



HAL
open science

Avancées et perspectives pour l'échantillonnage et l'analyse des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques : pour une meilleure évaluation de leur concentration, transfert et devenir

Aymeric Dabrin

► To cite this version:

Aymeric Dabrin. Avancées et perspectives pour l'échantillonnage et l'analyse des éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques : pour une meilleure évaluation de leur concentration, transfert et devenir. Sciences de l'environnement. Université Lyon 1, 2021. <tel-03616367>

HAL Id: tel-03616367

<https://hal.science/tel-03616367v1>

Submitted on 22 Mar 2022

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



**Mémoire établi pour l'Université Claude Bernard Lyon 1 en vue de l'obtention
du Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches**

Aymeric Dabrin

INRAE Lyon-Grenoble Auvergne-Rhône-Alpes
Unité de Recherche RiverLy

**Avancées et perspectives pour l'échantillonnage et l'analyse des
éléments traces métalliques dans les systèmes aquatiques : pour
une meilleure évaluation de leur concentration, transfert et devenir**

Soutenu le 06 juillet 2021 devant le jury composé de :

Jean-Marc Chovelon, Professeur, Université Lyon 1	Examineur
Marina Coquery, Directrice de recherche, INRAE Lyon-Villeurbanne	Examinatrice
Olivier Evrard, Chercheur HDR CEA, Saclay	Rapporteur
Séverine Le Faucheur, Chercheuse HDR, Université de Pau	Examinatrice
Olivier Radakovitch, Chercheur IRSN, Cadarache	Rapporteur
Jorg Schäfer, Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
Marie Louise Tercier-Waeber, Chercheuse, Université de Genève, Suisse	Rapporteuse

Remerciements

La rédaction d'un mémoire d'HDR se veut être une synthèse du travail de recherche mené sur les premières années d'une carrière d'un chercheur, afin que puisse être jugée la pertinence des travaux menés par une seule et même personne. Or, il convient de rappeler que cette synthèse, à l'échelle personnelle, n'est que le résultat d'un travail collectif et qui n'aurait jamais été possible sans la contribution d'un nombre incalculable de personnes que j'ai croisées ou avec qui j'ai pu travaillé jusqu'à ce jour, que ce soit les stagiaires, les thésards, les chercheurs, les analystes ou toutes les autres personnes de l'ombre.

Si cette HDR doit aller au bout, c'est aussi parce que des personnes ont accepté de juger ce mémoire, et je tiens donc à remercier très chaleureusement MaryLou Tercier-Waeber, Olivier Evrard et Olivier Radakovitch d'avoir accepté de rapporter mon travail. Un grand merci à tous les autres membres du jury, Séverine Le Faucheur, Marina Coquery, Jean-Marc Chovelon et Jorg Schafer, qui ont également accepté l'invitation. A ce sujet, je tenais à remercier plus particulièrement Marina et Jorg, qui sont deux personnes à qui je dois beaucoup, car ce sont tout simplement des personnes qui m'ont « appris » et « construit » dans le monde de la recherche et qui m'ont aussi toujours soutenu dans les moments un peu plus compliqués.

Il m'est impossible de ne pas rappeler mes débuts dans la recherche à l'université de Bordeaux et la complicité qui s'est établi entre tous les anciens thésards. Ainsi, j'ai une pensée pour Naïg, Sabine, Laurent, Matt et Aurélie et garde des souvenirs mémorables de cette période, que ce soit dans notre petit bureau ou lors de nos diverses missions sur le terrain ou embarqués pour plusieurs jours sur le « Côte de la Manche ». Matt, je sais que tu m'aimes bien, mais ce n'était pas une raison pour te sentir obligé de me rejoindre à INRAE. Je garde aussi de très bons souvenirs de l'UMR EPOC à Bordeaux notamment au sein de l'équipe TGM, je pense notamment à Gérard, Henry, Alexandra, Cécile, Eric, Georges, Jean-Pierre, Gilbert et Hervé.

Si j'ai cité Marina ou Jorg qui mon construit et qui sont comme des modèles pour moi, je tenais aussi à dire deux mots sur Stéphane Pesce avec qui j'ai rapidement été amené à collaborer. Recruté quelques temps avant moi au Cemagref, j'avoue que lorsqu'on cherche à se jauger, à se comparer, il est vite facile de faire un complexe d'infériorité tant j'ai toujours trouvé Stéphane d'une efficacité redoutable. Au travers le co-encadrement de la thèse d'Anne Sophie Lambert, ou de divers projets, j'ai appris beaucoup de choses avec lui et je tenais également à le remercier.

Je tenais à remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu échanger ou avec qui j'échange, notamment depuis peu pour certains, au sein d'INRAE à l'UR RiverLy ou à l'époque Cemagref/Irstea et du TR BELCA. Je ne citerai pas tout le monde mais je pense à Benoit Ferrari, Jérôme Le Coz, Thibault Datry, Chloé Bonnineau, Sophie Cauvy-Fraunié, Emmanuelle Uher, Jeanne Garric, Marc Babut...

Avant de finir avec mon équipe, le LAMA, je tenais à remercier Jean-Louis Roulier (le roi de la DGT et de la chiffonnette) et l'équipe EMA (Bernard, le Belge, Bernadette, Stéphane, Chloé et tous leurs étudiants), puisqu'à mon arrivée en Post-doc à Lyon j'étais « à cheval » sur les deux équipes, co-encadré par Jean-Louis et Marina. Je garde forcément de nombreux et très bons souvenirs des « apéros/saucisson/Beaujolais » au quai Chauveau.

Je finirai donc par le LAMA, puisque cette équipe est devenue un peu ma « seconde famille » depuis maintenant un peu plus de 10 ans. Toutefois, difficile de dire que nous sommes rentrés dans une routine : avec deux changements de noms de notre institut, un déménagement sur le campus, des étudiants nouveaux tous les ans, mes sifflements au quotidien, des gateaux au coin café tous les deux jours, j'avoue qu'on se s'ennuie pas. J'ai toujours plaisir à retrouver et croiser tout le monde au coin café, les discussions sont toujours de « haut niveau », surtout à 16:00, même si ces derniers temps, les moments d'échanges se font beaucoup plus rares. Ainsi je voudrais remercier tous les agents du LAMA actuels (Céline, Amandine, Christelle, Cécile, Sylvain, Marina, Corinne, Loïc, Matt), les anciens (Dominique, Paul, Hélène, Josselin, Philippe, Myriam) et tous ceux de passage (Eva, Chloé, Anice, Baptiste, Azziz, Pierre, Sébastien, Hugo, Marion-Justine, Fabienne, Hélène, Johnathan, Alain, Julie, Séverine, Aurélie L., Aurélie M.) et tous les stagiaires (Rodolphe, Laurent, Marie, Emeline, Pascaline...), et mes excuses à ceux que j'aurais oublié.

Terminons avec le labo des « métalleux » : Ghislaine, Lysiane, Marina, Alexandra et Josiane (même si « au soleil » depuis 3 ans). Sachez que c'est un immense plaisir de partager le quotidien avec vous, vous êtes toujours en mesure de répondre présent à des calendriers analytiques improbables, de faire des centaines d'analyses sans avoir toujours le temps de vous proposer un contexte...merci pour votre implication. Je sais que ce n'est pas toujours facile en réunion ou au quotidien, mais vous arrivez toujours à garder le sourire. Un merci particulier à Josiane, qui a préféré la retraite plutôt que de rester avec nous, c'était un plaisir de travailler avec toi (j'espère que tu continues toujours tes apéros à base crevettes). Et un merci particulier à Lysiane pour ta relecture avisée de mon manuscrit.

J'ai également une pensée pour les anciennes doctorantes Anne-Sophie Lambert, Marie Bretier et Céline Bégorre que j'ai eu la chance d'encadrer ou de co-encadrer, j'ai appris beaucoup à travers nos échanges et vous avez apporté beaucoup au labo, cela a été un réel plaisir et je vous souhaite plein de bonnes choses pour la suite.

Aussi, un grand merci à tous mes proches et amis sur qui je peux toujours compter, ils se reconnaîtront. Et bien entendu un immense merci à mes piliers du quotidien, Ade et mes deux belettes Axel et Maël, vous êtes juste ma force, mon énergie... Pour finir, une pensée à mon papa, parti un peu un vite, il aurait été épaté ou dépité, de savoir qu'à 40 ans, j'étais encore en train de passer un diplôme.

Organisation du manuscrit

1. ASPECTS INTRODUCTIFS.....	3
1.1 CANDIDAT	3
1.2 POSITIONNEMENT SCIENTIFIQUE ET CONTEXTE DE LA CANDIDATURE A L'HDR.....	9
2. SYNTHÈSE DES TRAVAUX	15
2.1 CONTEXTE SCIENTIFIQUE	15
2.1.1 LA SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES.....	15
2.1.2 L'ANALYSE DES PREMIERS CONTAMINANTS DANS LES MILIEUX AQUATIQUES : OU L'AVÈNEMENT D'UN STYLE MUSICAL.....	16
2.1.3 LA DIFFICILE APPREHENSION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LES HYDRO-SYSTÈMES	18
2.2 REPRESENTATIVITÉ SPATIALE ET TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LES EAUX DE SURFACES.....	19
2.2.1 SUIVI SPATIAL DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES A L'ÉCHELLE D'UN PETIT BASSIN VERSANT MINIER : IDENTIFICATION D'UNE SOURCE ADDITIONNELLE EN CADMIUM DISSOUS.....	19
2.2.2 L'ÉCHANTILLONNAGE INTÉGRATIF PASSIF DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES : POUR UNE MEILLEURE REPRESENTATIVITÉ TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS.....	24
2.2.3 DÉVELOPPEMENT DE DGT POUR L'ÉCHANTILLONNAGE DE MÉTAUX ORPHELINS : EXEMPLE DU MERCURE (HG) ET LES LIMITES DE LEUR APPLICATION.....	29
2.2.4 REPRESENTATIVITÉ TEMPORELLE DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LES SEDIMENTS : L'ALTERNATIVE DE L'ÉCHANTILLONNAGE INTÉGRATIF DES MES	34
2.3 LE TRANSFERT ET LE DEVENIR DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES.....	41
2.3.1 EAUX DE TRANSITIONS : ÉVALUATION DES FLUX NETS DE Cd DISSOUS A L'INTERFACE RIVIÈRE-OCEAN	41
2.3.2 INFLUENCE D'UN ÉVÈNEMENT HYDROLOGIQUE MAJEUR SUR LA DYNAMIQUE DES CONCENTRATIONS MÉTALLIQUES DISSOUTES	45
2.4 ÉVALUATION DE LA DISPONIBILITÉ ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES.....	49
2.4.1 DISPONIBILITÉ DU CADMIUM A L'INTERFACE EAU/SEDIMENT.....	49
2.4.2 FRACTION DES MÉTAUX COMPLEXES AUX COLLOÏDES DANS LES EAUX INTERSTITIELLES DU SEDIMENT	53
2.5 LES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DANS LA FRACTION NON REACTIVE DES PARTICULES : UNE APPROCHE INNOVANTE DE TRAÇAGE DES MES ET DES SEDIMENTS	57
2.5.1 IDENTIFICATION DE L'INFLUENCE DE L'ESTUAIRE DE LA GIRONDE SUR LES APPORTS EN MES DANS LA BAIE DE MARENNES OLERON	58
2.5.2 ÉVALUATION DE LA CONTRIBUTION RELATIVE DES AFFLUENTS DU RHONE AUX FLUX DE MES.....	61
3. PERSPECTIVES.....	65
3.1 VERS LE TRANSFERT D'UN ÉCHANTILLONNAGE « MULTI-MATRICES-INTEGRATIF » POUR LA SURVEILLANCE DES EAUX	65

3.1.1 TRANSFERT DES OUTILS D'ÉCHANTILLONNAGE INTEGRATIF PASSIF : EXERCICE LARGE ECHELLE DU RESEAU DE SURVEILLANCE PROSPECTIVE	65
3.1.2 VALIDER LES LIMITES ET ATOUTS DU PIEGE A PARTICULES POUR LA SURVEILLANCE DES CONTAMINANTS DANS LA MATRICE SEDIMENTAIRE	68
3.1.3 L'ÉCHANTILLONNAGE INTEGRATIF POUR UNE MEILLEURE EVALUATION DES FLUX DE CONTAMINANTS DANS LES FRACTIONS DISSOUTES ET PARTICULAIRES	71
3.2 AFFINER, VALIDER ET DECLINER LES APPROCHES DE TRAÇAGE DES MES/SEDIMENTS VIA L'UTILISATION DES METAUX DANS LA FRACTION RESIDUELLE DES PARTICULES	73
3.2.1 PERTINENCE DE LA FRACTION RESIDUELLE POUR EVALUER LES CONTRIBUTIONS RELATIVES HISTORIQUES DES APPORTS EN MES/SEDIMENTS	73
3.2.2 AMELIORER LA METHODOLOGIE DE TRAÇAGE POUR S'AFFRANCHIR DU SIGNAL LIE A LA PRODUCTION DE MATIERE AUTOCHTONE	76
3.2.3 VALIDER LES DONNEES DE FINGERPRINTING : MELANGES VIRTUELS, EN LABORATOIRE ET CONFRONTATION AUX MODELES HYDRO-SEDIMENTAIRES	78
3.3 UN REGARD PORTE VERS LES CONTAMINANTS INORGANIQUES « EMERGENTS »	79
3.4 L'UNITE RIVERLY ET LA CHIMIE : POUR UNE APPROCHE INTEGREE DE LA COMPREHENSION DU FONCTIONNEMENT DE NOS RIVIERES EN REPONSE AUX POLLUTIONS.....	83
<u>4. PUBLICATIONS.....</u>	85
ARTICLES PUBLIES	85
ARTICLES ACCEPTES OU EN REVISION	87
ARTICLES EN PREPARATION	87
PRINCIPAUX RAPPORTS ET GUIDES SCIENTIFIQUES	88
<u>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	91
<u>6. ANNEXE : PRESENTATION SYNTHETIQUE DES PUBLICATIONS</u>	98

1. Aspects introductifs

1.1 Candidat

Aymeric Dabrin (41 ans)

Chargé de Recherche Classe Normale (CRCN)

INRAE – Institut National de Recherche en Agriculture, alimentation et Environnement

Centre Lyon-Villeurbanne Auvergne-Rhône-Alpes

Unité de Recherche RiverLy

Equipe Laboratoire de Chimie des milieux aquatiques – LAMA (<https://lama.inrae.fr/>)

5 rue de la Doua,

CS 70077 69626 Villeurbanne Cedex, France

Tel: 04 .72.20.10.53

E-mail: aymeric.dabrin@inrae.fr

Cursus

- 2005-2009** **Doctorat d’Université spécialité « Géochimie et écotoxicologie »**
Laboratoire des traceurs géochimiques et minéralogiques (TGM), UMR 5805 EPOC,
Université de Bordeaux 1, France
“Mécanismes de transfert des éléments traces métalliques et réactivité estuarienne.
Cas des systèmes Gironde, Charente, Seudre et Baie de Marennes Oléron ”
Directeur de Thèse : Gérard Blanc (Professeur, Bordeaux 1)
Co-encadrant de thèse : Jörg Schäfer (Maître de conférence, Bordeaux 1)
- Thèse soutenue le 12 Juin 2009, devant le jury constitué de :
Wolfgang Ludwig, Professeur, Maître de Conférence à l’Université de Perpignan
(Rapporteur)
Philippe Négrel, CR au BRGM à Orléans (Rapporteur)
Patrice Castaing, Professeur l’Université de Bordeaux 1 (Président du Jury)
Frédérique Eyrolle, CR à l’IRSN de Cadarache (Examinatrice)
Marina Coquery, DR au Cemagref de Lyon (Examinatrice)
- 2004-2005** **DEA Sciences de l’Environnement, Littoral et hauturier**
Université de Bordeaux 1, UMR 5805 EPOC, France
“Apports des métaux traces depuis les eaux souterraines vers la rivière et spéciation
par dialyse d’équilibre sur le bassin versant du Riou Mort (Aveyron, France)”
- 2004** **DES (Diplôme d’études supérieures)**
Université de Bordeaux 1, UMR 5805 EPOC, France
“Caractérisation de la composition géochimique des stream sédiments dans le bassin
versant de Decazeville, Aveyron, France”
- 1998-2004** **1^{er} et 2^{ème} cycle Universitaire**

Université de Bordeaux 1, France
2003 Maîtrise en Sciences de l'Environnement
2002 Licence Sciences de la vie et de la Terre
2001 DEUG Sciences de la vie et de la Terre

Expérience professionnelle

Depuis 2011

Chargé de Recherche classe normale INRAE, UR Riverly
Equipe « Laboratoire de chimie des milieux aquatiques » à Lyon-Villeurbanne, France

Octobre 2009- Avril 2011

Post-doctorat, INRAE, UR Riverly
Equipe « Laboratoire de chimie des milieux aquatiques » à Lyon-Villeurbanne, France

2003-2004

DES - Caractérisation de la composition géochimique en ETM des sédiments de rivière du bassin versant de Decazeville (Aveyron)
Laboratoire de Géochimie et d'Ecotoxicologie des Métaux dans les systèmes Aquatiques, UMR 5805 EPOC, Université Bordeaux 1

Domaines de compétences

Contaminants d'intérêts et matrices analysées :

- Métaux traces : Li, Mo, Sb, Sn, Ag, Cr, Cd, Ni, Pb, Zn, As, Ni, Cu, Pb, U, Hg
- Eléments « majeurs » : Fe, Mn, Al, Mg
- Eaux de surfaces, sédiments, matières en suspension, biote
- Partition, spéciation As et Hg (MeHg), disponibilité environnementale

Campagnes terrain :

- Prélèvements d'eau, de sédiments de surface, de carottes sédimentaires, matériel biologique (biofilms, crustacés), déploiement d'outils de mesures et d'échantillonnage (sondes, échantillonneurs passifs, préleveurs automatiques, centrifugeuse mobile et fixe, piège à particules, mesure de courant par ADCP)
- Milieux : petits cours d'eau, rivières, estuaires, domaine côtier, sites miniers

Approches méthodologiques :

- Approches en microcosmes (eau/sédiments)
- Confection et montage/démontage d'échantillonneurs passifs (DGT) pour mercure, arsenic, métaux cationiques
- Extraction/conditionnement sédiment en boîte à gants (conditions anoxiques)
- Caractérisation des phases porteuses des métaux par extractions sélectives séquentielles
- Extraction des acides volatils sulphides (AVS) et métaux simultanément extraits (SEM)
- Séparation des métaux dissous et colloïdaux par ultrafiltration tangentielle
- Spéciation des métaux par résines échanges d'ions avec prétraitement UV
- Traçage de la bioaccumulation et processus par utilisation de traceurs métalliques mono-isotopiques

Chimie analytique :

- Analyses des métaux et du mercure dans différentes matrices : matières en suspension, sédiments, eaux, échantillonneurs passifs, organismes biologiques
- Spectrométrie d'émission atomique, ICP-AES (Agilent Technologies 720-ES)
- Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif ICP-MS avec cellule de collision-réaction (Thermo XSeries II)
- Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif de type triple quadrupôle, ICP-TQ-MS (Thermo iCAP-TQ-MS)
- Analyse du mercure par spectrométrie d'absorption atomique (AAS, DMA 80, Milestone), et par spectrométrie de fluorescence atomique (AFS, Mercur, Analytic Jena)
- Spéciation du mercure par GC-ICP-MS (Thermo Trace GC Ultra - Thermo XSeries II), quantification par dilution isotopique
- Spéciation de l'arsenic par HPLC-ICP-MS (HPLC 1100 Agilent Technologies -Thermo XSeries II)

Enseignement

- 2015** Université de Santiago au Chili (Pontificia Universidad Catolica de Chile, Santiago)
Travaux dirigés et travaux pratiques sur l'échantillonnage passif - 3 heures, niveau Master
- 2006-2008** Tutorat à l'Université de Bordeaux 1, France
64 heures/an, DEUG et Licence
Océanographie, géologie, géochimie

Encadrement

Post-doctorant

- **Aurélie MAGNIER** – Financement Irstea, 18 mois de janvier 2013 à septembre 2014.

Doctorante

- **Laura KERGOAT** – depuis Novembre 2019, financement Irstea. Réponse des communautés de la zone hyporhéique à une exposition simultanée au cuivre et au colmatage (directeurs de thèse Chloé BONNINEAU/Thibault DATRY, collaboration).
- **Céline BEGORRE** – Octobre 2017 à février 2021, financement Irstea et Observatoire des sédiments du Rhône (OSR) - Université de Lyon 1. Origine des sédiments sur le Rhône : historique des apports et réactivité des traceurs (co-encadrement avec Marina COQUERY).
- **Marie BRETIER** – Novembre 2015 à juin 2019, financement Irstea et Aquaref. Evaluation de la variabilité spatio-temporelle de la spéciation du mercure et de l'arsenic dans les eaux de surface par échantillonnage passif (co-encadrement avec Marina COQUERY et Frédérique BARBIER-BESSUEILLE).
- **Anne-Sophie LAMBERT** - Décembre 2012 à Novembre 2015, financement Irstea. Influence d'une augmentation de la température sur la réponse des biofilms de rivière exposés au cuivre (Stéphane PESCE : directeur de thèse, co-encadrement avec Marina COQUERY).

Master Recherche/Stage fin d'études Ingénieur

- **Pascaline DIEUDE**, 2020 – Université de Lyon 1. Echantillonnage des matières en suspension par piège à particules dans les rivières. Quel biais potentiel sur les concentrations et la transformation de la matière organique et des contaminants ?
- **Emeline FOURNIE**, 2017 – Ecole de Chimie de Rennes. Développement d'une méthode d'extraction pour la détermination des espèces inorganiques de l'arsenic après échantillonnage passif.
- **Laurent COLONNETTE**, 2016 – Université de Rennes. Détermination de l'origine des MES sur le Rhône : traitement des données granulométriques et confrontation avec les résultats géochimiques.
- **Marie BRETIER**, 2015 – Université de Savoie Mont Blanc. Evaluation de l'origine des MES sur le Rhône à partir de la fraction résiduelle des particules.
- **Marie CHAPPEDELAINE**, 2015 – Université de Pau. Spéciation de l'arsenic inorganique dans les eaux de surface d'un bassin viticole au moyen d'échantillonnage passif.
- **Rodolphe ETIENNE**, 2012 – Ecole supérieure de chimie physique de Lyon (CPE). Evaluation de la variabilité spatiale des métaux à l'interface eau-sédiment par utilisation d'échantillonneurs passifs : influence de la bioturbation.
- **Olivia BERTRAND**, 2008 – Université de Bordeaux 1. Réactivité et traçage géochimique des MES de l'estuaire de la Gironde jusqu'en zone côtière.

Responsabilités et expertise

Responsable du laboratoire des contaminants inorganiques au LAMA, INRAE

Depuis 2015, animation du laboratoire composé d'une assistante ingénieure, une ingénieure d'étude, (\pm post-doc, thèses, stagiaires Master, contractuels de niveau assistant ingénieur/ingénieur...).

Co-Animateur de l'Axe thématique « Flux polluants, Ecotoxicologie, Ecosystèmes – FEE » de la Zone Atelier Bassin du Rhône (ZABR)

Depuis Janvier 2021, co-animation avec Geneviève Chiapuisio (Univ. Savoie Mont Blanc-INRAE).

Membre de jury de thèses :

- Marie-Louise Tercier Waeber (16 novembre 2020, Genève), examinateur. Innovative sensing devices for in situ spatial and temporal monitoring of trace metals in aquatic systems : emphasis on potentially bioavailable metal species. Jury : Eric Bakker, Vera Slaveykova, Joerg Schaefer et Aymeric Dabrin.

Membre de comité de thèses :

- Laura Kergoat (2019-2022), INRAE Lyon-Villeurbanne – Réponses structurelles et fonctionnelles des communautés microbiennes à des stress combinés dans la zone hyporhéique.
- Bertille Bonneaud (2016-2019), INRAE Bordeaux – Développement de la o-DGT pour l'échantillonnage passif des micropolluants organiques.

- Amandine Morereau (2017-2020), IRSN - Reconstitution à partir d'archives sédimentaires des concentrations et des sources en radionucléides ayant transité dans le Rhône et la Loire au cours de l'ère nucléaire.
- Ayanleh Mahamoud Ahmed (2015-2018), INRAE Lyon-Villeurbanne - Développement des approches PICT pour évaluer l'impact écotoxicologique des contaminants du sédiment sur les communautés microbiennes.
- Violaine EMOURGEON (2011-2014), INRAE Antony – Estimation de la biodisponibilité des métaux particuliers : approches en laboratoire et *in situ* avec le modèle biologique Dreissena.

Expertise

- Evaluation d'un projet IRGA « Initiatives de Recherche à Grenoble Alpes », 2021
- Evaluation d'un projet de thèse (Ifremer Nantes), 2015
- Evaluation de 2 projets dans le cadre de l'appel national "Chercheur d'avenir 2015"

Evaluation d'articles scientifiques

Science of the Total Environment (2), Environmental Pollution (1), Environmental Sciences and Technology (1), Analyst (1), Environmental Science and Pollution Research (1), Environmental Chemistry (1) Marine Chemistry (1)

Programmes de recherche

- | | |
|------------------|--|
| 2021-2023 | Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR-6) - co-animateur avec H. Lepage (IRSN) de l'Axe B - Comprendre les sources et la dynamique des MES et des contaminants particuliers dans le bassin du Rhône. |
| 2021-2022 | Programme Agence de l'Eau Zone Atelier Bassin du Rhône AE/ZABR IDESOC - Identification et caractérisation des sources de contaminants dans des bassins versants d'usage mixte : approche intégrée, coordination M. Coquery (INRAE). |
| 2021-2022 | Programme Agence de l'Eau Zone Atelier Bassin du Rhône AE/ZABR PHARMATOX - Dynamique des substances pharmaceutiques et conséquences écologiques en cours d'eau agricole et urbain, coordination S. Pesce (INRAE). |
| 2019-2020 | LabEx DRIIHM OHM – Dispositif de Recherche Interdisciplinaire sur les Interactions Hommes-Milieus - Vallée du Rhône – Projet CANADER , coordination H. Lepage (IRSN) et J.F. Rontani (MIO)
Caractérisation de la nature des particules transportées lors des étiages du Rhône. |
| 2010-2020 | Convention AFB-AQUAREF-Irstea
Expert en échantillonnage passif, échantillonnage sédiment/MES, évaluation des tendances de contamination. |
| 2017-2019 | Programme Agence de l'Eau Zone Atelier Bassin du Rhône AE/ZABR ARCHEORHONE , coord. IRSN (F. Eyrolle) |

- 2017-2019** **Programme Agence de l'Eau Zone Atelier Bassin du Rhône AE/ZABR AE/ZABR COMMUSED**, Coord. S. Pesce (INRAE, EMA)
- 2017-2018** **INSU EC2CO TRACES**, Coordination M. Rossi (Université Savoie Mont Blanc)
Transferts des contaminants métalliques dans l'environnement associés aux mines alpines abandonnées et évaluation de la réponse écotoxicologique des communautés.
- 2015-2019** **Programme de coopération ECOS Sud-CONICYT (Chili-France)**, coordination M. Coquery et P. Pasten
Distribution, reactivity and transfer of metals/metalloids in surface waters of Andean rivers – an innovative and comparative approach for sustainable water management.
- 2015-2020** **Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) – OSR-4 (2015-2018) et OSR-5 (2018-2020)**, coordination de 2 actions.
- 2013-2015** **INSU EC2CO – Programme national, Coordinateur**
ECHARDE – Spéciation des espèces de l'arsenic dissous dans un bassin versant viticole.
- 2013-2015** **ANR CESA – coordination N. Mazzella (Irstea Bordeaux)**
POTOMAC- Potential Toxic in continental aquatic environment: passive sampling of pesticides and relations exposition/impacts on biofilms.
- 2013-2015** **ANR CESA – coordination O. Geffard (Irstea Lyon)**
GAMMA – Variability, adaptation, diversity and ecotoxicology of Gammarids.
- 2012-2013** **Projet RUC 312 – Convention Irstea-Total** (coord. M. Coquery)
Caractérisation de la spéciation des métaux dans les effluents d'une raffinerie pétrolière.
- 2009-2012** **ANR ECOT – DIESE - Coordinateur de tâche**
Diagnostic de l'écotoxicité des sédiments. Coordinateur J.F. Ferrard (University of Metz)
- 2007-2009** **INSU EC2CO Ecodyn Cytrix VOTR-TRAM**
Rôle des VOies Trophiques sur le TRAnsfer de polluants Métalliques en zone côtière ostréicole. Coordinateur G. Blanc.
- 2005-2009** **Programme de l'Agence de l'eau Adour Garonne « Défi Cadmium »**, Coordination G. Blanc
Contamination du continuum fluvial Lot-Garonne-Gironde, de l'Aveyron jusqu'à l'estuaire de Gironde.

Bilan valorisation

Publications internationales/nationales

34 articles publiés (Tableau 1)

1 article accepté

Plus de 35 rapports d'études

Tableau 1 : Tableau récapitulatif de la chronologie des publications (*Encadrement ou co-encadrement de Thèse/Stage).

	Année	Revue	FI ₂₀₁₈	Place auteur
M1	2007	Water Research	7.9	3 sur 5
M2	2008	Environmental Pollution	5.7	3 sur 12
M3	2009	Journal of Environmental Monitoring	2.7	5 sur 9
M4	2009	Applied Geochemistry	2.9	4 sur 6
M5	2009	Estuarine, Coastal and Shelf Science	2.6	5 sur 5 *
M6	2009	Estuarine, Coastal and Shelf Science	2.6	1 sur 9
M7	2009	Marine Chemistry	2.7	4 sur 6
M8	2010	Estuarine, Coastal and Shelf Science	2.6	4 sur 7
M9	2012	Science of the Total Environment	5.6	1 sur 6
M10	2012	TrAC - Trends in Analytical Chemistry	8.4	3 sur 15
M11	2013	Applied Geochemistry	2.9	1 sur 3
M12	2014	Continental Shelf Research	2.1	1 sur 5
M13	2015	Environmental Science and Pollution Research	2.9	6 sur 6 *
M14	2015	Environmental Science and Pollution Research	2.9	3 sur 6
M15	2016	Environmental Pollution	5.7	1 sur 11
M16	2016	Environmental Pollution	5.7	2 sur 7 *
M17	2017	Journal of Hazardous Materials	7.6	4 sur 6
M18	2017	Environmental Toxicology and Chemistry	3.4	4 sur 6
M19	2017	Science of the Total Environment	5.6	2 sur 7 *
M20	2018	Environmental Science and Pollution Research	2.9	5 sur 8
M21	2018	Houille Blanche	0.1	10 sur 12
M22	2018	Frontiers in Microbiology	4.3	6 sur 6 *
M23	2018	Frontiers in Microbiology	4.3	4 sur 5
M24	2018	Science of the Total Environment	5.6	5 sur 8 *
M25	2019	Techniques - Sciences - Methodes	0.3	2 sur 3
M26	2019	Science of the Total Environment	5.6	2 sur 4 *
M27	2020	Environmental Science and Pollution Research	2.9	6 sur 8
M28	2020	Chemosphere	5.1	2 sur 6 *
M29	2020	Reviews of Environmental Contamination and Toxicology	7.0	4 sur 14
M30	2020	Chemosphere	5.1	6 sur 7
M31	2020	Environment International	7.9	3 sur 9
M32	2020	Data in Brief	1.0	3 sur 9
M33	2021	Chemosphere	5.1	3 sur 7
M34	2021	Journal of Soils and Sediments	2.7	1 sur 8*

1.2 Positionnement scientifique et contexte de la candidature à l'HDR

La rédaction de ce document fait suite à 15 années écoulées dans le monde de la recherche environnementale et a pour but de faire un bilan et surtout une synthèse de cette période de ma vie professionnelle. La compréhension, la découverte et le fonctionnement de notre environnement ont toujours été une passion et ont largement guidé mes choix de formation dès le lycée. C'est ainsi qu'après mes premières années universitaires en Science de la Vie et de la Terre, j'ai suivi une formation en Environnement et Océanographie avec toutefois l'envie d'obtenir assez rapidement un emploi dans le domaine. C'est à la suite de plusieurs échecs pour intégrer un Master professionnel que

je suis allé taper à la porte de Gérard Blanc (Equipe TGM¹, Université Bordeaux 1, UMR CNRS EPOC 5805) pour obtenir quelques adresses et conseils pour mon futur. Suite à cette entrevue, Gérard Blanc m'a proposé un contrat d'environ un an (2004) pour effectuer une étude de la contamination métallique des sédiments du bassin minier de Decazeville. J'ai basculé dans le monde de la recherche en acceptant cette proposition et explique ce pourquoi je suis en train de rédiger ce document d'HDR. En effet, c'est suite à ce contrat que Gérard Blanc et Jorg Schaefer m'ont convaincu de faire un DEA (actuel Master 2 Recherche) pour poursuivre les travaux initiés, et d'effectuer une thèse (2005-2009). Je me suis ainsi spécialisé dans l'échantillonnage des métaux traces dans les eaux de surface (rivières, estuaires et côtières), au conditionnement et à la préparation des échantillons dans diverses matrices (eaux, sédiments, matières en suspension, biote) en vue de leur analyse par différentes techniques analytiques.

Suite à mes travaux de thèse j'ai diversifié mes approches au travers d'un contrat Post-doctoral (18 mois) au Laboratoire de chimie des Milieux Aquatiques (LAMA) du centre Irstea Lyon (anciennement Cemagref, UR MAEP²), supervisé par Marina Coquery (LAMA) et Jean-Louis Roulier de l'équipe Ecologie Microbienne Aquatique (EMA). J'ai ensuite postulé au concours de Chargé de Recherche et j'ai intégré le laboratoire des contaminants inorganiques du LAMA en 2011 (Figure 1).

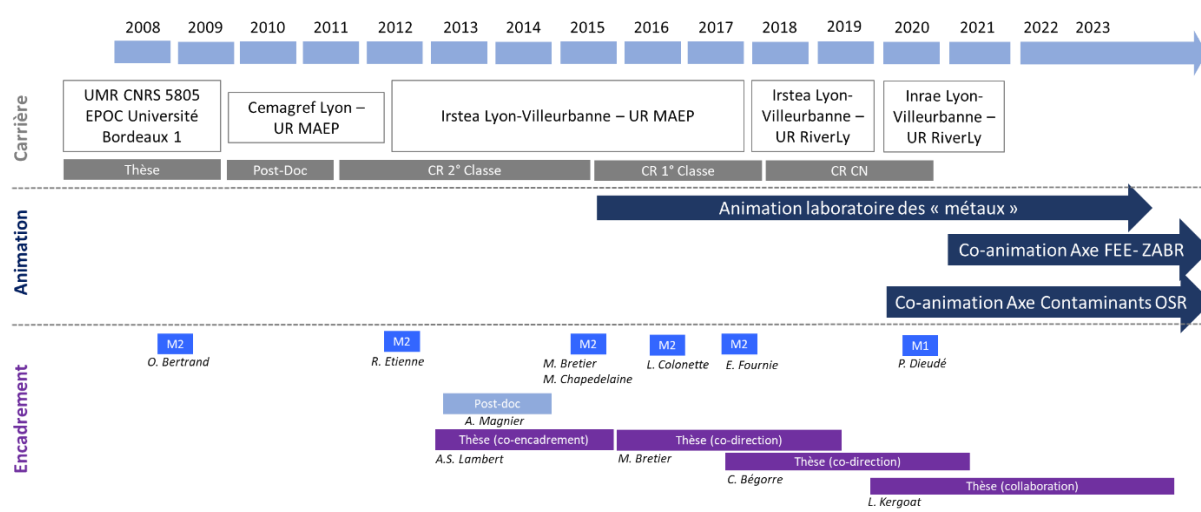


Figure 1 : Chronologie de mon parcours, de mes activités d'animation et d'encadrement.

Difficile de ne pas évoquer la structuration scientifique qui était en place à mon arrivée en 2011, à savoir une animation et une évaluation HCERES³ organisée à travers les Thèmes de Recherche (TR). Ces TR présentaient une structuration transversale, regroupant différentes équipes des divers centres

¹ Traceurs Géochimique et Minéralogiques

² Milieux Aquatiques, Ecologie et Pollutions

³ Haut Conseil de l'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur

d'Irstea. Ainsi, lors de mon recrutement, j'étais rattaché scientifiquement au TR BELCA⁴, animé par Jeanne Garric et regroupant trois équipes de Lyon, une équipe à Bordeaux et une équipe à Antony. Ce TR était centré sur les réponses écotoxicologiques des communautés microbiennes, des macrophytes, des invertébrés ou des poissons à une exposition à un stress chimique, ce qui en faisait un TR dans lequel les chercheurs des différentes équipes d'écotoxicologie étaient pleinement impliqués. Au-delà du fait qu'il était peut-être plus difficile de montrer l'intérêt de développer des outils ou des méthodes en chimie environnementale dans un TR clairement tourné vers l'écotoxicologie, c'est surtout le manque de cohésion entre les chercheurs du LAMA qui s'en faisait ressentir. En effet, en 2017, les cinq chercheurs de l'équipe (Marina Coquery, Matthieu Masson, Cécile Miège, Christelle Margoum et moi-même) étions encore répartis dans trois TR différents (les TR BELCA et ARCEAU⁵ du département EAU et le TR TED⁶ du département ECOTECH). Cela sous-entendait de jongler au quotidien sur trois documents de programmation de TR, trois évaluations HCERES, sans jamais pouvoir mutualiser nos efforts sur un projet d'équipe commun, puisque les objectifs de chacun étaient disséminés dans ces TR, aux objectifs clairement contrastés. Depuis fin 2017, la structuration scientifique d'INRAE repose désormais sur les unités de recherche (UR) et c'est dans le cadre de l'UR RiverLy (Figure 2) que je mène mes travaux, regroupant six autres équipes sur le centre de Lyon-Grenoble Auvergne-Rhône-Alpes. Cette structuration me semble plus adaptée, notamment pour l'animation scientifique au quotidien, mais aussi et surtout elle permet de fédérer les compétences d'écotoxicologiques, de microbiologistes, d'écologues, d'hydrologues, d'hydrauliciens et de chimistes autour d'un objet commun à savoir les cours d'eau.

⁴ Ecotoxicologie et Bioindication des Milieux Aquatiques

⁵ Aléas et risques liés au cycle de l'eau

⁶ Technologies et procédés pour l'eau et les déchets

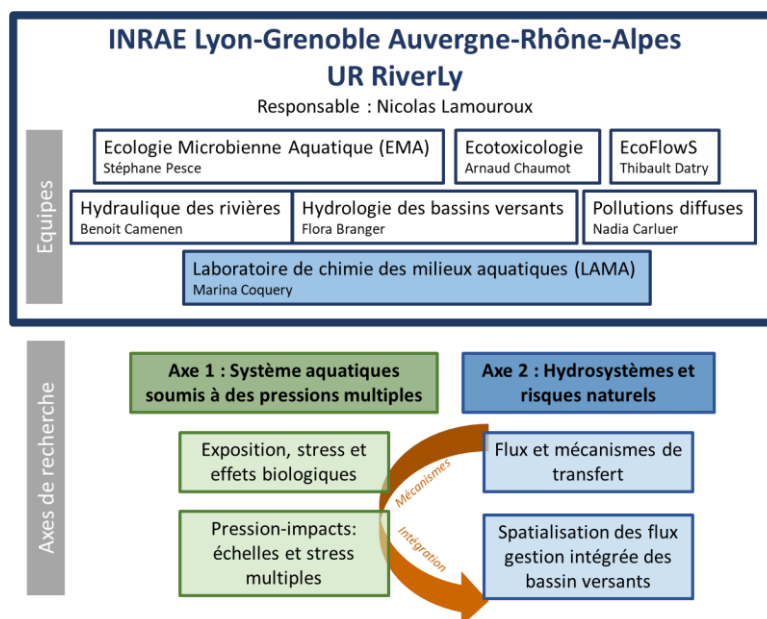


Figure 2 : Axes thématiques et équipes de l'unité de recherche RiverLy d'INRAE Lyon-Grenoble Auvergne-Rhône-Alpes.

Dans cette introduction, il est important de rappeler les conditions idéales de mon recrutement en 2011, que ce soit d'un point de vue humain ou en terme de moyens matériels. En effet, lors de mon arrivée au LAMA en 2011, la première chose qui m'a frappé, c'est tout le système qualité qui entoure la gestion de l'analyse des échantillons au LAMA. De la demande d'analyse jusqu'au rendu des résultats, il y a une traçabilité irréprochable des échantillons et toutes les données sont consultables à posteriori. C'est peut-être très surprenant, mais ce fonctionnement me semble peu courant pour des laboratoires de recherche qui génèrent de la donnée. De plus, avec notre déménagement en 2012 dans de nouveaux locaux sur le site CLEA⁷ de Lyon-Villeurbanne, nous avons intégré des locaux équipés de matériel de pointe (salle blanche, salle de pesée sécurisée, ...) pour la préparation et l'analyse des échantillons environnementaux. C'est aussi l'organisation, les diverses compétences analytiques et le recul d'un point de vue hygiène et sécurité de tout le personnel technique du LAMA qui en fait un lieu idéal pour débiter sa carrière en tant que jeune chercheur. Mais c'est également une chance d'avoir intégré une équipe dans laquelle les autres chercheurs ont une volonté commune de mettre en avant la science et un projet scientifique commun. Ainsi, avec tout le personnel technique (7 personnes), avec les arrivées de Matthieu Masson (2014) et Sylvain Merel (2019) en tant que chercheurs et avec tous les thésards, stagiaires et personnels temporaires de passage, je pense que les conditions de travail au LAMA sont stimulantes et surtout très agréables au quotidien, et cela n'a pas de prix. Mes neuf années en tant que chargé de recherche au LAMA, l'encadrement de mes deux premières thèses (Marie Bretier 2015-2019 et Céline Bégorre 2017-2021), l'animation du laboratoire des contaminants

⁷ Cité Lyonnaise de l'Environnement et de l'Analyse

inorganiques débutée en 2015, mais aussi et surtout les recommandations faites par le comité d'HCERES en début 2019, m'ont ainsi clairement incité et motivé à réaliser un bilan de mes travaux de recherche et de me projeter sur mes perspectives, afin d'obtenir mon HDR.

2. Synthèse des travaux

2.1 Contexte scientifique

2.1.1 La surveillance des milieux aquatiques

Depuis mes débuts dans la recherche, mes travaux portent sur les milieux aquatiques et s'inscrivent dans la dynamique législative de la France et des états membres de l'Union Européenne pour préserver et restaurer les masses d'eau. Cette dynamique s'est traduite par l'élaboration de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000), imposant le retour à un bon état chimique et écologique des masses d'eau pour 2015 (avec possibilité de proroger deux fois cette date en 2017 et 2021 avec une dernière échéance pour la réalisation des objectifs fixée à 2027). Pour évaluer la qualité des masses d'eau, un dispositif de surveillance a été mis en place pour chacun des grands bassins hydrographiques, afin de déterminer les concentrations des diverses substances réglementées, représentant un risque potentiel pour l'environnement aquatique. Ces cycles de surveillance sont organisés sur des périodes de 6 ans, au terme desquels la liste des substances est révisée suite à des campagnes exploratoires et la hiérarchisation des substances à enjeux, notamment en fonction des spécificités des territoires. Ainsi, au niveau national et dans le deuxième cycle de la surveillance en cours (2016-2021), ce sont près de 53 substances qui sont suivies pour l'évaluation de l'état chimique (substances prioritaires communes aux états membres), 31 polluants spécifiques de l'état écologique (définies par chaque état membre et propre à chaque bassin) et plus d'une centaine de SPAS⁸ (définies au niveau français). Au-delà de cette mise à jour perpétuelle de la liste des substances à analyser effectuée au travers du réseau de surveillance prospectif (RSP), ce sont aussi et surtout un certain nombre d'enjeux qui émergent : quel type de matrice à privilégier pour l'analyse des diverses substances (eau, sédiment, biote) ? Quels outils innovants pour un meilleur échantillonnage (échantillonnage passif, préleveurs intégratifs) ? Quelles méthodes à privilégier pour mieux évaluer les tendances temporelles et spatiales de contaminations ?

C'est donc dans ce contexte très général que s'inscrit l'ensemble de mes travaux de recherche qui vise principalement à mieux évaluer l'occurrence, les concentrations, le devenir et le transfert des contaminants dans les milieux aquatiques, avec comme contaminants modèles, « les éléments traces métalliques ».

⁸ Substances pertinentes à surveiller

2.1.2 L'analyse des premiers contaminants dans les milieux aquatiques : ou l'avènement d'un style musical

Au sein de ce listing de substances, sans cesse élargi pour l'évaluation de la qualité des eaux de surface, nous pouvons distinguer trois grandes familles :

- Les macro-polluants comme l'azote, le phosphore en lien direct avec les apports liés à l'agriculture
- Les substances organiques, regroupant des pesticides, médicaments, hormones, organochlorés, ...
- Les substances inorganiques, regroupant ce qu'on appelle plus communément les métaux et les métalloïdes comme le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), ou l'arsenic (As)...

