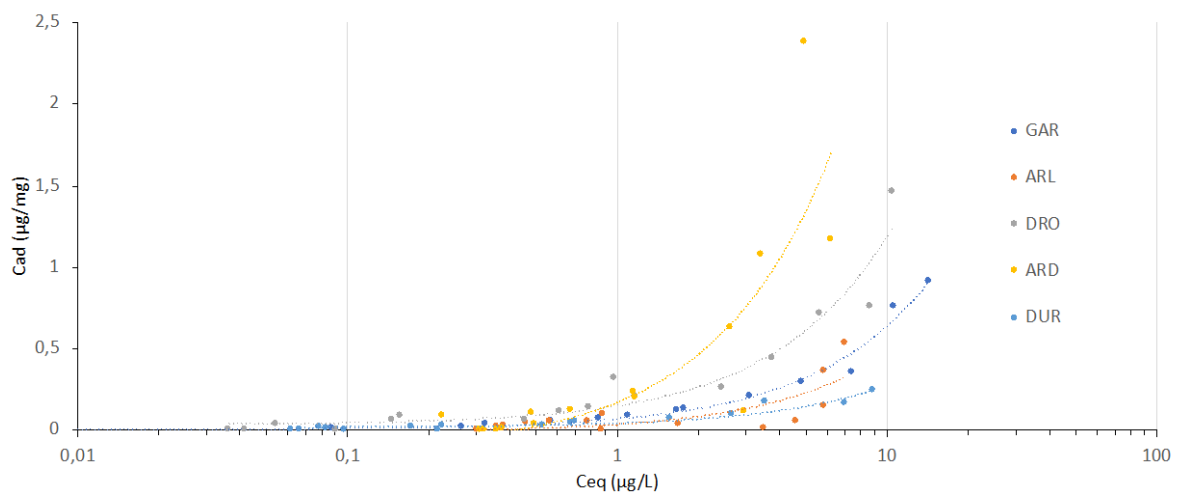


Figure 17 - Isothermes d'adsorption du Co sur les MES colloïdales de différents sites OSR après 24h.

La normalisation des données de l'isotherme par la concentration de MES effectivement en suspension dans le batch permet d'exprimer les quantités adsorbées à masse de solide équivalente pour tous les sites, bien que des concentrations sensiblement différentes les caractérisaient (Tableau 5). Les isothermes d'adsorption représentent ainsi directement l'affinité du Co pour la MES. La plus grande affinité est mesurée pour les MES de l'Ardèche, suivies de Drôme > Gardon > Arles > Durance. Cependant, les pentes des courbes obtenues suggèrent dans l'ensemble une affinité plutôt basse des MES pour le Co. Les plateaux d'adsorption n'ont pas été atteints dans la gamme de concentration pratiquée ici. Ceci suggère qu'à la gamme de concentration de dopage en Co pratiquée ici, la capacité maximale d'adsorption par les MES n'est pas atteinte. Dans le but de quantifier cette capacité, des concentrations de dopage plus élevées pourraient être pratiquées afin d'atteindre le plateau d'adsorption.

Les travaux futurs sur cette question de l'adsorption du Co par les MES devront notamment explorer une gamme de concentration plus large, et idéalement porter sur des MES de caractéristiques plus contrastées. En effet, des caractéristiques granulométriques et minéralogiques globalement similaires ont été rapportées dans cette étude pour l'ensemble des MES comparées des cinq sous bassins versants. Cela met à défaut l'hypothèse faite à

l'origine de travail que des MES suffisamment contrastées seraient obtenues en échantillonnant les sous bassins versant alpins vs. Cévenols connectés au Rhône. Cependant, un seul échantillon par sous bassin ayant été étudié dans ce chapitre, on peut s'interroger sur la représentativité du régime hydrique en vigueur. En particulier, les études futures recherchant des MES de compositions contrastées pourraient cibler différents sous bassins en période de crue localisée.

7. Conclusions et Perspectives

La temporalité de l'Action B4.1 a permis de faire avancer l'état des connaissances et des questions à adresser sur le sujet de la dynamique d'interaction entre les matières en suspension (MES) du Rhône et les contaminants.