C'est précisément sur cette dernière famille que mes travaux de recherche se focalisent. Contrairement aux substances organiques synthétisées par l'homme, les éléments traces métalliques sont naturellement présents à la surface terrestre, mais ce sont les activités anthropiques (extraction minière, combustion charbon, additif dans les carburants...) qui ont très fortement modifié leurs concentrations et leurs cycles dans les milieux aquatiques. Aussi, et toujours en opposition aux substances de synthèse (excepté pour certaines comme les PCB, DDT ou lindane), ces contaminants ne sont pas dégradables et sont donc susceptibles, une fois introduits dans les systèmes aquatiques, de s'accumuler dans certains réservoirs comme les sédiments ou d'être transportés sur de très longues distances depuis leur zone d'émission. Ainsi, Schwarzenbach et al. (2006) a évalué que les apports en métaux (Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd et Hg) dans les systèmes aquatiques et liés aux activités anthropiques étaient de l'ordre de 0,3 à 1 million de tonnes par an (Tableau 2). Dans l'environnement, les pics de concentrations de ces métaux ont notamment été reportés au cours des années 1970-80 (e.g. [M31](#)), avec une claire tendance à la diminution des concentrations, en lien avec la mise en place des différentes réglementations sur les rejets. Or, comme mentionnée précédemment, leur persistance dans les milieux aquatiques représente toujours un risque dès qu'il s'agit par exemple d'aménager les berges d'un fleuve pour la navigation, sans remobiliser ces contaminant présents dans les sédiments.

Tableau 2 : Demande en eau et flux de polluants à l'échelle mondiale (D'après Schwarzenbach et al. 2006).

<i>Human appropriation of freshwater supply (km³/year) (4)</i>	
Total global runoff	40,700
Accessible global runoff	12,500
Water withdrawals (total)	4,430
Agriculture	2,880
Industry	975
Municipalities	300
Reservoir losses	275
<i>Fluxes of macropollutants with world rivers (10⁶ tons/year) (46)</i>	
Total inorganic nitrogen (~75% anthropogenic)	21
Total phosphorus (60% anthropogenic)	5.6
<i>Anthropogenic inputs of heavy metals to aquatic systems (10⁶ tons/year) (47)</i>	
Zn, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd, Hg	0.3–1
<i>Anthropogenic fluxes affecting water quality (10⁶ tons/year) (2, 48)</i>	
Global fertilizer production (2000)	140
Global pesticide production	5
Synthetic organic chemicals production	300
Oil spills (average 1980–2000)	0.4

Au-delà de ces considérations générales, cela fait maintenant quelques années qu'au travers de mes diverses collaborations, et notamment avec les personnes dont la discipline de prédilection n'est pas forcément la chimie, que l'on me demande de façon assez récurrente comment nommer ces contaminants métalliques dans les publications. Cet aspect n'est clairement pas anodin dès lors que les choses doivent être identifiées de façon rigoureuse, et cela rejoint l'utilisation massive et inadaptée du terme « heavy metal ». Je m'appuierai ainsi sur une note de Pourret et Bollinger (2018) dans le Journal « Science of the Total Environment », mentionnant l'emploi abusif de ce terme dans les articles scientifiques, y compris dans de grands journaux (Chemosphere, Environmental Pollution...). En effet, le terme « Heavy metal » est un terme très imprécis qui est basé sur la densité du métal, ce qui est une propriété sans aucune signification vis-à-vis de leur toxicité envers les organismes. De plus, cette classification des éléments sous cette appellation ne repose sur aucune propriété commune d'un point de vue de leur chimie, mis à part le fait que les premiers éléments largement étudiés comme Pb et Hg présentent une masse atomique supérieure à 200. Ce n'est en rien le cas pour des éléments comme le Cu, Cr, Ni ou Zn qui ont une masse inférieure à 70. Ainsi, dans cette note, Pourret et Bollinger (2018) ont proposé à ce que l'ensemble de ces éléments soient désormais nommés selon le contexte « potentially toxic metal(s)/element(s) » or « trace metal(s)/element(s) » et que le terme « heavy metal » soit uniquement utilisé pour catégoriser un style musical (Figure 3).

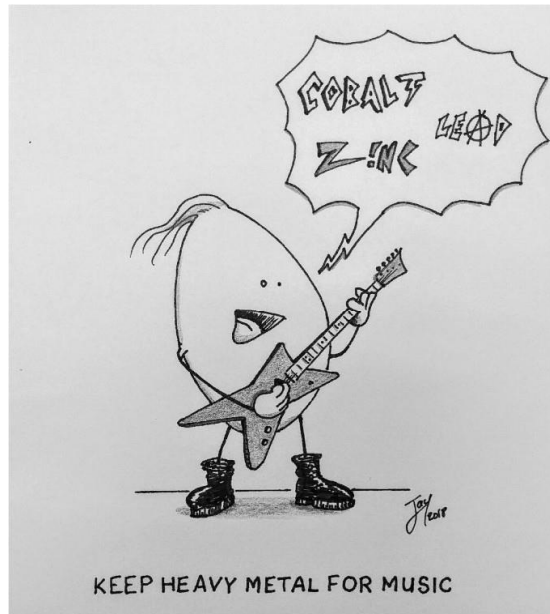


Figure 3 : Dessin de Dr. Justin Larrouzé illustrant l'utilisation inappropriée du terme « Heavy metal » (D'après Pourret et al., 2020).

2.1.3 La difficile appréhension des éléments traces métalliques dans les hydro-systèmes

Pour évaluer si un composé/élément doit être considéré comme un polluant, il convient de comprendre ses apports, sa distribution, son devenir dans le système et ses effets sur les organismes aquatiques. Pour les éléments traces métalliques, cela sous-entend d'aller les mesurer à de très faibles concentrations (quelques ng/L), tout en prenant en compte les concentrations naturelles (e.g. fond géochimique), les différentes fractions dans lesquelles ils sont en équilibre (dissous, particulaire et colloïdal) ou leur spéciation (e.g. degré d'oxydation pour As, formes méthylées pour Hg...). Toutes ces notions sont notamment contrôlées par différents facteurs environnementaux qui vont ainsi moduler le devenir et la disponibilité des éléments traces métalliques (Figure 4). Pour cela un des enjeux majeurs est d'être le plus représentatif possible afin de refléter au mieux les variabilités spatiale et temporelle qui conditionnent la disponibilité environnementale du métal. Or, tout serait très simple si l'étude à l'échelle du contaminant permettait de définir les effets sur la biologie. Pour aller au bout de l'histoire, il convient bien évidemment de mener la même démarche pour la biologie (Figure 4) et ainsi comprendre comment d'autres nombreux processus (e.g. assimilation, bioaccumulation...) modulent les effets des métaux sur chaque maillon du compartiment biologique.

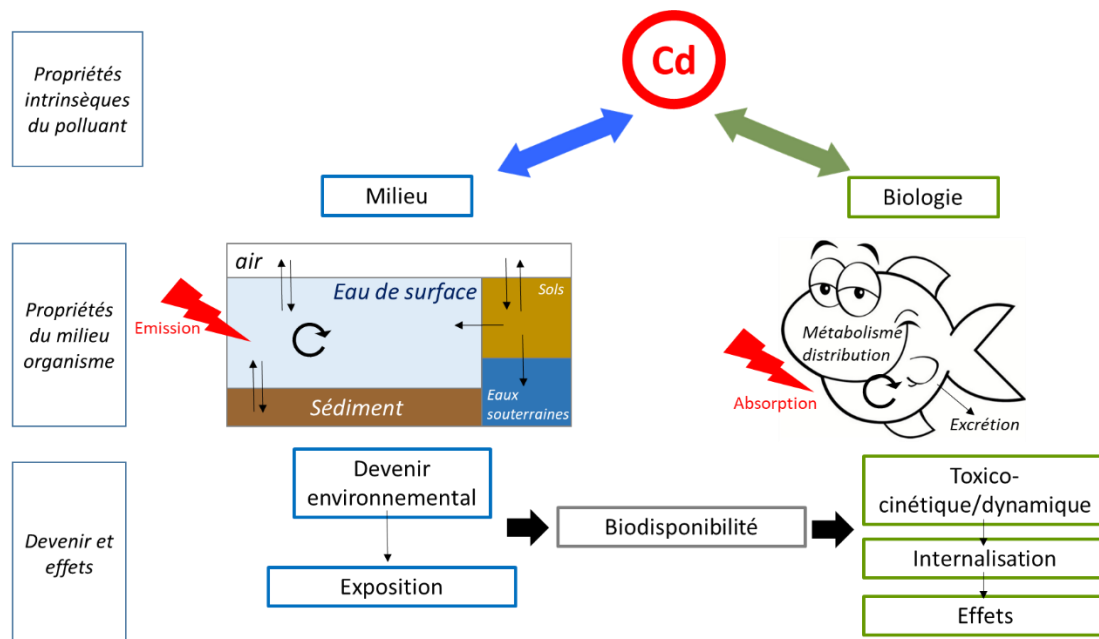


Figure 4 : Conceptualisation des propriétés propres au contaminant, au milieu et aux organismes conditionnant leur exposition et leurs effets dans les milieux aquatiques (modifié d'après Schwarzenbach et al., 2006).

Jusqu'à ce jour, mes travaux portent principalement sur la partie en bleu de la Figure 4 (contaminant dans son milieu), avec une volonté de se placer à la frontière de la partie en vert (interaction contaminant/biologie), au grès des projets et des collaborations. Ainsi, dans ce contexte général, cette synthèse de mes travaux s'inscrit dans une meilleure évaluation de la contamination en éléments traces métalliques dans les eaux de surface afin de mieux appréhender la dynamique de leurs concentrations, leur devenir et leur disponibilité environnementale.

2.2 Représentativité spatiale et temporelle de la concentration en éléments traces métalliques dans les eaux de surfaces

2.2.1 Suivi spatial des concentrations en éléments traces métalliques à l'échelle d'un petit bassin versant minier : identification d'une source additionnelle en cadmium dissous

Pour illustrer cette difficile notion de représentativité spatiale des concentrations en éléments traces métalliques, il me tenait à cœur de présenter mes tous premiers travaux de recherche que j'avais menés dans le cadre de mon stage de DEA. Ces travaux avaient pour terrain de jeu le bassin versant du Riou Mort (Figure 5), site historiquement connu pour son ancienne exploitation du charbon et du minerai de zinc (Zn) et responsable de la contamination polymétallique, notamment en cadmium (Cd), du continuum Lot-Garonne-Estuaire de la Gironde (Audry et al., 2004). Cette contamination a eu

comme effet le classement en zone D de l'estuaire de la Gironde, signifiant l'interdiction de la récupération ou de la production de coquillages comme les moules ou les huîtres en raison de leur forte concentration en Cd. Malgré l'arrêt du traitement du minerai de zinc en 1987, le bassin versant du Riou Mort est encore fortement pollué et contribue encore à des flux importants de Cd. En effet, alors que le Riou Mort ne contribue qu'à 0,4% du flux d'eau et à 2% des flux de MES à l'estuaire de la Gironde, ce tout petit cours d'eau contribue à lui seul à 47% des flux de Cd (Blanc et al. 1999). C'est au travers du programme « Défi Cadmium » de l'Agence de l'Eau Adour-Garonne et du suivi interannuel des concentrations et des flux en éléments traces métalliques dans les eaux du bassin versant du Riou Mort et tout au long du continuum Lot-Garonne-Gironde que l'hypothèse d'apports supplémentaires en Cd a été suggérée.

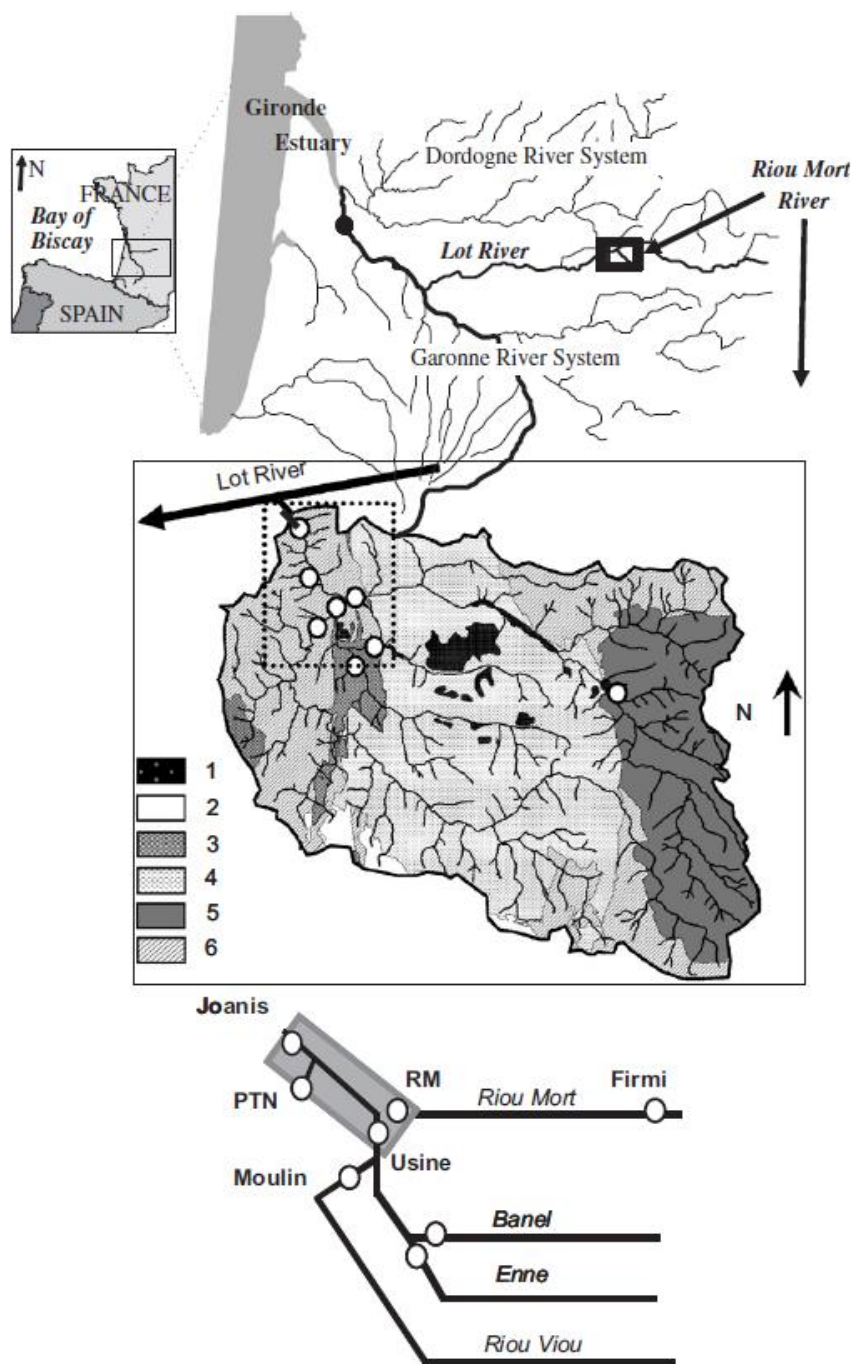


Figure 5 : Localisation du bassin versant du Riou Mort, schématisation des différents affluents et de la zone d'étude ciblée entre la confluence Riou-Mort/Riou Viou et l'exutoire du bassin versant au site de Joanis (d'après M1).

En effet, le suivi des concentrations et des flux en Cd sur le bassin versant du Riou Mort mettaient en avant (i) d'une part des flux annuels en Cd à l'exutoire au site de Joanis (Figure 5) toujours très importants (e.g. 3 t/an entre juillet 2003 et juillet 2004) et (ii) d'autre part des concentrations en Cd toujours supérieures à l'exutoire du bassin comparé aux concentrations relevées sur le Riou Viou (Figure 5), en aval direct de l'ancienne usine de traitement de minerai de Zn. Ce sont ces constatations qui ont suggéré de probables apports de Cd, notamment par les eaux souterraines, entre la confluence

du Riou Viou/Riou Mort et l'exutoire du bassin, sur une section de rivière de seulement quelques centaines de mètres (~1000 m).

Pour vérifier cette hypothèse, deux campagnes de terrain ont été réalisées en période de crue et en régime de base, afin de caractériser les concentrations en éléments traces métalliques le long d'un profil longitudinal entre la confluence Riou Viou /Riou Mort et l'exutoire du bassin. D'un point de vue de l'échantillonnage, les échantillons d'eau ont été prélevés d'amont en aval en 8 points distants de quelques dizaines de mètres. A chaque prélèvement, l'échantillon était directement filtré sur place au moyen de filtres seringues (0,2 μm) afin de stopper le plus rapidement possible l'adsorption du Cd dissous sur les particules en cas d'apports additionnels avérés depuis la nappe souterraine. Un effort particulier avait été mené pour mieux caractériser sous quelle forme dissoute se faisaient ces apports potentiels en Cd dissous. Pour cela, en parallèle de la filtration conventionnelle à 0,2 μm pour séparer la fraction dissoute de la fraction particulaire, nous avons réalisé une filtration à 0,02 μm permettant de façon arbitraire d'« éliminer » en partie les métaux liés aux colloïdes les plus gros (compris entre 0,2 μm et 0,02 μm) et permettant d'accéder à ce que nous avons désigné la fraction « vraie dissoute », dans laquelle sont principalement retrouvés les métaux sous formes d'ions libres, de complexes inorganiques et/ou liés à de petits complexes organiques.

Les résultats de ces prélèvements effectués le long de ce profil longitudinal de la rivière ont permis de clairement mettre en évidence une augmentation des concentrations dissoutes en Cd dès les premiers cent mètres en aval de la confluence entre le Riou Viou et le Riou Mort (Figure 6). Lors de l'échantillonnage effectué en période de crue en mars 2004, alors que les concentrations en Cd dissous étaient les plus importantes (~3 $\mu\text{g/L}$) sur le Riou Viou (usine), nous avons pu noter une rapide augmentation des concentrations dans les 100-300 mètres en aval de la confluence avec des concentrations en Cd atteignant ~8 $\mu\text{g/L}$. En régime de base en février 2005, un profil similaire des concentrations en Cd dissous était à nouveau constaté le long de la rivière, avec des concentrations atteignant près de 30 $\mu\text{g/L}$, en raison des conditions hydrologiques ne favorisant pas la dilution des concentrations. Ces concentrations avaient tendance à revenir à l'équilibre au niveau de la station de Joanis à l'exutoire du bassin, mais avec des concentrations bien supérieures à celles obtenues sur les deux affluents en amont. En revanche, des éléments comme l'uranium (U) ou l'arsenic (As) présentaient des concentrations très stables dans les profils réalisés et reflétaient les concentrations pondérées des débits de chacun des deux affluents (Figure 6), suggérant un comportement conservatif de ces éléments.

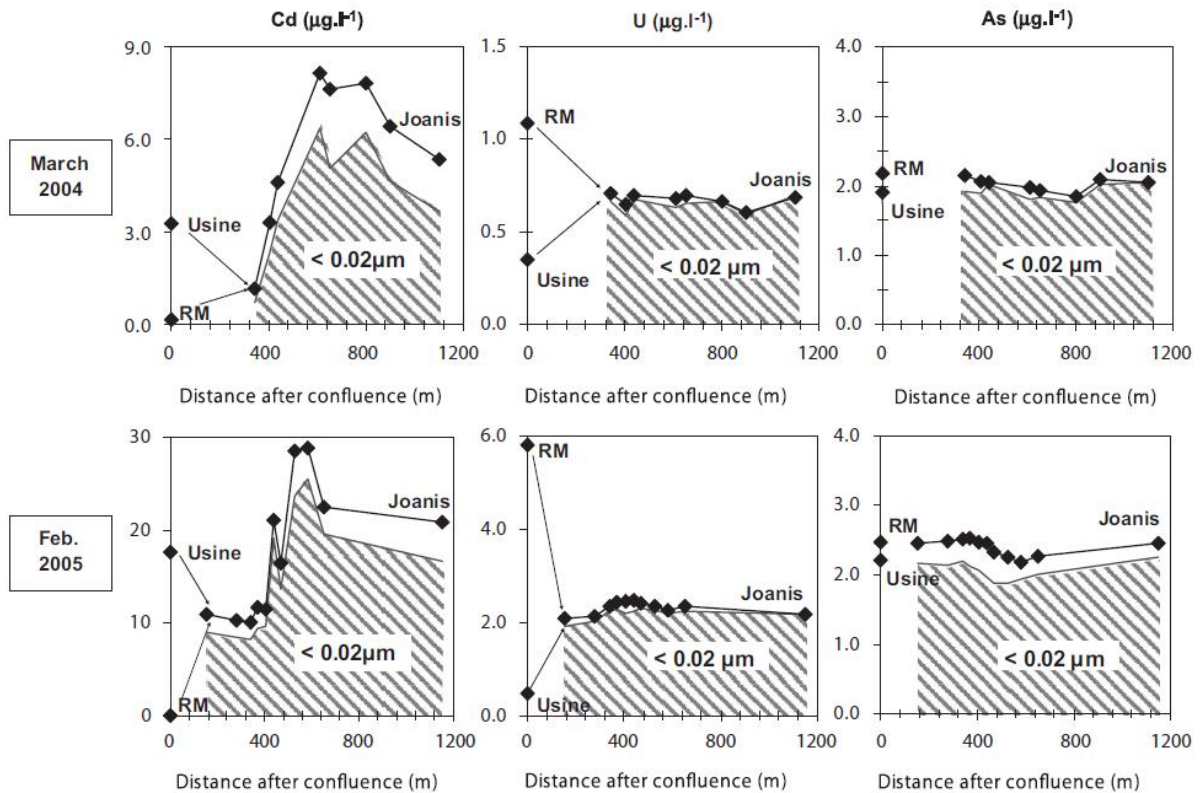


Figure 6 : Concentrations dissoutes (<0,2 µm) et « vraie dissoutes » (<0,02 µm) en Cd, U et As le long du Riou Mort, entre la confluence du Riou Viou/Riou Mort et l'exutoire du bassin versant (Joanis) pour deux situation hydrologiques contrastées (crue en mars 2004 et en régime de base en février 2005) (d'après M1).

Ces résultats ont ainsi permis de valider l'hypothèse d'une source additionnelle de Cd dissous par les eaux de la nappe en aval direct de la confluence comme déjà rapporté dans d'autres travaux (Lamb, 2004) et qui serait expliqué par le transport d'eaux souterraines dans les formations schisteuses de la zone, le long de dépôts/zones de décharge historique de résidus miniers enrichis en Cd. Ces résultats étaient corroborés par le fait que ces apports en Cd dissous étaient représentés à plus de 90% par du Cd présent dans la fraction « vraie dissoute », suggérant l'apport d'eau au pH plus faible et typique de ruissellements miniers. De plus, au travers d'une estimation globale des flux d'eau de la nappe par rapport au débit de la rivière, nous avons proposé une estimation des concentrations en Cd dans les eaux de nappe qui pourrait engendrer une telle augmentation des concentrations. Ces estimations ont permis d'établir que les concentrations en Cd dans les eaux de la nappe étaient comprise entre 2500 et 6700 µg/L, et qui se sont révélées être en adéquation avec les concentrations relevées plus tard dans les piézomètres de la nappe adjacente (5400 à 13 000 µg/L). D'un point de vue de la gestion de ce site miniers, ces travaux avaient notamment permis de mettre en place un peu plus tard des actions de remédiation, visant à pomper et retraiter ces eaux de nappe.

Ce premier exemple, au travers de ma première expérience de recherche, était une façon d'aborder la notion de spatialisation de la surveillance des masses d'eau et comment le simple choix d'une station

d'échantillonnage pour le suivi des concentrations et/ou des flux de contaminants pouvait permettre de correctement mettre en évidence ou non des apports additionnels sur seulement quelques centaines de mètres. En effet, le choix aurait pu être fait d'échantillonner à l'aval direct du site minier sur le Riou Viou ce qui aurait mené à une sous-estimation de moitié des flux de Cd. Ou de positionner le site d'échantillonnage de l'exutoire du bassin à seulement 500 mètres en amont, il aurait été en plein dans la résurgence de la nappe souterraine enrichie en Cd, ce qui aurait mené à une surestimation des concentrations et des flux. L'exemple des forts contrastes de concentrations en Cd (~facteur 5) sur ce transect entre une période de crue et un régime de base est également une façon de mettre en avant la question suivante : Quelle stratégie d'échantillonnage à mettre en œuvre pour une meilleure représentativité temporelle de la qualité chimique de la rivière ?

2.2.2 L'échantillonnage intégratif passif des éléments traces métalliques : pour une meilleure représentativité temporelle des concentrations

Cette stratégie d'échantillonnage des contaminants dans les cours d'eau est devenue une question cruciale dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau, pour notamment proposer des alternatives à l'échantillonnage ponctuel, permettant de notamment prendre en compte cette dimension de la variabilité temporelle des concentrations. Ainsi, depuis plus de 20 ans, un grand nombre de développements ont été menés autour de petits outils, qui disposés dans le cours d'eau pendant quelques jours à plusieurs semaines, permettent de « piéger » le contaminant au fur et à mesure de la fluctuation de sa concentration dans le milieu. Ces outils, communément appelés « EIP », diminutif de « échantillonneurs intégratifs passifs » sont divers et variés (Figure 7) et on vu le jour en fonction des contaminants d'intérêts (Vrana et al., 2014), portant toutes sortes de diminutifs comme le POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers), Chemcatcher®, p-SBSE (passive-Stir Bar Sorptive Extraction), SR (Silicon Rod) ou DGT (Diffusive Gradient in Thin films).



Figure 7 : Photo d'échantillonneurs intégratifs passifs avant déploiement. De gauche à droite : POCIS, SR et DGT.

Ces EIP présentent de nombreux avantages puisqu'ils permettent (i) d'obtenir une concentration moyenne qui intègre l'ensemble des fluctuations des concentrations sur la période de déploiement de l'outil, (ii) d'abaisser les limites de quantification en raison de la pré-concentration du contaminant

dans l'outil, et (iii) d'évaluer les tendances et les sources de contaminations d'un large panel de contaminants présents à de très faibles concentrations (Allan et al. 2006). Pour les éléments traces métalliques, ce sont principalement les outils DGT qui ont été largement développés (Zhang et Davison, 1995) et utilisés pour la surveillance des eaux de surface (e.g. Allan et al., 2008 ; Montero et al., 2012). Ce type d'outil a rencontré un fort engouement puisque contrairement à d'autres outils comme le Chemcatcher® pour les métaux ou les POCIS pour les micropolluants organiques, ce dispositif comprend un gel diffusif disposé entre le filtre de 0,45 µm et la phase réceptrice, qui permet de contrôler la vitesse de diffusion des contaminants à travers l'outil (uniquement contrôlé par la température), tout en s'affranchissant de paramètres, comme la vitesse du courant, qui joue un rôle majeur sur le taux d'échantillonnage des contaminants d'autres types d'EIP (Harman et al., 2012). Aussi, ce gel diffusif confère une particularité à cet outil, puisqu'il ne permet la diffusion que des espèces métalliques sous forme d'ions libres et/ou de petits complexes organiques susceptibles de diffuser au travers ce gel (porosité de ~5nm). Ainsi, contrairement à un prélèvement ponctuel pour lequel l'échantillon est filtré à 0,45 µm avant analyse et qui permet d'avoir une concentration dissoute totale, la DGT permet d'accéder à une fraction de la phase dissoute, qui est communément appelée, fraction labile. C'est aussi pour cela que les approches visant à mieux caractériser l'exposition chimique pour mieux comprendre les réponses écotoxicologiques utilisent ce type d'outil (Bradac et al., 2009), puisque cette fraction labile est plus « représentative » des formes métalliques dissoutes susceptibles d'interagir avec les membranes biologiques.

Devant les récentes avancées dans le domaine de l'échantillonnage passif, la prise de position des chercheurs (Miège et al., 2015 ; Brack et al., 2017) et l'intérêt des acteurs de l'eau pour mieux intégrer les EIP dans la surveillance de la qualité chimique de demain, un grand nombre de laboratoires de recherche et de « routine » se sont lancés dans l'utilisation de ces outils. Ces constatations nous ont mené à réaliser, dans le cadre du consortium Aquaref, un exercice *in situ* d'inter-comparaison sur l'utilisation et l'analyse de ces outils. Le but principal de cet exercice était d'évaluer la comparabilité et la variabilité des mesures des substances prioritaires effectuées au moyen des EIP par les différents laboratoires (M10) sur un site continental (Ternay sur le Rhône) et un site côtier (l'étang de Thau à Sète). Dans le cadre de cet exercice, il avait été demandé à chaque laboratoire participant à cet exercice d'implémenter sa propre stratégie et méthodologie pour les différentes substances ciblées. Ainsi, chaque laboratoire était libre d'utiliser l'EIP de son choix, sa méthode/système de déploiement *in situ*, sa méthode analytique et sa méthode de calcul pour évaluer les concentrations dans le milieu sur la période de déploiement. Lors de cet exercice, un large panel d'EIP (POCIS, SPMD, SR, SR, SBSE, MESCO) ont été déployés pour les contaminants organiques alors que les DGT ont été principalement déployés pour les éléments traces métalliques, excepté un laboratoire, qui avait utilisé des Chemcatcher®. Le premier traitement de ces données à l'issue de cet exercice ont permis de montrer

que pour certains métaux comme le Cd, le Cr ou le Zn, les concentrations obtenues par chacun des participants pouvaient être très variables, avec des concentrations différentes d'un facteur 10 (Figure 8, M10). En analysant dans un premier temps les blancs terrains de chaque laboratoire, il est apparu que les valeurs des blancs terrains de certains laboratoires, notamment pour Cd, Cr et Zn, étaient du même ordre de grandeur que les concentrations obtenues pour les EIP exposés dans le milieu (Figure 8, M10). Plus précisément, la comparaison des concentrations obtenues par chaque laboratoire et de leurs blancs respectifs a montré que ces données étaient significativement corrélées ($r=0.78$, $p<0,05$ pour Cr ; $r=0,84$, $p<0,05$ pour Zn), suggérant que ne serait-ce qu'à l'étape des blancs terrains, ces contaminations dans l'outil ont une part non négligeable dans l'incertitude de la mesure.

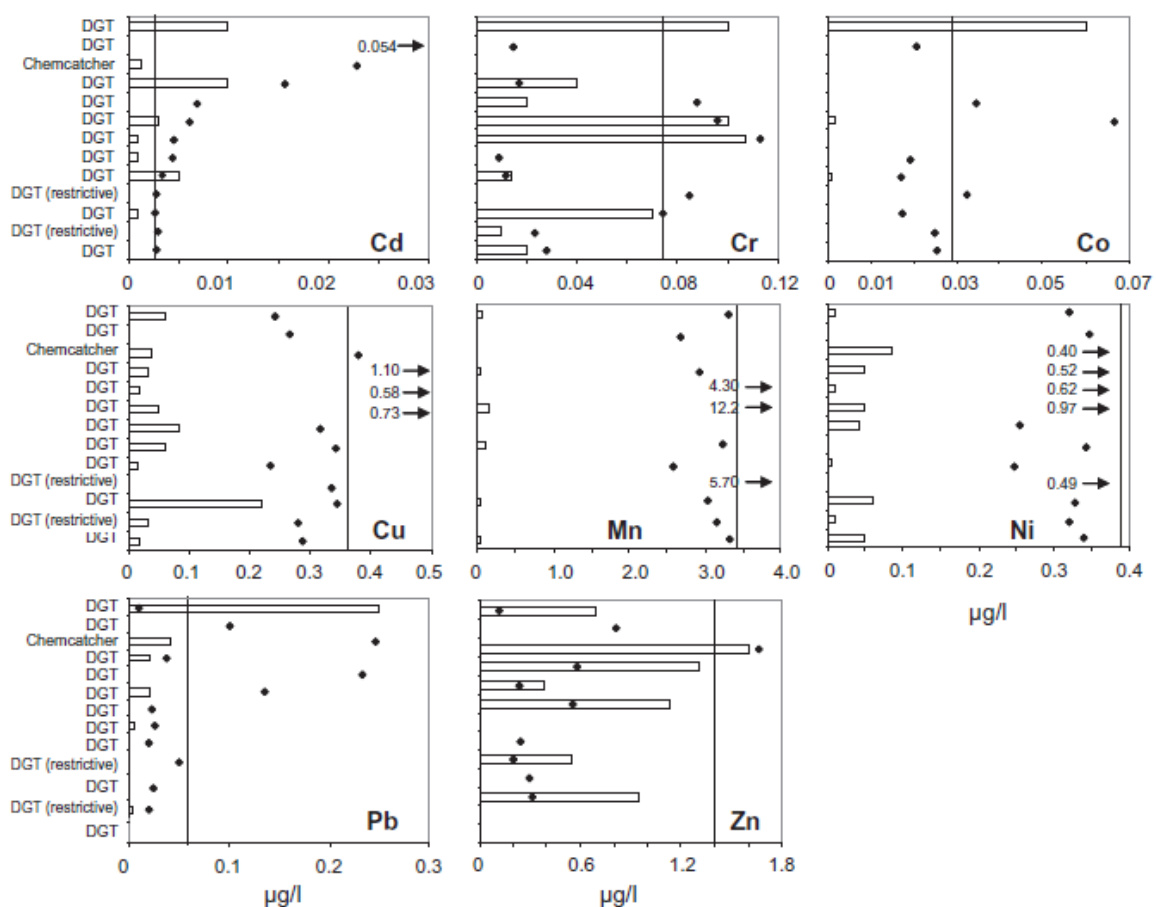


Figure 8 : Concentrations en éléments traces métalliques obtenues par chaque laboratoire (losange noirs), concentrations déclinées des blancs terrain (histogramme blancs) et concentration moyenne de tous les laboratoires (ligne noire) pour le site de Ternay (d'après M10).

Suite à ces constatations, une deuxième étape, dont j'avais la responsabilité, était de reprendre en profondeur les étapes analytiques de chaque laboratoire en leur demandant des compléments d'information, pour mieux évaluer à quel moment de la procédure les biais étaient initiés. Ainsi, au travers d'un questionnaire précis, nous avons remonté cette piste de la contamination des blancs EIP en récupérant les éventuels contrôles qualité qui auraient pu être effectués lors de la procédure de traitement des EIP : réalisation de blancs acides d'éluion et de blancs EIP laboratoire, ne prenant

en compte que l'étape de montage/démontage des EIP, sans la phase de transport sur le terrain (Figure 9).

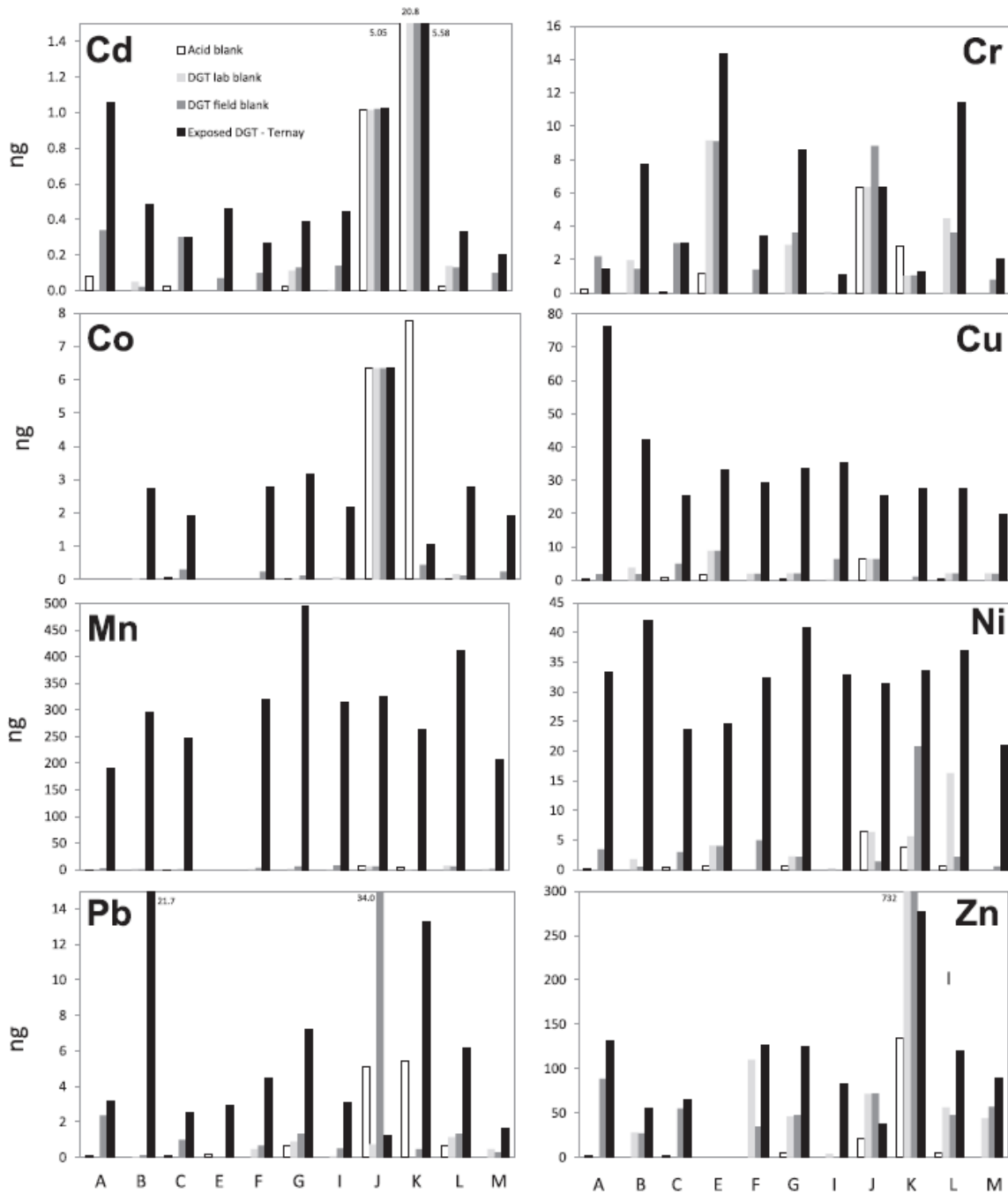


Figure 9 : Masse de métal dans les blancs acides, les blancs DGT de laboratoire, les blancs DGT de terrain et dans les DGT exposées pendant une semaine sur le site de Ternay, Rhône (d'après M15).

La mise en regard des masses de chaque élément trace métallique dans les blancs acides, les blancs EIP de laboratoires et les blancs EIP terrain a permis de montrer qu'en général, les fortes concentrations dans les blancs EIP de terrain découlaient de concentrations déjà très importantes dans les blancs EIP de laboratoires (Figure 9). Ces résultats ont ainsi permis de mettre en avant le fait que les étapes de confection des résines/gels diffusifs, montage/démontage des DGT et phase d'élution,

nécessitait la mise en place de procédure pour limiter au maximum les contaminations des outils tout au long de la procédure. Ceci s'est traduit par certaines recommandations, comme l'utilisation de produits de qualité « ultra pure » pour la confection des outils mais aussi et surtout la réalisation de toutes les étapes de confection, montage démontage et élution dans des conditions ultra propres, suggérant de les réaliser sous hottes à flux laminaires et en salle blanche dans une atmosphère filtrée (M15). Ces résultats sur les blancs DGT ont également remis en cause la façon de prendre en compte ou non ces blancs dans les étapes de calculs et de quelle manière les évaluer au mieux. Ainsi, à l'issue de cet essai d'inter-comparaison il nous est apparu primordial que pour chaque lot de DGT confectionné, un nombre de 3 à 10 DGT soient mises de côté pour évaluer le niveau des blancs. En cas de quantification dans ces blancs, une des alternatives les plus intéressantes pour adapter la limite de quantification (LQ) serait d'évaluer une limite de quantification pour le lot de DGT utilisé (LQ-DGT) et qui serait égale à la moyenne dans les blancs plus ou moins 10 fois l'écart type des blancs.

Au-delà de ce focus sur les blancs DGT, qui représentent toutefois une grande part dans la variabilité des résultats obtenus lors de cet essai, nous avons également voulu voir dans quelle mesure les étapes de calcul pour passer d'une concentration en ng/outil à une concentration en ng/L dans le milieu pouvait être une source de dispersion des résultats. En effet, cette étape nécessite que le laboratoire applique ou non une valeur permettant de corriger les rendements d'extraction et utilise des constantes (coefficient de diffusion des espèces métalliques) tout en les corrigeant de certaines variables (comme la température), ce qui représente une éventuelle source de dispersion des résultats. Ainsi, nous avons regardé en détail la dispersion des résultats pour les données rendues en ng/outil par rapport à la dispersion des données exprimées en ng/L, après les étapes de calcul de chaque laboratoire (Figure 10). De manière synthétique, ces résultats ont permis de montrer que la dispersion des données étaient en grande partie présente dès l'acquisition des données en ng/outil et que la phase l'étape de calcul des résultats n'ajoutait pas de dispersion supplémentaires dans les résultats en ng/L (Figure 10). Ces résultats ont permis de démontrer que les laboratoires qui avaient participé à cet essai maîtrisaient correctement les étapes de calcul en lien avec les paramètres intrinsèques de leurs outils. En revanche, cette forte dispersion des résultats exprimés en ng/outil corroboraient nos premières constatations sur le fait que le contrôle des blancs laboratoires est primordial. Associé à des contrôles qualité réalisés durant cet exercice (analyse d'une solution référence commune), ces résultats ont également permis de préciser qu'il était préférable que les laboratoires utilisant des DGT, privilégient leurs analyses au moyen d'instruments sensibles et précis comme les ICP-MS au détriment de techniques moins sensibles (ICP-AES, AAS).

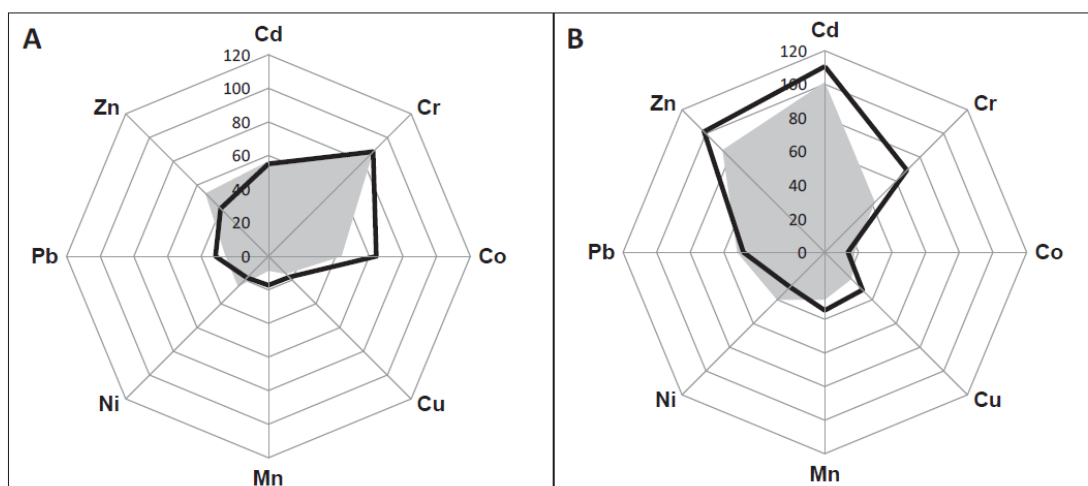


Figure 10 : Dispersion (RSD %) des données DGT obtenues par l'ensemble des laboratoires en ng/outil (ligne noire) et en ng/L pour le site de Ternay, Rhône (A) et l'étang de Thau (B) (d'après M15).

2.2.3 Développement de DGT pour l'échantillonnage de métaux orphelins : exemple du mercure (Hg) et les limites de leur application

Les DGT qui ont été précédemment testées dans cet exercice d'inter-comparaison in situ (M15) étaient toutes des DGT de type Chelex[®] c'est-à-dire que la phase réceptrice était constituée d'un gel qui est imprégné d'une résine de type Chelex[®], communément utilisée pour diverses applications en laboratoire pour pré-concentrer ou retenir les métaux cationiques comme le Cd, Ni, Cu, Pb ou Zn. Au début des années 2000, les études qui visaient à étudier le potentiel de ces DGT pour évaluer les tendances de contaminations, les fractions métalliques biodisponibles dans le milieu ou leur capacité à intégrer la variabilité temporelle des concentrations, ont été réalisées avec ce type de DGT puisque c'était un des seuls à être commercialisé par DGT Research[®]. Ceci était en adéquation avec les 4 métaux prioritaires de la DCE puisque cet outil permet de piéger Cd, Ni et Pb ; en revanche, il ne permet pas de piéger le mercure (Hg). En effet, le gel diffusif en polyacrylamide piège le mercure avant qu'il soit diffusé dans la résine, et la résine Chelex[®] n'est pas adaptée pour piéger toutes les formes du mercure. De plus, si du Hg est piégé dessus, il reste difficile à analyser. C'est ainsi que de nombreux développements ont été menés dans la communauté scientifique pour tester et proposer différentes configurations de DGT permettant de piéger le Hg in situ (e.g Fernandez-Gomez et al., 2011 ; Divis et al., 2005 ; Divis et al., 2010 ; Fernanadez Gomez et al., 2015 ; Pelcova et al., 2015 ; Turull et al. 2018). Pour simplifier, les DGT testées sont généralement constituées d'un gel diffusif en agarose à la place du gel en polyacrylamide, et la résine est généralement constituée de fonctions thiols (résines 3-mercaptopropyl, sphéron thiol, Duolite GT-73...) pour piéger les différentes formes du mercure. Nos premières tentatives au laboratoire pour évaluer le potentiel de la DGT pour l'échantillonnage passif

du mercure avaient été réalisées en utilisant la résine Sphéron Thiol commercialisée par DGT Research[®] et Exposmeter. Les premiers résultats s'étaient avérés peu concluants en raison de niveaux en mercure très élevés dans les blancs de la résine et incompatibles pour une application *in situ*, même en les exposant pendant 3 semaines. C'est ainsi qu'après de multiples essais, nous avons réussi à trouver un compromis au laboratoire pour confectionner nos DGT dédiées à l'échantillonnage du mercure, et constituées d'un gel en agarose et d'une résine de type 3-mercaptopropyl. Le gain principal de cet outil était l'obtention de blancs laboratoire inférieurs à la LQ de la méthode (DMA-80, Milestone), contrairement aux blancs des résines commerciales présentant des niveaux 30 à 60 fois élevés que la LQ (Figure 11).

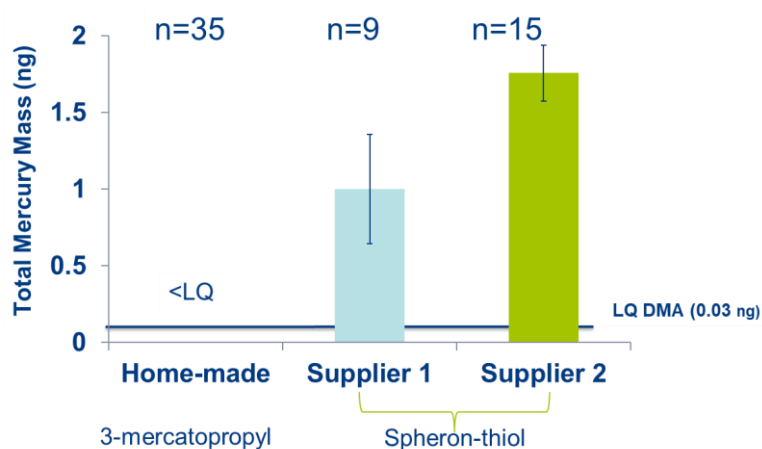


Figure 11 : Masse de Hg mesurées dans les résines confectionnées au laboratoire (3-mercaptopropyl) et les résines commerciales (Sphéron Thiol), (résultats présentés à la DGT Conférence, 2015).

La configuration de cet outil a également été choisie en raison de sa capacité à piéger les différentes formes du Hg, pour permettre l'analyse de la forme la plus toxique et bio-assimilable du Hg, le méthylmercure (MeHg). C'est principalement dans le cadre de thèse de Marie Bretier (2015-2019) que nous avons développé cet outil, pour l'appliquer dans différentes conditions environnementales, afin d'évaluer sa capacité à intégrer la variabilité temporelle de contamination du Hg dissous dans les eaux de surface. Pour réaliser cet objectif, deux approches temporelles contrastées ont été menées (Figure 12). La première était un suivi annuel mis en place sur le site du Gier (affluent du Rhône) en raison de sa facilité d'accès depuis Lyon et aussi en raison de ses concentrations relativement élevées dans les MES (0,39 mg/kg ; Thollet et al., 2018). Pour ce site, les DGT dédiées à l'échantillonnage passif du Hg ont été déployées pendant 26 périodes consécutives de 15 jours, avec un prélèvement ponctuel manuel pour l'analyse du mercure dissous à chaque dépôt et retrait des DGT (Figure 12). La deuxième approche temporelle était un suivi avec deux périodes de déploiement de 7 jours sur la Deûle dans le nord de la France à quelques kilomètres au sud de Lille, période pendant laquelle un effort

d'échantillonnage avait été mené pour prélever des échantillons ponctuels toutes les 3 heures le jour et la nuit (Figure 12). Ce site avait été sélectionné pour plusieurs raisons. De précédentes études sur ce site impacté par d'anciennes activités métallurgiques avaient mis en évidence une contamination en Hg des sols, des sédiments et des eaux de surface de ce cours d'eau (Vdovic et al., 2006 ; Lesven et al., 2009) avec des niveaux en Hg dissous de l'ordre de 7 à 21 ng/L (Daye et al., 2015). Ce site a également été choisi en raison d'un premier essai de déploiement de DGT dédié à l'échantillonnage du Hg et que nous avons mené avec d'autres spécialistes de la DGT Hg (Université de Bruxelles : Hue Gao ; Université de Lille, LASIR : Ludovic Lesven). En effet, lors d'un premier déploiement de nos DGT respectives sur ce même site, nos résultats concordaient tous et témoignaient d'une concentration moyenne de 20 ng/L, alors que les deux prélèvements ponctuels effectués au dépôt et au retrait des DGT indiquaient des concentrations en Hg dissous de ~ 1 ng/L, soit 20 fois moins que celles obtenues via l'utilisation des DGT (R16). Ces résultats avaient suggéré que les DGT avaient probablement intégré des pics de Hg sur les 15 jours de déploiement, et dont l'explication serait la remise en suspension de sédiments contaminés en raison du trafic fluvial sur ce cours d'eau. Cette hypothèse avait été émise en raison des travaux de Superville et al. (2015) qui avaient mis en évidence un relargage de métaux dans ce cours d'eau lors du passage des péniches et de la remobilisation des sédiments associés.

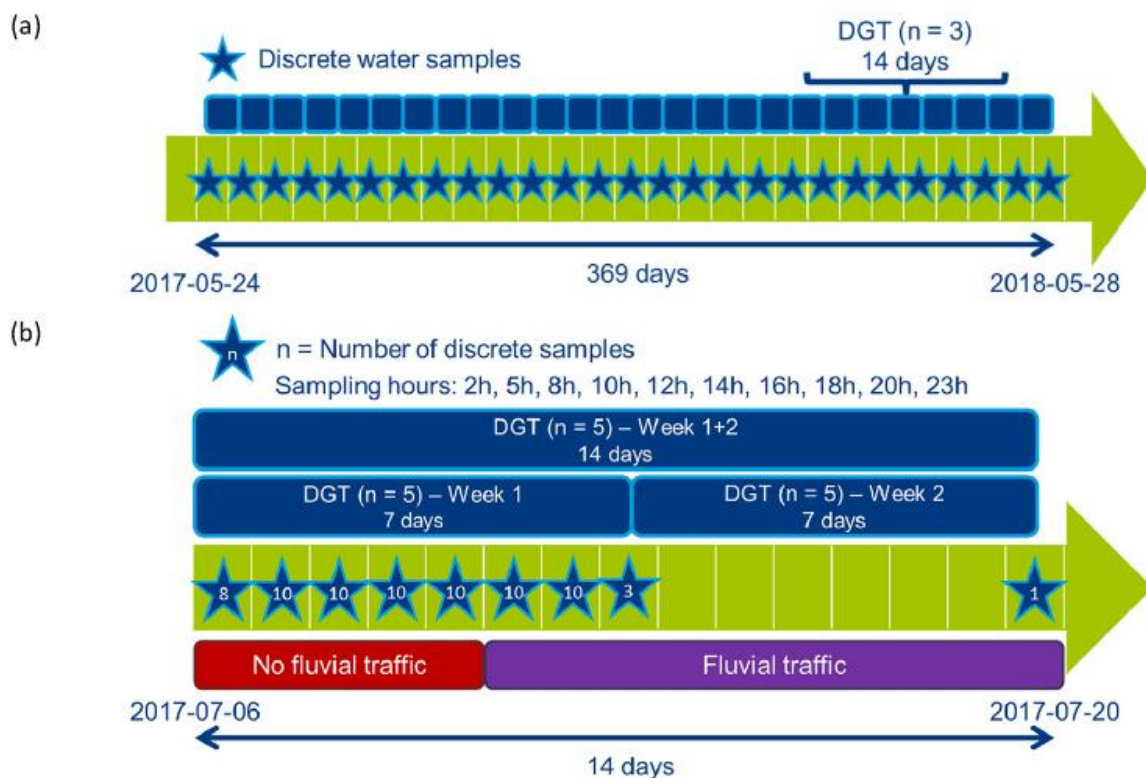


Figure 12 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en œuvre sur le Gier (a) et la Deûle (b) pour l'échantillonnage ponctuel et passif du Hg dissous (d'après M28).

Les résultats de ces travaux ont permis de montrer que sur la période annuelle du suivi sur le Gier, les concentrations moyennes en Hg estimées par DGT étaient en adéquation avec la moyenne des concentrations en Hg dissous mesurés dans les échantillons ponctuels. Cette constatation était notamment valable pour les périodes identifiées (I, IV et V ; Figure 13), avec des concentrations autour de 1 à 2 ng/L. En revanche, sur les périodes II et III du suivi annuel sur le Gier, alors que les concentrations en Hg dissous étaient relativement faibles et stables ($0,97 \pm 0,65$ ng/L) dans les échantillons ponctuels, nous avons constaté une augmentation des concentrations en Hg mesurées par DGT (période II, atteignant 4 ng/L), suivi d'une décroissance pour atteindre 0,37 ng/L (période III). Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce biais entre les deux approches d'échantillonnage durant cette période, comme une influence des blancs DGT en fonction des lots, une éventuelle dégradation bactérienne du gel agarose des DGT durant cette période (Moffitt et al., 2012) ou de l'impact du biofouling (Uher et al., 2012). Cependant, aucune de ces hypothèses n'a pu clairement expliquer ces résultats divergents, laissant penser à d'éventuelles fluctuations des concentrations en mercure dissous entre le jour et la nuit, comme déjà mis en évidence dans d'autres travaux (Nimick et al., 2007). Or, nous n'avons jamais réalisé de prélèvements ponctuels à plusieurs moments de la journée sur ce site du Gier (période II et III, Figure 13).

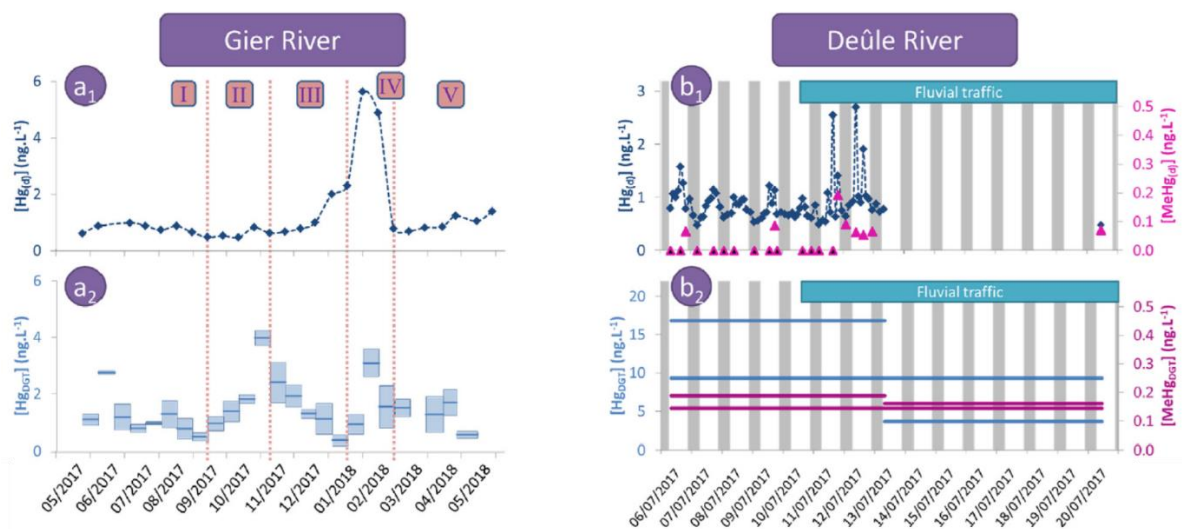


Figure 13 : Concentrations en Hg dissous mesurées dans les échantillons ponctuels (1) et dans les DGT (2) sur le Gier (a) et la Deûle (b), (d'après M28).

C'est donc en se penchant sur les résultats obtenus sur la Deûle que nous espérons trouver une éventuelle explication, puisque nous avons réalisé des prélèvements ponctuels toutes les 3 heures sur ce site. Sur la Deûle, les concentrations en Hg obtenues par DGT sur la première période de déploiement étaient proches (16 ng/L) de celles précédemment obtenues (20 ng/L) lors de notre essai avec l'Université de Lille et de Bruxelles. En revanche, bien que nous mettions bien en évidence une

fluctuation journalière des concentrations en Hg dissous dans les échantillons ponctuels avec des concentrations de l'ordre de 1,5 ng/L en milieu de journée et des concentrations plus faibles la nuit (~0,5 ng/L), ces variations ne permettaient pas d'expliquer pourquoi les concentrations obtenues par DGT étaient près de 16 fois plus importantes. Même la mise en place du trafic fluvial à la fin de la première période de déploiement des DGT ne permettait pas d'expliquer cela, puisque les concentrations en Hg dissous avaient atteint au maximum 3 ng/L lors de la remise en place du trafic fluvial. C'est finalement en se penchant sur les conditions hydrologiques, de turbidité et de la durée de la photopériode lors des déploiements sur le Gier et la Deûle que nous avons pensé à une influence éventuelle du Hg^0 , forme gazeuse du mercure, sur la mesure DGT. En effet, il a été démontré dans plusieurs travaux que la radiation solaire favorisait la photo-réduction du mercure inorganique pour le transformer en Hg^0 , et que ce processus était notamment amplifié dès lors que la concentration en MES était faible (O'Driscoll et al. 2007 ; Da Silva et al., 2009 ; M7). En général, l'analyse des échantillons ponctuels ne permet pas de mesurer ce Hg^0 puisqu'il est dégazé lors de la phase d'échantillonnage et de filtration de l'échantillon (Lindberg et al. 2000), ce qui explique pourquoi nous n'avons jamais eu de concentrations proches de 16 ng/L dans les échantillons ponctuels de la Deûle. En revanche, la DGT étant un système d'échantillonnage directement placé dans le cours d'eau, il est fort probable que les éventuelles formations de Hg^0 dans la colonne d'eau en fonction de certaines conditions aient été directement piégées *in situ* par la DGT, menant à une surestimation des concentrations en Hg dissous dans certaines conditions. En analysant précisément les conditions d'ensoleillement, de turbidité et de débits du Gier et de la Deûle, nous avons constaté que la période de surestimation sur le Gier (II et III) et la période d'échantillonnage sur la Deûle étaient en adéquation avec les conditions favorisant la production de Hg^0 . Ces hypothèses étaient définitivement validées, puisqu'il avait été démontré dans de précédentes études que le Hg^0 était bien en mesure de diffuser à travers un gel agarose (Kuss 2014) et que le Hg^0 était oxydé en Hg^{II} en présence de fonction thiols (Zheng et al., 2013), composant de la résine 3-mercaptopropyl, suggérant que la DGT était bien en mesure de piéger ces formes transitoires de Hg^0 produites dans la colonne d'eau. Ces travaux ont ainsi permis de mettre en garde l'utilisation de ce type d'outil pour la mesure du Hg dissous dans des environnements susceptibles de favoriser la production de Hg^0 , comme dans des eaux peu turbides et/ou peu profondes (M28). En revanche, ces résultats représentent une opportunité quant à l'utilisation de ces échantillonneurs passifs, puisqu'ils sont un moyen très pertinent de mesurer *in situ* le Hg^0 produit dans la colonne d'eau, afin de mieux comprendre le cycle biogéochimique du Hg dans les eaux de surface.

2.2.4 Représentativité temporelle des concentrations en éléments traces métalliques dans les sédiments : l'alternative de l'échantillonnage intégratif des MES

Si l'objectif d'une meilleure représentativité spatio-temporelle des concentrations en éléments traces métalliques dans la fraction dissoute des eaux de surface représente un challenge, alors celui d'une meilleure représentativité spatio-temporelle de la contamination métallique dans les sédiments l'est tout autant. Même s'ils ne font pas l'objet de normes de qualité environnementale définies au niveau européen, les sédiments font partie des matrices étudiées dans le cadre des programmes de surveillance des milieux aquatiques pour surveiller l'évolution de la contamination pour une liste de micropolluants ciblés. Il est notamment demandé de la part des directives européennes issues de la directive cadre sur l'eau (DCE ; CE, 2000, 2008, 2013) de procéder à une analyse des tendances de contamination des sédiments de surface pour les contaminants hydrophobes et les éléments traces métalliques. Or, l'un des verrous majeurs du suivi de la contamination des sédiments, et d'autant pour les métaux, c'est l'homogénéité et la représentativité des sédiments de surface prélevés au cours du temps, notamment d'un point de vue de leur distribution granulométrique. En effet, les éléments traces métalliques ont d'autant plus d'affinité pour les particules que ces dernières sont fines (Salomon et Förstner, 1984). Cette particularité est liée au fait que les particules fines, comme les argiles ($< 2\mu\text{m}$), représentent des surfaces spécifiques d'adsorption bien plus importantes que les particules grossières, comme les limons et les sables fins (2 à $200\mu\text{m}$). Ainsi, plus la proportion de particules fines dans le sédiment est importante et plus ses concentrations en éléments traces métalliques sont élevées, et inversement si le sédiment est constitué en plus grande proportion de particules plus grossières. Ainsi, dans le cadre des réseaux de surveillance, il est difficile de s'assurer que les sédiments prélevés d'une année sur l'autre, sur un même site sont comparables, surtout lorsque ces prélèvements de sédiment sont réalisés par des prestataires et/ou agents préleveurs différents au cours du temps. C'est notamment dans ce contexte très appliqué, que nous avons réalisé dans le cadre de nos activités Aquaref, un essai inter-comparaison in situ de prélèvements de sédiments (R15). Cet exercice avait pour but d'encadrer la venue de différents agents préleveurs / bureaux d'études pour leur demander de réaliser un prélèvement de sédiments sur un site dédié (l'Azergues, affluent de la Saône). Lors de cet exercice, nous avons réalisé une observation des pratiques de chacun des participants et organisé une analyse des paramètres globaux (granulométrie / carbone organique particulaire) ainsi que des métaux. Cet exercice a permis de montrer qu'à l'échelle d'un cours d'eau et sur une même période temporelle de prélèvements, la qualité des sédiments prélevés pouvait être différente, avec des distributions granulométriques très contrastées en fonction des agents préleveurs. Plus en détail, nous avons surtout mis en évidence que cette disparité dans la qualité des sédiments prélevés était responsable d'une grande variabilité des concentrations en métaux mesurées, comme par exemple

pour le zinc (Figure 14). En effet, les concentrations en zinc dans ce sédiment variaient de 200 mg/kg à plus de 700 mg/kg en fonction du préleveur considéré, mettant clairement en évidence la grande variabilité à l'échelle d'un site et d'une date commune de prélèvement.

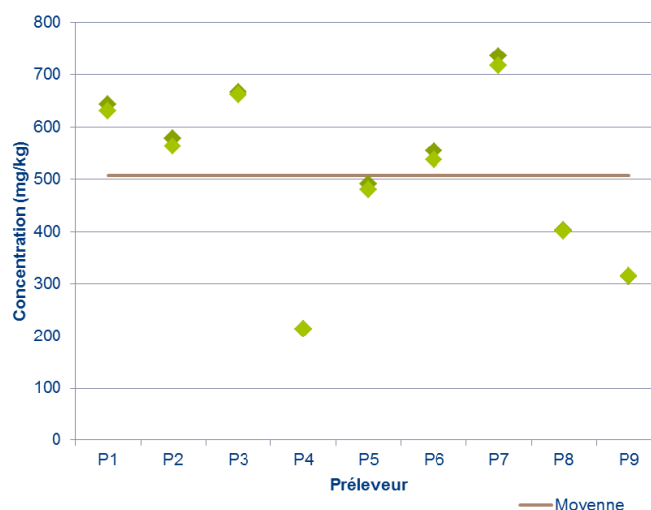


Figure 14 : Concentrations en zinc dans les sédiments de l'Azergues prélevés par 9 organismes de prélèvement en juillet 2014 sur un même site d'échantillonnage (d'après R15).

Cette constatation à l'échelle de cet exercice, a permis d'évaluer « la partie émergée de l'iceberg » dès lors que l'on se projette sur l'analyse temporelle des tendances de contamination dans le sédiment à l'échelle d'une station du réseau de surveillance pour une période de plusieurs années. Nous avons ainsi proposé, toujours dans le cadre nos activités de transfert, de traiter des données issues du réseau de surveillance dans l'optique de proposer des alternatives au traitement de ces données dans les sédiments, afin d'effectuer une analyse de tendances temporelles robustes de la contamination (M25). Pour cela, nous avons récupéré des données de surveillance des sédiments auprès des agences de l'eau Artois Picardie et Rhin-Meuse, et nous avons montré que, dès lors que les données étaient disponibles, il était possible de s'affranchir de la variabilité de la qualité des échantillons sur les concentrations en éléments traces métalliques en effectuant une correction granulométrique ou en appliquant une normalisation par des éléments normalisateurs (comme l'aluminium ou le fer) et qui sont des proxis de la granulométrie (Tam et Yao, 1998). Nous avons ainsi pu montrer sur ces jeux de données que la variabilité des concentrations était largement diminuée en normalisant par des éléments normalisateurs et que cela permettait de déceler des tendances de contaminations à la baisse ou à la hausse, comme par exemple pour le nickel à la station d'Espagne sur la période 2003-2015 (Figure 15). Or, dans le cadre de la mise en place des réseaux de surveillance, le suivi de la contamination des sédiments est rarement associée à une caractérisation granulométrique ou par éléments normalisateurs permettant de corriger cette variabilité intrinsèque à la qualité des sédiments

prélevés. Ces paramètres sont parfois suivis sur certaines stations, mais pas pour toutes les années ou depuis trop peu de temps pour corriger et évaluer quelles sont les tendances de contamination au cours du temps. Une alternative à cela est la réalisation d'un suivi de la contamination dans les matières en suspension (MES) transportées dans la colonne d'eau.

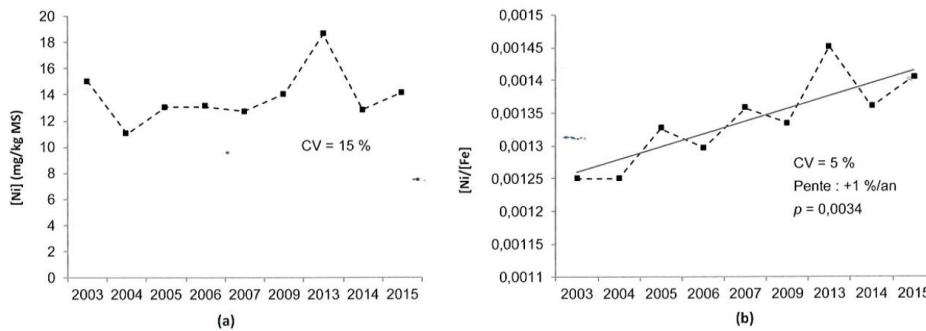


Figure 15 : Evolution des concentrations en nickel non normalisées (a) et normalisées par le fer (b) dans les sédiments à la station d'Epagne sur la période 2003-2015 (d'après M25).

Lors de cette étude sur les données mises à disposition par les agences de l'eau Artois-Picardie et Rhin Meuse, nous avons pu récupérer des données de contamination réalisées à la fois dans les sédiments et dans les MES. Ainsi, pour de nombreux éléments (Cu, Pb ou Zn), alors que nous n'étions pas en mesure de déceler une quelconque tendance de contamination dans la matrice sédiment, nous avons pu déceler des tendances significatives de contaminations dans les MES (M25, Figure 16).

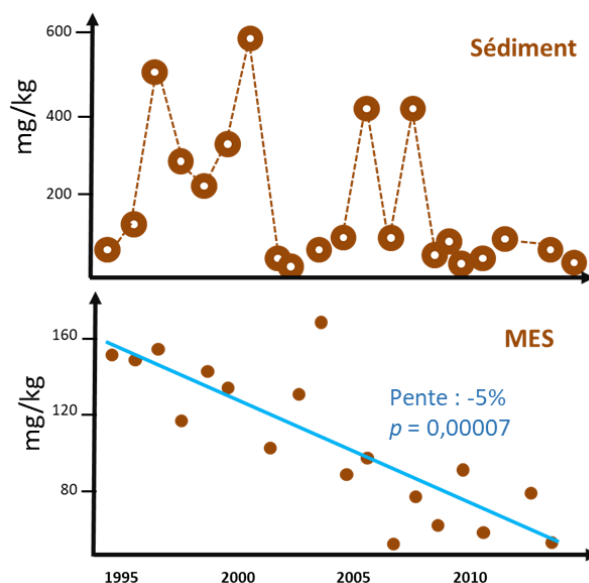


Figure 16 : Concentrations en plomb (Pb) à la station de Sierk sur la période 1993-2014 dans les sédiment de surface et dans les MES (d'après M25).

Ces résultats permettent de mettre en avant l'intérêt d'un suivi de la contamination dans les MES. En effet, l'échantillonnage des MES cible les particules fines (inférieures à 100-200 μm) tandis que la collecte de sédiments prélevés dans le cadre de la surveillance réglementaire des eaux de surface est réalisée sur la fraction inférieure à 2000 μm . En privilégiant l'échantillonnage des particules les plus fines (MES), c'est une sorte de « normalisation opérationnelle » qui est réalisée mais qui ne demande pas d'acquiescer d'autres données pour effectuer une éventuelle normalisation (granulométrie, paramètre normalisateur). C'est en ciblant de manière systématique la fraction fine lors de la phase d'échantillonnage, qu'il est ainsi possible de s'affranchir de la variabilité intrinsèque du sédiment et de déterminer de manière significative des tendances temporelles sans avoir à normaliser les données. Cet effort d'échantillonnage des MES, comme alternative au sédiment, revêt encore plus d'intérêt s'il est effectué un peu comme les EIP pour le dissous, c'est-à-dire de manière intégrative dans le temps. C'est ainsi que nous nous sommes penchés, notamment dans le cadre de la mise en place du réseau de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), sur l'intérêt de l'utilisation des pièges à particules (Figure 17) pour l'échantillonnage des MES.



Figure 17 : Photo d'un piège à particules avant et après déploiement dans la rivière (Station de Jons sur le Rhône en période d'étiage – Septembre 2019).

En effet, les pièges à particules représentent un outil alternatif abordable pour obtenir une quantité suffisante de MES pour les analyses chimiques. Par rapport à la centrifugation en continu, les pièges à particules présentent l'avantage de permettre un échantillonnage intégratif des MES sur une période de 1 à 4 semaines en général. En outre, les pièges à particules peuvent être facilement déployés sur un réseau de surveillance ou d'observatoire (OSR, depuis 2011, France ; [M21](#)), sans nécessiter une maintenance coûteuse ou un personnel hautement qualifié. Le seul frein à une utilisation plus large de ces outils, est d'apporter la preuve que cet outil d'échantillonnage intégratif des MES n'induit pas de biais, que ce soit d'un point de vue des caractéristiques des MES (granulométrie) et surtout des contaminants associés.

Pour tenter de répondre à cela, nous nous sommes appuyés sur le réseau de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) puisque, depuis le début de sa mise en place en 2011, la station de Jons, localisée en amont de Lyon sur le Rhône a été équipée d'un piège à particules, relevé de façon mensuelle. Ce suivi présente un intérêt particulier puisqu'à chaque déploiement et récupération du piège, une centrifugation en continu a été réalisée, permettant de confronter sur plusieurs années les résultats obtenus sur les MES piégées par le piège à particules et par cette méthode plus conventionnelle. L'analyse de la composition granulométrique des MES a permis de montrer que les MES prélevées par le piège à particules étaient relativement plus grossières que les MES prélevées par pompage et centrifugation. Bien que le piège capture bien toutes les classes de taille de particules, ce biais se traduit par une diminution des proportions des particules fines (<10 µm) et une augmentation des proportions des particules les plus grossières (>20 µm). Une analyse plus en détail des paramètres environnementaux a permis de montrer que ce biais était d'autant plus important que le débit de la rivière augmentait (Figure 18, M24).

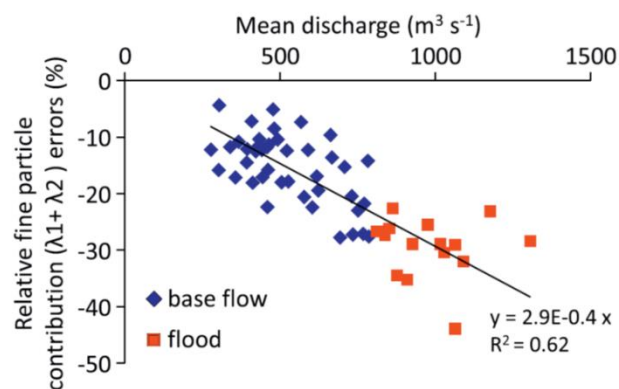


Figure 18 : Erreur relative de la fraction la plus fine des particules (exprimées comme la somme des deux modes les plus fins λ_1 et λ_2) entre les MES prélevées par centrifugation et par piège à particules, en fonction du débit de la rivière (d'après M24).

Malgré ce biais d'échantillonnage affectant la distribution granulométrique des particules les plus fines, l'analyse statistique des données de concentrations en Hg (prenant en compte les incertitudes analytiques) dans les MES prélevées par ces deux méthodes, a montré que les concentrations en Hg n'étaient pas significativement différentes (Figure 19). Seules certaines valeurs plus élevées dans le piège mettaient en avant la capacité du piège à intégrer des événements (e.g. crues d'affluents contaminés) à l'inverse des prélèvements ponctuels par centrifugation (M24).

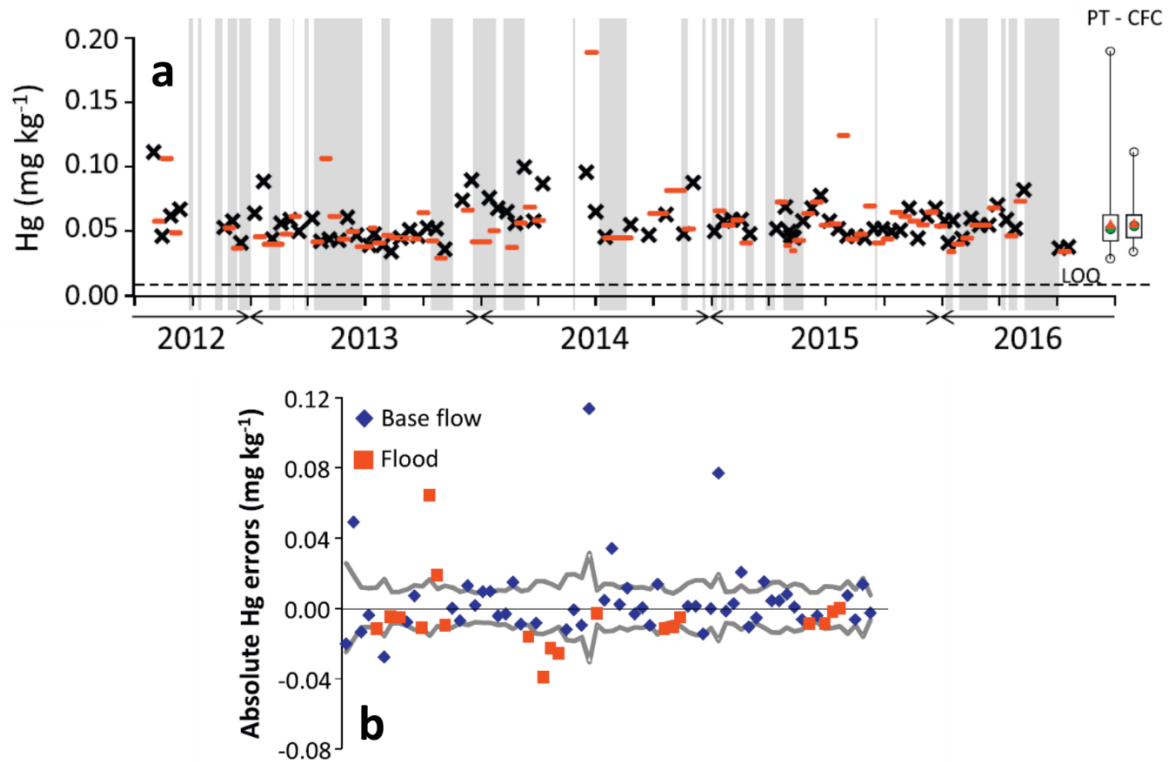


Figure 19 : Concentrations en Hg dans les MES prélevées par centrifugation (croix noires) et par piège à particules (traits rouges) à la station de Jons sur le Rhône pour la période 2011-2016 (a). Erreurs absolues des concentrations en Hg entre les MES prélevées par centrifugation et piège à particules (b, la ligne grise représente les erreurs maximales liées aux incertitudes analytiques), (d'après M24).

Cette sélection de résultats montre combien l'évaluation des concentrations en éléments traces métalliques et leur variabilité dans les eaux de surface représente un défi scientifique. Que ce soit pour la fraction dissoute ou particulaire, l'utilisation d'EIP et de pièges à particules représente une réelle alternative pour une meilleure caractérisation spatio-temporelle de la contamination, et permet de déceler de façon fiable des tendances de contaminations, dans le cadre d'actions de remédiation par exemple. Toutefois, les exemples proposés montrent combien le développement de ces outils nécessite une parfaite caractérisation de leur fonctionnement et de leur utilisation dès lors qu'il s'agit de les transférer.

2.3 Le transfert et le devenir des éléments traces métalliques

Bien mesurer les éléments traces métalliques dans le milieu est une chose, notamment dans le cadre de l'évaluation chimique des cours d'eau, mais arriver à définir quel sera leur devenir (e.g. resteront-ils associés aux particules tout le long de leur transfert) et leur transfert (sous quelles formes seront-ils exportés à la zone côtière...) sont des enjeux auxquels mes travaux visent à apporter quelques éléments de réponses. Pour cela, j'ai pris deux exemples des travaux que j'ai mené à différentes échelles temporelles et mettant en avant le rôle des processus sur la partition des métaux entre les particules et la phase dissoute et comment ils modulent les concentrations et flux de ces contaminants lors de leur transfert.

2.3.1 Eaux de transitions : évaluation des flux nets de Cd dissous à l'interface rivière-océan

L'évaluation des flux de contaminants à l'échelle des cours d'eau représente un enjeu majeur pour mieux évaluer les sources principales de contamination à l'échelle des bassins versants (e.g. Chiffoleau et al., 1994 ; Pokrovsky et al., 2010 ; Delile et al. 2020). A l'échelle des petits bassins versants, bien que cela demande un effort d'échantillonnage et de caractérisation de la station de mesure (données temporelles de débits et de charge en MES), cette estimation des flux requière de « seulement » appliquer les concentrations en éléments traces métalliques dissous et particulaires aux flux respectifs d'eau et de MES. Si l'objectif est de quantifier les flux exportés à l'océan ou à la mer, cette tâche devient plus complexe en raison de l'existence d'eaux de transitions (estuaire/delta) entre les eaux de rivière et le milieu récepteur, dont leur particularité est de présenter de forts gradients physico-chimiques (salinité, turbidité...) qui vont jouer sur le comportement des éléments traces métalliques à cette interface. Ainsi, de nombreuses études ont mis en évidence le comportement non conservatif des métaux et notamment du cadmium (Cd) le long des gradients salins des eaux de transition (Boyle et al., 1982; Elbaz-Poulichet et al., 1987; Windom et al., 1988; Shiller and Boyle, 1991; Boutier et al., 1993; Chiffoleau et al., 1994; Wen et al., 1999; Tang et al., 2002). Pour le Cd, ce comportement non conservatif se traduit par un profil typique en forme de cloche des concentrations dissoutes, avec un maximum des concentrations au tour de 10-15 de salinité (Figure 20). Ce profil additif des concentrations en Cd dissous reflète une sorte d'équilibre entre les processus de désorption/complexation du Cd avec l'augmentation des ions en chlorures et le processus de dilution avec les eaux de mer (e.g. Comans and van Dijk, 1988; Elbaz- Poulichet et al., 1996). Ce processus additif du Cd est notamment bien marqué pour les estuaires macro tidaux, dans lesquels le temps de résidence des particules est très élevé en raison de l'effet prononcé de la marée (Dyer, 1994). Ainsi, pour estimer de manière fiable les flux de Cd dissous, appelés « flux net », en prenant en compte ce comportement additif, il convient d'obtenir un profil des concentrations le long du gradient salin afin

d'extrapoler la droite de mélange jusqu'à une salinité nulle et obtenir ainsi une concentration théorique de la concentration en Cd dissous (Cd_d^0 ; Figure 20). Cette concentration Cd_d^0 multipliée par le débit journalier permet d'estimer le flux net quotidien de Cd dissous. Dans l'idéal, l'obtention de ces profils en Cd dissous sur toute une année en fonction des différentes conditions hydrologiques et de marée permettrait d'évaluer des flux annuels nets en Cd dissous précis. Or, l'obtention de ces profils dissous le long d'un estuaire de plusieurs dizaines de kilomètres sur toute une année est tout simplement irréalisable et beaucoup trop couteux en temps et en moyens humain et financier.

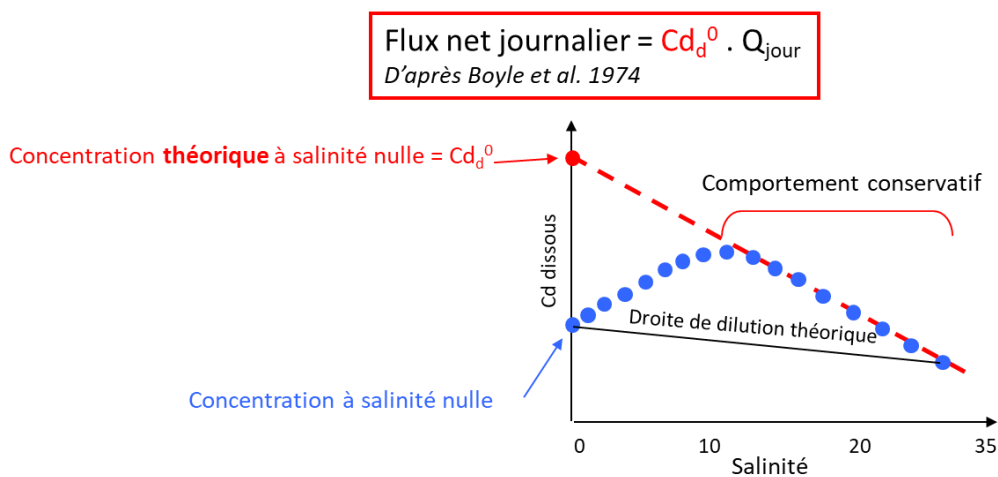


Figure 20 : Représentation schématique de la méthode de Boyle permettant d'estimer les flux nets journaliers dissous en prenant en compte le comportement additif du Cd le long d'un gradient de salinité (estuaire).

A l'échelle de l'estuaire de la Gironde, système sur lequel j'ai travaillé durant ma thèse, cette constatation est encore plus marquée. En effet, avec ses 170 km de long et 10 km de large par endroit, ses courants de plus de 2 m/s et la partie haute du gradient salin localisée en zone littorale dans une zone redoutée de tous les marins, les prélèvements d'échantillons sur cet estuaire nécessitent un navire scientifique et 3 à 4 journées de missions embarquées pour les réaliser. C'est ainsi que pendant mes travaux de thèse, j'ai effectué une dizaine de campagnes océanographiques pour réaliser des profils de métaux dissous et notamment de Cd sur l'estuaire de la Gironde (Figure 21). En y ajoutant le traitement des échantillons et/ou données acquises lors de précédentes missions, l'objectif était d'obtenir un jeu de données de concentrations en Cd_d^0 théorique à partir des différents profils en Cd dissous couvrant des conditions hydrologiques et de marées contrastées pour proposer une méthode permettant d'extrapoler les flux nets dissous à l'échelle annuelle (M6).

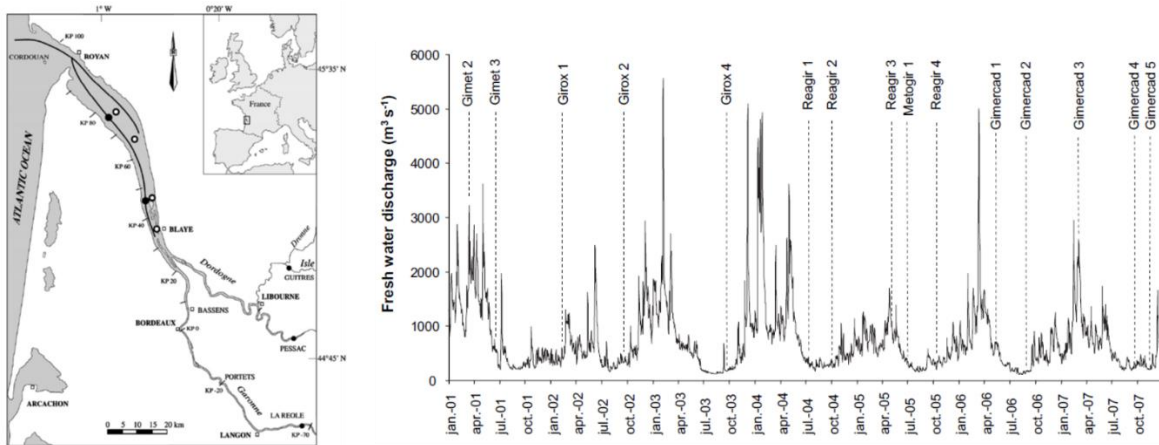


Figure 21 : Carte de l'estuaire de la Gironde et débits de l'estuaire sur la période (2001-2007) pendant laquelle ont été réalisées les 15 campagnes océanographiques (d'après M6).

Les résultats obtenus ont permis de montrer que les profils de Cd dissous le long du gradient salin de la Gironde présentait toujours ce profil typique en forme de cloche quelles que soit les conditions hydrologiques (Figure 22), avec des concentrations maximum en Cd (autour de 15 de salinité) qui variaient de 98 à 166 ng/L.

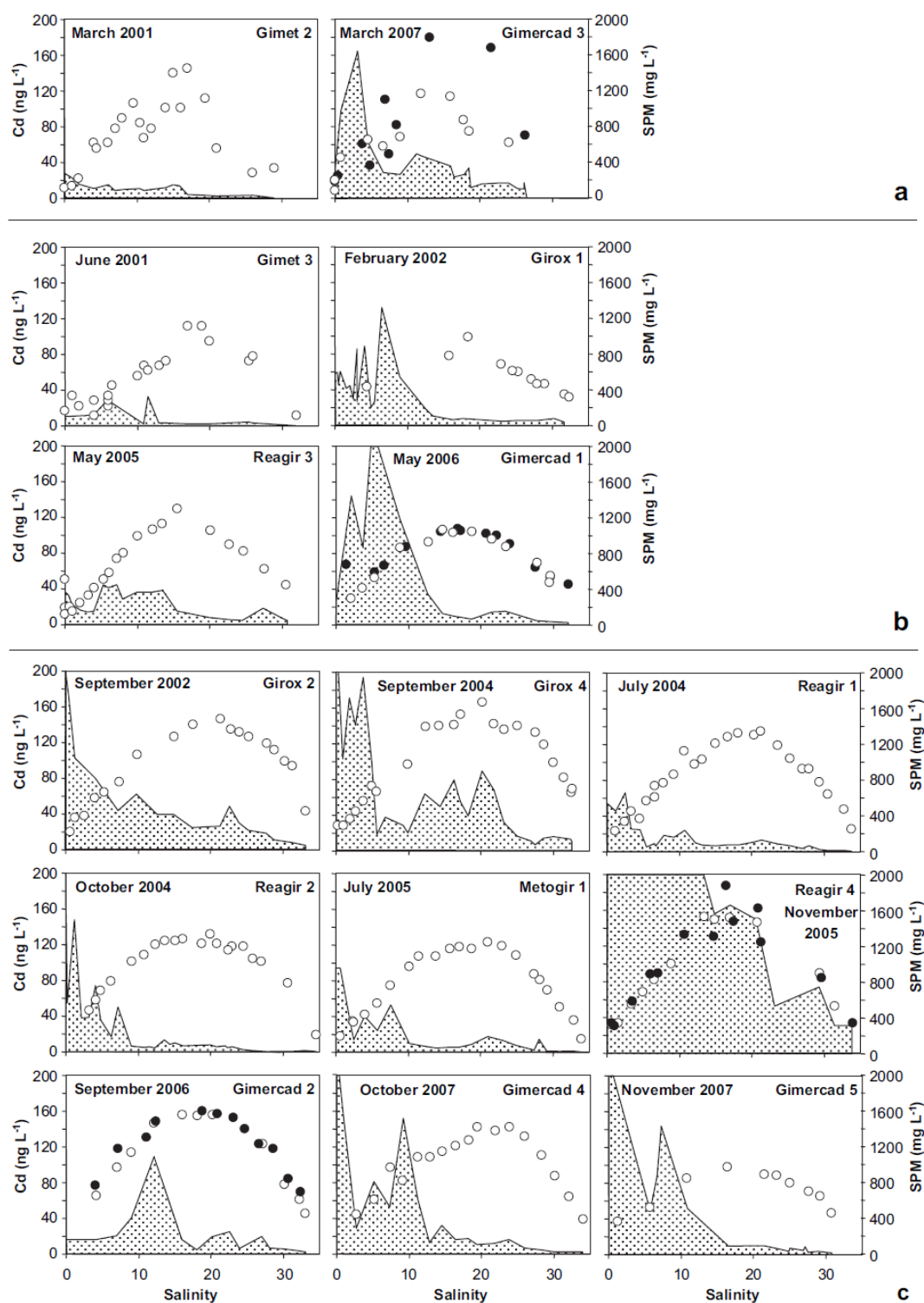


Figure 22 : Profils en Cd dissous obtenus le long de l'estuaire de la Gironde en fonction du gradient salin et des conditions de turbidité pour des conditions de crue (a), de débits intermédiaire (b) et régime de base/étiage (c). Eaux prélevées en surface (○) et au fond (●) de la colonne d'eau (d'après M6).

Les concentrations en Cd_d^0 obtenues à partir de l'extrapolation des droites de mélange ont permis de montrer que ces concentrations étaient très variables (247 à 490 ng/L) lorsque les débits étaient très faibles ($<360 \text{ m}^3/\text{s}$) alors que ces concentrations étaient relativement stables ($201 \pm 28 \text{ ng/L}$) pour des

débits supérieurs. A partir de ces valeurs de Cd_d^0 , nous avons alors proposé un modèle empirique permettant d'appliquer ces concentrations en fonction des régimes hydrologiques pour la période 2001-2007 et d'évaluer les flux nets annuels de Cd dissous à la zone littorale. En les comparant aux flux de Cd dissous entrants dans l'estuaire depuis la Garonne et la Dordogne, nous avons pu estimer que le processus net d'addition dans l'estuaire de la Gironde était responsable d'un flux net additionnel de Cd dissous de l'ordre de 3,5 à 6,7 t/an.