D'une part, l'hypothèse formulée initialement de sonder des MES issues de différents sous bassins versants du Rhône, dans le but de tester des particules de caractéristiques contrastées, n'a pas pu être vérifiée dans les régimes hydrosédimentaires et les sous bassins étudiés. Au contraire, les cinq sous bassins versants Sud OSR explorés lors de cette étude, ont généré des MES globalement similaires en composition minéralogique et en granulométrie.

D'autre part, à la lumière de ces résultats, notre étude s'est ensuite davantage réorientée vers une analyse plus poussée de la distribution des ETM dans les MES, en recherchant notamment les espèces présentes uniquement à la surface des MES qui sont alors plus concentrées sur les très fines particules (ex. Cu), et les espèces retrouvées dans la structure interne des MES (ex. Co), indépendamment de leur taille.

Enfin, des expérimentations en laboratoire d'isothermes d'adsorption du cobalt comme analogue d'ETM ont été réalisées sur les MES issues des sous bassin versants étudiés. Les dynamiques d'adsorption obtenues n'ont pas fait ressortir d'affinité contrastée entre les MES respectives, en accord avec leurs caractéristiques globalement similaires.

En termes de perspectives, plusieurs pistes se précisent pour poursuivre cette étude des mécanismes d'interaction MES-contaminant. Certaines seront explorées dans le cadre de l'OSR7, notamment avec l'action ciblant les impacts des zones urbaine comme source de contamination dans le Rhône (action B2), ou encore l'action complémentaire d'inter comparaison en période de crue (action E1).

L'isotherme d'adsorption du contaminant devrait être reproduite avec un plus grand nombre d'ETM afin de comparer leurs comportements respectifs, voire leur compétition entre eux vis-à-vis des MES. Notamment, des expériences sur de longues cinétiques permettraient de sonder un éventuel équilibre à deux cinétiques entre les surfaces de MES facilement accessibles, et celle plus difficiles d'accès au sein de la porosité interne.

Une analyse structurale des MES de différents sous bassins versants d'origine par diffusion de rayons X aux petits angles, permet d'informer notamment sur l'organisation structurale de la matière solide et de sa porosité à toute petite échelle, du nanomètre au micromètre. Des premières analyses des MES via cet outil sont en cours de réalisation. Différents modes de

préparation des échantillons de MES peuvent être également testés, tels que l'effet du séchage des MES sur leur structure, en comparant les structure résultant de séchage à l'étuve, ou de lyophilisation par exemple, à celle des MES fraîches.

Reproduire l'approche d'isotherme d'adsorption suivie sur des analogues de MES permettrait de mieux contrôler leur structure à toute petite échelle et son potentiel effet sur la dynamique d'interaction avec le contaminant. Par exemple, des silices mésoporeuse vs. cristalline, ou encore des argiles agrégées sous différentes conditions permettraient d'accéder à ces besoins de contraindre le système.

8. Bibliographie

Ewouame R. (2022). Affinité des contaminants métalliques pour les matières en suspension dans l'eau en fonction de la composition organo-minérale. Mémoire de Master 2, Aix-Marseille Université.

Lepage H., Gruat A., Thollet F., Le Coz J., Coquery M., Masson M., Dabrin A, (2022) Concentrations and fluxes of suspended particulate matters and associated contaminants in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea. *Earth System Science Data Discussions*, 14, 5, 2369-2384, doi.org/10.5194/essd-14-2369-2022 <https://hal.science/OSR/insu-03690609v1>

Masson M., Angot H., Le Bescond C., Launay M., Dabrin A., Miège C., Le Coz J., Coquery (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, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.343 <https://hal.science/OSR/hal-02015899v1>

Slomberg D, Ollivier P., Radakovitch O., Baran N., Sani-Kast N., Miche H., Borschneck D., Grauby O., Bruchet B., Scheringer M., Labille J. (2016) Characterization of suspended particulate matter in the Rhône River: Insights into analogue selection. *Environmental Chemistry*, 13 (5) 804-815 doi.org/10.1071/EN15065



Observatoire des Sédiments du Rhône

Dispositifs scientifiques cadres



Partenaires scientifiques



Partenaires techniques et financiers