Ces résultats n'ont pas montré de tendances temporelles sur ces 7 années alors que les flux entrant de Cd avaient diminué d'un facteur 6 sur cette même période (diminution des flux sur le bassin versant de Decazeville et le continuum Lot/Garonne). Ces résultats et cette approche ont permis de suggérer que via les processus de désorption, le stock important de sédiment et de MES contaminés dans l'estuaire de la Gironde continuera d'alimenter pendant encore des années la zone côtière en Cd dissous.

2.3.2 Influence d'un évènement hydrologique majeur sur la dynamique des concentrations métalliques dissoutes

Cette notion de transfert et de devenir des éléments traces métalliques dans les eaux de surface, est une notion que j'ai pu également aborder à l'échelle évènementielle, en utilisant notamment les EIP de type DGT (cf. partie 2.2). C'est plus précisément dans le cadre de la thèse Marie Bretier (2015-2019) que nous avons suivi un évènement de chasse hydro-sédimentaire sur le Haut-Rhône, afin d'évaluer quel était l'impact de ce type d'évènement sur le comportement des éléments traces métallique et plus précisément sur leurs concentrations dans la fraction dissoute.

Sur sa partie amont, le Rhône reçoit des apports conséquents de MES depuis la rivière Arve qui transporte près de 1 à 3 millions de m^3 de MES annuellement. Ces apports de MES sont rapidement stoppés par les nombreux aménagements fluviaux présent sur le Rhône, contribuant à de fortes accumulations de ces MES en amont des barrages de Verbois et de Chancy-Pougny (Diouf and Nawratil, 2015). Afin d'éviter l'élévation du lit de la rivière et surtout les risques d'inondation de la ville de Genève, les SIG⁹ et la CNR¹⁰ conduisent régulièrement (21 fois en 70 ans) des chasses hydro-sédimentaires afin d'évacuer ces sédiments vers l'aval du système. Lors de ces évènements, les concentrations en MES dans le cours d'eau peuvent atteindre près de 50 g/L alors qu'en régime de base les concentrations sont de l'ordre 10-100 mg/L (Thollet et al., 2015). En 2012, un suivi de la qualité des MES avait été réalisé durant cet évènement de chasse hydro-sédimentaire, et avait montré que les concentrations en éléments traces métalliques étaient relativement stables et en adéquation avec

⁹ Services Industriels de la ville de Genève

¹⁰ Compagnie Nationale du Rhône

celles habituellement retrouvées sur les MES de l'Arve et de du Rhône dans cette section. Or, la remobilisation de ces sédiments anoxiques lors de la chasse de barrage engendre une potentielle modification de la partition des éléments traces métalliques entre les phase particulaire et dissoutes (Brugmann et al., 1997 ; Huang et al., 2008). Peu d'études se sont penchées sur ce type d'évènement, notamment pour évaluer l'influence de ce type d'évènement sur les concentrations dissoutes en éléments trace métalliques (e.g. Peter et al., 2014 ; Frémion et al., 2016). En effet, il est en général très compliqué d'un point de vue logistique d'arriver à caractériser cet impact à l'échelle de plusieurs jours et sur des distances de plusieurs dizaines de kilomètres. C'est pour cela que les études existantes ont porté sur des évènements courts et sur des distances relativement limitées (e.g. 24 heures, 8 km ; Frémion et al., 2016). Ainsi, en 2016, lors de cette chasse hydro-sédimentaire sur le Haut-Rhône, nous avons souhaité mettre en place une stratégie d'échantillonnage permettant de suivre les éléments traces métallique dissous sur près de 160 km de linéaire du fleuve. En plus de suivre l'évènement qui durait près de 14 jours, nous avons également réalisé ce suivi avant (7 jours) et après (13 jours) la chasse. Le suivi a été réalisé sur 3 stations, localisées à 10 km (Pougny), 45 km (Seysssel) et 160 km (Jons) en aval du barrage de Verbois (*Figure 23*).

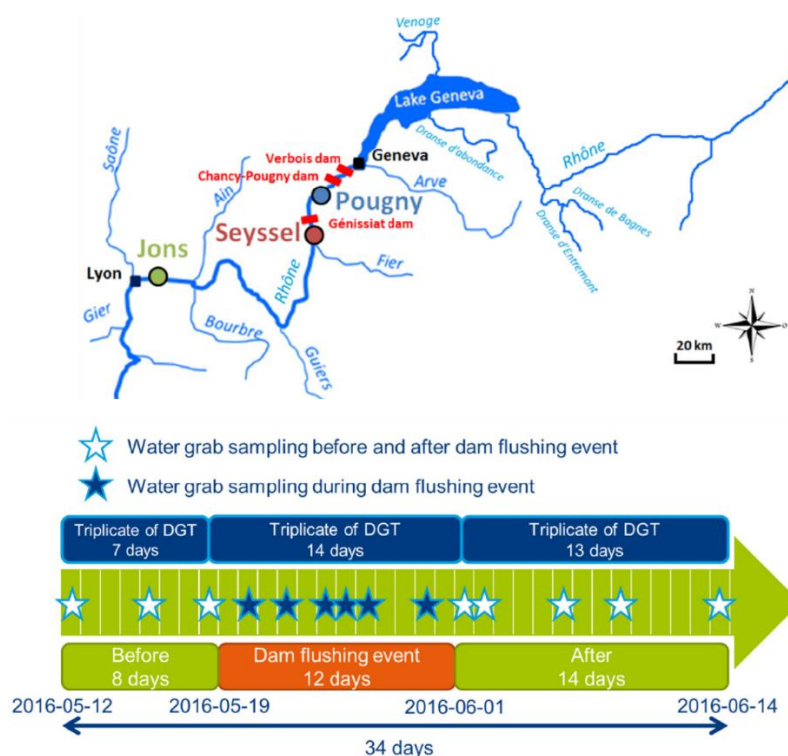


Figure 23 : Carte du Rhône amont avec les 3 sites d'étude (Pougny, Seysssel et Jons) et stratégie d'échantillonnage réalisée avant, pendant et après la chasse hydro-sédimentaire (d'après M26).

De manière synthétique, et pour chacun des sites, nous avons déployé les DGT pendant 3 périodes de 7, 14 et 13 jours et correspondant aux conditions avant, pendant et après l'évènement (*Figure 23*). En parallèle à ces déploiement d'EIP, nous avons réalisé un effort d'échantillonnage pour effectuer des prélèvements ponctuels dissous tous les 2 à 3 jours sur l'ensemble des trois périodes. Les résultats de

cette campagne ont permis de montrer que cet évènement n'avait pas affecté les concentrations métalliques dissoutes d'éléments comme le Fe, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn ou Hg. En revanche, les profils des concentrations dissoutes après prélèvement ponctuel ont montré une très nette augmentation des concentrations en Mn, Ni, Co et As (Figure 24). A titre d'exemple, les concentrations en As dissous ont augmenté de $\sim 1 \mu\text{g/L}$ avant la chasse à près de $8 \mu\text{g/L}$ pendant l'évènement. Le plus étonnant était de voir que cette augmentation était encore décelable 160 km en aval à la station de Jons avec des concentrations en As dissous de l'ordre de $4 \mu\text{g/L}$ (Figure 24).

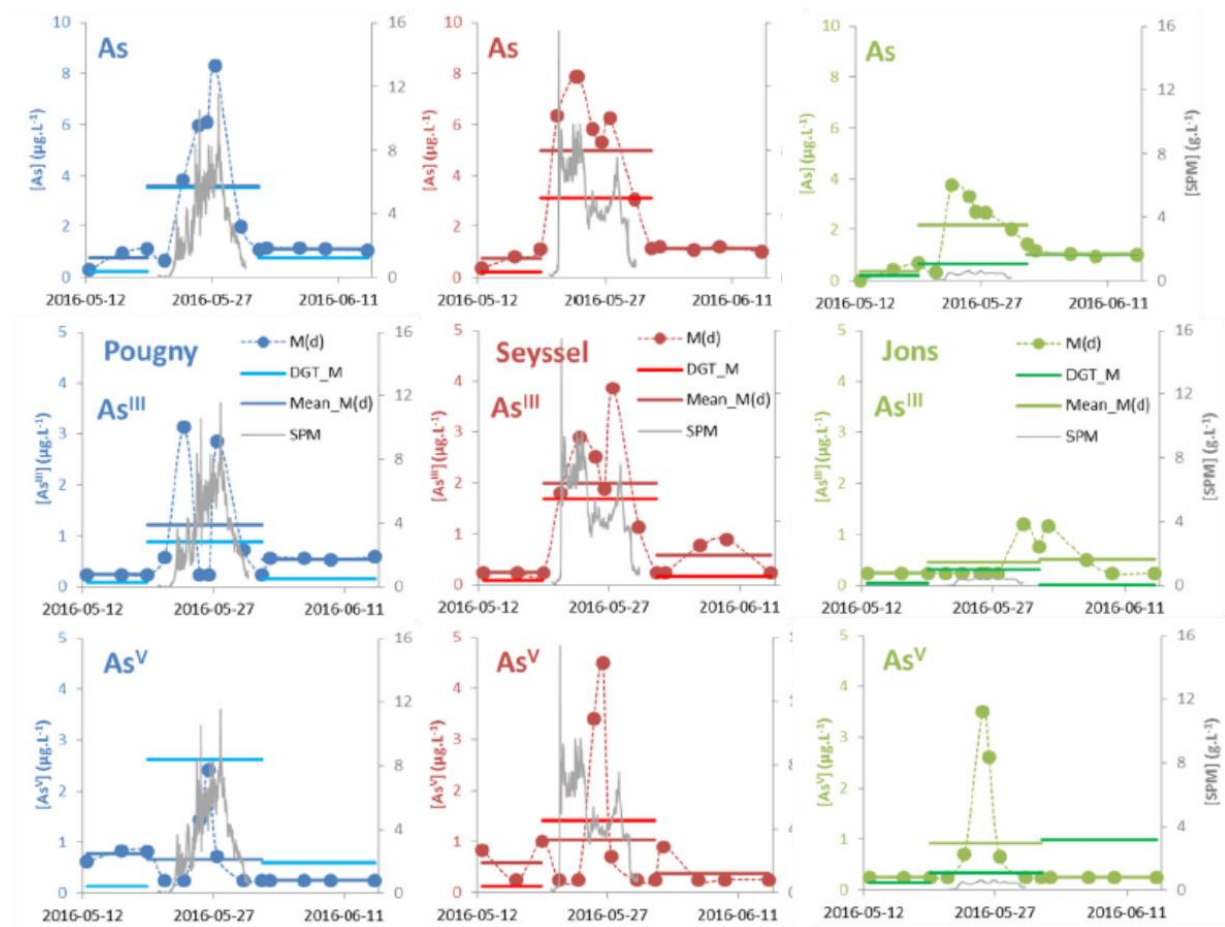


Figure 24 : Concentrations en As dissous (total, As^{III} et As^V) obtenues par échantillonnage passif (DGT) et par prélèvement ponctuel dissous sur les sites de Pougny, Seyssel et Jons pendant les trois périodes (avant, pendant et après la chasse hydro-sédimentaire). Les profils grisés représentent la dynamique des concentrations en MES (Daprès M26).

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce relargage d'As dissous comme (i) l'influence des eaux interstitielles du sédiment, chargées en As (ii) la désorption de la phase particulaire ou la (iii) dissolution de phases porteuses particulières. Si l'influence des eaux interstitielles a pu être écartée, il a été difficile de définir très exactement les processus responsables de cette augmentation, mais nous pouvons vraisemblablement supposer une dissolution des sulfures formés dans le sédiment, bien qu'il n'ait pas été possible de mettre en évidence une augmentation des sulfates (concentrations trop importantes dans la colonne d'eau à l'état initial). Parallèlement à ces résultats dissous ponctuels, nous

avons pu clairement montrer que les DGT avaient permis de clairement mettre en évidence la dynamique de cet évènement, avec des concentrations moyennes en adéquation avec la moyenne des concentrations ponctuelles pondérées par le temps. Aussi, que ce soit via les échantillons ponctuels ou via les DGT, nous avons également montré que ce relargage d'As dissous s'effectuait sous sa forme la plus toxique pour les organismes aquatiques, à savoir la forme réduite (As^{III} , Smedley and Kinniburgh, 2002), avec des cycles mettant en avant une réoxydation de l' As^{III} en As^V lors de l'évènement de chasse. De la même manière, cette forme réduite de l'As était encore décelable 160 km en aval à la station de Jons.

A travers cet exemple, nous avons montré que malgré de très faibles modifications des concentrations en métaux dans les MES lors de cet évènement hydro-sédimentaire, les concentrations en métaux peuvent être très largement modifiées dans la fraction dissoute, ce qui peut affecter potentiellement les organismes aquatiques puisque cette fraction est plus à même d'interagir avec les membranes biologiques. Nous avons également montré que cette influence n'est pas uniquement locale, puisque que 160 km plus en aval dans le cours d'eau, ces modifications des concentrations étaient encore observables. Cette étude était aussi un moyen de montrer que les EIP étaient des outils puissants pour évaluer et intégrer l'impact ce genre d'évènements à de larges échelles temporelles et spatiales (34 jours et 160 km), et ce d'une manière beaucoup plus efficace en terme de temps et de moyen humain. En effet, le déploiement de la stratégie ponctuelle a nécessité 14 journées de déplacements sur le terrain, alors que le déploiement et le retrait des EIP a été réalisé en seulement 4 jours de terrain.

2.4 Evaluation de la disponibilité environnementale des éléments traces métalliques

Comme présenté en introduction, les métaux présentent des degrés de toxicité qui vont dépendre de leur « spéciation » au sens large (degré d'oxydation, complexation à la matière organique, phases porteuses particulières...), conditionnant leur mobilité et donc leur capacité à interagir avec les communautés et organismes aquatiques. En général, c'est un aspect que j'essaie de toujours aborder quelle que soit la question initiale de recherche en amont, comme lorsque nous avons développé les DGT pour l'échantillonnage de Hg ou As dans le cadre de la thèse de Marie Bretier (2015-2019). En effet, au travers de l'utilisation de ces outils, l'idée était aussi et surtout de développer une combinaison de méthodes analytiques / outils permettant de mesurer la forme méthylée du Hg ou les formes réduites et oxydées de l'As. C'est aussi à l'échelle du compartiment sédimentaire que j'ai développé cet aspect, pour mieux évaluer la disponibilité des contaminants à l'interface eau-sédiment, siège de vie d'un grand nombre d'organismes. Ces travaux m'avaient notamment permis d'être invité à un séminaire Franco-Suisse organisé par Stéphane Pesce (INRAE) et qui traitait de l'évaluation écotoxicologique des communautés benthiques du sédiment. Ce séminaire regroupant écotoxicologues, écologues et chimistes avait donné lieu à un article relatant les principales conclusions émises à cette occasion. (M20). Entre autre, il avait été mis en avant qu'un des enjeux pour mieux évaluer les réponses écotoxicologiques dans le sédiment, était de développer des approches analytiques innovantes pour mieux évaluer la disponibilité potentielle des contaminants du sédiment, comme l'utilisation d'échantillonneurs passifs par exemple.

2.4.1 Disponibilité du cadmium à l'interface eau/sédiment

Dans le cadre de mes travaux de post-doctorat, j'ai mené des approches en microcosmes pour mieux appréhender la disponibilité des métaux et notamment du Cd à l'interface eau-sédiment (M9). Dans le compartiment sédimentaire, cette évaluation est complexe puisqu'elle repose sur de nombreux facteurs propres au métal d'intérêt, à sa partition entre le sédiment et l'eau interstitielle, aux caractéristiques physicochimiques du sédiment (granulométrie, teneur en matière organique) ou aux conditions redox en place à cette interface. Généralement, l'évaluation de la disponibilité des métaux dans le sédiment est réalisée via des extractions séquentielles sur le sédiment ou en évaluant la partition entre la phase dissoute et la phase particulaire (Tessier et al., 1979, Buykx et al., 2000). Il a ainsi été montré que l'évaluation de la concentration dans l'eau interstitielle était un bon moyen de déterminer la disponibilité des métaux dans le sédiment (Di Toro et al., 1992). Or, cette méthode ne permet pas d'évaluer de façon robuste la disponibilité des métaux dès lors que les particules sont ingérées par certains organismes comme les larves d'insectes (chironomides, Bervoets et al., 1997,

Warren et al., 1998). C'est ainsi que depuis plusieurs années, l'utilisation des EIP, comme la DGT, a été déclinée pour une utilisation dans les sédiments afin de notamment mieux évaluer la fraction disponible des contaminants dans le sédiment ou même dans le sol (Harper et al., 2000, Zhang et Davison, 2000, Rachou et al., 2007). En effet, lorsqu'une DGT est introduite dans le sédiment, les métaux présents dans l'eau interstitielle diffusent rapidement à travers l'outil et y sont piégés. Cette diffusion des métaux depuis l'eau interstitielle vers la DGT engendre une diminution des concentrations des métaux à l'interface eau interstitielle/DGT, déstabilisant l'équilibre entre la phase dissoute et la phase particulaire et provoquant une recharge de la part de la fraction particulaire (Zhang et al., 1995). Cette capacité du sédiment à soutenir cette diminution des concentrations en métaux de l'eau interstitielle est variable et reflète d'une certaine manière si les métaux adsorbés / complexés aux particules du sédiment sont mobiles ou pas et s'ils sont donc potentiellement plus disponibles. Pour caractériser le degré de mobilité des métaux associés aux particules à partir de l'utilisation des DGT, il convient d'effectuer une cinétique de piégeage des métaux dans l'outil au cours du temps (Harper et al., 2000) et de modéliser la réponse (DIFS-2D¹¹, Sochaczewski et al., 2007) pour obtenir des paramètres tels que le K_{di} (coefficient de distribution des métaux labiles, exprimé en L/kg) et T_c (le temps de réponse des processus d'échange entre les phases dissoute et particulaire, exprimées en sec) et permettant de caractériser la réponse du sédiment et du contaminant d'intérêt. C'est ainsi que dans le cadre du projet ANR DIESE¹² (2009-2012), nous avons mené des approches en conditions contrôlées couplant l'utilisation des DGT et d'organismes benthiques modèles aux traits de vie contrastés (crustacé : *Gammarus fossarum*, mollusque gastéropode : *Potamopyrgus antipodarum* et larve d'insecte : *Chironomus riparius*), afin d'évaluer la disponibilité du cadmium d'un sédiment. L'objectif était notamment d'évaluer si la mesure du Cd labile avec l'outil DGT était représentative de la fraction biodisponible pour ces trois organismes, évaluée par la mesure des métaux bioaccumulés dans ces derniers. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse, nous avons récupéré un sédiment peu contaminé que nous avons dopé à plusieurs niveaux de concentrations en Cd (non dopé ; à 3, 8 et 19 mg/kg), déterminées en fonction des valeurs de TEC¹³ (0,99 mg/kg) et PEC¹⁴ (4,98 mg/kg) proposées par MacDonald et al. (2000). Ce sédiment, non dopé et dopé à ces 3 niveaux de concentrations, a été réparti dans des béciers en conditions contrôlées, avec un système d'alimentation en eau en continu (Figure 25). L'ensemble de ces béciers a ainsi été utilisé soit pour caractériser le sédiment au cours du temps (extraction des eaux interstitielles, caractérisation des phases porteuses particulaires...), soit pour déployer les DGT (1 par bécier, Figure 25) soit pour exposer les différents organismes

¹¹ DGT Induced Flux in Soils

¹² Diagnostic de l'Ecotoxicité du Sédiment

¹³ Treshold Effect Concentration

¹⁴ Probable Effect Concentration

biologiques. Que ce soit pour les DGT ou les organismes, cette expérimentation a été menée sur une période d'une semaine.

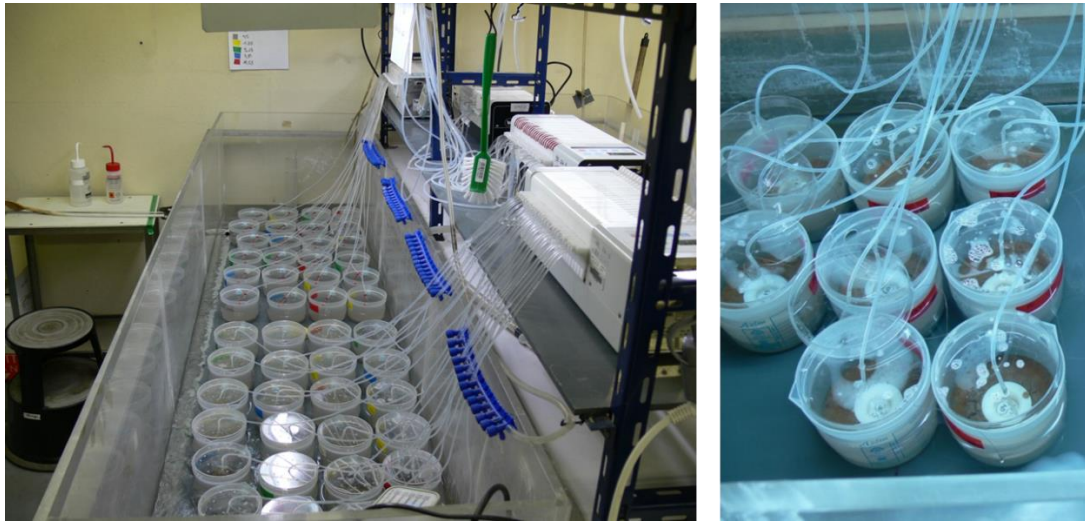


Figure 25 : Photo du montage expérimental, avec le sédiment disposé dans des bécjers alimentés en continu en surface par de l'eau et des DGT disposées dans le premier centimètre du sédiment.

Pour évaluer la recharge potentielle en Cd de la part de la fraction particulaire à partir de la mesure DGT, nous avons calculé au cours du temps le ratio R correspondant au ratio entre la concentration en Cd mesurée par la DGT à un instant t , et la concentration en Cd dissous dans l'eau interstitielle au début de la cinétique évaluée après extraction / filtration (Figure 26). Les résultats ont montré que le ratio R présentait une cinétique très similaire pour les trois niveaux de dopage en Cd, à savoir une rapide décroissance du R dans les 12 premières heures (de 0,6 à 0,1) suivi d'un plateau autour de 0,1 jusqu'à la fin de la cinétique (une semaine). Ces résultats traduisent une rapide diminution des concentrations en Cd dissous de l'eau interstitielle à l'interface de la DGT (<12 heures), avec une très faible recharge de la part de la phase particulaire pour équilibrer ce déséquilibre. Ce résultat suggère que le Cd lié aux particules du sédiment est relativement peu mobilisable, quel que soit le niveau de dopage en Cd du sédiment.

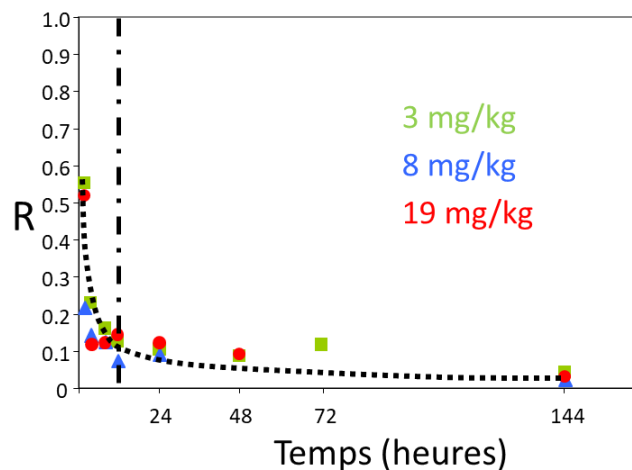


Figure 26 : Evolution du ratio R (concentration en Cd mesurée par DGT/concentration en Cd dans eau interstitielle au temps initial) au cours du temps pour le sédiment dopé à 3, 8 et 19 mg/kg (d'après M9).

La modélisation de ces données expérimentales via le logiciel DIFS-2D a permis de corroborer cette hypothèse, puisque les temps de réponse obtenus étaient courts ($T_c < 3$ heures) et avec des coefficients de partition du Cd très faibles ($K_{DL} < 2.79$ L/kg), suggérant que le pool de Cd particulaire labile était très faible pour l'ensemble des niveaux de dopage testés. Afin de mieux comprendre cette réponse de l'outil DGT, nous avons regardé en détail les phases porteuses particulières du Cd en fonction du niveau de dopage (Figure 27). Nous avons ainsi constaté qu'en augmentant la concentration de dopage en Cd du sédiment, ce dernier s'était principalement fixé aux carbonates du sédiment avec une contribution relative de plus de 20 % pour le sédiment non dopé à une contribution de l'ordre de 50 % pour le sédiment dopé à 19 mg/kg. Ce résultat était lié au fait que le sédiment utilisé pour cette expérimentation présentait une forte teneur en carbonates (54%). Or, de précédentes études ont montré la grande affinité du Cd pour les carbonates (Thakur et al. 2006), suggérant que lorsque nous avons dopé le sédiment, le Cd avait été d'abord adsorbé par les carbonates, puis que pour les dopages les plus importants, le Cd avait ensuite très probablement précipité sous forme de $CdCO_3$ (Papadopoulos and Rowell 1988, Komarek and Zeman, 2004, Cubillas et al., 2005) induisant une augmentation exponentielle de la contribution de cette fraction. Ces résultats nous ont permis d'en déduire que, pour ce sédiment, le Cd lié à ces carbonates était peu mobilisable pour compenser la diminution des concentrations en Cd dans l'eau interstitielle à proximité de l'interface de la DGT.

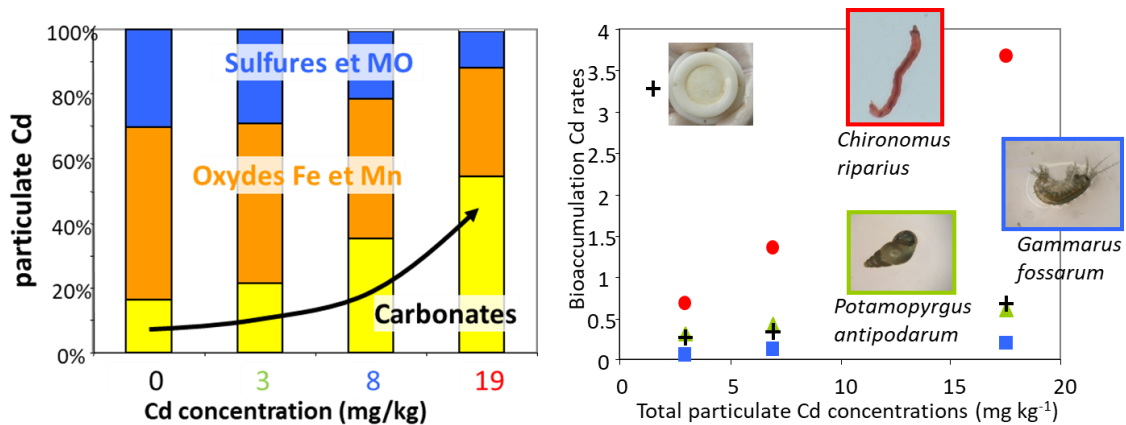


Figure 27 : Répartition relative du Cd sur les différentes phases porteuses et taux d'accumulation du Cd dans la DGT et dans trois organismes benthiques en fonction du niveau de dopage en Cd du sédiment (d'après M9).

Nous avons ensuite comparé les résultats obtenus avec la bioaccumulation du Cd dans les trois organismes étudiés. Les résultats des taux d'accumulation en Cd dans les DGT et dans les organismes en fonction des différents niveaux de dopage ont montré qu'ils étaient très similaires, excepté pour la larve d'insecte *Chironomus riparius* (Figure 27). Ce résultat était en adéquation avec les traits de vie de ces trois organismes, puisque *Gammarus fossarum* et *Potamopyrgus antipodarum* sont préférentiellement exposés aux eaux interstitielles et de surface (espèce épibenthiques se nourrissant de feuilles apportées durant l'expérience), alors que *Chironomus riparius* est une espèce vivant enfouie dans le sédiment et ingérant des particules pour se nourrir de la matière organique. Avec des taux de bioaccumulation plus importants, ces résultats ont suggéré que les processus de « digestion » à l'intérieur de l'organisme étaient en mesure de désorber le Cd des particules carbonatées et de le bioaccumuler.

Cette étude couplant approche de chimie environnementale et écotoxicologie est pour moi un bon exemple de comment des disciplines différentes peuvent s'apporter mutuellement des réponses complémentaires, afin de mieux évaluer la disponibilité et l'écotoxicité des contaminants.

2.4.2 Fraction des métaux complexés aux colloïdes dans les eaux interstitielles du sédiment

A travers ce précédent exemple, nous avons montré combien l'évaluation de la disponibilité des métaux dans les sédiments est complexe. Elle nécessite encore de nombreux développements, ne serait-ce que d'un point de vue des approches de chimie, pour correctement caractériser la disponibilité des contaminants dans ce compartiment clef des eaux de surface. C'est toujours dans cet objectif que j'avais mené, toujours dans le cadre du projet ANR DIESE, le développement d'une méthode pour mieux évaluer la part des métaux complexés par les colloïdes dans les eaux interstitielles

du sédiment (M11). En effet, dans les milieux aquatiques et plus précisément dans la fraction dissoute (arbitrairement fixée comme inférieure à $0,45 \mu\text{m}$), les métaux peuvent être soit sous forme libre et/ou sous formes de petits complexes inorganiques/organiques inférieurs à $\sim 1 \text{ nm}$, appelée fraction « vrai dissous », soit complexés à des ligands couvrant une large gamme de taille (de 1 nm à $0,45 \mu\text{m}$) et généralement appelée fraction colloïdale (Buffle et al., 1998). Dans les eaux interstitielles du sédiment, cette composante est d'autant plus prégnante en raison de la concentration élevée en ions majeurs et matière organique. Ainsi, les colloïdes dans les eaux interstitielles du sédiment sont un mélange complexe de substances organiques (acides humiques et fulviques) et inorganiques (argiles, oxydes et hydroxydes de fer, ...) qui vont contrôler le devenir, la disponibilité et la toxicité des contaminants. Pour évaluer cette fraction colloïdale et cette fraction « vrai dissous » des métaux dans les eaux interstitielles des sédiments, plusieurs méthodes ont été testées dans la littérature, comme la filtration frontale au moyen de différents seuils de coupure ou en centrifugeant les échantillons. Mais des problèmes de colmatage, du volume d'eau interstitiel disponible (quelques millilitres) et/ou la difficulté de préciser correctement la limite du seuil de coupure ont rapidement été mis en avant (Moerman, 1996). D'autres approches couplant FFF (field flow fractionation) et analyse par ICP-MS permettent d'évaluer les concentrations en métaux en fonction des différentes classes de taille des colloïdes, mais suggère l'utilisation de tampon et aussi de travailler sur des échantillons « oxygénés », altérant alors la distribution et la partition des métaux avec les colloïdes (Baalousha et al., 2011). Enfin, la filtration à flux tangentiel (TFF) représente une alternative intéressante puisque cette méthode ne requière qu'une extraction des eaux du sédiment en conditions anoxiques (boîte à gants sous flux d'azote) et limite les phénomènes de colmatage de la membrane utilisée (Figure 28). Ce type de filtration a été largement appliqué à des eaux de surface (e.g. Wen et al., 1996; Babiarz et al., 2000; Singhal et al., 2006; Tonello et al., 2007; Kottelat et al., 2008, 2010) mais peu à des eaux interstitielles du sédiment. En effet, le challenge repose sur la réalisation de la TFF en conditions anoxiques pour éviter toute oxydation et co-précipitation des métaux avec les sulfures/oxydes de fer, tout en travaillant avec un volume limité d'eau interstitielle (généralement quelques millilitres).

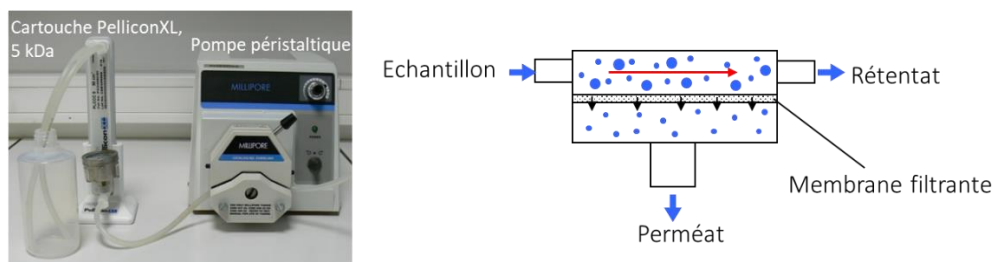


Figure 28 : Photographie du système permettant la réalisation de la filtration à flux tangentiel (TFF) avec la pompe péristaltique et la cartouche de filtration (PelliconXL, 5kDa) et principe du fonctionnement de ce type de filtration.

Nous avons ainsi mis en place une méthode robuste pour évaluer la partition « vrai dissous/colloïdal » des métaux dans les eaux interstitielles des sédiments au moyen d'une cartouche avec une membrane en cellulose régénérée au seuil de coupure de 5 kDa. Cette méthode a été développée pour limiter les problèmes de contamination et tester différents paramètres (volume initial d'eau interstitielle, facteur de pré-concentration...) afin d'obtenir des résultats reproductibles et des bilans de masse équilibrés une fois les réténats (>5 kDa) et les perméats (<5 kDa) récupérés.

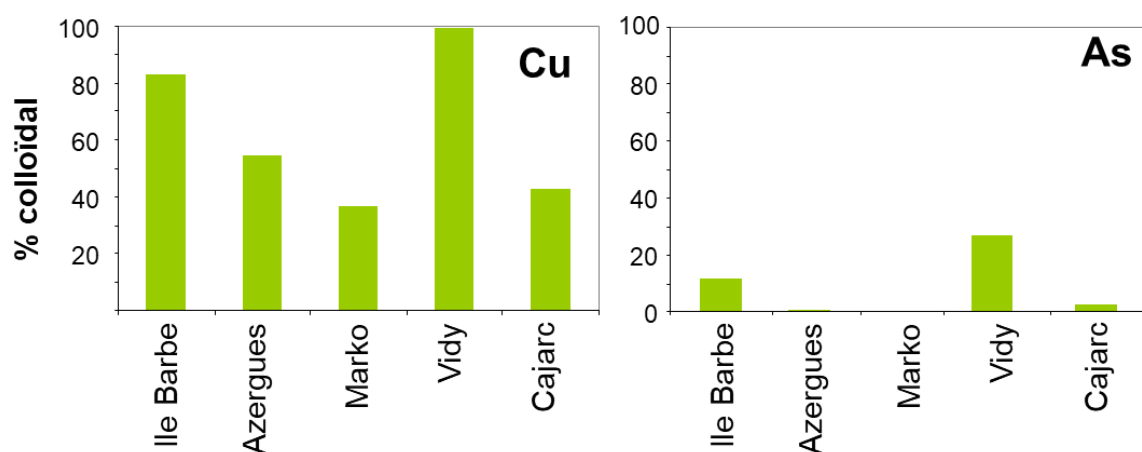


Figure 29 : Pourcentage de la fraction colloïdale de Cu et As dans les 5 différents sédiments testés (d'après M11).

Les résultats ont montré que les bilans de masses étaient satisfaisants ($100 \pm 25\%$) pour l'ensemble des métaux testés (Mn, Co, Zn, As, Cd, Ni et Cu) excepté pour le Fe ($71 \pm 10\%$), probablement en lien avec l'adsorption des formes positivement chargées des oxydes de Fe sur la membrane. L'application de cette méthodologie sur des sédiments aux caractéristiques contrastées a permis de montrer que la fraction colloïdale des métaux était très variable d'un élément à un autre et d'un sédiment à un autre (Figure 29). Ainsi, à titre d'exemple, nous avons mis en évidence que le Cu était majoritairement présent dans la fraction colloïdale (>5 kDa, 4 à 100%) alors que l'As était surtout présent dans la fraction « vrai dissous » (< 5kDa compris entre 80 et 100%).

L'exemple de ces études sur l'évaluation de la disponibilité des métaux à l'échelle du compartiment sédimentaire montre combien il est difficile d'appréhender cette notion, et qu'il existe une multitude de façons de l'aborder (spéciation moléculaire, partition, identification des phases porteuses, fraction colloïdale...) tout en essayant de les mettre en regard des réponses écotoxicologiques et/ou de bioaccumulation. Or, bien souvent, ces approches sont réalisées en conditions contrôlées avec un contaminant et un organisme modèle, rendant toute extrapolation difficile dans le milieu réel, en raison du cocktail de contaminants et des innombrables variables propres au système qui vont moduler les réponses écotoxicologiques et la disponibilité du contaminant.

2.5 Les éléments traces métalliques dans la fraction non réactive des particules : une approche innovante de traçage des MES et des sédiments

Dans les eaux de surface continentales, les particules représentent une des voies de transfert préférentielle d'un large spectre de contaminants, que ce soient les éléments traces métalliques ou les polluants organiques comme par exemple les PCB ou les HAP (Heemken et al., 2000). Il est ainsi devenu primordial de bien quantifier les sources et les apports en particules à l'échelle d'un bassin versant afin de mieux aiguiller les gestionnaires pour mener des actions efficaces de réduction des flux de particules et de contaminants associés (Gellis et Walling, 2011). Pour quantifier ces contributions et ces apports, trois grandes approches peuvent être menées : (i) de type « réseau » et qui consiste à équiper les cours d'eau d'installations permettant de mesurer les débits et la charge en MES à l'échelle journalière (e.g. Poulhier et al., 2019), (ii) les approches numériques permettant de modéliser ces flux (Launay et al., 2019) ou bien (iii) des approches utilisant la signature chimique des particules pour évaluer les contributions relatives de chacune des sources potentielles et appelé communément le « fingerprinting » (Walling, 2013). Les méthodes de fingerprinting se sont largement développées ces 40 dernières années, utilisant un large spectre de traceurs comme les éléments traces et majeurs (Collins et al., 2012), les terres rares (Kimoto et al., 2008), la minéralogie ou les propriétés magnétiques (Rotman et al., 2008), la couleur des particules (Legout et al., 2013), les isotopes (Mukundan, et al., 2010), les pollens (Brown et al., 2008) ou même les biomarqueurs (Chen et al., 2016). Un des verrous majeurs dans les approches de fingerprinting est l'utilisation de propriétés des particules qui soient conservatives depuis la zone d'émission jusqu'à leur zone finale de dépôt. En général, pour valider la conservativité des propriétés, un simple test, appelé « range-test », consiste à vérifier que les concentrations totales des traceurs dans les sédiments cibles soient bien comprises dans l'intervalle des concentrations dans les sédiments sources (Walling, 2013). Or, même si ce « range-test » est validé, cela n'écarte pas la possibilité de modifications des concentrations des traceurs. En effet, et ceci est d'autant plus vrai pour les éléments traces métalliques, lors de leur transfert, ils sont soumis à diverses conditions physico-chimiques (force ionique, pH, potentiel redox...) qui peuvent influencer leur partition entre les phases dissoutes et particulaires, (cf. 2.3, **M6**, **M26**) et donc modifier leur signature entre la zone d'émission et la zone cible. C'est ainsi que depuis mes travaux de thèse, j'ai voulu tirer parti de la disponibilité environnementale des métaux ou de leur réactivité (cf. 2.4), pour utiliser de manière détournée, la fraction résiduelle des particules et utiliser les métaux inclus dans cette fraction pour tracer les particules en s'affranchissant des problèmes de réactivité, puisque cette fraction résiduelle est en théorie invariable dans le temps et dans l'espace. J'ai testé cette approche sur l'estuaire de la Gironde et la zone littorale, avec des conditions physico-chimiques très marquées, mais en cherchant à déconvoluer deux sources principales : la Gironde et la Charente. J'ai ensuite

décliné ce type d'approche à l'échelle du Rhône dans le cadre du programme OSR, pour déterminer les sources de MES dans un système complexe avec de nombreux affluents.

2.5.1 Identification de l'influence de l'estuaire de la Gironde sur les apports en MES dans la Baie de Marennes Oléron

Pour mettre en application cette approche, je me suis appuyé sur le contexte de la pollution polymétallique du continuum Lot/Garonne/Gironde zone littorale, puisque comme nous l'avons vu précédemment, l'estuaire de la Gironde représente toujours une source potentielle de contamination en Cd, en raison d'un stock important de sédiments contaminés (cf. 2.2). En raison de cette contamination, les huîtres de l'estuaire sont interdites à la consommation ou à toute production, mais au nord de l'embouchure de cet estuaire se situe la baie de Marennes Oléron, principal centre d'affinage des huîtres d'Europe et haut-lieu de la pêche à pied de coquillages. L'objectif était d'identifier dans quelle mesure les sédiments de la baie de Marennes Oléron sont influencés par l'apport des MES issues de l'estuaire de la Gironde, comparé aux apports directs dans la baie via la rivière Charente. L'idée de travailler sur une fraction résiduelle non réactive était d'autant plus justifiée, puisque les particules de la Gironde sont soumises à de forts gradients turbides et salins susceptibles de modifier la partition des métaux (cf. M6) et donc la signature géochimique des particules. Pour identifier les concentrations en métaux dans cette fraction non réactive, nous avons procédé à deux minéralisations distinctes : une minéralisation totale (HF, HNO₃ et HCl) utilisée communément pour extraire les métaux de toutes les phases porteuses et une minéralisation douce (HCl 1M) permettant d'extraire les métaux adsorbés, liés aux carbonates, oxydes/hydroxydes de Fe/Mn et certains sulfures (Sutherland, 2002). Par différence entre ces deux extractions, il est ainsi possible d'accéder à la concentration des métaux liés à la fraction la moins réactive des particules et donc peu ou pas modifiée par les processus biogéochimiques (Figure 30).

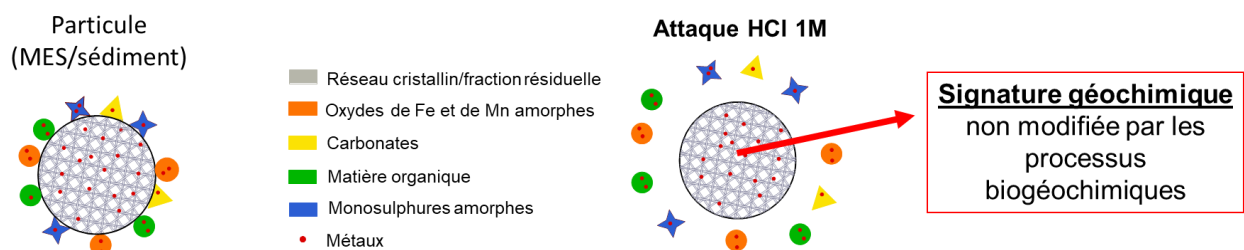


Figure 30 : Représentation schématique d'une particule avec ses différentes phases porteuses et extraction employée pour identifier les concentrations en éléments traces métalliques de la fraction résiduelle et non réactive des particules.

Pour identifier les deux sources principales, nous avons appliqué cette méthodologie sur des MES échantillonnées sur la Garonne et la Charente, prélevées lors de conditions hydrologiques contrastées, afin de prendre en compte la variabilité des empreintes de ces deux sources. Les résultats ont montré que des éléments comme le Cu, le Cd ou le Pb étaient majoritairement (50 à 90%) liées aux phases réactives des particules de la Charente et de la Garonne, suggérant que l'utilisation des concentrations totales de ces éléments pour tracer les MES en domaine estuarien/côtier est risqué. Aussi, nous avons fait le choix d'utiliser les concentrations dans cette fraction résiduelle et mis en avant que des éléments comme V, As, Th, Cu, Cd et Pb présentaient des différences significatives entre le pôle Charente et le pôle Garonne (

Figure 31).

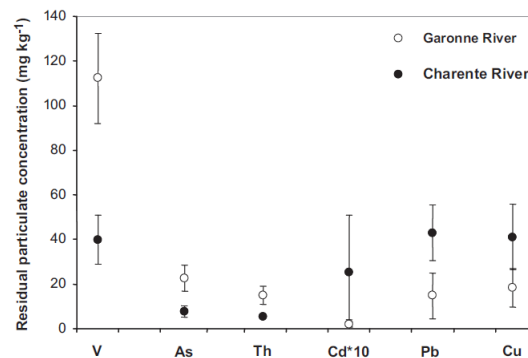


Figure 31 : Moyennes et écarts types des concentrations résiduelles des métaux présentant des différences significatives entre les MES de la Charente et de la Garonne (d'après M12).

De façon assez simple, nous avons éclaté les pôles de la Charente et de la Garonne sur deux axes principaux ((V+As)/Th) et ((Cd+Cu +Pb)/Th) pour bien identifier la variabilité du signal Charente et du signal Garonne (Figure 32). Ensuite, nous avons appliqué cette même méthodologie sur des MES et des sédiments en progressant le long de l'estuaire de la Gironde, en domaine côtier et dans la baie de Marennes Oléron, et avons reporté les résultats des concentrations résiduelles de ces mêmes métaux sur les deux axes proposés (Figure 32).

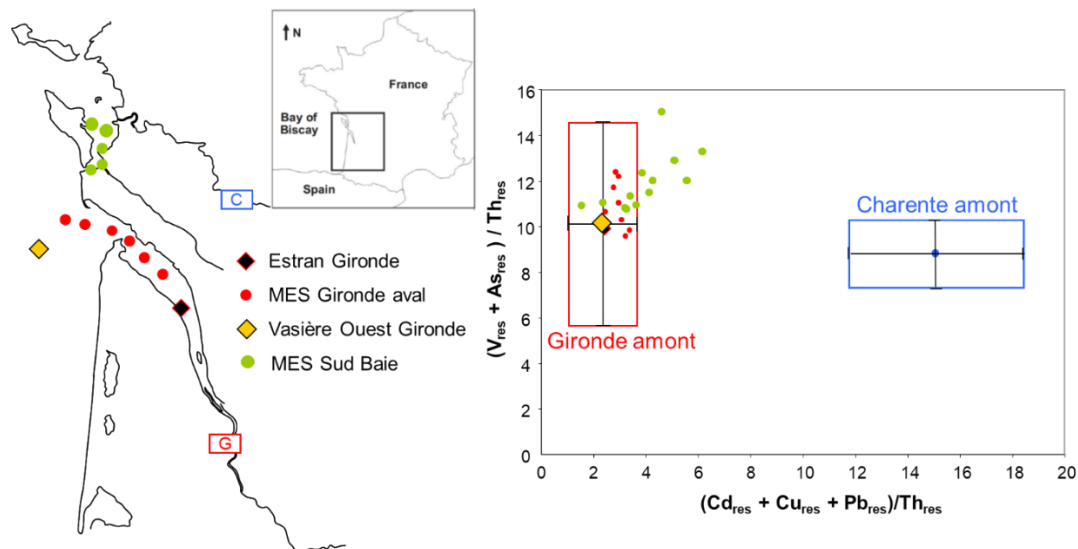


Figure 32 : Localisation des MES et sédiments prélevés sur la Charente, la baie de Marennes Oléron et le continuum Garonne/Gironde/zone littorale du Golfe de Gascogne et répartition de leur signature géochimique en regard des signatures des pôles Charente et Gironde amont (d'après M12).

Nous avons pu mettre en avant que les MES ou les sédiments prélevés dans l'estuaire de la Gironde étaient parfaitement inclus dans le pôle Garonne. Ce résultat suggère qu'en utilisant cette méthodologie, nous arrivons à tracer correctement les MES de la Garonne dans ce milieu aux conditions physico-chimiques contrastées et jouant sur la réactivité des métaux. Le résultat est identique pour les sédiments prélevés au large de l'estuaire au niveau de la vasière Ouest Gironde, zone de décantation des particules, avec une signature identique à celle de la Garonne (Figure 32). Pour finir, et de façon surprenante, les MES prélevées au sein même de la baie de Marennes Oléron présentent une signature identique ou très proche de celle du pôle Garonne. Bien que ces résultats soient étonnants, ils sont en adéquation avec une étude sur les isotopes de Sr et Nd, qui reportait que les sédiments de surface de la Baie de Marennes Oléron étaient le résultat de l'accumulation au cours du temps de particules en provenance de la Gironde, et que ces sédiments étaient constitués à 40-90% par des particules issues de la Gironde (Parra et al., 1998). Sachant que les sédiments de la baie sont en permanence remis en suspension par les vents et la marée (Bassoullet et al., 2000), cela suggère que les MES que nous avons prélevées dans la baie sont largement influencées par ces sédiments dont une majeure partie est issue de la Gironde.

Cette première approche menée dans le cadre de ma thèse a ainsi permis de montrer la pertinence d'utiliser les métaux dans la fraction résiduelle des particules pour tracer les MES et les sédiments dans des environnements où les processus biogéochimiques influencent largement les concentrations totales des éléments traces. En effet, en raison de leur réactivité dans ces environnements (e.g. floculation, désorption...), l'utilisation des concentrations métalliques totales peut se révéler hasardeuse et mener à des estimations inexactes des contributions relatives des sources.

2.5.2 Evaluation de la contribution relative des affluents du Rhône aux flux de MES

En intégrant le programme OSR en 2015, j'ai souhaité développer cette approche de traçage originale à l'échelle du Rhône, en mettant en avant les limites de l'utilisation de cette fraction résiduelle, mais aussi et surtout en la mettant en regard d'autres approches pour valider les résultats issus de cette méthode. Un des nombreux atouts du programme OSR, c'est son réseau de suivi qui permet de collecter des MES sur le Rhône et sur ses affluents, de manière continue dans le temps, notamment via le déploiement de pièges à particules, qui permettent de récupérer une quantité importante de MES pour des conditions hydrologiques contrastées. Cette banque d'échantillons et de matière à disposition permet d'appliquer un large panel d'analyses à l'échelle du Rhône, notamment pour développer des approches originales de traçage des particules. Pour initier ces travaux, nous avons appliqué cette approche sur le Haut-Rhône à la station de Jons, localisée quelques kilomètres en amont de la ville de Lyon (Figure 33).

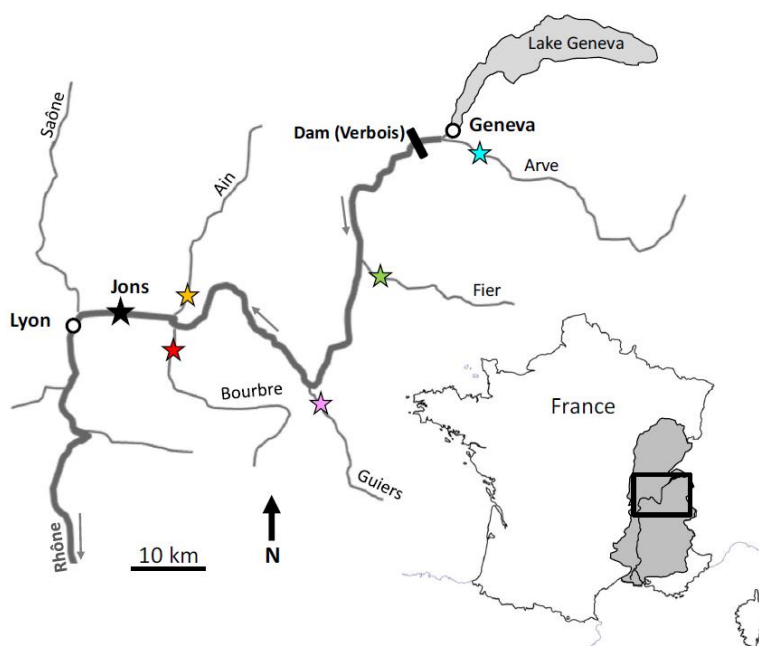


Figure 33 : Localisation du Haut-Rhône, de la station d'échantillonnage sur le Rhône (Jons) et des 5 stations sur les principaux affluents (Arve, Fier, Guiers, Ain et Bourbre), (d'après M34).

Cette station est l'une des deux stations historiques du programme OSR avec la station d'Arles, et sur laquelle sont réalisés depuis près de 10 ans et de manière continue des prélèvements de MES par centrifugation et par piège à particules. A ce niveau sur le Rhône, le fleuve reçoit les apports en MES de cinq affluents principaux : l'Arve, le Fier, le Guiers, l'Ain et la Bourbre. Nous avons ainsi souhaité déterminer les contributions relatives de ces cinq affluents aux flux de MES à la station de Jons.

L'originalité de ce travail était de se placer à l'échelle évènementielle (régime de base, crue ou chasse de barrage), pour déterminer ces contributions à l'échelle d'un échantillon, prélevé en général sur une période d'un mois, ce qui correspond au temps de déploiement d'un piège à particules. Ces résultats ont été comparés à ceux d'un modèle hydro-sédimentaire 1D (Launay et al., 2019) modélisant les mêmes périodes d'échantillonnage des MES

Les résultats des métaux obtenus dans la fraction totale et dans la fraction réactive des particules ont permis de montrer que des éléments comme le Zn, P, Cu, Pb, Mn ou Sr étaient majoritairement présents sur des phases réactives des particules (Figure 34). Ce résultat suggère que ces éléments sont susceptibles d'être désorbés/remobilisés dans des conditions physicochimiques qui sont modifiées (force ionique, pH...) et de ne pas être conservatifs, menant à de mauvaises estimations des contributions. Or, dans le cas du Haut Rhône, les résultats de l'analyse factorielle discriminante ont montré que le Sr avait été gardé comme élément discriminant des sources lorsque les concentrations totales étaient utilisées, ce qui représente un réel danger. Pour la fraction résiduelle, cet élément a également été utilisé pour discriminer les cinq sources, mais au contraire de la fraction totale, l'utilisation de sa concentration dans cette fraction non réactive permet de l'utiliser sans crainte pour tracer les contributions des affluents, même si les particules devaient subir des modifications des conditions physico-chimiques.

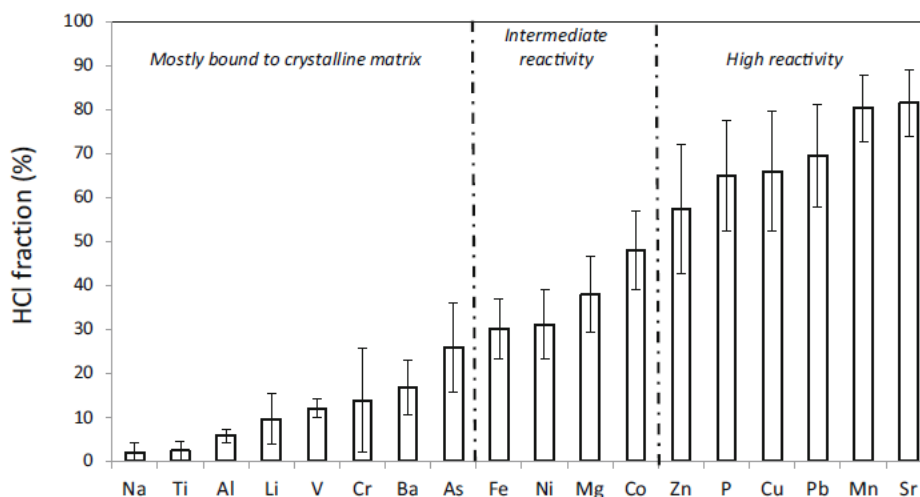


Figure 34 : Contributions moyennes des métaux dans la fraction réactive (HCl 1M) des MES du Haut-Rhône (Rhône à Jons, Arve, Fier, Guiers, Ain et Bourbre), (d'après M34).

Suite à l'analyse factorielle discriminante appliquée aux concentrations totales et aux concentrations résiduelles, nous avons appliqué un modèle de mélange à partir des éléments sélectionnés pour

chacune des fractions. Pour prendre en compte la variabilité des sources, nous avons appliqué une simulation de type Monte Carlo, consistant à résoudre les équations de mélange à partir de 1000 tirages aléatoires au sein des différentes concentrations sources à disposition pour chacun des affluents. Ces simulations ont été appliquées à différents échantillons prélevés à la station de Jons pour diverses conditions hydrologiques (régime de base, crue et chasse de barrage) et ont été comparées aux sorties du modèle hydro-sédimentaire 1D (Figure 35). Les résultats ont ainsi permis de montrer que ce type d'approches étaient très complémentaires, puisque à titre d'exemple lors des chasses de barrage, alors que le modèle hydro-sédimentaire estime une contribution majoritaire liée à la resuspension, les approches utilisant la chimie des particules permet de déterminer que cette resuspension serait majoritairement représentée par des particules issues de l'Arve. Ce résultat n'est pas nouveau en soi, puisque les sédiments stockés derrière le barrage de Verbois sont constitués de sédiment de l'Arve (Grimardia et al., 2017), mais cela permet de démontrer la pertinence et la complémentarité des deux type d'approches. En régime de base ou en crue, les résultats obtenus entre le modèle hydro-sédimentaire 1D ou de fingerprinting peuvent montrer des sorties relativement différentes (Figure 35 ; b : JON_27 ; c : JON_01). Pour expliquer ces disparités, plusieurs hypothèses ont été émises comme :

- la localisation du piège à la station de Jons localisé seulement 7 km en aval de la confluence entre le Rhône et l'Ain, suggérant qu'en période de crue, les MES échantillonnées ne sont pas correctement mélangées. En effet, Bouchez et al. (2010) ont montré que pour les grandes rivières, les mélanges au niveau des confluences étaient de l'ordre de plusieurs dizaines de kilomètres en aval.
- en période d'étiage, les MES sont majoritairement représentées par la production de MES autochtones (blooms phytoplanctoniques), ce qui peut altérer le signal des sources « terrigènes » comme évoqué par Rose et al. (2017). Ce résultat suggère également que même en utilisant la fraction résiduelle, nous ne sommes pas en mesure de s'affranchir de cette production de MES très organiques, difficilement extractibles via l'utilisation de HCl 1M.

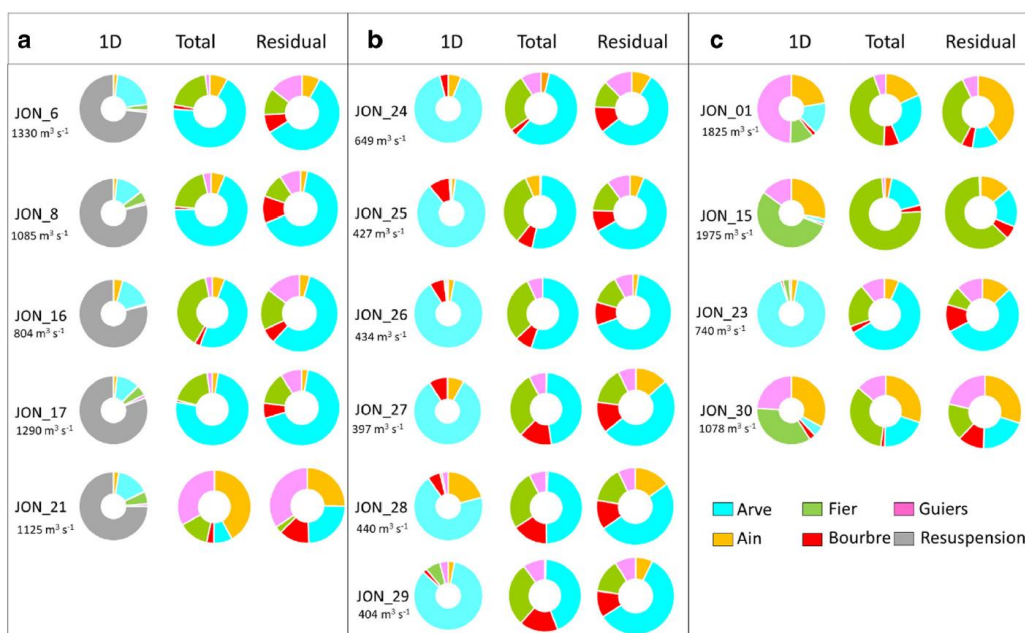


Figure 35 : Contributions relatives des affluents aux flux de MES à la station de Jons pour des échantillons prélevés lors de chasse de barrage (a), en régime de base (b) et en crue (c), estimées par le modèle hydro-sédimentaire 1-D, et le modèle de mélange utilisant les concentrations en éléments traces dans la fraction totale et résiduelle des particules (d'après M34).

Pour finir, à ce niveau du Rhône et des conditions physicochimiques rencontrées, et même si les contributions relatives obtenues avec la fraction résiduelle semblent plus en adéquation avec la sortie du modèle hydro-sédimentaire 1D, les résultats entre la fraction totale et résiduelle semblent toutefois assez similaires d'un échantillon à un autre. En revanche, comme démontré précédemment avec la forte réactivité des traceurs, cette approche, utilisant les traceurs dans la fraction résiduelle, nous semble très pertinente pour une application dans les milieux très réactifs comme à l'embouchure du Rhône et/ou sur des dépôts historiques de sédiments, afin de déterminer les contributions des affluents à l'embouchure et pour retracer les historiques des contributions aux flux de MES.

3. Perspectives

Mes perspectives de recherche s'inscrivent directement dans la continuité de ce que j'ai synthétisé dans les quatre parties du bilan de mes travaux de recherche. Ce qui fait une des originalités de mes travaux et des travaux d'INRAE en général, c'est que mes actions de recherche visent à proposer à terme des outils/méthodes qui permettront aux acteurs de l'eau de mieux évaluer la qualité chimique et le fonctionnement de nos cours d'eau. Ainsi, l'ensemble de mes travaux est un savant mélange entre une recherche fondamentale et une recherche très appliquée. Ce difficile équilibre entre la volonté d'être à la pointe de la recherche en chimie environnementale et le fait d'être au contact des acteurs de l'eau pour leur proposer des outils ou des méthodes adaptées est une originalité supplémentaire de ce travail. Mes perspectives de recherche sont et seront toujours guidées par ce contraste entre cette recherche fondamentale, et ce transfert d'approches appliquées et vulgarisées.

En lien avec mes projets actuellement en cours et à venir, je propose de présenter quelques perspectives de mes axes de recherche pour les cinq années à venir.

3.1 Vers le transfert d'un échantillonnage « multi-matrices-intégratif » pour la surveillance des eaux

3.1.1 Transfert des outils d'échantillonnage intégratif passif : exercice large échelle du réseau de surveillance prospective

L'ensemble des recherches que nous menons à INRAE sur les échantillonneurs intégratifs passifs, que ce soit pour les métaux ou les contaminants organiques hydrophiles et hydrophobes, est entrée dans une phase de transfert, pour proposer ces outils comme alternative à la surveillance actuelle de la qualité chimique des cours d'eau. Ainsi, en 2017 et en concertation avec l'office française pour la biodiversité (OFB), le consortium Aquaref a mis en place, sous la direction de Cécile Miège (INRAE), un exercice de démonstration national large échelle dans le cadre du réseau de surveillance prospective (RSP). Cette exercice de grande ampleur présente deux objectifs majeurs, à savoir (i) statuer sur l'intérêt de déployer des EIP pour la surveillance dans les milieux aquatiques de substances réglementées (substances de l'état chimique, de l'état écologique et les SPAS) et (ii) initier le transfert de ces outils vers les acteurs de la surveillance, notamment en mettant en place des modules de formation. Les supports de formation et les journées de formation « test » ont d'ores et déjà été réalisés en 2018 et en 2019 pour présenter le fonctionnement général des EIP et les recommandations pour leur déploiement dans les eaux de surface et pour former les acteurs de l'eau aux étapes d'analyses et de calcul à partir des EIP (R31). Conjointement à cela, l'exercice de démonstration large

échelle s'est déroulé entre 2017 et 2018, période pendant laquelle nous avons déployé des EIP commercialement disponibles sur près de 17 sites (Figure 36). Ces déploiements ont été effectués pendant un an en continu sur 3 sites (la Jalle, le Clain et le Gier) pour l'approche temporelle et sur une période de 15 jours sur 14 autres sites aux pressions contrastées pour l'approche spatiale.

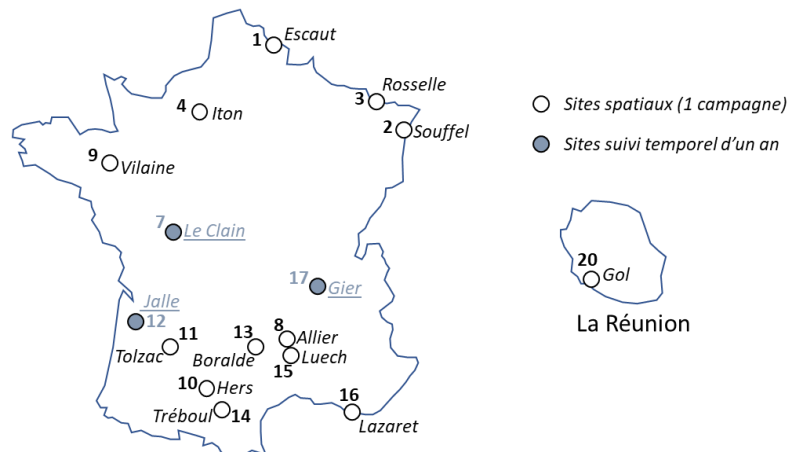


Figure 36 : Localisation des sites étudiés dans le cadre de l'exercice de démonstration large échelle du RSP (d'après Dabrin et al., en préparation).

Les résultats de cette campagne hors norme ont été traités en 2019 et le seront encore pour quelques mois, la quantité de données récupérées étant considérable. La journée de restitution de ce travail RSP initialement prévue fin 2019 puis début 2020, et annulée en raison des grèves et des conditions sanitaires a finalement eu lieu fin mars 2021. Pour les métaux, deux types de DGT commercialement disponibles ont été testées au travers ces essais. L'objectif était de pouvoir répondre à un grand nombre de questions très opérationnelles comme :

- Quel type de DGT utiliser pour l'ensemble des contaminants métalliques de la réglementation (DCE, état écologique, SPAS) ?
- Quels éléments ne sont pas piégés par les deux outils testés ?
- De combien sont abaissées les limites de quantification et quel gain sur les fréquences de contaminations ?
- Quelle dispersion des données comparé à l'échantillonnage ponctuel ?
- Comment prendre en compte les blancs outils ?
- De quelle manière ces outils intègrent la dynamique de concentration ?
- Sommes-nous en mesure de classer correctement les gradients de contaminations entre les sites ?
- Comment comparer la concentration labile obtenue par la DGT vis-à-vis des NQE ?

Si à l'heure actuelle, nous n'avons pas encore trouvé de réponse à toutes ces questions, nous pouvons d'ores et déjà nous positionner sur certains aspects comme par exemple la gestion des blancs DGT. En effet, cette gestion des blancs des outils DGT nous paraît comme un élément primordial pour être en mesure de correctement proposer une limite de quantification fiable. En effet, il convient de systématiquement analyser quelques blancs (3 à 5) du lot de DGT utilisées pour quantifier les niveaux de concentration dans les blancs de l'outil. En règle générale, les blancs sont souvent inférieurs à la limite de quantification analytique, ce qui permet de décliner une limite de quantification DGT, qui est en général améliorée d'un facteur 10 à 20 et qui permet alors de quantifier les concentrations de certains éléments (comme le Cd ou le Pb, Figure 37) qui ne l'auraient pas été après un prélèvement ponctuel.

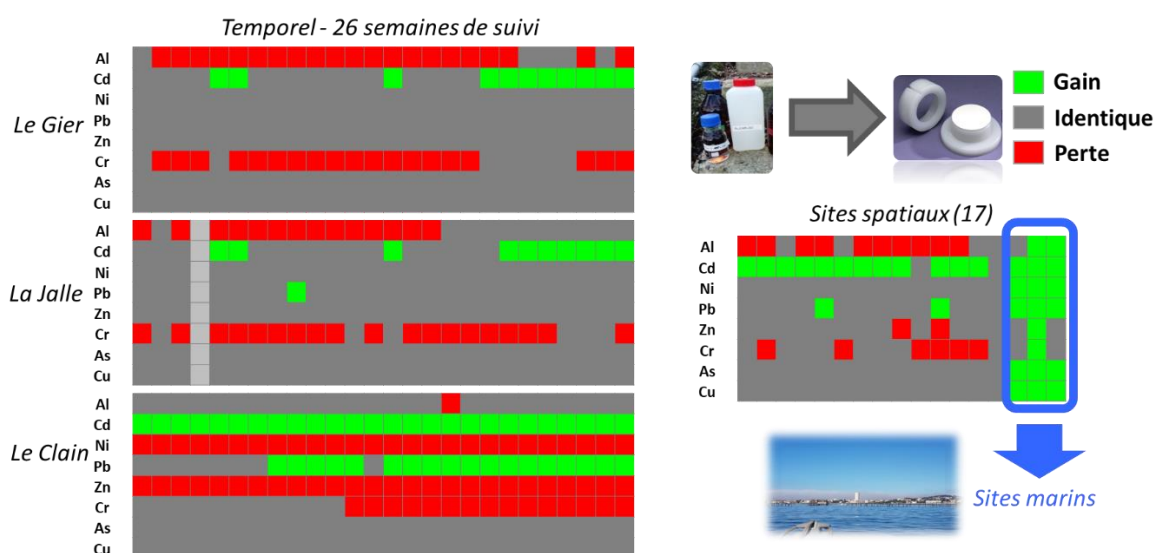


Figure 37 : Gains ou pertes en terme de fréquence de quantification entre l'échantillonnage ponctuel et l'échantillonnage intégratif passif pour quelques métaux sélectionnés (d'après Dabrin et al., en préparation, MP1).

En revanche, des éléments comme Al, Cr, ou Zn ont montré des niveaux non négligeables dans les blancs outils, suggérant de décliner une LQ prenant en compte le niveau de ces blancs (moyenne $\pm 10 \cdot sd$ des blancs). En appliquant cette méthodologie, nous avons ainsi mis en évidence que nous avons une perte d'information pour ces éléments sur certains sites et/ou périodes par rapport à une approche ponctuelle (Figure 37). Il est donc apparu que pour certains éléments, un des atouts majeurs des EIP, à savoir le gain en terme de LQ, n'était plus si évident en raison de ces blancs outils. Toutefois, en milieu marin, domaine pour lequel les analyses des métaux avec des ICP-MS conventionnels dans les échantillons ponctuels sont complexes, en raison des effets matrices liés à la présence du sel (et donc des LQ élevées), les DGT montrent qu'elles présentent toujours une meilleure sensibilité et une meilleure fréquence de quantification des métaux dans ces environnements (Figure 37).

A ce jour, nous nous efforçons de répondre de la meilleure des façons à l'ensemble des questions opérationnelles précédemment évoquées, mais il faut bien comprendre que de nombreux travaux sont et devront encore être menés en parallèle pour répondre à un grand nombre d'autres questions. En effet, dans cet exercice, deux types de DGT commerciales ont été utilisées pour l'ensemble des métaux DCE (hors Hg), état écologique, SPAS et watch list. Or, pour ces deux outils testés, nous manquons de données de calibration (rendement d'extraction, coefficient de diffusion) pour certains éléments comme Ti, Tl ou Ba. Ainsi, nous avons actuellement une action Aquaref qui vise à déterminer via des calibrations en laboratoire les valeurs de ces constantes pour les deux outils testés. De plus, ces deux outils testés sont connus pour ne pas être sélectifs pour le piégeage de Hg (substance DCE) et nous avons mis en avant au travers de cet exercice qu'ils n'étaient pas adaptés non plus au piégeage d'éléments comme Sn ou Se, suggérant l'utilisation de DGT adaptées ou d'autres outils. Ces résultats montrent que le développement de ces outils ne sont pas encore arrivés à leur terme et nécessitera encore beaucoup de développement surtout si les EIP sont intégrés définitivement à la surveillance réglementaire des milieux aquatiques et si de nouveaux contaminants inorganiques émergents sont ajoutés aux listes réglementaires de la surveillance.

3.1.2 Valider les limites et atouts du piège à particules pour la surveillance des contaminants dans la matrice sédimentaire

Comme présenté en amont, l'échantillonnage intégratif de la matrice sédimentaire pour la surveillance des contaminants (et notamment des plus hydrophobes) via l'utilisation du piège à particules me semble une approche des plus adaptées. Il convient toutefois de valider l'ensemble des limites et des atouts de cet outil pour une utilisation en routine dans tous les types de cours d'eau. Le biais granulométrique engendré par un échantillonnage au moyen d'un piège à particules (particules légèrement plus grossières) par rapport à un prélèvement ponctuel n'est plus à démontrer. Même si ce biais n'a pas d'influence sur les concentrations en PCB ou en Hg, nous avons débuté des travaux dans le cadre d'Aquaref pour évaluer si cela avait une influence sur les concentrations d'autres métaux. Ainsi, de la même manière que nous avons comparé sur plusieurs années les concentrations en Hg entre des MES prélevées par le piège et après centrifugation à la station de Jons sur le Rhône (**M24**), nous avons débuté dans le cadre du stage de Pascaline Dieudé, ce même travail pour les métaux comme le Cr, Ni, Cu, Zn, As, Pb, ou Co. Les premiers résultats ont été assez surprenants car des métaux comme Ni et Cr, dont les concentrations sont généralement fortement influencées par la granulométrie, ont présenté des concentrations très similaires entre les MES du piège et les MES prélevées par centrifugation (**Figure 38**, Dieudé, 2020), malgré le biais granulométrique.



Figure 38 : Concentrations en Cr et Ni dans les MES collectées par le piège à particules (PAP) et par centrifugation en continu (CFC) à la station de Jons sur le Rhône sur la période 2011-2017 (d'après Dieudé, 2020).

En revanche, nous avons noté une sous-estimation des concentrations en Cu et en Pb dans les MES prélevées par piège à particules. En prenant notamment en compte les incertitudes analytiques, nous avons pu mettre en évidence que ces différences étaient significatives pour 74% (Cu) et 82% (Pb) des échantillons que nous avons comparés (Figure 39). Ce biais nous a rapidement évoqué une influence du biais granulométrique, mais aucune relation n'a pu être mise en avant entre ce biais et le biais granulométrique, le débit de la rivière ou même la teneur en carbone organique particulaire. Ces résultats nous ont donc fait penser à un probable impact de processus de dégradation qui se mettrait en place au sein du piège pendant la période de déploiement. En effet, le Cu est notamment connu pour sa forte affinité pour la matière organique, suggérant la mise en place de processus diagénétiques dans les MES contenues dans le piège, favorisant la dégradation de la matière organique particulaire et le relargage du Cu qui y serait fixé. Ces hypothèses méritent ainsi d'être creusées par des expérimentations dédiées et/ou par la réalisation d'extractions séquentielles pour mieux caractériser

les phases porteuses du Cu et du Pb et notamment la proportion de phases organiques (via une extraction H₂O₂ par exemple).

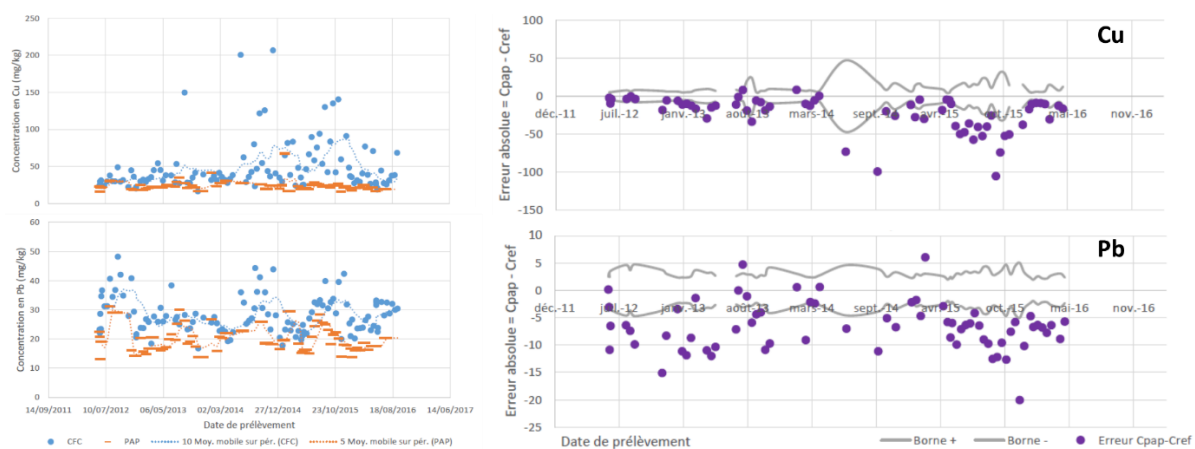


Figure 39 : Concentrations en Cu et Pb dans les MES collectées par le piège à particules (PAP) et par centrifugation en continu (CFC) à la station de Jons sur le Rhône sur la période 2011-2017, et erreurs absolues des concentrations en Cu et Pb entre les MES prélevées par piège à particules et par centrifugation (les bornes grisés sont les limites prenant en compte l'incertitude analytique), (d'après Dieudé, 2020).

Aussi, nous envisageons de mieux cerner ces processus de dégradation par des approches NTS¹⁵ via la spectrométrie de masse haute résolution (QTOF-HR-MS¹⁶). Elles permettront de comparer l'évolution des signatures au cours du temps de l'ensemble des molécules des MES issues du piège à particules et de les comparer aux empreintes des MES récupérées par centrifugation. Ces travaux sont d'ores et déjà initiés dans le cadre de nos actions Aquaref pour mieux comprendre les limites de l'utilisation des pièges à particules, que ce soit au niveau de l'influence du biais granulométrique sur les concentrations en polluants et sur ces processus de dégradation qui peuvent se mettre en place au sein du piège. Il conviendra aussi et surtout que nous déclinions toutes nos approches menées à l'échelle de la station de Jons sur le Rhône à d'autres rivières dont les MES sont plus organiques, comme la Saône ou le Gier. L'un des enjeux les plus complexes vise notamment à décliner ce type d'outil d'échantillonnage sur les petits cours d'eau, environnement où ce type de piège est peu ou pas adapté en raison de sa grande taille et de la difficulté à le déployer dans ces milieux. Toujours dans Aquaref mais aussi dans le cadre du projet PULSE¹⁷, porté par Matthieu Fressard et Nadia Carluer, et qui vise à évaluer l'impact des changements paysagers locaux sur la dynamique globale des transferts de sédiments et de polluants à l'échelle des petits bassins versants, nous testerons plusieurs types de pièges (notre piège actuel, le même miniaturisé au 1/3, le piège de type Philipps et le piège Geacos¹⁸ (Figure 40) développé par

¹⁵ Non-target screening

¹⁶ Spectrométrie de masse haute résolution à temps de vol

¹⁷ Paysage particULE peSticidEs, projet de l'Agence de l'Eau Zone atelier Bassin du Rhône

¹⁸ GranulomEtric pAssive Capture of dissOlved matter & Sediment

Anaëlle Simmoneau de l'Université d'Orléans) sur le site Ardières Morcille et nous les comparerons à des prélèvements ponctuels.



Figure 40 : Photographie du piège de type GEACOS (illustration issue de la Lettre numéro 2 de la Zone Atelier Loire)

En collaboration avec Céline Berni de l'équipe Hydraulique des rivières de l'unité RiverLy, ces outils seront également étudiés en conditions contrôlées dans le canal hydraulique, installé dans les locaux d'INRAE à Villeurbanne, pour mieux évaluer les rendements d'échantillonnage de ces pièges en fonction de la vitesse d'écoulement (R21). L'objectif final sera de déterminer les réponses de ces différents outils en terme de granulométrie, teneur en COP et concentrations en métaux après déploiement dans ces petits cours d'eau à l'hydrologie contrastée.

Ces différentes perspectives montrent combien il reste encore de chemin à parcourir pour comprendre le fonctionnement de ces pièges et les transférer pour une meilleure évaluation de la qualité chimique du compartiment sédimentaire. Toutefois, ils représentent à mes yeux une des alternatives les plus probantes pour le suivi des contaminants hydrophobes, en comparaison à un suivi dans les sédiments de surface ou à des approches ciblant la bioaccumulation dans les organismes biologiques comme les poissons.

3.1.3 L'échantillonnage intégratif pour une meilleure évaluation des flux de contaminants dans les fractions dissoutes et particulaires

Dans le cadre d'OSR, nous avons initié une approche visant à évaluer la contribution relative des fractions particulaire (MES) et dissoute au flux total pour une sélection de contaminants prioritaires et émergents. Pour joindre l'utile à l'agréable, nous avons déployé des outils d'échantillonnage passifs pour la phase dissoute et un piège à particules sur le site du Gier pendant un an pour échantillonner les contaminants de manière intégrative dans les deux fractions. Pour cela, des DGT mais également des POCIS ont été déployés tous 15 jours pendant un an sur le site du Gier. En parallèle, nous avons relevé le piège à particules tous les mois pour effectuer une analyse contaminants dans les particules. Nous avons ainsi obtenu des concentrations intégrées dans le temps des contaminants dans ces deux

fractions et grâce aux données de débit et de l'acquisition en continue des données de turbidité, des flux journaliers sur le site du Gier (Figure 41).

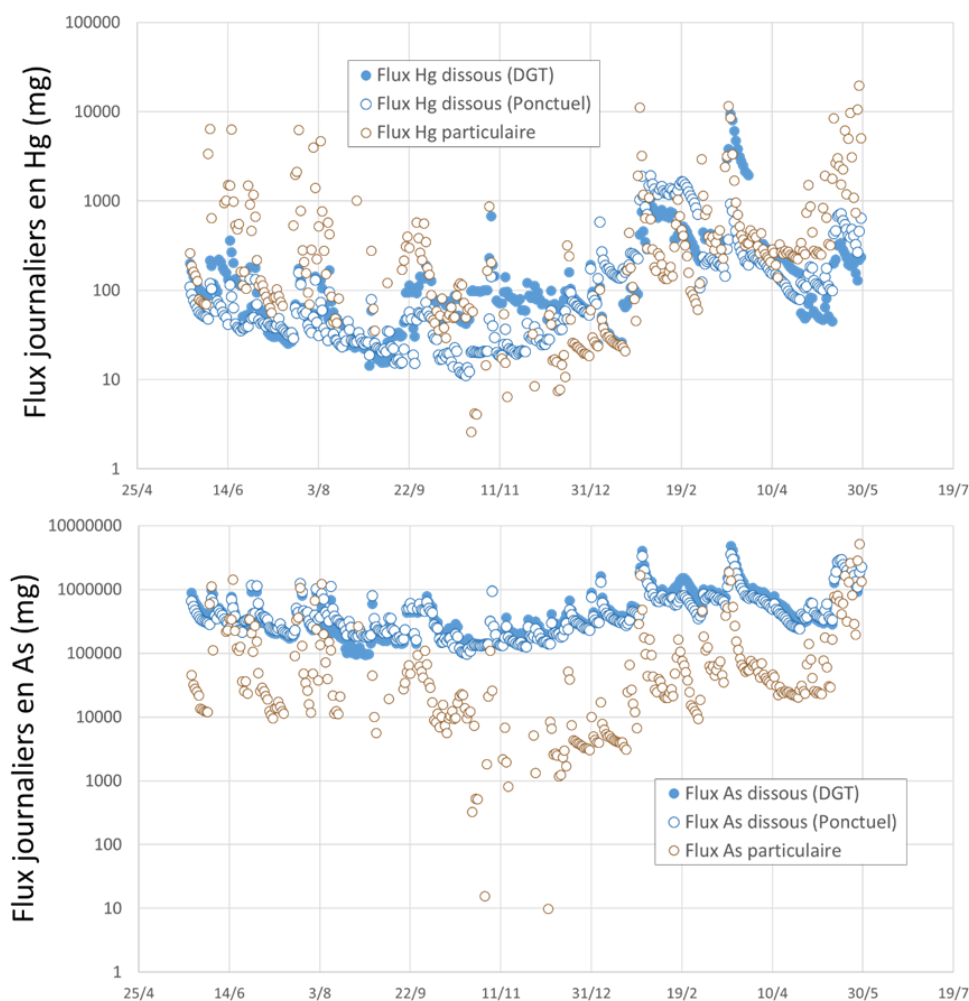


Figure 41 : Flux journaliers en Hg et As dans les fractions dissoutes et particulaires sur le Gier entre le 24/05/2017 et le 25/05/2018.

L'intérêt majeur était ainsi de voir à l'échelle d'une année sous quelle forme s'effectuait le flux des différents contaminants. Les premiers résultats obtenus pour les métaux a permis de montrer de très grandes disparités en fonction des éléments d'intérêts (Figure 42). Ainsi, nous avons mis en évidence que pour le site du Gier, malgré des flux d'eau et de MES identiques, les flux annuels de Hg étaient majoritairement dans la fraction particulaire (69%) alors qu'il est principalement (82%) sous forme dissoute pour As (Figure 42). Ces résultats sont en quelque sorte un reflet des coefficients de partage, mais ils permettent d'aiguiller quelle fraction/matrice est à privilégier vis-à-vis de tel ou tel contaminant. Les résultats que nous avons obtenus avec les POCIS, permettront de donner des informations sur la fraction à privilégier pour des contaminants comme les produits pharmaceutiques

ou les hormones. Bien que cette étude ait été réalisée à l'échelle d'un seul cours d'eau, les résultats obtenus tout au long de l'année montrent qu'un déploiement « one shot » d'EIP et de piège sur un site/rivière permet d'une certaine manière de donner une information robuste sur la contribution relative des flux de contaminants et quelle matrice doit être privilégiée pour cibler un contaminant d'intérêt. Ce type d'approche sera, je l'espère, déployé à l'échelle de plus grands cours d'eau comme la Saône et ses affluents dans le cadre d'un montage de projet en lien avec la mise en place d'un plan Saône identique à celui existant pour le Rhône.

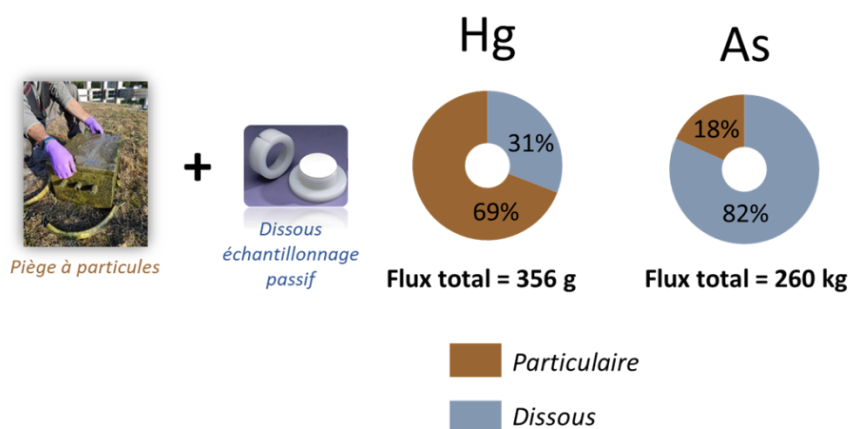


Figure 42 : Contributions relatives des fractions dissoutes et particulaires aux flux de Hg et As sur le site du Gier pour la période du 24/05/2017 au 25/05/2018.

3.2 Affiner, valider et décliner les approches de traçage des MES/sédiments via l'utilisation des métaux dans la fraction résiduelle des particules

3.2.1 Pertinence de la fraction résiduelle pour évaluer les contributions relatives historiques des apports en MES/sédiments

Suite aux travaux de traçage initiés sur le système Garonne/Gironde/zone littorale et à la mise en place d'une méthode robuste sur le Haut-Rhône, je souhaite que nous puissions largement décliner ces approches à des environnements pour lesquels l'utilisation de la fraction résiduelle me semble tout simplement indispensable. En tout premier lieu, il conviendra d'appliquer cette méthodologie aux MES exportées à l'embouchure du Rhône à la station d'Arles, une fois que l'ensemble des affluents majeurs ont auront été tous échantillonnés, avec un nombre suffisant d'échantillons pour prendre en compte la variabilité des termes sources comme les affluents Cévenols ou la Drôme par exemple. Il conviendra de démontrer que cette fraction résiduelle est beaucoup plus pertinente dès lors que la station de mélange, comme celle d'Arles, est localisée au niveau d'un delta, zone sous influence du gradient de salinité, propice à une modification des concentrations des traceurs utilisés dans la fraction totale.

Aussi, dans le cadre de la thèse de Céline Bégorre (2017-2020), nous avons démontré toute la puissance de l'utilisation des traceurs dans la fraction résiduelle des particules, puisque cela permet de s'affranchir des (i) processus diagénétiques qui se mettent en place dès le dépôt du sédiment et (ii) des apports historiques en métaux, qui modifient drastiquement le caractère conservatif des traceurs tout le long d'une carotte sédimentaire (MR1). Dans le cadre du projet ARCHEORHONE¹⁹, nous avons montré que, dès l'étape qui consiste à tester la conservativité des traceurs (range test), un très grand nombre de traceurs sont écartés au fur et à mesure que les couches de sédiments étudiées sont plus profondes (Figure 43). Nous notons ainsi que dans les couches les plus récentes, 2 à 3 traceurs ne passent pas ce range test alors que ce nombre atteint 6 voir plus dans les couches les plus profondes. En revanche, en utilisant la fraction résiduelle, seuls 1 à 2 traceurs ne passent pas ce range test sur toute la colonne sédimentaire (Figure 43). Ces résultats mettent clairement en avant le fait que l'utilisation des métaux dans la fraction résiduelle des particules permet de s'affranchir des processus diagénétiques mais aussi et surtout des apports historiques anthropiques d'éléments traces métalliques dans les couches les plus profondes de ces carottes sédimentaires (M31), lorsque des MES ou des sédiments contemporains sont utilisées pour tracer les historiques des contributions.

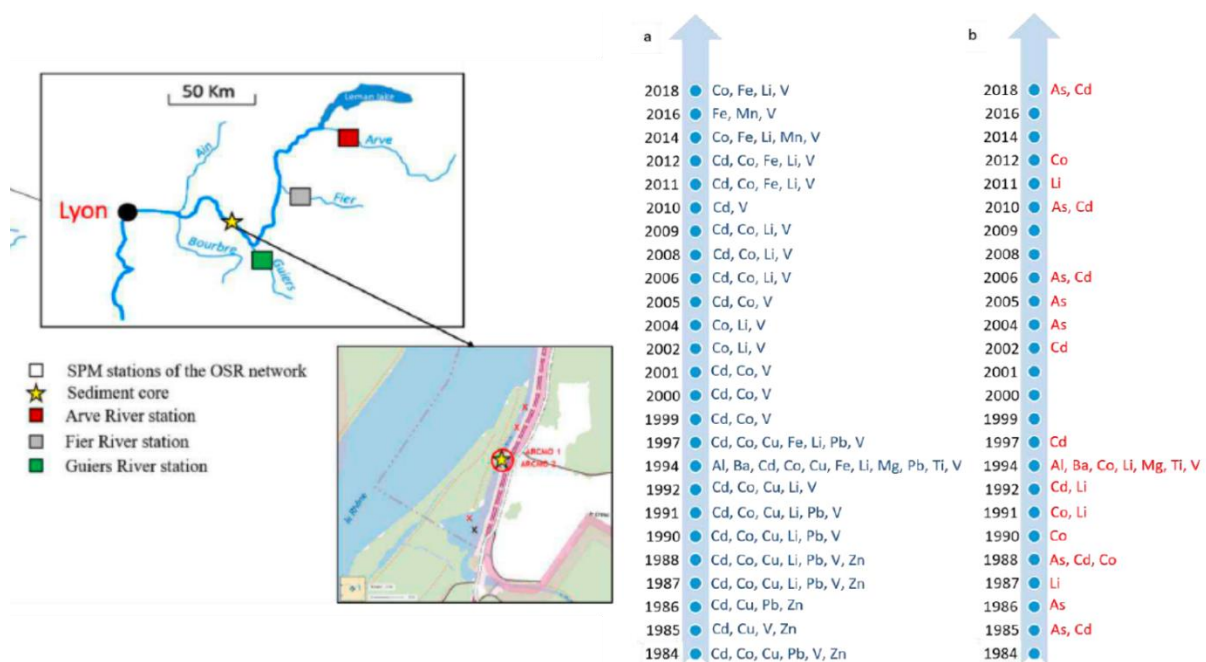


Figure 43 : Localisation de la carotte sédimentaire prélevée sur le Rhône amont et éléments exclu après la procédure du range test en fonction de la profondeur (années) pour les concentrations totales (a) et les concentrations résiduelles (b) (d'après MR1).

¹⁹ Projet AE/ZABR : Evolution de l'anthropisation des eaux du Rhône au cours des dernières décennies : la mémoire des sédiments

Sur la carotte prélevée proche de l'exutoire du bassin versant du Rhône, l'utilisation des traceurs dans la fraction résiduelle a notamment permis de démontrer que les contributions relatives historiques des apports étaient beaucoup plus pertinentes que celles obtenues via l'utilisation des traceurs dans la fraction totale des particules (Figure 44). En effet, bien que les données historiques de comparaison soient parcellaires, les résultats montrent que les contributions moyennes de la Durance (52%) estimées via la fraction résiduelle sont en adéquation avec les contributions moyennes contemporaines (53%) estimées via l'utilisation de radionucléides (Zebracki et al., 2015), contrairement à celles obtenues via la fraction totale (22%). Plus précisément, à l'échelle de l'évènement, nous avons mis en évidence que des évènements hydrologiques majeurs comme la crue méditerranéenne (Ardèche/Durance) de 1993-1994 est bien représentée avec la fraction résiduelle contrairement à la fraction totale, comme pour la crue généralisée Saône / Haut-Rhône de 1990 (Figure 44). Aussi, et pour finir, nous avons pu montrer que l'utilisation de cette fraction totale n'était clairement pas adaptée pour reconstruire les historiques des apports. En effet, nous avons noté qu'entre 1990 et le bas de la carotte (1980), la fraction totale estimait que la contribution de l'Ardèche augmentait au fur et à mesure du temps, passant de 10 % en 1990 à 50% en 1980. Ces résultats complètement « aberrants » sont expliqués par le fait qu'en profondeur, les concentrations en Zn augmentent en lien avec les apports historiques anthropiques (M31). Or, l'Ardèche est l'affluent qui présente les plus fortes concentrations contemporaines en Zn dans ces MES. Comme le test de conservativité est validé pour le Zn et que ce traceur a été sélectionné par l'analyse factorielle discriminante, le modèle se trompe en attribuant cette augmentation des concentrations en Zn à des apports historiques plus importants de MES de la part de l'Ardèche.

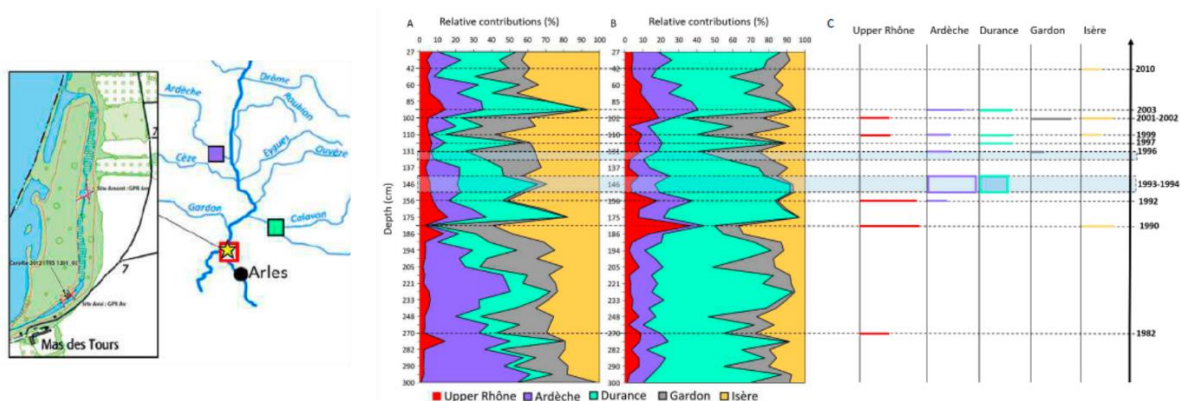


Figure 44 : Localisation de la carotte sédimentaire prélevée sur le Rhône aval et contributions relatives des affluents majeurs en fonction de la profondeur (années) en utilisant les traceurs dans la fraction totale (A) et résiduelle (B), (d'après MR2).

Ces travaux doivent encore être encore affinés avant d'être publiés, mais ils permettent de clairement valider le fait que l'utilisation de la fraction totale des sédiments pour tracer des historiques de dépôts

doit être proscrite au profit d'une utilisation dans la fraction résiduelle. Cela permet aussi d'envisager d'appliquer ce type d'approche pour mieux caractériser les historiques d'environnements de dépôts complexes comme au niveau du pro-delta du Rhône (Cossa et al., 2018). Un des objectifs finaux et idéaux serait aussi de pouvoir mettre en relation des pics historiques de contributions de certains affluents avec des pics historiques de contaminations (PCB, organochlorés...) pour remonter plus facilement à la localisation des sources historiques et/ou contemporaines.

3.2.2 Améliorer la méthodologie de traçage pour s'affranchir du signal lié à la production de matière autochtone

Au-delà de la transposition de ces approches de traçage aux historiques de dépôts ou à d'autres environnements, il convient également d'améliorer cette approche originale de traçage notamment au niveau de la caractérisation de la fraction résiduelle. En effet, les MES prises en compte pour la caractérisation des termes sources mais aussi les MES échantillonnées au niveau des zones de mélanges sont fortement influencées par les MES autochtones, liées aux blooms phytoplanctoniques. Même si cette production de MES phytoplanctoniques est insignifiante par rapport aux apports de MES terrigènes liées à l'érosion des sols, leur signature en période d'étiage ou de faibles débits amènent un signal qui est une source d'erreur lorsque sont tracées les MES érodées. Cette notion a notamment été abordée dans le cadre du projet CANADER²⁰ porté par Hugo Lepage de l'IRSN et qui vise à mieux comprendre la contamination des particules transportées à l'étiage dans le Rhône et ses affluents. Les travaux que nous avons menés dans le cadre de ce projet ont clairement montré que le rapport en MeHg / Hg des particules du Rhône et de ses affluents avait tendance à augmenter en période de faibles débits (Figure 45). Cette augmentation des ratios en MeHg/Hg dans les particules a déjà été mis en évidence en période de faible débits, évoquant une augmentation du rôle joué par les microorganismes dans la méthylation du Hg lors de ces périodes (Pestana et al. 2019).

²⁰ Projet Observatoire Homme Milieu Vallée du Rhône (OHM/VR) : Caractérisation de la Nature Des particules transportées lors des Etiages du Rhône

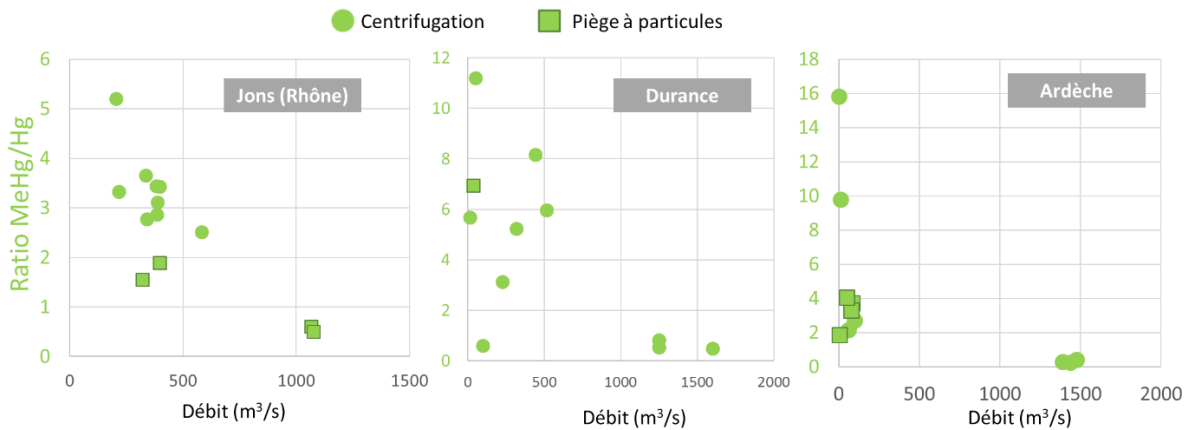


Figure 45 : Rapport entre les concentrations en MeHg et les concentrations en Hg total dans les MES prélevées sur le Rhône à Jons, sur la Durance et l'Ardèche en fonction de leurs débits respectifs (résultats issus du projet CANADER).

Ces résultats ont également été constatés pour d'autres métaux comme le Cu, Ni ou Zn suggérant que cette production de MES autochtones est responsable d'une augmentation des concentrations bien au-delà de celles caractérisant les niveaux rencontrés dans les MES érodées à l'échelle du Rhône. Ces résultats suggèrent d'optimiser l'échantillonnage des termes sources, en prélevant et en gardant uniquement dans les modèles de mélange les MES obtenues en période de crue. En effet, de précédentes études ont bien mis en évidence que la signature des MES prélevées en période de crue et en période d'étiage n'avaient clairement pas la même signature (Figure 46 ; Rose et al. 2018), suggérant encore une fois l'influence de processus biogéochimiques (production de phytoplancton) qui prennent le pas sur le transport de MES érodées.

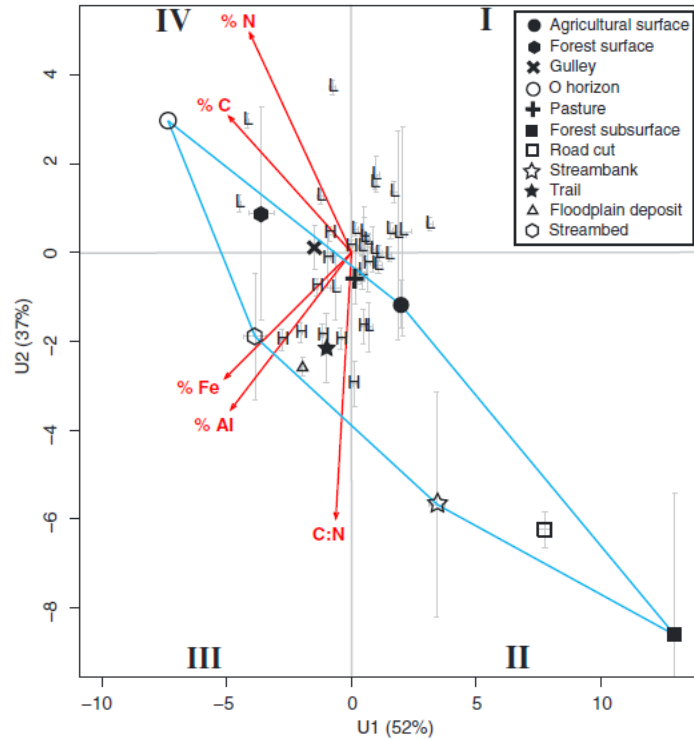


Figure 46 : Projections des données obtenues pour des MES prélevées en condition de crue (H) et en condition de faibles débit (L) dans le bassin versant de White clay Creek (Pennsylvanie, Etats-Unis, d'après Rose et al., 2018).

En revanche, pour caractériser les MES au niveau du site de mélange, et notamment pour évaluer les contributions en période de débit moyen voir en période d'étiage, il convient de s'affranchir de ce signal « envoyé » par ces MES autochtones dans le but de correctement évaluer les contributions relatives des affluents aux flux de MES. En identifiant les concentrations en éléments traces métalliques dans la fraction résiduelle des particules, l'idée était de pouvoir s'en affranchir. Or, l'extraction HCl 1M utilisée pour extraire les phases les plus réactives des particules n'est pas suffisamment forte pour extraire les phases organiques les plus réfractaires. Notre méthode demanderait à être un peu plus affinée en utilisant une extraction permettant de dégrader les phases organiques (e.g. H₂O₂ à 85°C), pour obtenir une fraction résiduelle s'affranchissant du signal des MES autochtones. De façon détournée, nous serions également en mesure d'évaluer la contribution de cette source autochtone aux flux de MES, notamment en période d'étiage.

3.2.3 Valider les données de fingerprinting : mélanges virtuels, en laboratoire et confrontation aux modèles hydro-sédimentaires

Pour finir, que ce soit à l'échelle des MES ou des historiques de dépôts, ces approches devront être soumises à des étapes de validation. Ces étapes de validation suggèrent un niveau de validation à

l'échelle « théorique/analytique », ce qui sous-entend de valider ces approches de fingerprinting par des approches de mélanges virtuels à partir des données sources ou de mélanges en laboratoire à partir de la collection de MES à disposition (Bahadori et al. 2019). L'idée étant ensuite d'évaluer la justesse des résultats au travers d'indicateurs de performance des modèles (Evrard et al., 2013). La seconde étape de validation ou de confrontation visera à comparer la sortie de ces résultats de mélange à d'autres approches complémentaires comme les modèles hydro-sédimentaires 1D, les flux de MES ou les reconstructions historiques de flux. Cette approche a déjà été réalisée à l'échelle du Haut-Rhône mais nécessite de nombreux développements et calages de ces modèles hydro-sédimentaires 1D, pour les propager jusqu'à Arles. Ces perspectives ont été envisagées cette année avec le montage du projet ANR CONTINUUM porté par Jérôme Le Coz, mais qui n'a malheureusement pas été retenu. Ces développements seront aussi réalisés au fil de l'eau dans le cadre du programme OSR-6.

Nous pouvons surtout miser sur le développement de stations de mesures pérennes sur l'ensemble des affluents du Rhône pour pouvoir comparer ces approches de fingerprinting aux flux mesurés. Un des objectifs serait de pouvoir évaluer à partir des flux mesurés et des contributions relatives estimées, quelle est la part potentielle de MES piégées au cours de leur transit derrière les nombreux barrages et ouvrages présents sur le corridor Rhodanien. Aussi, nous envisageons d'injecter tous les traceurs à disposition (métaux, métaux dans la fraction résiduelle, radionucléides, traceur organiques) pour proposer une combinaison complexe de traceurs, au-delà de ceux utilisés à l'heure actuelle, pour tracer au mieux les MES à l'échelle du bassin versant du Rhône.

3.3 Un regard porté vers les contaminants inorganiques « émergents »

Comme mentionné en partie introductive, des métaux comme Zn, Cd, Pb, Ni, Cu ou Hg ont communément été étudiés depuis plusieurs décennies. En effet, en lien direct avec la révolution industrielle, ces métaux ont été intensivement extraits de la lithosphère pour diverses applications et technologies, menant à leur dispersion généralisée à la surface de la Terre que ce soit au niveau des océans, des sols et/ou des eaux continentales. Avec le développement des nouvelles technologies analytiques sur cette même période, ces éléments ont alors été étudiés dans de nombreux compartiments pour mieux comprendre leur devenir et leur toxicité (Salbu and Steinnes 1995), ce qui a permis de retracer leurs apports historiques, notamment au travers de l'utilisation de carottes sédimentaires (M31), et de les inclure comme substances prioritaires dans le cadre de la DCE sur l'eau (Pb, Ni, Cd et Hg). Alors que des progrès considérables ont été obtenus sur le devenir et les effets écotoxicologiques de ces éléments, l'utilisation d'un grand nombre d'autres éléments traces

métalliques ont vu leur utilisation s'accroître ces dernières années (Figure 47) en lien avec leur utilisation dans de nombreuses nouvelles technologies (automobile, télécommunications, semi-conducteurs, médecine, optique/photonique, Karn 2011). Parmi ces éléments, sont retrouvés les terres rares ou REE²¹ (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), les platinoïdes ou PGEs²² (Pt, Pd, Rh, Os, Ir, Ru) ou des éléments comme Ga, Ge, In, Te, Nb, Ta, Tl. En raison de leur importance dans le monde des nouvelles technologies et afin de sécuriser leur disponibilité dans les années à venir (APS and MRS, 2011), ils ont été catégorisés sous le nom « Energy-critical elements » ou encore TCE pour « Technology-critical elements ».

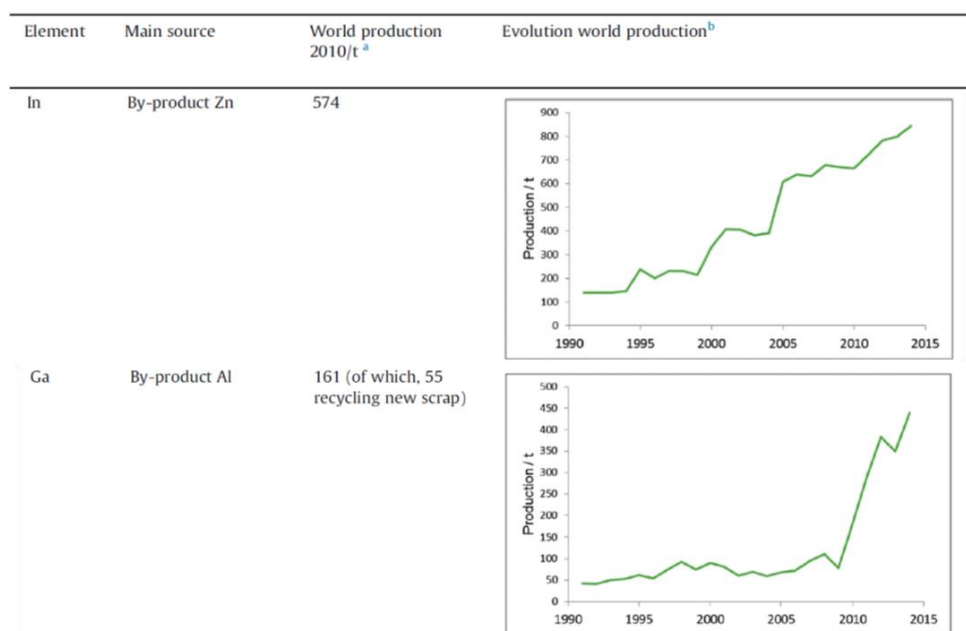


Figure 47 : Exemple de l'évolution de la production mondiale de deux TCE (In et Ga) entre 1990 et 2015 (D'après Filella et Rodriguez-Murillo, 2015).

Or à ce jour, très peu d'études ont porté sur l'étude de leurs concentrations dans les milieux naturels, leur devenir, leur spéciation ou leur toxicité, tant et si bien que certains auteurs ont même catégorisés certains de ces éléments (Ga, Ge, In, Nb, Ta, Te) dans les LSTCE, pour « Less-studied Technology-critical elements » (Filella et Rodriguez-Murillo, 2017). Comme stipulé par Cobelo-Gardia et al. (2015), ce manque de connaissance sur le devenir et les effets écotoxicologiques de ces éléments dans l'environnement tient à deux facteurs : (i) leurs concentrations à l'état de traces et ultra-traces (pg/L à ng/L) rendant leur détermination analytique extrêmement complexe et (ii) l'absence de tout rôle industriel significatif (excepté certaines applications médicales comme pour le Gd) avant leur

²¹ Rare Earth Elements

²² Platinum Group Elements

utilisation massive actuelle suite à la demande croissante de nouvelles applications technologiques. Des premiers travaux ont mis en avant la perturbation anthropique des PGEs avec une augmentation de leurs concentrations notamment sur des sites influencés par les zones urbaines (pots catalytiques de voitures par exemple) et ce sur tous les continents (e.g. en Europe Cobelo Garcia et al., 2011 ; aux Etats-Unis, Rauch et al., 2004 ; au Ghana, Kylander et al., 2003). La modification de la distribution des REEs a elle aussi été rapportée comme sur le Rhin en Allemagne (e.g. Kulaksiz and Bau 2013), dénotant l'impact des activités humaines sur le cycle de ces éléments (utilisation du Gd comme agent contrastant en imagerie médicale). Pour les autres éléments et notamment les LSTCE, un inventaire des travaux menés sur ces éléments dans l'environnement a montré qu'en général, les concentrations n'avaient pas pu être déterminées ou que les informations étaient insuffisantes pour évaluer les sources ou puits de ces éléments à l'échelle locale ou régionale (Filella et Rodriguez-Murillo, 2017). Ainsi, pour mettre en évidence une influence des activités anthropiques sur le cycle de ces éléments sans influence d'une source locale, il convient de cibler les compartiments environnementaux les plus propices à leur évolution temporelle avec de faibles bruits de fond, comme les carottes de glace, les tourbières ou les eaux (Filella et Rodriguez-Murillo, 2017). Se positionner en amont et en aval de zones fortement sous influence urbaine peut s'avérer aussi comme une alternative intéressante à l'échantillonnage d'échantillons d'eau et/ou de sédiments, comme au niveau de grosses agglomérations situées le long des fleuves (e.g. Lyon sur le Rhône) en s'appuyant par exemple sur le réseau OSR (MES/carottes sédimentaires). Cela suggère également de s'appuyer sur un outil incontournable dans ce domaine, à savoir la bancarisation sur le long terme d'échantillons environnementaux, pour devancer ces potentielles futures altérations du cycle de ces éléments. C'est pour cela que depuis quelques années, je me suis investi pour la pérennisation et l'optimisation d'un système de bancarisation des échantillons environnementaux à l'échelle de notre équipe et de l'UR RiverLy. Ainsi, en s'appuyant sur le logiciel de bancarisation COLLEC (Éric Quinton, d'INRAE Bordeaux), et l'achat de congélateurs -80°C, nous avons créé une plateforme de bancarisation (BANQUISE) et débuté le stockage de plus de 1000 échantillons de MES prélevés sur le Rhône et ses affluents sur la période 2012 à 2021 (Figure 48), ainsi que des échantillons de carottes sédimentaires. La constitution de cet échantillonnage représentera d'ici peu de temps, un outil puissant pour aller identifier des contaminants émergents de manière rétrospective, au grès des avancées des équipements analytiques.



Figure 48 : Enceinte -80°C et flacons contenant les MES/sédiments lyophilisés et bancarisés sous BANQUISE (logiciel COLLEC).

L'analyse des contaminants inorganiques émergents comme les LSTCE ou les PGEs est notamment conditionnée par les améliorations des méthodes et des outils analytiques tels que les ICP-MS. Récemment, Filella et Rodushkin (2018) ont mis en évidence la difficulté d'analyser les LSTCE dans les matrices environnementales, en raison de leurs très faibles concentrations et surtout en raison de leur nombreuses interférences spectrales (e.g. interférence de ArSi^+ , ArP^+ , CrO^+ sur ^{69}Ga) et isobariques (e.g. isotope du Zn sur ^{69}Ge ou isotope du Se sur ^{74}Ge ou ^{76}Ge). Dans cette publication, les auteurs mettent en avant qu'une des meilleures perspectives est l'utilisation des récents ICP-MS de type « tandem quadrupole » ou ICP-MS/MS qui permettent de s'affranchir de n'importe quelle interférence via l'utilisation de différents gaz ou mélange de gaz de collision (He) ou de réaction (O_2 , H_2 , NH_3). Une récente revue de Savigan et al. (2021) sur l'analyse des PGEs dans les sols, a également évoqué le fait que leur analyse représente un vrai challenge, dès l'étape d'extraction mais aussi lors des étapes d'analyse par ICP-MS. Les auteurs mettent ainsi en avant le fait que l'arrivée de nouveaux ICP-MS/MS sur le marché permettront, de la même manière que pour les LSTCE, de résoudre les problèmes analytiques liés aux différentes interférences lors de l'analyse de ces éléments (e.g. interférence de $^{106}\text{Cd}/^{108}\text{Cd}/^{110}\text{Cd}$ sur $^{106}\text{Pd}/^{108}\text{Pd}/^{110}\text{Pd}$).

Ces perspectives et ces challenges analytiques sont désormais possible au laboratoire avec l'acquisition en juin 2019 d'un nouvel ICP-MS/MS de chez Thermo Fischer Scientific (iCAPTQ-MS) équipé de l'ensemble des gaz de collision/réaction disponibles (O_2 , He, H_2 , NH_3) pour s'affranchir de tout problème d'interférence isobarique ou polyatomique, tout en gardant une grande sensibilité sur tout type de matrice. Pour porter un regard sur ces contaminants émergents dans l'environnement et un éventuel changement de leur concentration/évolution temporelle dans les cours d'eau, il conviendra de bien définir dans quel environnement il faut les chercher (tourbières, rivière en amont/aval d'agglomérations...), dans quelle matrice (sédiment, eaux, biote...), comment les extraire/séparer au

mieux de la matrice, les pré-concentrer afin d'abaisser les limites de quantification (DGT adaptées pour pré-concentration *in situ*, pré-concentration en laboratoire sur cartouches, pré-concentration par évaporation...) et mettre en place, bien évidemment, le mode analytique le mieux adapté pour les quantifier à de très faibles niveaux en présence d'interférences (choix de l'isotope, gaz de réaction à utiliser, mode de détection « ON MASS » ou « MASS SHIFT »...). Aussi, ces perspectives analytiques représentent un vrai challenge analytique puisque peu de matériaux de référence certifiés sont présents sur le marché. Ainsi, pour financer et progresser sur ce sujet, le montage d'un projet ANR voir européen apparait comme une des meilleures pistes, en regroupant les quelques laboratoires équipés de ce type d'outil et dont les thématiques de recherche portent sur le sujet (Université de Lille/LASIR, Université de Bordeaux/EPOC...).

3.4 L'unité RiverLy et la chimie : pour une approche intégrée de la compréhension du fonctionnement de nos rivières en réponse aux pollutions

Pour finir, je ne pourrai conclure ce mémoire d'HDR sans mentionner quelques exemples de perspectives qui se profilent avec la restructuration récente de nos thèmes de recherche au sein d'INRAE. Avec la mise en place de notre UR RiverLy depuis maintenant 3 ans, regroupant toutes les compétences nécessaires à la compréhension des cours d'eau (écotoxicologie, écotoxicologie microbienne, écologie, hydrologie, hydraulique, chimie de l'environnement), il est alors envisageable de croiser l'ensemble de ces disciplines pour mieux comprendre le fonctionnement de nos rivières, notamment dans un contexte de stress multiples (température, hydrologie, réchauffement climatique, pollution) tout en regardant par exemple les effets hydro-morphologiques, écologiques ou écotoxicologiques.

Ainsi, une thèse est actuellement en cours depuis un peu plus d'un an (Laura Kergoat 2019-2022), co-dirigée par Chloé Bonnineau (EMA, Riverly) et Thibault Datry (ECOFLOWS, RiverLy), et qui vise à évaluer les réponses fonctionnelles et structurelles des communautés microbiennes à un stress combiné du colmatage et du cuivre dans la zone hyporhéique. Cette thèse est l'occasion de combiner les compétences de trois équipes au niveau de l'écotoxicologie microbienne, du fonctionnement de la zone hyporhéique et des contaminants.

Un projet ANR (Chypster²³), porté par Marina Coquery (LAMA, RiverLy) a passé la première étape de sélection de l'appel à projet 2021, mettant en avant les différentes approches de traçage de notre équipe de chimie et regroupant les compétences de l'équipe Hydrologie des bassins versants de l'UR

²³ Approche intégrée biogéochimique, géographique et hydrologique pour déterminer les sources de contaminants sur des bassins versants d'usage mixte

RiverLy (Isabelle Braud et Flora Branger). Avec des partenaires de l'université de Grenoble et de VetAgro Sup de Villeurbanne, ce projet ambitionne de définir et tester une nouvelle méthodologie intégrée pour identifier les sources de contaminants anthropiques et prédire la contamination des cours d'eau en fonction des conditions hydrologiques, de l'occupation des sols et du changement climatique.

Aussi, suite à nos travaux dans le cadre du RSP, le suivi du Hg réalisé sur différents sites via l'utilisation de DGT, d'organismes encagés (gammare), de poissons ou de sédiments, a permis de montrer qu'une évaluation seule du Hg total dans ces matrices ne permettait pas d'expliquer les concentrations contrastées obtenues pour ces différentes matrices. Ces travaux suggèrent d'aller plus loin en proposant d'évaluer la part de MeHg présent dans toutes ces matrices mais aussi et surtout en allant plus loin sur les questions de la bioaccumulation du Hg et de sa méthylation, notamment à l'échelle des organes de macroinvertébrés comme le gammare. Ainsi, plusieurs pistes sont envisagées pour proposer une suite au projet RSP-Biote et aussi pour monter un projet de thèse sur la bioaccumulation et la méthylation du Hg dans les organes du gammare (Olivier Geffard, équipe Ecotox, RiverLy).

Pour finir, des discussions sont actuellement en cours avec Sophie Cauvy-Fraunié pour transposer l'ensemble de nos compétences pour caractériser la contamination des glaciers alpins et quantifier les éventuels apports aux cours d'eau dans la perspective d'une fonte de ces glaciers dans les 50 années à venir (Projet « Life Without Ice »).

4. Publications

Articles publiés

- M34** - **DABRIN, A.**, BEGORRE, C., BRETIER, V. DUGUE, V., MASSON, M., LE BESCOND, C., LE COZ, J., COQUERY, M. 2021. Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France. *Journal of Soils and Sediment*, 21, 1256-1274 <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02856-0>
- M33** - LECRIVAIN N., CLEMENT, B., **DABRIN, A.**, SEIGLE-FERRAND, J., BOUFFARD, D., NAFFRECHOUX, E., FROSSARD, V. 2021. Water-level fluctuation enhances sediment and trace metal mobility in lake littoral. *Chemosphere*, 264. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.128451
- M32** - DENDIEVEL, A.M., MOURIER, B., **DABRIN, A.**, BARRA, A., BEGORRE, C., DELILE, H., HAMMADA, M., LARDAUX, G., BERGER, J.F. 2020. Dataset of natural metal background levels inferred from pre-industrial palaeochannel sediment cores along the Rhône River (France). *Data in Brief*, 32. doi:10.1016/j.dib.2020.106256
- M31** - DENDIEVEL, A.M, MOURIER, B., **DABRIN, A.**, DELILE, H., COYNEL, A., GOSSET, A., LIBER, J., BERGER, J.F., BEDELL, J.F. 2020. Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France). *Environment International*, 144. doi:10.1016/j.envint.2020.106032
- M30** - MONTECINOS, M., COQUERY, M., ALSINA, M.A., BRETIER, M., GAILLARD, J.F., **DABRIN, A.**, PASTEN, P. 2020. Partitioning of copper at the confluences of Andean rivers. *Chemosphere*. 259. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127318
- M29** - BONNINEAU, C., ARTIGAS, J., CHAUMET, B., **DABRIN, A.**, FABURE, J., FERRARI, B.J.D., LEBRUN, J.D., MARGOUM, C., MAZZELLA, N., MIEGE, C., MORIN, S., UHER, E., BABUT, M., PESCE, S. 2021 Role of biofilms in contaminant bioaccumulation and trophic transfer in aquatic ecosystems : current state of knowledge and future challenges. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 1125-153.
- M28** - BRETIER M., **DABRIN, A.**, BILLON, G., MATHON, B., MIEGE, C., COQUERY, M. 2020 To what extent can the biogeochemical cycling of mercury modulate the measurement of dissolved mercury in surface freshwaters by passive sampling? *Chemosphere*. 248. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126006
- M27** - PESCE, S., CAMPICHE, S., CASADO-MARTINEZ, C., AHMED, A. M., BONNINEAU, C., **DABRIN, A.**, LYAUTEY, E., FERRARI, B.J.D. 2020. Towards simple tools to assess functional effects of contaminants on natural microbial and invertebrate sediment communities. *Environmental Science and Pollution Research* 27(6): 6680-6689. doi:10.1007/s11356-019-07331-z
- M26** - BRETIER, M., **DABRIN, A.**, BESSUEILLE-BARBIER, F., COQUERY, M. 2019. The impact of dam flushing event on dissolved trace elements concentrations: Coupling integrative passive sampling and discrete monitoring. *Science of the Total Environment*, 656, 433-446. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.303
- M25** - YARI, A., DABRIN, A. COQUERY, M., Methodology for the evaluation of temporal trends of contaminants concentrations in sediments and suspended solids in continental aquatic systems. *Techniques Sciences et Méthodes*, 114, 71-84. doi:10.1051/tsm/201906071
- M24** - MASSON, M., ANGOT, H., LE BESCOND, C., LAUNAY, M., **DABRIN, A.**, MIEGE, 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. *Science of the Total Environment*, 637-638, 538-549. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.343
- M23** - AHMED, A.M., LYAUTEY, E., BONNINEAU, C., **DABRIN, A.**, PESCE, S. Environmental concentrations of copper, alone or in mixture with arsenic, can impact river sediment microbial community structure and functions. *Frontiers in Microbiology*, 9, 1424. doi:10.3389/fmicb.2018.01852
- M22** - PESCE, S., LAMBERT, A-S., MORIN, S., FOULQUIER, A., COQUERY, M., **DABRIN, A.** Experimental warming differentially influences the vulnerability of phototrophic and heterotrophic periphytic communities to copper toxicity. *Frontiers in microbiology*, 9, 1852. doi:10.3389/fmicb.2018.01424

- M21** - LE BESCOND, C., THOLLET, F., POULIER, G., GAIROARD, S., LEPAGE, H., BRANGER, F., JAMET, L., RAIDELET, N., RADA KOVITCH, O., **DABRIN, A.**, COQUERY, M. LE COZ, J. From water fluxes to suspended particulate matter and associated contaminant fluxes: Management of hydro-sedimentary stations on the Rhône River, 3, 63-70. doi:10.1051/lhb/2018033
- M20** - PESCE, S., O. PERCEVAL, C. BONNINEAU, C. CASADO-MARTINEZ, **DABRIN, A.**, E. LYAUTEY, E. NAFFRECHOUX and B. J. D. FERRARI, 2018. Looking at biological community level to improve ecotoxicological assessment of freshwater sediments: report on a first French-Swiss workshop. *Environmental Science and Pollution Research* 25(1): 970-974. doi: 10.1007/s11356-017-0620-z
- M19** - LAMBERT, A. S., A. **DABRIN, A.**, FOULQUIER, S. MORIN, C. ROSY, M. COQUERY and S. PESCE. 2017 Influence of temperature in pollution-induced community tolerance approaches used to assess effects of copper on freshwater phototrophic periphyton. *Science of the Total Environment*, 607-608: 1018-1025. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.07.035
- M18** - ARAMBOUROU, H., DECAMPS, A., QUEAU, H., **DABRIN, A.**, NEUZERET, D., CHAUMOT, A. 2017. Use of *Gammarus fossarum* (Amphipoda) embryo for toxicity testing: a case study with cadmium. *Environmental Toxicology and Chemistry*. doi: 10.1002/etc.3779
- M17** - MORIN, S., LAMBERT, A.S., RODRIGUEZ, E.P., **DABRIN, A.**, COQUERY, M., PESCE, S. 2017. Changes in copper toxicity towards diatom communities with experimental warming. *Journal of Hazardous Materials*, 334, 232-232. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.04.016
- M16** - LAMBERT, A.S., **DABRIN, A.**, MORIN, S., GAHOU, J., FOULQUIER, A., COQUERY, M., PESCE, S. 2015. Temperature modulates phototrophic periphyton response to chronic copper exposure. *Environmental Pollution*. doi: 10.1016/j.envpol.2015.11.004
- M15** - **DABRIN, A.**, GHESTEM, J.P., UHER, E., GONZALEZ, J.L., ALLAN, I.A., CHINTU, M., BELZUNCE-SEGUARA, M., BALAAM, J., PEINERUD, E., MIEGE, C., COQUERY, M. 2016. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution*. doi: 10.1016/j.envpol.2015.08.049
- M14** - FOULQUIER, A., Morin, S., **DABRIN, A.**, MARGOUM, C., MAZZELLA, N., PESCE, S., 2015. Effects of mixtures of dissolved and particulate contaminants on phototrophic biofilms: new insights from a PICT approach combining toxicity tests with passive samplers and model substances. *Environment Sciences and Pollution Research*. 22, 4025-4036. doi: 10.1007/s11356-014-3289-6
- M13** - LAMBERT, A.S., PESCE, S., FOULQUIER, A., GAHOU, J., COQUERY, M., **DABRIN, A.**, 2015. Improved short-term toxicity protocol to assess metal tolerance in phototrophic periphyton: toward standardization of PICT approaches. *Environment Sciences and Pollution Research*. 22, 4037-4045. doi: 10.1007/s11356-014-3505-4
- M12** - **DABRIN, A.**, SCHÄFER, J., BERTRAND, O., MASSON, M., BLANC, G. 2014. Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: application to the Marennes Oleron Bay, France. *Continental Shelf Research*, 72, 119-130. doi: 10.1016/j.csr.2013.07.008
- M11** - **DABRIN, A.**, ROULIER, J-L, COQUERY, M. 2013. Colloidal and truly dissolved metal fractionation in sediment pore waters using tangential flow filtration. *Applied Geochemistry*, 31, 25-34. doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.12.002
- M10** - MIÈGE C., MAZZELLA N., SCHIAVONE S., **DABRIN A.**, BERHO, C., GHESTEM J.P., GONZALEZ C., GONZALEZ J.L., LALÈRE B., LARDY-FONTAN S, LEPOT B., MUNARON D., TIXIER C., COQUERY M. 2012. An in situ intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water, *Trends in Analytical Chemistry*, 36, 128-143. doi: 10.1016/j.trac.2012.01.009
- M9** - **DABRIN, A.**, DURAND, C.L., GARRIC, J, FERRARI, B.J.D., GEFFARD, O., COQUERY, M. 2012. Coupling geochemical et biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment. *Science of the Total Environment*, 424, 308-315. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.02.069
- M8** - SCHÄFER, J., CASTELLE, S., BLANC, G., **DABRIN, A.**, MASSON M., LANCELEUR, L., BOSSY, C., 2010. Mercury distribution and methylation potential in sediments of a highly turbid macrotidal estuary (Gironde, France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 90(2), 80-92. doi: 10.1016/j.ecss.2010.07.007

- M7** - CASTELLE, S., SCHÄFER, J., BLANC, G., **DABRIN, A.**, LANCELEUR, L., MASSON, M., 2009. Gaseous mercury at the air-water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France). *Marine Chemistry*, 117(1-4), 42-51. doi: 10.1016/j.marchem.2009.01.005
- M6** - **DABRIN, A.**, SCHÄFER, J., BLANC, G., STRADY, E., MASSON, M., BOSSY, C., CASTELLE, S., GIRARDOT, N., COYNEL, A., 2009. Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 84(4), 429-439. doi: 10.1016/j.ecss.2009.07.006
- M5** - STRADY, E., BLANC, G., SCHÄFER, J., COYNEL, A., **DABRIN, A.**, 2009. Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 83(4), 550-560. doi: 10.1016/j.ecss.2009.05.006
- M4** - MASSON, M., SCHÄFER, J., BLANC, G., **DABRIN, A.**, CASTELLE, S., LAVAUX, G., 2009. Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France. *Applied Geochemistry*, 24(9), 1747-1756. doi: 10.1016/j.apgeochem.2009.05.004
- M3** - COYNEL, A., BLANC, G., MARACHE, A., SCHÄFER, J., **DABRIN, A.**, MANEUX, E., BOSSY, C., MASSON, M., LAVAUX, G., 2009. Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: High resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(5), 962-976. doi: 10.1039/b818671e
- M2** - MORIN, S., DUONG, T. T., **DABRIN, A.**, COYNEL, A., HERLORY, O., BAUDRIMONT, M., DELMAS, F., DURRIEU, G., SCHÄFER, J., WINTERTON, P., BLANC, G., COSTE, M., 2008. Long-term survey of heavy-metal pollution, biofilm contamination and diatom community structure in the Riou Mort watershed, south-west France. *Environmental Pollution*, 151(3), 532-542. doi: 10.1016/j.envpol.2007.04.023
- M1** - COYNEL, A., SCHÄFER, J., **DABRIN, A.**, GIRARDOT, N., BLANC, G., 2007. Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste. *Water Research*, 41(15), 3420-3428. doi: 10.1016/j.watres.2007.04.019

Articles acceptés ou en révision

- MR1** - BEGORRE, C., **DABRIN, A.**, MASSON, M., EYROLLE, F., MOREREAU, A., LEPAGE, H., MOURIER, B., COQUERY, M. Relevance of using the non-reactive geochemical signature in sediment core to estimate historical tributary contributions. *Journal of Environmental Management*, accepté.
- MR2** - BEGORRE, C., **DABRIN, A.**, MASSON, M., MOURIER, B., EYROLLE, F., LEPAGE, H., MOREREAU, A., COQUERY, M. Historical reconstruction of the contributions of the Rhône River tributaries to suspended particulate matter inputs to the Mediterranean Sea. *Geomorphology*, soumis.
- MR3** - MATHON, B., **DABRIN, A.**, ALLAN, I., LARDY-FONTAN, S., TOGOLA, A., GHESTEM, J.P., TIXIER, C., GONZALEZ, J.L., ALASONATI, E., FERREOL, M., DHERRET, L., YARI, A., RICHARD, L., MOREIRA, A., EON, M., DELEST, B., POLLONO, C., MUNSCHY, C., NOEL-CHERY, E., EL MOSSAOUI, M., STAUB, P.F., MAZZELLA, N., MIEGE, C. Passive integrative samplers, relevant tools to improve regulatory monitoring of chemical quality of aquatic environments ? *Sciences et Méthodes*, accepté.
- MR4** - MATHON, B., FERREOL, M., LARDY-FONTAN, TOGOLA, A., **DABRIN, A.**, ALLAN, I., TIXIER, C., STAUB, P.F., MAZZELLA, N., MIEGE, C. Is POCIS an effective tool for chemical monitoring of surface waters ? Output from one year monitoring at a French national scale. *Science of the total Environment*, soumis.
- MR5** - GOUY, V., LIGER, L., BONNINEAU, C., CARLUER, N., CHAUMOT, A., COQUERY, M., **DABRIN, A.**, MARGOUM, C., PESCE, S. Ardères-Morcille : a research catchment dedicated to the study of the transfer and impact of diffuse agricultural pollution in rivers. *Hydrological Processes*, accepté.

Articles en préparation

- MP1** - **DABRIN, A.**, DHERRET, L., GHESTEM, J.P., GONZALEZ, J.L., YARI, A., MATHON, B., MIEGE, C. Relevance and limits of DGT tool for the regulatory monitoring of inorganic contaminants in surface waters : results of a French national scale study.

Principaux rapports et guides scientifiques

- R37** – YARI, A., **DABRIN, A.**, MASSON, M. 2020. Biais potentiel sur la granulométrie et les concentrations en contaminants dans les matières en suspension échantillonnées par piège à particules. Rapport AQUAREF, 39 p.
- R36** - MATHON, B., **DABRIN, A.**, ALLAN, I., LARDY-FONTAN, S., TOGOLA, A., GHESTEM, J.P., TIXIER, C., GONZALEZ, J.L., FERREOL, M., DHERRET, L., YARI, A., RICHARD, L., MOREIRA, A., EON, M., DELEST, B., NOEL-CHERY, E., EL MOSSAOUI, M., ALASONATI, E., STAUB, P.F., MAZZELLA, N., MIEGE, C. Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques - Rapport AQUAREF (projet RSP Lot E), 2020, 155 p + 19 annexes.
- R35** - MATHON, B, MAZZELLA, N., **DABRIN, A.**, DHERRET, L., YARI, A., RICHARD L., MIEGE, C., TIXIER, C., GONZALEZ, J.L., ALLAN, I., GHESTEM, J.P., TOGOLA, A., EL MOSSAOUI, M., LARDY-FONTAN, S. Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques. Rapport Aquaref, 2018, 18 p.
- R34** - **DABRIN, A.**, MASSON, M., LE BESCOND, C., COQUERY, M. Représentativité des matières en suspension échantillonnées par les pièges à particules dans les cours d'eau. Rapport Aquaref, 2018, 28 p.
- R33** - BONNINEAU, C., CHARTON, A., VOLAT, B., **DABRIN, A.**, LYAUTEY, E., PESCE, S. L'approche PICT pour évaluer l'impact écotoxicologique des contaminants métalliques dans les sédiments. Rapport AFB, Action 46, 2018, 48 p.
- R32** - LARDY-FONTAN, TOGOLA, A., GHESTEM, J.P., LEPOT, B., MATHON, B., **DABRIN, A.**, MIEGE, C., GONZALEZ, J.L., Allan, I. Guide échantillonneurs intégratifs passifs. Opérations d'analyse physico-chimique sur échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE. Recommandations techniques – Edition 2020, 40 p
- R31** - GHESTEM, J.P., LEPOT, B., LARDY-FONTAN, S., TOGOLA, A., GONZALEZ, J.L., **DABRIN, A.**, MATHON, B., MIEGE, C. Guide échantillonneurs intégratifs passifs. Opérations d'échantillonnage par échantillonnage intégratif passif en cours d'eau et eau littorale dans le cadre des programmes de surveillance DCE. Recommandations techniques – Edition 2020, 30 p
- R30** - S.PESCE, B.J.D. FERRARI, C. BONNINEAU, C. CASADO, L. APOTHELOZ-PERRET-GENTIL, A. BOUCHEZ, N., CHEVIRON, M. COQUERY, **A. DABRIN**, S. DAOUK, L. FELIPE DE ALENCASTRO, D. DEGLI-ESPOSTI, N. DUBOIS, E. EGEA, E. FOLLY, A. FOULQUIER, D. GATEUILLE, V. GOUY, M. LAFONT, M. LALUC, B. LODS-CROZET, J.L. LOIZEAU, E. LYAUTEY, F. MARTIN-LAURENT, M. MASSON, C. MENDOZA-LERA, S. MONDY, J.M. MONIER, B. MONTUELLE, C. MOUGIN, P. MULATTIERI, E. NAFFRECHOUX, M. NEYRA, O. PERCEVAL, Y. REYJOL, M. ROSSI, S. SANTIAGO, V. SLAVEYKOVA, P.F. STAUB, A. TLILLI, R. VIVIEN, C. WERMEILLE, A. YARI. 2019. Recommandations d'un collectif franco-suisse d'experts pour une meilleure évaluation de la qualité écotoxicologique des sédiments par l'étude des communautés benthiques, Revue Science Eaux & Territoires, article hors-série, 8 p. DOI : [10.14758/set-revue.2019.hs.04](https://doi.org/10.14758/set-revue.2019.hs.04).
- R29** – PESCE, S., LYAUTEY, E., NAFFRECHOUX, E., FERRARI, B., **DABRIN, A.**, MARGOUM, C., MIEGE, C., MASSON, M., VIVIEN, R., BONNINEAU, C. COMMUSED- Etude structurelle et fonctionnelle des communautés naturelles microbiennes et d'invertébrés du sédiment pour évaluer la qualité écologique de milieux lotiques soumis à une contamination chimique. Projet Agence de l'Eau, Zone atelier bassin du Rhône (AE/ZABR). Rapport, 2019, 51 p.
- R28** – EYROLLE, F., LEPAGE, O., RADA KOVITCH, O., MOURIER, B., **DABRIN, A.** ARCHEORHÔNE- Évolution de l'anthropisation des eaux du Rhône au cours des dernières décennies - La mémoire des sédiments. Projet Agence de l'Eau, Zone atelier bassin du Rhône (AE/ZABR). Rapport, 2019, 53 p.

- R27** – MATHON, B, MAZZELLA, N., **DABRIN, A.**, DHERRET, L., YARI, A., RICHARD L., MIEGE, C., TIXIER, C., GONZALEZ, J.L., ALLAN, I., GHESTEM, J.P., TOGOLA, A., EL MOSSAOUI, M., LARDY-FONTAN, S. Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance réglementaire des milieux aquatiques. Rapport Aquaref, 2018, 18 p.
- R26** – **DABRIN, A.**, MASSON, M., LE BESCOND, C., COQUERY, M. Représentativité des matières en suspension échantillonnées par les pièges à particules dans les cours d'eau. Rapport Aquaref, 2018, 28 p.
- R25** – BONNINEAU, C., CHARTON, A., VOLAT, B., **DABRIN, A.**, LYAUTEY, E., PESCE, S. L'approche PICT pour évaluer l'impact écotoxicologique des contaminants métalliques dans les sédiments. Rapport AFB, Action 46, 2018, 48 p.
- R24** – 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, 127 p.
- R23** – POULIER G., MIEGE C., LE BESCOND C., **DABRIN A.**, GRISOT G., GREGSON M., LAGOUY M., THOLLET F., BUFFET A., DRAMAIS G., LEPAGE H., GATTACCECA J., GAIROARD S., COQUERY M. 2017. Etat des lieux des contaminants prioritaires et émergents dans les matières en suspension du bassin du Rhône. (OSR 4). 96 p.
- R22** – RADAKOVITCH, O., GAIROARD, S., GATTACECCA, J., DELANGHE, D., AMBROSI, J.P., ANGELETTI, B., **DABRIN, A.**, MASSON, M., COQUERY, M., GRISOT, G., PANAY, J., LE BESCOND, C., BRETIER, M., NICOLAUD GOUIN, V. Utilisation de traceurs géochimiques pour déterminer les sources de contaminants particulaires à l'échelle du bassin. 2017.
- R21** – BERNI, C., BUFFET, A., CAMENEN, B., **DABRIN, A.**, LAGOUY, M., LAUNAY, M., LE BESCOND, C., LE COZ, J., MASSON, M., PERRET, E., THOLLET, F. Étude du fonctionnement des pièges à particules dans le canal hydraulique. 2017, 32 p.
- R20** – LE BESCOND, C., LE COZ, J., COQUERY, M., THOLLET, F., PANAY, J., LAGOUY, M., BUFFET, A., POULIER, G., **DABRIN, A.**, MASSON, M., MIEGE, C., DRAMAIS, G., GRISOT, G., GATTACCECA, J., RADAKOVITCH, O., DELANGHE, D., ANGELETTI, B., RAIMBAULT, P., FORNIER, M., LEPAGE, H., PAIRAUD, I. Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particulaires et sur la bancarisation des données pour l'année 2017 (OSR 4). 2017, 36 p.
- R19** – LARDY-FONTAN, S., GUIGUES, N., **DABRIN, A.**, MASSON, M. Les pièges à particules : principes, état de l'art et perspectives pour la surveillance des milieux aquatiques. 2017. 35p.
- R18** – MAZZELLA, N., BERNARD, M., BRETIER, M., **DABRIN, A.**, LE DREAU M., MARGOUM, C., BERHO, C., TOGOLA, A. Evaluation de la dynamique temporelle des métaux et des pesticides organiques dans les cours d'eau. Estimation in situ de la variabilité temporelle au moyen de différentes techniques d'échantillonnage et intégration de pics de contamination. 2017. 56p.
- R17** – LE BESCOND, C., LE COZ, J., COQUERY, M., THOLLET, F., PANAY, J., LAGOUY, M., BUFFET, A., POULIER, G., **DABRIN, A.**, MASSON, M., MIEGE, C., DRAMAIS, G., GRISOT, G., GATTACCECA, J., RADAKOVITCH, O., DELANGHE, D., ANGELETTI, B., RAIMBAULT, P., FORNIER, M., LEPAGE, H., PAIRAUD, I. Rapport sur le fonctionnement du réseau OSR d'observation des flux de matières en suspension et de contaminants particulaires et sur la bancarisation des données pour l'année 2017 (OSR 4). 2016, 27 p.
- R16** – MAGNIER, A., **DABRIN, A.**, COQUERY, M. Comparaison des outils DGT commerciaux et « homemade » pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface. Développement et validation des échantillonneurs passifs : des outils de prélèvements intégrateurs pour l'analyse des substances, 2015, 17 p.
- R15** – LIONARD, E., **DABRIN, A.**, COQUERY, M., GHESTEM, J.P., BOTTA, F., LARROSE, A., MASSON, M. Essai collaboratif sur l'échantillonnage des sédiments de rivière : résultats et recommandations. 2015, 141 p.
- R14** – LARROSE, A., DHERRET, L., **DABRIN, A.**, COQUERY, M. Application de la DGT pour la quantification de As, Sb, Se et V dissous labiles dans les eaux de surface. 2014, 9 p.
- R13** – LIONARD, E., **DABRIN, A.**, COQUERY, M. Méthodologie d'évaluation de tendances spatiales et temporelles des teneurs en contaminants dans les sédiments. Rapport Aquaref, Décembre 2014, 68p.

- R12** - MAGNIER, A., **DABRIN, A.**, COQUERY, M., Développement de la diffusive gradient in thin films (DGT) – mercure et méthylmercure. Rapport Aquaref, Décembre 2014.
- R11** - LARROSE, A., COQUERY, M., **DABRIN, A.**, CHOUBERT, J.M. Caractérisation des formes métalliques - dans les effluents aqueux de raffinerie. 2013, 108 p.
- R10** - **DABRIN, A.**, ROULIER, J.L., NIA, Y., CIFFROY, P., COQUERY, M., 2012. Quels outils pour évaluer le relargage et la biodisponibilité potentiels de sédiments contaminés ? Restitution du programme ANR DIESE (Diagnostic de l'Ecotoxicité des Sediments) – Tâche 2 – Outils métrologiques pour l'évaluation de la fraction biodisponible des contaminants.
- R9** - **DABRIN, A.**, BLANC, G., BOSSY, C. CASTELLE, S., COYNEL, A., DERIENNIC, H., GIRARDOT, N., LAVAUX, G., LISSALDE, J.P., MANEUX, E., MASSON, M., OGGIAN, G., SCHÄFER, J., STRADY, E., 2009. Rapport final du programme « Défi cadmium ». Contamination de l'estuaire de la Gironde et apports fluviaux de la Charente et de la Seudre. Agence de l'Eau Adour-Garonne.
- R8** - **DABRIN, A.**, BLANC, G., BOSSY, C. CASTELLE, S., COYNEL, A., DERIENNIC, H., GIRARDOT, N., LAVAUX, G., LISSALDE, J.P., MANEUX, E., MASSON, M., OGGIAN, G., SCHÄFER, J., STRADY, E., 2007. Rapport intermédiaire du programme « Défi cadmium ». Contamination de l'estuaire de la Gironde et apports fluviaux de la Charente et de la Seudre. Agence de l'Eau Adour-Garonne.
- R7** - BOSSY, C., SCHÄFER, J., COYNEL, A., **DABRIN, A.**, MASSON, M., GIRARDOT, N., MANEUX, E., LAVAUX, G., LISSALDE, J.P., BLANC, G., 2007. Suivi de l'évolution des flux de cadmium dans le Lot et la Garonne en 2006. Rapport scientifique, Agence de l'Eau Adour-Garonne.
- R6** - COYNEL, A., BLANC, G., SCHÄFER, J., MANEUX, E., **DABRIN, A.**, AUDRY, S., BOSSY, C., LAVAUX, G., LISSALDE, J.P., MASSON, M., GIRARDOT, N., CASTELLE, S., 2007. Rôle des retenues de barrage dans le transfert des métaux vers l'estuaire de la Gironde : reconstitution d'un évènement de crue. Plaquette P2 GIS CRUE.
- R5** - MASSON, M., BLANC, G., SCHÄFER, J., COYNEL, A., MANEUX, E., **DABRIN, A.**, AUDRY, S., BOSSY, C., LAVAUX, G., LISSALDE, J.P., GIRARDOT, N., CASTELLE, S., 2007. Traçage métallique des sources agricoles potentielles dans le Bassin Adour-Garonne. Plaquette P2 GIS AGRICULTURE.
- R4** - BOSSY, C., GIRARDOT, N., **DABRIN, A.**, SCHÄFER, J., COYNEL, A., LAVAUX, G., DERIENNIC, H., LISSALDE, J.P., MANEUX, E., CASTELLE, S., MASSON, M., BLANC, G., 2006. Suivi de l'évolution des flux de cadmium émis et transitant dans le système Riou-Mort – Lot – Garonne, année 2006. Rapport scientifique final, Agence de l'eau Adour-Garonne.
- R3** - **DABRIN, A.**, CASTELLE, S., DERIENNIC, H., GIRARDOT, N., MANEUX, E., MASSON, M., OGGIAN, G., SCHÄFER, J., SCHMIDT, S., BLANC, G. 2006. Etude de la contamination métallique dans les sédiments de la Charente entre l'écluse de Saint-Savinien et le pont de l'A10. Rapport scientifique final, Institution Interdépartementale du Fleuve Charente.
- R2** - BOSSY, C., COYNEL, A., SCHÄFER, J., LAVAUX, G., LISSALDE, J.P., MANEUX, E., **DABRIN, A.**, MASSON, M., BLANC, G., 2005. Suivi de l'évolution des flux de cadmium dans le Lot et la Garonne en 2004. Rapport scientifique, Agence de l'Eau Adour-Garonne.
- R1** - COYNEL, A., MANEUX, E., SCHÄFER, J., BOSSY, C., LAVAUX, G., LISSALDE, J.P., **DABRIN, A.**, BLANC, G., 2005. Quantification des sources de cadmium dans le bassin versant de Decazeville. Rapport scientifique, Agence de l'Eau Adour-Garonne.

5. Références bibliographiques

- Allan, I. J., Vrana, B., Greenwood, R., Mills, G., A. Knutsson, J., Holmberg, A., Guigues, N., Fouillac, A., M. Laschi, S. 2006. Strategic monitoring for the European Water Framework Directive. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 25, 704-715
- Allan, I. J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G. A., Fouillac A. M., Greenwood, R. 2008. Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 821-829
- APS (American Physical Society) and MRS (Materials Research Society), 2011. Energy critical elements: securing materials for emerging technologies. <http://www.aps.org/policy/reports/popa-reports/loader.cfm?csModule=security/getfile&PageID=236337>
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Jouanneau, J.M. 2004. 50-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 132, 413-426
- Baalousha, M., Stolpe, B., Lead, J.R. 2011. Flow field-flow fractionation for the analysis and characterization of natural colloids and manufactured nanoparticles in environmental systems: a critical review. *Journal of Chromatography* 1218, 4078-4103
- Babiarz, C.L., Hoffmann, S.R., Shafer, M.M., Hurley, J.P., Andren, A.W., Armstrong, D.E. 2000. A critical evaluation of tangential-flow ultrafiltration for trace metal studies in freshwater systems. 2. Total mercury and methylmercury. *Environmental Science and Technology* 34, 3428-3434
- Bahadori, M., Chen, C., Lewis, S., Rezaei Rashti, M., Cook, F., Parnell, A., Esfandbod, M., Boyd, S. 2019. A novel approach of combining isotopic and geochemical signatures to differentiate the sources of sediments and particulate nutrients from different land uses. *Science of The Total Environment* 655, 129-140
- Bassoullet, P., LeHir, P., Gouleau, D., Robert, S. 2000. Sediment transport over an intertidal mudflat: field investigations and estimation of fluxes within the “Baiede Marennes-Oleron” (France). *Continental Shelf Research* 20, 1635-1653
- Bervoets L, Blust R, De Wit M, Verheyen R. 1997. Relationships between river sediment characteristics and trace metal concentrations in tubificid worms and chironomid larvae. *Environmental Pollution* 95, 345-56
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P. 1999. A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France). *Hydrobiologia* 410, 331-341
- Bouchez, J., Lajeunesse, J., Gaillardet, C., France-Lanord, P., Dutra, M., Maurice, L. 2010. Turbulent mixing in the Amazon River: the isotopic memory of confluences. *Earth Planet Science Letters* 290, 37-43
- Boutier, B., Chiffoleau, J.F., Auger, D., Truquet, I. 1993. Influence of the Loire River on dissolved lead and cadmium concentrations in coastal waters of Brittany. *Estuarine Coastal and Shelf Science* 36, 133-145
- Boyle, E.A., Husted, S.S., Grant, B. 1982. The chemical mass balance of the Amazonplume-II. Copper, nickel and cadmium. *Deep Sea Research* 29, 1355-1364
- Brack, W., Dulio, V., Ågerstrand, M., Allan, I., Altenburger, R., Brinkmann, M., Bunke, D., Burgess, R.M., Cousins, I., Escher, B.I., Hernández, F.J., Hewitt, L.M., Hilscherová, K., Hollender, J., Hollert, H., Kase, R., Klauer, B., Lindim, C., Herráez, D.L., Miège, C., Munthe, J., O'Toole, S., Posthuma, L., Rüdél, H., Schäfer, R.B., Sengl, M., Smedes, F., van de Meent, D., van den Brink, P.J., van Gils, J., van Wezel, A.P., Vethaak, A.D., Vermeirssen, E., von der Ohe P.C., Vrana, B. 2017. Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination in European surface water resources. *Science of the Total Environment* 576, 720-737
- Bradac, P., Behra R., Sigg, L. 2009. Accumulation of cadmium in periphyton under various freshwater speciation conditions. *Environmental Science and Technology* 43, 7291-7296

- Brown, A.G., Carpenter, R.G., Walling, D.E. 2008. Monitoring the fluvial palynomorph load in a lowland temperate catchment and its relationship to suspended sediment and discharge. *Hydrobiologia* 607, 27-40
- Brugmann, L., Hallberg, R., Larsson, C., Löffler, A. 1997. Changing redox conditions in the Baltic Sea deep basins: impacts on the concentration and speciation of trace metals. *Ambio* 26, 107-112
- Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Filella, M., Zhang, J. 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environmental Science and Technology* 32, 2887-2899
- Buykx, S.E.J., Bleijenberg, M., Van den Hoop M.A.G.T., Loch, J.P.G. 2000. The effect of oxidation and acidification on the speciation of heavy metals in sulfide-rich freshwater sediments using a sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 23-7
- C.E. 2000 « Directive 2000/60/CE du Parlement Européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau ». *Journal officiel des Communautés européennes* n° L 327 du 22 décembre 2000
- C.E. 2008 « 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* n° L 348 du 24 décembre 2008
- C.E. 2013 « Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau ». *Journal officiel de l'Union Européenne* n°L 226 du 24 août 2013
- Chen, F., Fang, N., Shi, Z. 2016. Using biomarkers as fingerprint properties to identify sediment sources in a small catchment. *Science of the Total Environment* 557-558, 123-133
- Chiffoleau, J.F., Cossa, D., Auger, D., Truquet, I. 1994. Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Marine Chemistry* 47, 145-158
- Cobelo-García, A., Neira, P., Mil-Homens, M., Caetano, M. 2011. Evaluation of the contamination of platinum in estuarine and coastal sediments (Tagus estuary and prodelta, Portugal). *Marine Pollution Bulletin* 62, 646650
- Cobelo-García, A., Filella, M., Croot, P., Frazzoli, C., Du Laing, G., Ospina-Alvarez, N., Rauch, S., Salaun, P., Schäfer, J., Zimmermann, S. 2015. COST action TD 1407: network on technology-critical elements (NOTICE) - from environmental processes to human health threats. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 15188-15194
- Collins, A.L., Zhang, Y., Walling, D.E., Grenfell, S.E., Smith, P., Grischeff, J., Locke, A., Sweetapple, A., Brogden, D. 2012. Quantifying finegrained sediment sources in the river axe catchment, Southwest England: application of a Monte Carlo numerical modelling framework incorporating local and genetic algorithm optimisation. *Hydrological Processes* 26, 1962-1983
- Comans, R.N.J., van Dijk, C.P.J. 1988. Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature* 336, 151-154
- Cossa, D., Fanget, A. S., Chiffoleau, J. F., Bassetti, M. A., Buscail, R., Dennielou, B., Briggs, K., Arnaud, M., Guédron, S., Berné, S. 2018. Chronology and sources of trace elements accumulation in the Rhône pro-delta sediments (Northwestern Mediterranean) during the last 400 years. *Progress in Oceanography* 163, 161-171
- Cubillas, P., Köhler, S., Prieto, M., Causserand, C., Oelkers, E.H. 2005. How do mineral coatings affect dissolution rates ? An experimental study of coupled CaCO₃ dissolution–CdCO₃ precipitation. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69, 5459-76
- Da Silva, G.S., Jardim, W.F., Fadini, P.S. 2009. Photochemical dissolved gaseous mercury (DGM) formation/consumption in the negro river basin, brazilian amazon. *Journal of the Brazilian Chemistry Society* 20, 1549-1555

- Daye, M., Kadlecova, M., Ouddane, B. 2015. Biogeochemical factors affecting the distribution, speciation, and transport of Hg species in the Deule and Lys Rivers (Northern France). *Environmental Science and Pollution Research* 22, 2708-2720
- Delile, H., Masson, M., Miège, C., Le Coz, J., Poulier, G., Le Bescond, C., Radakovitch, O., Coquery, M. 2020. Hydro-climatic drivers of land-based organic and inorganic particulate micropollutant fluxes: The regime of the largest river water inflow of the Mediterranean Sea. *Water Research* 185
- Di Toro, D.M., Mahony, J.D., Hansen, D.J., Scott, K.J., Carlson, A.R., Ankley, G.T. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology* 26, 96-101
- Dieude, P. 2020. Pertinence du piège à particules pour la surveillance des contaminants inorganiques dans les cours d'eau. Stage de mémoire professionnel 1^{ère} année 53 pages
- Diouf, S., Nawratil de Bono, C. 2015. Dossier Technique & Evaluation de l'impact sur l'environnement des opérations de Gestion Sédimentaire sur le Rhône Genevois - Période 2016–2026. Services Industriels de la ville de Genève (SIG) - Société des Forces Motrices de Chancy-Pougny (SFMCP)
- Diviš, P., M. Leermakers, H. Dočekalová, Gao, Y. 2005. Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382, 1715-1719
- Diviš, P., Szkandera R., Dočekalová, H. 2010. Characterization of sorption gels used for determination of mercury in aquatic environment by diffusive gradients in thin films technique. *Central European Journal of Chemistry* 8, 1103-1107
- Dyer, K.R. 1994. Estuarine sediment transport and deposition. *Sediment Transport and Depositional Processes*, 193-218
- Elbaz-Poulichet, F., Garnier, J.M., Guan, D.M., Martin, J.M., Thomas, A.J. 1996. The conservative behaviour of trace metals (Cd, Cu, Ni and Pb) and as in the surface plume of stratified estuaries: example of the Rhone River (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42, 289-310
- Elbaz-Poulichet, F., Martin, J.M., Huang, W.W., Zhu, J.X. 1987. Dissolved Cd behaviour in some selected French and Chinese Estuaries. Consequences on Cd supply to the ocean. *Marine Chemistry* 22, 125-136
- Evrard, O., Poulenard, J., Némery, J., Ayrault, S., Gratiot, N., Duvert, C., Prat, C., Lefèvre, I., Bonté, P., Esteves, M. 2013. Tracing sediment sources in a tropical highland catchment of central Mexico by using conventional and alternative fingerprinting methods. *Hydrological processes* 27, 911-922
- Fernandez-Gomez, C., Bayona, J.M., Diez, S., 2015. Diffusive gradients in thin films for predicting methylmercury bioavailability in freshwaters after photodegradation. *Chemosphere* 131, 184-191
- Fernandez-Gomez, C., Dimock, B., Hintelmann, H., Diez, S. 2011. Development of the DGT technique for Hg measurement in water: comparison of three different types of samplers in laboratory assays. *Chemosphere* 85, 1452-1457
- Filella, M., Rodríguez-Murillo, J. C. 2017. Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? *Chemosphere* 182, 605-616
- Filella, M., Rodushkin, I. 2018. A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 141, 80-84
- Fremion, F., Courtin-Nomade, A., Bordas, F., Lenain, J.F., Juge, P., Kestens, T., Mourier, B. 2016. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Science of the Total Environment* 562, 201-215
- Gellis, A.C., Walling, D.E. 2011. Sediment source fingerprinting (Tracing) and sediment budgets as tools in targeting river and watershed restoration programs. *Geophysical Monograph Series* 263-291
- Harman, C., Allan, I.J., Vermeirssen, E.L.M. 2012. Calibration and use of the polar organic chemical integrative sampler-a critical review. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31, 2724-2738

- Harper, M.P., Davison, W., Tych, W. 2000. DIFS — a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. *Environmental Modelling and Software* 15, 55-66
- Heemken, O.P., Stachel, B., Theobald, N., Wenclawiak, B.W. 2000. Temporal variability of organic micropollutants in suspended particulate matter of the River Elbe at Hamburg and the River Mulde at Dessau, Germany. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 38, 1131
- Huang, T.L., Zhu, W.H., Chai, B.B., Zhang, Y.Z., Lu, J.S. 2008. Influence of Redox Conditions on Speciation and Assessment of Potential Ecological Risk of Heavy Metals in the Sediment of Fenhe Reservoir. Shaanxi Science and Technology Publishing House, Xi An
- Karn, B. 2011. Inside the radar: select elements in nanomaterials and sustainable nanotechnology. *Journal of Environmental Monitoring* 13, 1184-1189
- Kimoto, A., Nearing, M.A., Zhang, X.C., Powell, D.M. 2006. Applicability of rare earth element oxides as a sediment tracer for coarse-textured soils. *Catena* 65, 214-221
- Komárek, M., Zeman, J. 2004. Dynamics of Cu, Zn, Cd, and Hg release from sediments at surface conditions. *Bulletin of Geosciences* 79, 99-106
- Kottelat, R., Vignati, D.A.L., Chanudet, V., Dominik, J. 2008. Comparison of small and large-scale ultrafiltration systems for organic carbon and metals in freshwater at low concentration factor. *Water Air Soil Pollution* 187, 343-351
- Kottelat, R., Vignati, D.A.L., Garcia-Bravo, A., Dominik, J., Ferrari, B.J.D. 2010. Characterization of trace element geochemistry in continuous flow-through microcosms: a preliminary step to environmentally meaningful ecotoxicological experiments. *Chemosphere* 81, 1407-1415
- Kulaksiz, S., Bau, M. 2013. Anthropogenic dissolved colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters* 362, 43-50
- Kuss, J., 2014. Water-air gas exchange of elemental mercury: an experimentally determined mercury diffusion coefficient for Hg^0 water-air flux calculations. *Limnology and Oceanography* 59, 1461-1467
- Kylander, M.E., Rauch, S., Morrison, G.M., Andam, K. 2003. Impact of automobile emissions on the levels of platinum and lead in Accra, Ghana. *Journal of Environmental Monitoring* 5, 91-95
- Lambs, L., 2004. Interactions between groundwater and surface water at river banks and the confluence of rivers. *Journal of Hydrology* 288, 312-326
- Launay, M., Dugué, V., Faure, J.B., Coquery, M., Camenen, B., Le Coz, J. 2019. Numerical modelling of the suspended particulate matter dynamics in a regulated river network. *Science of the Total Environment* 665, 591-605
- Legout, C., Poulenard, J., Nemery, J., Navratil, O., Grangeon, T., Evrard, O., Esteves, M. 2013. Quantifying suspended sediment sources during runoff events in headwater catchments using spectrophotometry. *Journal of Soils and Sediments* 13, 1478-1492
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J.C., Boughriet, A. 2009. Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deule River (Northern France). *Water Air and Soil Pollution* 198, 31-44
- Lindberg, S.E., Vette, A., Miles, C., Schaedlich, F. 2000. Mercury speciation in natural waters: measurement of dissolved gaseous mercury with a field analyzer. *Biogeochemistry* 48, 237-259
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A. 2000. Development and evaluation of consensus based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39, 20-31
- Miège, C., Mazzella, N., Allan, I., Dulio, V., Smedes, F., Tixier, C., Vermeirssen, E., Brant, J., O'Toole, S., Budzinski, H., Ghestem, J.P., Staub, P.F., Lardy-Fontan, S., Gonzalez, J.L., Coquery, M., Vrana, B. 2015. Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 8, 20-26

- Moerman, R., 1996. Differences between super-centrifuged and membrane-filtrated soil solutions obtained from bulked and non-bulked topsoils by soil centrifugation. *Analytical Bioanalytical Chemistry* 354, 756-759
- Moffitt, J.R., Lee, J.B., Cluzel, P. 2012. The single-cell chemostat: an agarose-based, microfluidic device for high-throughput, single-cell studies of bacteria and bacterial communities. *Lab on a Chip* 12, 1487-1494
- Montero, N., Belzunce-Segarra, M.J., Gonzalez, J.L., Larreta, J., Franco, J. 2012. Evaluation of diffusive gradients in thin-films (DGTs) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the water framework directive. *Marine Pollution Bulletin* 64, 31-39
- Mukundan, R., Radcliffe, D.E., Ritchie, J.C., Risse, L.M., McKinley, R.A. 2010. Sediment fingerprinting to determine the source of suspended sediment in a southern Piedmont stream. *Journal of Environmental Quality* 39, 1328-1337
- Nimick, D.A., McCleskey, B.R., Gammons, C.H., Cleasby, T.E., Parker, S.R. 2007. Diel mercury-concentration variations in streams affected by mining and geothermal discharge. *Science of the Total Environment* 373, 344-355
- O'Driscoll, N.J., Poissant, L., Canario, J., Ridal, J., Lean, D.R.S. 2007. Continuous analysis of dissolved gaseous mercury and mercury volatilization in the upper St. Lawrence river: exploring temporal relationships and UV attenuation. *Environmental Science and Technology* 41, 5342-5348
- Papadopoulos, P., Rowell, D.L. 1988. The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces. *Journal of Soil Science* 39, 23-36
- Parra, M., Trouky, H., Jouanneau, J.M., Grousset, F., Latouche, C., Castaing, P. 1998. Isotopic study (Sr-Nd) of the origin of Holocene fine-grained deposits on the Atlantic littoral, SW France. *Oceanologica Acta* 21, 631-644
- Pelcova, P., Docekalova, H., Kleckerova, A. 2015. Determination of mercury species by the diffusive gradient in thin film technique and liquid chromatography - atomic fluorescence spectrometry after microwave extraction. *Analytica Chimica Acta* 866, 21-26
- Pestana, I. A., Bastos, W. R., Almeida, M. G., Mussu, M. H., Souza, C. M. 2019. Methylmercury in environmental compartments of a hydroelectric reservoir in the Western Amazon, Brazil. *Chemosphere* 215, 758-765
- Peter, D.H., Castella, E., Slaveykova, V.I. 2014. Effects of a reservoir flushing on trace metal partitioning, speciation and benthic invertebrates in the floodplain. *Environmental Science: Processes Impacts* 16, 2692-2702
- Pokrovsky, O. S., Viers, J., Shirokova, L. S., Shevchenko, V. P., Filipov, A. S., Dupré, B. 2010. Dissolved, suspended, and colloidal fluxes of organic carbon, major and trace elements in the Severnaya Dvina River and its tributary. *Chemical Geology* 273, 136-149
- Poulier, G., Launay, M., Le Bescond C., Thollet F., Coquery M., 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. *Science of the Total Environment* 658, 457-473
- Pourret, O., Bollinger, J.C. 2018. Heavy metal - What to do now: To use or not to use? *Science of the Total Environment* 610-611, 419-420
- Pourret, O., Bollinger, J. C., Van Hullebusch, E. D. 2020. On the difficulties of being rigorous in environmental geochemistry studies: some recommendations for designing an impactful paper. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 1267-1275
- Rachou, J., Hendershot, W., Sauvé, S. 2007. Soil organic matter impacts upon fluxes of cadmium in soils measured using diffusive gradients in thin films. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 38, 1619-36
- Rauch, S., Hemond, H.F., Peucker-Ehrenbrink, B. 2004. Recent changes in platinum group element concentrations and osmium isotopic composition in sediments from an urban lake. *Environmental Science and Technology* 38, 396-402

- Rose, L.A., Karwan, D.L., Aufdenkampe, A.K. 2017. Sediment fingerprinting suggests differential suspended particulate matter formation and transport processes across hydrologic regimes. *Journal of Geophysical Research : Biogeosciences* 123, 1213-1229
- Rotman, R., Naylor, L., McDonnell, R., MacNiocaill, C. 2008. Sediment transport on the Freiston Shore managed realignment site: an investigation using environmental magnetism. *Geomorphology* 100, 241-255
- Salbu, B., Steinnes, E. 1995. Trace elements in natural waters. CRC Press, Boca Raton, Florida
- Salomon, W., Förstner, U. 1984. Metals in the Hydrocycle. Berlin, Germany, Springer Verlag 349 S., *Acta hydrochimica hydrobiologica* 13, 267-267
- Savignan, L., Faucher, S., Chéry, P., Lespes, G. 2021. Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state. *Chemosphere*, 271
- Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Von Gunten, U., Wehrli, B. 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313, 1072-1077
- Shiller, A.M., Boyle, E.A. 1991. Trace elements in the Mississippi River Delta outflow region: behaviour at high discharge. *Geochemica Cosmochemica Acta* 55, 3241-3251
- Singhal, R.K., Preetha, J., Karpe, R., Tirumalesh, K., Kumar, S.C., Hegde, A.G. 2006. The use of ultra filtration in trace metal speciation studies in sea water. *Environment International* 32, 224-228
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568
- Sochaczewski, Ł., Tych, W., Davison, B., Zhang, H. 2007. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). *Environmental Modelling and Software* 22, 14-23
- Superville, P.J., Prygiel, E., Mikkelsen, O., Billon, G. 2015. Dynamic behaviour of trace metals in the Deule River impacted by recurrent polluted sediment resuspensions: from diel to seasonal evolutions. *Science of the Total Environment* 506, 585-593
- Sutherland, R.A. 2002. Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry* 17, 353-365
- Tam, N.F.Y., Yap, M.W.Y. 1998. Normalisation and heavy metal contamination in mangrove sediments. *The Science of the Total Environment* 216, 33-39
- Tang, D., Warnken, K.W., Santschi, P.H. 2002. Distribution and partitioning of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Gavelston Bay waters. *Marine Chemistry* 78, 29-45
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Blsson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-51
- Thakur, S.K., Tomar, N.K., Pandeya, S.B. 2006. Influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate. *Geoderma* 130, 2409
- Thollet, F., Le Bescond, C., Lagouy, M., Gruat, A., Grisot, G., Le Coz, J., Coquery, M., Lepage, H., Gairoard, S., Gattacceca, J.C., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O. 2018. BDOH, Rhône Sediment Observatory. Irstea. <https://doi.org/10.17180/OBS.OSR>.
- Tonello, P.S., Rosa, A.H., Abreu Jr, C.H., Menegário, A.A. 2007. Use of diffusive gradients in thin films and tangential flow ultrafiltration for fractionation of Al(III) and Cu(II) in organic-rich river waters. *Analytica Chimica Acta* 598, 162-168
- Turull, M., Komarova, T., Noller, B., Fontas, C., Díez, S. 2018. Evaluation of mercury in a freshwater environment impacted by an organomercury fungicide using diffusive gradient in thin films. *Science of the Total Environment* 621, 1475-1484
- Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay-France, C. 2012. Impact of biofouling on diffusive gradient in thin film measurements in water. *Analytical Chemistry* 84, 3111-3118
- Vdovic, N., Billon, G., Gabelle, C., Potdevin, J.L., 2006. Remobilization of metals from slag and polluted sediments (Case Study: the canal of the Deule River, northern France). *Environmental Pollution* 141, 359-369
- Vrana, B., Klučárová, V., Benická, E., Abou-Mrad, N., Amdany, R., Horáková, S., Draxler, A., Humer, F., Gans, O. 2014. Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial

- variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental Pollution* 184, 101-112
- Walling, D.E. 2013. The evolution of sediment source fingerprinting investigations in fluvial systems. *Journal of Soils and Sediments* 13,1658-1675
- Warren, L.A., Tessier, A., Hare, L. 1998. Modelling cadmium accumulation by benthic invertebrates in situ: the relative contributions of sediment and overlying water reservoirs to organism cadmium concentrations. *Limnology and Oceanography* 43, 1442-54
- Wen, L.S., Santschi, P., Gill, G., Paternostro, C. 1999. Estuarine trace metal distribution in Gavelston Bay: importance of colloidal forms in the speciation of the dissolved phase. *Marine Chemistry* 63, 185-212
- Wen, L.S., Stordal, M.C., Tang, D., Gill, G.A., Santschi, P.H. 1996. An ultraclean crossflow ultrafiltration technique for the study of trace metal phase speciation in seawater. *Marine Chemistry* 55, 129-152
- Windom, H., Smith Jr., R., Rawlinson, C., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., Wattayakorn, G. 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Marine Chemistry* 24, 293-305
- Zebracki, M., Eyrolle-Boyer, F., Evrard, O., Claval, D., Mourier, B., Gairoard, S., Cagnat, X., Antonelli, C. 2015. Tracing the origin of suspended sediment in a large Mediterranean river by combining continuous river monitoring and measurement of artificial and natural radionuclides. *Science of the Total Environment* 502, 122-132
- Zhang, H., Davison, W., Miller, S., Tych, W. 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 4181-92
- Zhang, H., Davison, W. 1995. Performance-characteristics of diffusion gradients in thin films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution. *Analytical Chemistry* 67, 3391-3400
- Zhang, H., Davison, W. 2000. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry* 72, 4447-57
- Zheng, W., Lin, H., Mann, B.F., Liang, L., Gu, B. 2013. Oxidation of dissolved elemental mercury by thiol compounds under anoxic conditions. *Science of the Total Environment* 47, 12827-12834

6. Annexe : présentation synthétique des publications

Available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/watres

Groundwater contributions to metal transport in a small river affected by mining and smelting waste

Alexandra Coynel*, Jörg Schäfer, Aymeric Dabrin, Naïg Girardot, Gérard Blanc

Université Bordeaux 1, UMR CNRS 5805 EPOC Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 October 2006

Received in revised form

20 April 2007

Accepted 24 April 2007

Available online 1 May 2007

Keywords:

Trace metal

Point source

Groundwater

Pollution

Remediation

Smelting waste

ABSTRACT

The Riou Mort watershed, strongly affected by former coal mining and Zn ore treatment, has been the major source of the historical polymetallic pollution of the Lot-Garonne-Gironde fluvial-estuarine system. Two decades after the end of ore treatment, the former industrial area still contributes important amounts of metals/metalloids from various, partly unidentified, sources to the downstream river system. This study presents the high spatial variability of metal/metalloid (Cd, Zn, As, Sb, U, V) concentrations in water and suspended particulate matter (SPM) from eight observation sites during a short, intense flood event. Despite important dilution effects, the observed concentration levels at the different sites suggested additional Cd and Zn inputs, probably from polluted groundwater. This formerly unknown metal source was then localized and characterized by sampling water and SPM along two longitudinal profiles during different hydrological situations. Groundwater inputs of “truly dissolved” ($<0.02 \mu\text{m}$) Cd and Zn occurred along ~ 200 m, contributing 43% and 28% to the total annual (2004) Cd and Zn fluxes in the Riou Mort River. The estimated groundwater concentrations of Cd and Zn ($2500\text{--}6700$ and $83,000\text{--}170,000 \mu\text{g l}^{-1}$, respectively) in the source zone were consistent with values measured in samples from the near aquifer ($5400\text{--}13,000$ and $200,000\text{--}400,000 \mu\text{g l}^{-1}$). The present work induced concrete remediation actions (pumping and treatment of the polluted groundwater), that are expected to strongly reduce dissolved Cd and Zn emissions into the Riou Mort River.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In urban and industrialized areas, the influence of human activities overlays the natural (geology, morphology or climatology) element cycles, strongly affecting water and soil qualities (e.g. Cheung et al., 2003; Cobelo-Garcia et al., 2004; Lee et al., 2006). Trace metal/metalloid inputs from both diffuse and hot-spot sources modify environmental trace metal cycles, especially in watersheds with historical industrial activity (e.g. Macklin et al., 1997; Grousset et al., 1999; Grosbois et al., 2001). For example, industrial wastes in small watersheds may heavily pollute the local ecosystems but also

affect much larger systems (e.g. Santos et al., 2002; Braungardt et al., 2003; Audry et al., 2005). Metal/metalloid contamination of aquatic environments is of great concern at a global scale, where pollution control and remediation represent major challenges for the future. One of the principal environmental objectives of the EC Water Framework Directive is to ensure achievement and maintenance of “good status” for all Community waters by 2015 (Directive 2000/60/EC, European Council, 2000). Therefore, reliable information on the distribution, origin and behaviour of metals/metalloids is needed for a wide range of contrasting watersheds. However, precise source identification and characterization

*Corresponding author. Tel.: +00335 40002967; fax: +00335 56840848.

E-mail address: a.coynel@epoc.u-bordeaux1.fr (A. Coynel).

0043-1354/\$ - see front matter © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.watres.2007.04.019



Long-term survey of heavy-metal pollution, biofilm contamination and diatom community structure in the Riou Mort watershed, South-West France

S. Morin ^{a,b,*}, T.T. Duong ^{a,b}, A. Dabrin ^c, A. Coynel ^c, O. Herlory ^b, M. Baudrimont ^b,
 F. Delmas ^a, G. Durrieu ^b, J. Schäfer ^c, P. Winterton ^d, G. Blanc ^c, M. Coste ^a

^a Unité de Recherche Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux REQE, Cemagref, 50 avenue de Verdun, F-33612 Cestas Cedex, France

^b Equipe Géochimie et Ecotoxicologie des Métaux dans les systèmes Aquatiques GEMA, UMR 5805 EPOC, Université Bordeaux I, Place du Docteur Bertrand Peyneau, F-33120 Arcachon, France

^c Equipe Géochimie et Ecotoxicologie des Métaux dans les systèmes Aquatiques GEMA, UMR 5805 EPOC, Université Bordeaux I, Avenue des Facultés, F-33405 Talence, France

^d Université Paul Sabatier—Toulouse III, 118 route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 4, France

Received 6 October 2006; received in revised form 26 March 2007; accepted 8 April 2007

Periphytic biofilm diatom communities are suitable indicators for the bioassay of elevated levels of metals in contaminated river water.

Abstract

In a metal-polluted stream in the Riou Mort watershed in SW France, periphytic biofilm was analyzed for diatom cell densities and taxonomic composition, dry weight and metal bio-accumulation (cadmium and zinc). Periphytic diatom communities were affected by the metal but displayed induced tolerance, seen through structural impact (dominance of small, adnate species) as well as morphological abnormalities particularly in the genera *Ulnaria* and *Fragilaria*. Species assemblages were characterized by taxa known to occur in metal-polluted environments, and shifts in the community structure expressed seasonal patterns: high numbers of *Eolimna minima*, *Nitzschia palea* and *Pinnularia parvulissima* were recorded in Summer and Autumn, whereas the species *Surirella brebissonii*, *Achnanthes minutissimum*, *Navicula lanceolata* and *Surirella angusta* were dominant in Winter and Spring. Commonly used indices such as the Shannon diversity index and Specific Pollution Sensitivity Index reflected the level of pollution and suggest seasonal periodicity, the lowest diversities being observed in Summer. © 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Geochemical survey; Cadmium; Zinc; Metal bioaccumulation; Biofilms; Periphytic diatoms; Valve abnormalities

1. Introduction

The Gironde estuary exhibits polymetallic pollution which has notable consequences on the biota in the coastal zone; the estuary has been classified as “zone D” by the National

Observation Network (RNO), i.e. it is forbidden to harvest oysters for consumption, production or purification. The largest source of cadmium is located in the former zinc ore treatment area of Decazeville, in the Riou Mort watershed, a small tributary of the Lot River (Boutier et al., 1989; Latouche, 1992). Although metal emissions in the source zones have clearly decreased during the last two decades (Audry et al., 2004), Zn and Cd concentrations in water and suspended particulate matter (SPM) still are high (Coynel, 2005). Moreover, decreasing acceptable threshold concentrations for seafood

* Corresponding author. Unité de Recherche Réseaux, Epuration et Qualité des Eaux REQE, Cemagref, 50 avenue de Verdun, F-33612 Cestas Cedex, France. Tel.: +33 (0)5 57 89 09 90; fax: +33 (0)5 57 89 08 01.

E-mail address: soizic.morin@bordeaux.cemagref.fr (S. Morin).

Assessment of metal contamination in a small mining- and smelting-affected watershed: high resolution monitoring coupled with spatial analysis by GIS

Alexandra Coynel,^{aa} Gérard Blanc,^a Antoine Marache,^b Jörg Schäfer,^a Aymeric Dabrin,^a Eric Maneux,^c Cécile Bossy,^a Matthieu Masson^a and Gilbert Lavaux^a

Received 24th October 2008, Accepted 10th February 2009

First published as an Advance Article on the web 10th March 2009

DOI: 10.1039/b818671e

The Riou Mort River watershed (SW France), representative of a heavily polluted, small, heterogeneous watershed, represents a major source for the polymetallic pollution of the Lot–Garonne–Gironde fluvial–estuarine system due to former mining and ore-treatment activities. In order to assess spatial distribution of the metal/metalloid contamination in the watershed, a high resolution hydrological and geochemical monitoring were performed during one year at four permanent observation stations. Additionally, thirty-five stream sediment samples were collected at representative key sites and analyzed for metal/metalloid (Cd, Zn, Cu, Pb, As, Sb, Mo, V, Cr, Co, Ni, Th, U and Hg) concentrations. The particulate concentrations in water and stream sediments show high spatial differences for most of the studied elements suggesting strong anthropogenic and/or lithogenic influences; for stream sediments, the sequence of the highest variability, ranging from 100% to 300%, is the following: Mo < Cu < Hg < As < Sb < Cd < Zn < Pb. Multidimensional statistical analyses combined with metal/metalloid maps generated by GIS tool were used to establish relationships between elements, to identify metal/metalloid sources and localize geochemical anomalies attributed to local geochemical background, urban and industrial activities. Finally, this study presents an approach to assess anthropogenic trace metal inputs within this watershed by combining lithology-dependent geochemical background values, metal/metalloid concentrations in stream sediments and mass balances of element fluxes at four key sites. The strongest anthropogenic contributions to particulate element fluxes are 90–95% for Cd, Zn and Hg in downstream sub-catchments. The localisation of anthropogenic metal/metalloid sources in restricted areas offers a great opportunity to further significantly reduce metal emissions and restore the Lot–Garonne–Gironde fluvial–estuarine ecosystem.

1. Introduction

Even if many trace elements are essential to life, some of them, such as As, Cd and Hg, are known as environmental pollutants and may strongly affect human health.^{1,2} Natural (rock weathering, erosion) and anthropogenic sources contribute in variable proportions to metal and metalloid concentrations in rivers and sediments. Industrial activities such as mining and ore treatment have worldwide created important pollutant sources that are often located in the vicinity of rivers.^{3–11}

Assessment of the anthropogenic contribution to metals in sediments is generally achieved by comparing the measured environmental metal concentrations with “natural” values, *i.e.* roughly estimated geochemical background derived from typical element concentrations in the continental crust. However, depending on the lithology of the drainage basin, geochemical backgrounds may be very different from average crustal values,

inducing considerable bias in pollution assessment.^{12–16} Therefore, the determination of regional or even local geochemical background may be very important for the identification and characterization of sources and for a reliable evaluation of anthropogenic metal/metalloid inputs into the environment. However, determination of local background levels in small, heterogeneous and strongly human-disturbed watersheds may be difficult.

Stream sediments integrate geochemical signals from the watershed upstream of the sampling site. They are commonly used in environmental studies to evaluate concentrations of chemical elements in soils over wide areas and to identify possible sources of anomalies such as ore deposits (geochemical exploration) or anthropogenic sources.^{6,17–23}

The Riou Mort watershed was strongly perturbed since the 19th century by intense industrial activities such as open-pit coal mining, Zn ore treatment and coal-fired power production. Two decades after the cessation of ore treatment and almost one decade after the shut-down of coal mining, the Riou Mort still represents a major source for the polymetallic pollution of the Lot–Garonne–Gironde fluvial–estuarine system. Although successive remediation efforts have considerably reduced metal inputs into the river system and reservoir sediments,²⁴ the potential social and economic impact of this pollution remains

^aUniversité de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France. E-mail: a.coynel@epoc.u-bordeaux1.fr; Tél +33 540008838

^bUniversité de Bordeaux, EA 4134 GHYMAC, Avenue des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

^cADERA, Cellule de transfert Geotransfert, Centre Condorcet, 33008 PESSAC Cedex, France



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apgeochem

Behavior of arsenic and antimony in the surface freshwater reaches of a highly turbid estuary, the Gironde Estuary, France

Matthieu Masson, Jörg Schäfer*, Gérard Blanc, Aymeric Dabrin, Sabine Castelle, Gilbert Lavaux

Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, Av. des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 December 2008

Accepted 8 May 2009

Available online 18 May 2009

Editorial handling by R. Fuge

ABSTRACT

This study reports on the behavior of two redox-sensitive elements, As and Sb, along the turbidity gradient in the freshwater reaches of the turbid Gironde Estuary. During a 17-month survey, surface water and suspended particulate matter (SPM) were sampled monthly at six sites representing both fluvial branches of the Gironde Estuary. Additionally, two longitudinal high resolution profiles were sampled along the fluvial estuary of the Garonne Branch during two contrasted seasons, i.e. with and without the presence of the maximum turbidity zone (MTZ). Seasonal variability and spatial distribution of dissolved ($<0.2 \mu\text{m}$; $<0.02 \mu\text{m}$) and particulate As, Sb and Fe were measured and combined with SPM data to understand metalloid behavior in the estuarine freshwater turbidity gradient.

At the two main fluvial entries of the Gironde Estuary, dissolved As and Sb concentrations showed strong (by a factor of 2–4) seasonal variations, that were only partly controlled by discharge-related dilution. Seasonal addition of dissolved As and Sb was attributed to the degradation of particulate As and Sb carrier phases in bottom sediment and/or in the adjacent aquifers, rather than release from SPM. In the surface freshwater reaches of the Gironde Estuary, Sb behaved conservatively under all hydrological conditions. In contrast, As was strongly reactive in the presence of the MTZ, with opposite behaviors in the two fluvial branches of the estuary: in the Garonne Branch As was removed from the dissolved phase, whereas in the Dordogne Branch As was added. Redistribution of As between the dissolved and the particulate phases along the turbidity gradient in estuarine freshwater only affected the $<0.02 \mu\text{m}$ fraction, as the $0.02\text{--}0.2 \mu\text{m}$ fraction remained constant ($\sim 300 \text{ ng L}^{-1}$ in September 2005). Accordingly, As removal seemed to be decoupled from concomitant “colloidal” ($0.02\text{--}0.2 \mu\text{m}$) Fe flocculation in the turbidity gradient. The contrasting behavior of dissolved As in the fluvial estuaries of the Garonne and Dordogne Branches was attributed to sorption processes during equilibration of river-borne dissolved As with estuarine SPM forming the MTZ. This equilibrium, described by a distinct distribution coefficient $K_d(\text{As}) \sim 11,000 \text{ L kg}^{-1}$ in the MTZ, resulted in either As release (desorption; Dordogne Branch) or removal (adsorption; Garonne Branch) in the respective fluvial estuaries. A mixing experiment under controlled laboratory conditions tended to support that equilibration between the dissolved phase and MTZ particles may induce both As release and removal in the estuarine freshwater reaches, with As distribution evolving towards a distinct K_d value for increasing SPM concentrations. The long-term survey allowed estimating annual (2004) dissolved fluxes of As and, for the first time Sb, at the main fluvial entries of the Gironde Estuary at 30.7 t a^{-1} and 3.2 t a^{-1} (Garonne River) and at 8.0 t a^{-1} and 2.3 t a^{-1} (Dordogne River), respectively.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Arsenic and Sb are ubiquitous elements, widely dispersed in the environment as a result of natural processes and human activities. By their high toxicity (e.g. Gebel, 1997; Cai et al., 1998; Mandal and Suzuki, 2002 and references therein), As, Sb and their compounds have been considered as pollutants of priority interest by the European Community (Directive 76/464/CEE) for three decades. If As in aquatic systems is largely documented, understanding of Sb behav-

ior in the environment is still very limited (Byrd, 1990; Filella et al., 2002).

Although the Gironde Estuary, one of Europe's largest fluvial-estuarine systems, has long been considered as a well preserved large estuarine system (e.g. fish population, hydrology, eutrophication), it is affected by historical polymetallic pollution (mainly Cd, Zn, Cu, Pb, Hg, Ba; e.g. Jouanneau et al., 1993; Lapaquellerie et al., 1995; Blanc et al., 1999; Audry et al., 2004a,b; Schäfer et al., 2006). Additionally, the part of the Massif Central drained by the two main tributaries of the Gironde Estuary, i.e. the Garonne and Dordogne Rivers (Fig. 1), contains various ore deposits (e.g. Schäfer and Blanc, 2002; Masson et al., 2006). The high geochemical

* Corresponding author. Tel.: +33 540002967; fax: +33 556880848.

E-mail address: j.schaefer@epoc.u-bordeaux1.fr (J. Schäfer).



Contents lists available at ScienceDirect

Estuarine, Coastal and Shelf Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ecss

Dissolved uranium, vanadium and molybdenum behaviours during contrasting freshwater discharges in the Gironde Estuary (SW France)

Emilie Strady, Gérard Blanc, Jörg Schäfer*, Alexandra Coynel, Aymeric Dabrin

Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, Av. des facultés, 33405 Talence cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 February 2009
Accepted 5 May 2009
Available online 13 May 2009

Keywords:
uranium
vanadium
molybdenum
salinity gradient
Gironde Estuary
net fluxes

ABSTRACT

Understanding trace metal behaviour in estuarine environments requires sampling strategies and analytical methods adapted to strong physical and geochemical gradients. In this study, we present a specific sampling strategy covering a wide range of hydrological conditions during nine cruises in 2003–2007 to characterise the behaviour of three dissolved metals (uranium, vanadium and molybdenum) in surface and bottom water along the salinity gradient of the highly turbid macrotidal Gironde Estuary using a solid–liquid extraction. Uranium behaved conservatively whatever the water discharges observed. The slight dissolved U depletion compared to the theoretical dilution line between the fluvial and marine end-members occasionally observed in the low salinity range (0–3) was attributed to the mixing of different water bodies of the Gironde tributaries. In contrast, dissolved V behaviour was largely influenced by the hydrological conditions, showing increasingly pronounced addition with decreasing freshwater discharges, (i.e. increasing residence times of water and particles in the estuary). This addition of dissolved V in the low- to mid-salinity range was attributed to desorption processes observed in the Maximum Turbidity Zone (MTZ). The distribution of dissolved Mo concentrations along the salinity gradient was highly variable. Apparent conservative, and non-conservative behaviours were observed and were related to the concomitance of desorption from SPM, inputs from sediments for additive distribution and biological uptake and removal into sediments for subtractive distribution. Based on the whole database (2003–2007), annual net fluxes to the coastal ocean were estimated for dissolved U (15.5–16.6 tyr^{-1}) and V (31.3–36.7 tyr^{-1}).

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Estuaries play a major role in geochemical cycles of trace metals. Processes occurring in these mixing environments with various physical and chemical gradients affect the partitioning between particulate and dissolved phases reactivity and bio-availability of metals. Understanding trace metal behaviour is crucial for the assessment of potential impacts on the coastal ocean. In oxic aquatic freshwater environments, uranium (U), vanadium (V) and molybdenum (Mo) are present in their soluble oxidized state: U(VI) as bicarbonates complex in majority (Osmond and Ivanovich, 1992), V(V) as $\text{VO}_2(\text{OH})^{2-}$ (Sadiq, 1988) and Mo(VI) as MoO_4^{2-} (Collier, 1985).

In most studied estuaries, U behaved conservatively along the salinity gradient (Windom et al., 2000). However, in few cases, some local depletion was observed in the low salinity range, and

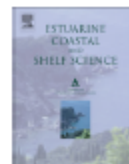
was attributed to changes in alkalinity (Toole et al., 1987; Van Den Berg et al., 1991; Sarin and Church, 1994). Few papers have reported on V geochemistry in estuarine environments suggesting generally conservative behaviour (e.g. Scheldt and Rhine estuaries, Van der Sloot et al., 1985; Tamar Estuary, Van Den Berg et al., 1991). However, local subtraction was also observed and was attributed to local O_2 depletion in the water column (Shiller and Mao, 1999), as its solubility is more important in oxic environments (Wehrli and Stumm, 1989; Emerson and Husted, 1991). In sediments, V may be released from pore water during Organic Matter (OM) degradation (Audry et al., 2006). Although, V is not considered as a priority pollutant (Directive 2000/60/EC, European Council, 2000), it may have inhibitory effect on enzymatic activity (Jandhyala and Hom, 1983) and its concentration levels in bivalves is surveyed along the French coast (French National Mussel Watch programme RNO, 2006). In contrast, Mo is well known for its toxic effects (e.g. Goldberg et al., 2002), although it is also essential for N_2 -fixing cyanobacteria (Bortels, 1930; Fogg and Wolfe, 1954). Dissolved Mo abundance and biological activity are lower in the marine parts of estuaries (Howarth and Cole, 1985), reflecting its conservative

* Corresponding author.
E-mail address: j.schaefer@epoc.u-bordeaux1.fr (J. Schäfer).



Contents lists available at ScienceDirect

Estuarine, Coastal and Shelf Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ecss

Improving estuarine net flux estimates for dissolved cadmium export at the annual timescale: Application to the Gironde Estuary

Aymeric Dabrin, Jörg Schäfer^a, Gérard Blanc, Emilie Strady, Matthieu Masson, Cécile Bossy, Sabine Castelle, Naïg Girardot, Alexandra Coynel

^a Université de Bordeaux, UMR 5805, EPOC, 33405 Talence, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 April 2009

Accepted 16 July 2009

Available online 23 July 2009

Keywords:

cadmium

Gironde Estuary

long term monitoring

annual dissolved net flux

ABSTRACT

Dissolved Cd (Cd_D) concentrations along the salinity gradient were measured in surface water of the Gironde Estuary during 15 cruises (2001–2007), covering a wide range of contrasting situations in terms of hydrology, turbidity and season. During all situations dissolved Cd concentrations displayed maximum values in the mid-salinity range, reflecting Cd addition by chloride-induced desorption and complexation. The daily net Cd_D fluxes from the Gironde Estuary to the coastal ocean were estimated using Boyle's method. Extrapolating Cd_D concentrations in the high salinity range to the freshwater end member using a theoretical dilution line produced 15 theoretical Cd concentrations (Cd_D^0), each representative of one distinct situation. The obtained Cd_D^0 concentrations were relatively similar ($\sim 201 \pm 28 \text{ ng L}^{-1}$) when freshwater discharge Q was $>500 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($508 \leq Q \leq 2600 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), but were highly variable ($340 \pm 80 \text{ ng L}^{-1}$; $247\text{--}490 \text{ ng L}^{-1}$) for low discharge situations ($169 \leq Q \leq 368 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). The respective daily Cd_D net fluxes were $5\text{--}39 \text{ kg day}^{-1}$, mainly depending on freshwater discharge. As this observation invalidates the existing method of estimating annual Cd_D net fluxes, we proposed an empirical model, using representative Cd_D^0 values and daily freshwater discharges for the 2001–2007 period. Subsequent integration produced reliable Cd_D net flux estimates for the Gironde Estuary at the annual timescale that ranged between $3.8\text{--}5.0 \text{ t a}^{-1}$ in 2005 and $6.0\text{--}7.2 \text{ t a}^{-1}$ in 2004, depending on freshwater discharge. Comparing Cd_D net fluxes with the incoming Cd_D fluxes suggested that the annual net Cd_D addition in the Gironde Estuary ranged from 3.5 to 6.7 t a^{-1} , without any clear temporal trend during the past seven years. The annual Cd_D net fluxes did not show a clearly decreasing trend in spite of an overall decrease by a factor ~ 6 in Cd gross fluxes during the past decade. Furthermore, in six years out of seven (except 2003), the annual Cd_D net fluxes even exceeded river borne total (dissolved + particulate) gross Cd fluxes into the estuary. These observations were attributed to progressive Cd desorption from both suspended particles and bottom sediment during various sedimentation–resuspension cycles induced by tidal currents and/or continuous dredging (navigation channel) and diverse intra-estuarine sources (wet deposition, urban sources, and agriculture). Provided that gross fluxes remain stable over time, dissolved Cd exportation from the Gironde Estuary to the coastal ocean may remain at the present level for the coming decade and the estuarine sedimentary Cd stock is forecast to decrease slowly.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrological, sedimentological and biogeochemical processes in estuarine systems strongly modify the quantity and the quality of river borne matter transported from the continent to the coastal ocean. Despite the need for reliable annual net flux data, estuarine net flux estimates are only available for the large minority of the global estuaries and cover very few, mostly dissolved, elements

These estimates are usually valid for one particular day or distinct hydrological situation and, thus, extrapolation from the daily to the annual timescale suffers from many uncertainties due to hydrological variations and complex estuarine processes.

The Gironde Estuary (southwest France) is affected by historic metallic (e.g. Cd, Zn, Hg; Audry et al., 2004a; Schäfer et al., 2006) contamination due to former Zn ore treatment in the industrial basin of Decazeville, that was stopped after a major pollution accident in 1986 (Jouanneau et al., 1999). Despite decreasing Cd inputs due to ongoing remediation efforts since the early 1990s, the Lot-Garonne River system still contributes up to 80% to the annual Cd gross fluxes into the Gironde Estuary (Schäfer et al., 2002b; Audry et al., 2004a).

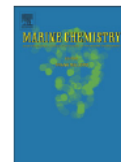
* Corresponding author.

E-mail address: j.schaefer@epoc.u-bordeaux1.fr (J. Schäfer).



Contents lists available at ScienceDirect

Marine Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/marchem

Gaseous mercury at the air–water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France)

Sabine Castelle, Jörg Schäfer*, Gérard Blanc, Aymeric Dabrin, Laurent Lancel, Matthieu Masson

Université de Bordeaux, UMR 5805 EPOC, GEMA (Géochimie et Ecotoxicologie des Métaux dans les systèmes Aquatiques), Av. des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 July 2008

Received in revised form 12 January 2009

Accepted 12 January 2009

Available online 21 January 2009

Keywords:

Elemental mercury

Dissolved gaseous mercury

Turbidity

Photo-reduction

Light limitation

Air/water fluxes

ABSTRACT

The present work aims at better understanding dissolved gaseous Hg production and dynamics in surface water of highly turbid estuaries, where light penetration and photochemical processes in the maximum turbidity zone (MTZ) are very limited. Measurements of dissolved gaseous mercury (DGM) and total gaseous mercury (TGM) in surface water of the MTZ and at the mouth of the Gironde Estuary were carried out at different seasons. Diurnal cycles of DGM concentrations in surface water at both sites, showing variations by a factor of up to 60, may be attributed to photoreduction of Hg(II) by solar radiation. During low-turbidity situations at the estuary mouth, DGM concentrations paralleled the daily evolution of solar radiation. Under highly turbid conditions, DGM concentrations paralleled the daily evolution of the ratio between solar radiation and suspended particulate matter concentrations (rad/SPM) in surface water ($\sim 200\text{--}2000 \text{ mg L}^{-1}$), rather than solar radiation level alone. These results clearly suggest that high SPM levels may constitute an important factor influencing the DGM production in surface water by limiting light penetration. Despite of the generally very high SPM levels in the Gironde estuary, seasonal trends in maximum daily DGM concentrations, saturation and fluxes to the atmosphere were observed. Surface water appeared to be Hg super-saturated most of the time, especially during high radiation periods (300–1500%; May and July) resulting in Hg evasion. However, saturation levels down to 10% were observed during the night and even during the day in winter, when rad/SPM was sufficiently low. Under these conditions, Hg flux from atmosphere to the under saturated surface water may occur. Most of the year, hourly fluxes of Hg⁰ from water to the atmosphere were positive during the day (up to $0.064 \text{ nmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; $12.8 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) and were negative during the night, but in winter they were negative during the whole diurnal cycle ($-0.01 \text{ nmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$; $-2 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$). Integration of the hourly fluxes over 24 h for the different campaigns, and extrapolation to the whole estuary scale suggest that the Gironde Estuary constitutes a Hg⁰ net source to atmosphere during most of the year, with an annual Hg⁰ net flux of $\sim 22 \text{ mol y}^{-1}$. However, this net Hg⁰ flux may probably be counterbalanced by (dry + wet) Hg deposition.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The biogeochemical cycle of Hg includes an important atmospheric component, due to the high volatility of its elemental form and some of its compounds (Fitzgerald et al., 1991; Mason et al., 1994; Mason and Fitzgerald, 1996). Whereas wet deposition and particle settling are unidirectional processes, Hg gas exchange is a bidirectional process (e.g., Poissant et al., 2000; O'Driscoll et al., 2007; Andersson et al., 2008). The transfer and transport of Hg in the global environment imply exchanges between water and air, involving biogeochemical changes of its speciation (Mason et al., 1994; Mason and Fitzgerald, 1996; Fitzgerald and Mason, 1997). For example, any transformation of inorganic Hg such as reduction to Hg⁰ and subsequent evasion, limits the formation of the bioavailable methylated Hg forms, preserving the aquatic food webs (e.g. Heyes et al.,

2006; Whalin et al., 2007). Hg⁰ is the major constituent of the dissolved gaseous mercury (DGM) forms in the open-ocean (Mason and Fitzgerald, 1996; Fitzgerald and Mason, 1997), and it is well-known that the reduction of dissolved Hg(II) to the gaseous Hg⁰ is mostly photochemically induced in seawater and freshwater (e.g. Fitzgerald et al., 1991; Amyot et al., 1997; Canario and Vale, 2004; Rolffhus and Fitzgerald, 2004) and to a lesser extent biologically mediated by bacteria or phytoplankton (Mason et al., 1994; Rolffhus and Fitzgerald, 2004; Whalin et al., 2007; Monperrus et al., 2007). As a result, at the daily scale, a cyclic pattern of DGM concentration in relation with solar intensity is observable in both seawater and freshwater systems (e.g., Lanzillotta and Ferrara, 2001; Fantozzi et al., 2007; O'Driscoll et al., 2007).

The large majority of aquatic ecosystems studied have been found to be Hg⁰-supersaturated relatively to the equilibrium values predicted by Henry's law, and evasion from water bodies is a natural way for regulation of Hg burden (Poissant et al., 2000; O'Driscoll et al., 2007; Andersson et al., 2008). However, the transfer of Hg⁰ from atmosphere to water bodies may be possible when saturation coefficient is low, and

* Corresponding author. Tel.: +33 540002967; fax: +33 556880848.

E-mail address: j.schaefer@epoc.u-bordeaux1.fr (J. Schäfer).



Contents lists available at ScienceDirect

Estuarine, Coastal and Shelf Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ecss

Mercury methylation in the sediments of a macrotidal estuary (Gironde Estuary, south-west France)

Jörg Schäfer*, Sabine Castelle, Gérard Blanc, Aymeric Dabrin, Matthieu Masson, Laurent Lancelleur, Cécile Bossy

Université de Bordeaux, UMR EPOC, Av. des Facultés, 33405 Talence Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 December 2009

Accepted 14 July 2010

Available online 27 July 2010

Keywords:

Hg methylation rates

stable isotope

incubation

dredging

diffusive flux

ABSTRACT

Diagenetic behaviour of mercury species in surface sediments of the highly turbid Gironde Estuary was investigated along 6 vertical profiles, including the water–sediment interface (SWI) in dredged and non-dredged zones. Sediment and pore water were collected for analyses of major redox parameters (e.g. dissolved Fe, Mn and sulphate), dissolved and particulate mono-methyl mercury (MeHg) and divalent mercury (Hg(II)). Concentrations of the dissolved Hg species were clearly (up to 70 times) higher in pore water than in the overlying water column, probably due to the dissolution or degradation of major Hg carrier phases such as Fe oxyhydroxides and particulate organic matter. The different profiles showed maximum MeHg_D concentrations (up to 10 pmol L⁻¹) and MeHg_D/Hg_D ratios (up to 40%) at a few cm below the SWI, suggesting intense *in situ* methylation processes for this zone. Depth-related methylation potential was investigated by spiking the cores with ¹⁹⁹Hg(II) and their subsequent incubation. Methylation of isotopically labelled ¹⁹⁹Hg(II) was measurable in all cores, suggesting that methylation in the studied sediments was efficient in the uppermost ~20 cm below the SWI. The comparison between sediments retrieved inside and outside the navigation channel showed higher methylation potential in dredged sediments and in intertidal sediment, suggesting stimulation of the bacterial activity either by inputs (e.g. fresh organic matter, sulphate) due to pore water renewal or by redox oscillation.

The estimated MeHg_D sediment-to-water flux was greater in non-dredged sediments, probably due to favourable anoxic conditions at the SWI. At the whole estuary scale, the estimated direct sediment to water transfer via passive diffusion was 1.1–2.7 mol yr⁻¹ (210–55 g yr⁻¹) for MeHg_D and 3.8–4.0 mol yr⁻¹ (750–790 g yr⁻¹) for Hg(II)_D, which is roughly equivalent to 15–50% and <3–12% of the respective annual fluvial gross inputs. The estimated dredging-related transfer of pore water Hg species to the water column appeared negligible (~0.02 mol yr⁻¹ (3.1 g yr⁻¹) for MeHg_D and ~0.2 mol yr⁻¹ (41 g yr⁻¹) for Hg(II)_D). Further work should aim at understanding the impact of suspending dredged anoxic sediments in the water column on the estuarine Hg cycle.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Mercury in aqueous environments constitutes a threat to aquatic life and human health, especially when it is present in its methylated form (methyl mercury; MeHg), showing important toxicity and biomagnification along food chains (Murata et al., 1999; Samson and Shenker, 2000; Žižek et al., 2007). Previous studies suggest that Hg may be methylated either biotically (Jensen and Jernelöv, 1969; Gilmour et al., 1992; Benoit et al., 1999; Coelho-Souza et al., 2006; Desrosiers et al., 2006) or abiotically (Celo et al., 2006). It has been

widely reported that sulphate reducing bacteria may play an important role in Hg methylation (Compeau and Bartha, 1985; Gilmour et al., 1992; Benoit et al., 1999; King et al., 2000). Recently, other micro-organisms such as iron-reducing bacteria were reported to contribute to Hg methylation during early diagenetic processes in sediments (Desrosiers et al., 2006; Fleming et al., 2006; Kerin et al., 2006). Anoxic sediments have been widely reported to be major sites of Hg methylation in various aquatic environments such as wetlands or lakes (e.g. Pak and Bartha, 1998; Covelli et al., 1999; Hintelmann et al., 2000; Hines et al., 2004; Goulet et al., 2007), whereas Hg methylation in estuarine sediments is less documented (e.g. Rodríguez Martín-Doimeadios et al., 2004; Heyes et al., 2006). Estuaries constitute transition zones, where strong horizontal and vertical geochemical gradients induce important

* Corresponding author.

E-mail address: jschaefer@epoc.u-bordeaux1.fr (J. Schäfer).



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Coupling geochemical and biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment

Aymeric Dabrin^{*}, Cyrielle L. Durand, Jeanne Garric, Olivier Geffard, Benoit J.D. Ferrari, Marina Coquery

Cemagref, UR MALY, 3bis quai Chauveau, CP 220, F-69336 Lyon, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 October 2011

Received in revised form 27 January 2012

Accepted 24 February 2012

Available online 24 March 2012

Keywords:

Spiked-sediment

Cadmium

DGT

Bioaccumulation

Macroinvertebrates

Ecological traits

ABSTRACT

Sediments are considered as a sink for metals, and the assessment of metal bioavailability for benthic organisms represents a great challenge. Diffusive Gradient in Thin films (DGT), developed to measure labile metals in aquatic media, have more recently been applied to sediment. Nevertheless, few studies have determined the relation between measurements from DGT and bioaccumulation in different benthic organisms. The aim of our work was to determine if labile metal measured by DGT in sediment is representative of bioavailable metal for benthic organisms. We focused our work on Cd and chose to use the diversity of ecological traits from different organisms to better understand the measurement given by DGT. We exposed simultaneously DGT and 3 macroinvertebrates species (the chironomid, *Chironomus riparius*; the amphipod, *Gammarus fossarum*; the mudsnail, *Potamopyrgus antipodarum*) to a natural sediment Cd-spiked at environmental relevant concentrations. The nature of sediment-bound Cd was also determined by means of sequential extractions in order to better interpret DGT measurements. Cadmium concentrations were determined in DGT and in the 3 organisms after one week of exposure. Results provided by DGT indicated that Cd was poorly released from particulate phase to pore water, suggesting that Cd measured by DGT was representative of the pore water labile fraction. Sequential extractions showed that the percentage of Cd bound to carbonate fraction increased simultaneously with Cd-spiking level; hence, this Cd fraction was poorly reactive to supply DGT demand. Cadmium accumulation rates were similar between DGT measurements and *P. antipodarum*, suggesting that labile Cd in pore waters was representative of bioavailable Cd for this species. Cadmium accumulation rates in *C. riparius* were higher than in DGT, demonstrating that *C. riparius* can mobilize Cd bound to carbonate phase. *G. fossarum* showed the lowest Cd accumulation rates, suggesting that they were mainly exposed to Cd from overlaying waters.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Sediment is generally considered as an important compartment to be investigated for evaluating the ecological integrity of an aquatic ecosystem. It provides a habitat for a large diversity of communities, but also serves as a reservoir for many pollutants. Sediment contamination primarily occurs via hydrodynamic processes during which many pollutants present in water are readily adsorbed on colloids that can aggregate with each other and settle to the bottom of aquatic systems (Buffle et al., 1998; Vignati et al., 2005). Once in sediment, the evaluation of pollutant mobility and bioavailability remains difficult because of the complex interactions between their own intrinsic properties, the geochemical/climatic factors and the biodiversity on-place (Munkittrick and McCarty, 1995; Chapman et al., 2003). In particular, the lability and the bioavailability of trace metals in sediments are function of the targeted metal, its colloidal, dissolved and particulate

partition, its speciation, sediment physico-chemical characteristics (i.e., porosity, grain size, organic matter content), redox and pH conditions, and the physiological and ecological characteristics of the exposed organisms. Traditionally, the assessment of metal availability in sediments using a geochemical approach includes measurements of metals in dissolved and particulate phases and chemical extractions of available fractions (Tessier et al., 1979; Buyx et al., 2000). However, the total metal concentration in sediments is generally not a good proxy to predict bioaccumulation or biological effects (Di Toro et al., 1992). It was demonstrated in several case studies that pore water metal concentration was a better tool to assess metal bioavailability in sediment (Di Toro et al., 1992; Ankley et al., 1993a; Berry et al., 1996); nonetheless, pore water metal concentration did not reflect the supply of metals from the particulate phase when particles are ingested by organisms, such as chironomid larvae (Bervoets et al., 1997; Warren et al., 1998). Another parameter which strongly controls metal mobility in sediments is the acid-volatile sulphides (AVS). Acid-volatile sulphides are known to bind trace metals (i.e., Cd, Cu, Ni, Pb and Zn) in marine or freshwater sediments, resulting in insoluble sulphide complexes which reduce metal mobility and toxicity (Di Toro et al., 1992; Ankley et

^{*} Corresponding author. Tel.: +33 4 72 20 89 33.

E-mail address: aymeric.dabrin@cemagref.fr (A. Dabrin).

An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters

C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J.-P. Ghestem, C. Gonzalez, J.-L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, A. Togola, M. Coquery

An intercomparison exercise on passive samplers (PSs) was organized in summer 2010 to measure selected metals, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and pesticides in surface waters. Various PSs were used and compared at two river sites and one marine lagoon. A total of 24 laboratories participated.

We present selected significant results from this exercise, including discussion on quality assurance and quality control for PSs, the interlaboratory variability of field blanks, time weighted average water concentrations and their uncertainties, the representativity of samples from Diffusive Gradient in Thin film, the ability of PSs to achieve lower limits of detection, PAH fingerprints in various PSs compared with spot samples, and the relevance of the permeability reference compound approach to the Polar Organic Chemical Integrative Sampler with pesticides.

These *in situ* intercomparison exercises should enable progress on the harmonization of practices for use of passive sampling, especially for priority chemical monitoring and regulatory programs in compliance with the European Union's Water Framework Directive and the Marine Strategy Framework Directive.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Intercomparison exercise; Marine Strategy Framework Directive (MSFD); Metal; Passive sampling; Pesticide; Polar organic chemical integrative sampler (POCIS); Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH); Priority chemical; Surface water; Water Framework Directive (WFD)

C. Miège*, S. Schiavone, A. Dabrin, M. Coquery
Iristea, UR MALY, 3 bis quai Chauveau, CP 220, 69336 Lyon, France

N. Mazzella
Iristea, UR REBX, 50 Avenue de Verdun, Gazinet, 33612 Cestas Cedex, France

C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola
BRGM, MMA, 3 avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans, Cedex 02, France

C. Gonzalez
Ecole des Mines d'Alès, 6 avenue de Clavières, 30319 Alès Cedex, France

J.-L. Gonzalez
Ifremer, BE, B.P.330, Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer Cedex, France

B. Lalere, S. Lardy-Fontan
LNE, DMSI, 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris, Cedex 15, France

B. Lepot
INERIS, Parc Technologique Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

D. Munaron
Ifremer, LERLR, avenue Jean Monnet, BP 171, 34203 Sète Cedex, France

C. Tixier
Ifremer, RBE-BE-LBCO, rue de l'Île d'Yeu, 44311 Nantes, Cedex 3, France

*Corresponding author.
E-mail: cecile.miege@irstea.fr



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apgeochem

Colloidal and truly dissolved metal(oid) fractionation in sediment pore waters using tangential flow filtration



Aymeric Dabrin*, Jean-Louis Roulier, Marina Coquery

Irstea, UR MALY, 5 Rue de la Doua, CS 70077, 69626 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2012
 Accepted 10 December 2012
 Available online 21 January 2013
 Editorial handling by M. Kersten

ABSTRACT

The partitioning of trace metal(oid)s between colloidal and “truly” dissolved fractions in sediment pore waters is often overlooked due to the analytical challenge; indeed, only small volumes are available and filtration membranes are rapidly clogged. Moreover, metal(oid)s are subject to co-precipitate with Fe. In this study, tangential flow filtration (TFF) was assessed for the fractionation of Fe, Mn, Cu, As, Co, Ni, Zn and Cd in sediment pore waters with a 5 kDa cut-off size membrane. Five natural sediments were collected and used for different tests. Results on blank samples showed that this technique was appropriate for Fe, Mn, Co, Zn, As and Cd. Although the applied concentration factors (CF) were low (<7.4) due to the small available volume of pore waters (50 mL), it was shown that colloidal concentrations obtained from the TFF procedure were similar whatever the applied concentration factor. The mass balance approach showed satisfying results ($100 \pm 25\%$) for Mn, Co, Zn and As. Mass balances were higher than 130% and highly variable for Cd, Ni and Cu. For Fe, mass balance was reproducible but low ($71 \pm 10\%$), probably due to sorption of positively charged Fe oxides on the membrane. Applying this method to five contrasting metal(oid)-contaminated sediments, it was shown that Mn, As, Co and Fe were mainly present in the “truly” dissolved phase (<5 kDa). This technique is a necessary step to assess sediment toxicity and bio-availability of metal(oid)s and could be of great interest for emergent pollutants such as nanometals.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Sediments are considered as sinks for metal(oid)s, recording both natural watershed background and anthropogenic inputs. Within sediments, metal(oid)s are either bound to particles or present in the dissolved fraction of pore waters. In sediment pore waters, major ions and organic matter concentrations are higher than in overlying freshwaters, inducing a significant colloidal complexation of metal(oid)s. Thus, metal(oid)s may occur in the truly dissolved phase (<1 nm) but are also complexed to various ligands covering a wide range of colloid size, from 1 nm to a few μm (Buffle et al., 1998). Colloids in pore waters are a complex mixture of organic (humic and fulvic substances) and inorganic (clays, Fe oxides and hydroxides, Ca carbonates) microparticles or macromolecules. The association of metal(oid)s with colloids is a key factor determining their behaviour, fate, bioavailability and toxicity. Thus, in order to better assess metal(oid) availability in sediments, the determination of partition between colloidal and “truly” dissolved phases represents a great challenge.

Various methods have been reported in the literature to separate colloidal and “truly” dissolved phases. Frontal membrane filtration with different pore sizes (below 0.45 μm) are easy to use,

but the membranes are rapidly clogged and it is difficult to collect a sufficient and representative volume for trace metal analysis. Centrifugation of the pore waters represents another alternative, but the size-exclusion limit is not well defined and this technique is not easy to use in the field (Moerman, 1996). Recently, Baalousha et al. (2011) showed that field flow fractionation (FFF) connected to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) detection allowed determining metal concentrations as a function of colloid size; however, the need for chemical buffers probably alters metal partitioning and distribution. Hence, tangential flow filtration (TFF) represents an interesting alternative, since buffers are not necessary, and it allows concentrating metal species while only involving centrifugation of sediment prior to the TFF procedure. Several authors have reported using this technique for colloidal organic matter sampling in freshwaters (Kilduff and Weber, 1992; Guo et al., 2000; Hoffmann et al., 2000; Morrison and Benoit, 2004) or in coastal and marine waters (Kilduff and Weber, 1992; Buesseler et al., 1996; Wen et al., 1996; Larsson et al., 2002). This technique has also been applied to separate colloidal and “truly” dissolved metals in freshwaters (Wen et al., 1996; Babiarz et al., 2000; Singhal et al., 2006; Tonello et al., 2007; Kottelat et al., 2008, 2010). Nevertheless, only few investigations have been reported on metal partitioning in reducing conditions via the TFF procedure. Cantwell and Burgess (2001) worked on the partitioning of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn, but on artificial interstitial waters of marine sediments. More

* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 20 10 53.
 E-mail address: aymeric.dabrin@irstea.fr (A. Dabrin).



Contents lists available at ScienceDirect

Continental Shelf Research

journal homepage: www.elsevier.com/locate/csr

Research papers

Origin of suspended matter and sediment inferred from the residual metal fraction: Application to the Marennes Oleron Bay, France

Aymeric Dabrin^{b,*}, Jörg Schäfer^a, Olivia Bertrand^a, Matthieu Masson^a, Gérard Blanc^a^a Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33400 Talence, France^b Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua, CS 70077, 69626 Villeurbanne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 June 2012
 Received in revised form
 17 July 2013
 Accepted 22 July 2013
 Available online 2 August 2013

Keywords:

Geochemical signature
 Marennes Oleron Bay
 Gironde Estuary
 Charente Estuary
 Trace metal
 Residual fraction

ABSTRACT

Total and HCl-available (extracted by HCl 1 M) trace metal (V, Cu, As, Cd, Pb and Th) concentrations were measured in suspended particulate matter (SPM) and surface sediments from the Garonne and the Charente Rivers (Southwest France), from their respective estuaries and from the adjacent coastal zone including the Marennes Oleron Bay. The objectives were to explore the potential of trace element signatures in the residual (non-reactive) fraction to trace the origin of particles, i.e. major contaminant carriers, in complex coastal systems. The observation period covered 12 months and a wide range of hydrological conditions.

Selective extractions (HCl 1 M) showed that Pb, Cd and Cu in SPM and surface sediments from the entire system, including freshwater and marine environments, were highly reactive with potentially available fractions representing $64 \pm 13\%$, $60 \pm 18\%$ and $43 \pm 13\%$, of the respective total metal concentrations. In contrast, V, As and Th showed low reactivity, with potentially available fractions lower than $19 \pm 7\%$, $11 \pm 3\%$, and $1.6 \pm 0.9\%$, respectively. Two combinations of Th-normalised (i.e. grain size corrected) metal concentrations in the residual fraction ($(V_{res}+As_{res})/Th_{res}$ and $(Cd_{res}+Cu_{res}+Pb_{res})/Th_{res}$) represented two distinct signatures corresponding to the Charente and Garonne River endmembers. The respective M_{res} signals showed that both SPM and surface sediments sampled in the Marennes Oleron Bay mainly (> 54%) originated from the Gironde Estuary watershed. Furthermore, SPM from the tidal ranges of the Charente Estuary contained close to 100% of particles from the Gironde watershed. These results, together with SPM flux estimates for the Charente River, suggest that particle transport from the Gironde Estuary to the Marennes Oleron Bay accounts for $81,000 \text{ t a}^{-1}$ – $435,000 \text{ t a}^{-1}$, representing 5–29% of the total SPM expulsed by the Gironde Estuary. Application of this novel approach to determine SPM and sediment origin to other aquatic environments may require adapting the choice and association of residual metal concentrations.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Particle transport through estuaries is a major vector for nutrient and pollutant fluxes to the continental shelf zones representing essential areas for sea food production (Horowitz et al., 2001; Neal et al., 1997). The various physical, geochemical and biological processes during transport modify composition and properties of suspended particulate matter (SPM) and control reactivity and fate of the associated trace elements (Turner and Millward, 2000). Offshore mudflats and open lagoons often are sinks for SPM and accumulate trace metals (Salomons and Forstner, 1984) which may be recycled and released to the water column by early diagenesis, bioturbation,

wave dynamics or anthropogenic activities (dredging), especially in shallow waters (Kalnejais et al., 2010).

Trace metals may easily enter the trophic system, accumulate in living organisms and affect ecosystem health, inducing risks for regional economy and/or human health (Harada, 1995; Lancelaur et al., 2011). Accordingly, it is essential to obtain information on sources and fate of particles circulating in the coastal zones to develop efficient sediment management and control strategies.

Coastal zones may receive the drainage of different estuaries (Sánchez-García et al., 2009) and consequently a large variety of SPM characterised by their own chemical and physical properties. The trace element composition of SPM exported to the coastal ocean reflects the (i) background composition of the corresponding watershed due to bedrock weathering, (ii) anthropogenic inputs and (iii) chemical and physical processes occurring during their transport. Many studies focused on SPM/sediment sources, based on source tracing or “fingerprinting” (Wall and Wilding, 1976;

* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 20 10 53; fax: +33 4 78 47 78 75.

E-mail addresses: aymeric.dabrin@irstea.fr, aymeric.dabrin@hotmail.fr (A. Dabrin).

Improved short-term toxicity test protocol to assess metal tolerance in phototrophic periphyton: toward standardization of PICT approaches

Anne Sophie Lambert · Stéphane Pesce ·
Arnaud Foulquier · Josiane Gahou · Marina Coquery ·
Aymeric Dabrin

Received: 25 April 2014 / Accepted: 21 August 2014 / Published online: 30 August 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract Pollution-induced community tolerance (PICT) approaches involve comparing tolerance levels of natural communities to a particular contaminant or a contaminant mixture using short-term toxicity tests performed under controlled conditions. However, results from toxicity tests can be modulated by various environmental and experimental conditions, raising questions about their reproducibility and comparability. In this context, the present study aimed to determine the influence of exposure duration, periphyton suspension concentration, and periphyton maturation stage on the measurement of short-term effects of copper on phototrophic periphyton communities. Our results showed the very weak influence of exposure duration in the tested range (2–6 h) on toxicity level, whereas periphyton biomass in the tested suspension (in terms of both chlorophyll *a* concentrations and dry

weight), proved a crucial determinant in toxicity assessment. Results also highlighted the potential tolerance increase with the periphyton maturation stage. This parameter conditioned the positive linear relationship between tolerance level and periphyton suspension concentration, leading to an increase in the linear regression slope with the maturation stage. This suggests that such a relationship is probably highly periphyton-dependent. Consequently, to enable data toxicity comparisons, an a priori normalization of the periphyton suspension biomass is necessary, and PICT approaches require the use, as much of possible, of periphyton with similar maturation stage. Finally, the present study clearly shows that a better standardization of PICT approaches could help to improve reproducibility. It could thus facilitate the comparison of tolerance levels measured in the same study (e.g., spatial and/or temporal and/or inter-treatment comparison) as well as the comparison obtained from different experimental and in situ research.

Responsible editor: Philippe Garrigues

A. S. Lambert (✉) · S. Pesce · A. Foulquier · J. Gahou ·
M. Coquery · A. Dabrin
Iristea, UR MALY, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua CS
70077, 69626 Villeurbanne cedex, France
e-mail: anne-sophie.lambert@iristea.fr

S. Pesce
e-mail: stephane.pesce@iristea.fr

A. Foulquier
e-mail: arnaud.foulquier@iristea.fr

J. Gahou
e-mail: josiane.gahou@iristea.fr

M. Coquery
e-mail: marina.coquery@iristea.fr

A. Dabrin
e-mail: aymeric.dabrin@iristea.fr

A. Foulquier
INRA, UMR Carrel, 75 av. de Corzent, BP 511,
74203 Thonon-les-Bains, France

Keywords Microbial ecotoxicology · Biofilm · PICT ·
Short-term toxicity tests · Metal

Introduction

The concept of pollution-induced community tolerance (PICT), first introduced by Blanck et al (1988), is an ecotoxicological tool that can help to characterize environmental status, since it takes into account the contamination history of the ecosystem at the community level (Tlili and Montuelle 2011). PICT is based on the fact that chronic exposure of a biological community to a toxicant will induce a succession of species resulting in a replacement of the sensitive species by more tolerant ones (Blanck 2002) and/or specific adaptation such as the establishment of mechanisms for detoxification, thus leading to an increased community tolerance to this

Effects of mixtures of dissolved and particulate contaminants on phototrophic biofilms: new insights from a PICT approach combining toxicity tests with passive samplers and model substances

Arnaud Foulquier · Soizic Morin · Aymeric Dabrin ·
Christelle Margoum · Nicolas Mazzella · Stéphane Pesce

Received: 22 April 2014 / Accepted: 3 July 2014 / Published online: 20 July 2014
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

Abstract Streams located in vineyard areas are particularly exposed to mixtures of dissolved and particulate contaminants such as metals and organic pesticides. In this context, phototrophic biofilms are increasingly used as indicators of river water contaminations through pollution-induced community tolerance (PICT) assessments based on short-term toxicity tests with individual or mixtures of toxicants. We conducted a laboratory experiment to evaluate the relative influence of the dissolved and particulate fractions on the effects of metals and pesticides on phototrophic biofilms in a context of contamination from a vineyard watershed. Three sets of artificial channels were supplied with (i) unfiltered water from a stream reference site, (ii) unfiltered water from a stream contaminated site, and (iii) filtered water (0.45 µm) from the same contaminated site. Biofilm growth, diatom community structure, and dissolved toxicant concentrations differed slightly between channels supplied with unfiltered or filtered water from the contaminated site. However, PICT

assessments with individual toxicants or mixtures of toxicants extracted from passive samplers suggested no significant difference in tolerance to metals and organic pesticides between phototrophic communities supplied with unfiltered or filtered contaminated water. Our results confirm the use of extracts from passive samplers as a promising approach in short-term toxicity tests to characterize impacts of contamination on aquatic communities.

Keywords POCIS · DGT · Diuron · Copper · Freshwater · Photosynthesis · Tolerance · Microbial ecotoxicology

Introduction

Natural freshwater ecosystems are exposed to chemical mixtures generally composed of multiple toxicants such as metals and organic pesticides. Agriculture is a major source of diffuse contamination of surface waters, and so streams located in agricultural regions are particularly exposed to these pollutants. This is especially the case in vineyard areas, viticulture being a major consumer of metals (mainly copper, frequently used as a fungicide; Bereswill et al. 2012) and organic pesticides. For example, in France, the vine-growing sector is the second largest consumer of organic pesticides (20 % by volume) after cereals; this consumption being out of all proportion to the total vine-growing area (less than 4 % of farmland in use; Saint-Ges and Bélis-Bergouignan 2009).

In river water, a large proportion of toxicants, especially metals and hydrophobic pesticides, can be bound to organic and inorganic particulate matter (Schubert et al. 2012), and surface water quality is closely tied to exchanges occurring at the soil–water–sediment interface (Apitz 2005; Salomons 2008). Thus, depending on several parameters such as climate,

Responsible editor: Philippe Garrigues

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s11356-014-3289-6) contains supplementary material, which is available to authorized users.

A. Foulquier (✉) · A. Dabrin · C. Margoum · S. Pesce
Irstea, UR MALY, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua,
CS 70077, 69626 Villeurbanne Cedex, France
e-mail: arnaud.foulquier@gmail.com

S. Morin · N. Mazzella
Irstea, UR EABX, Centre de Bordeaux, 50 avenue de Verdun,
33612 Cestas cedex, France

A. Foulquier
INRA, UMR Carrel, 75 av. de Corzent, BP 511,
74203 Thonon-les-Bains, France



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol

Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an *in situ* intercomparison exercise



A. Dabrin^{a,*}, J.-P. Ghestem^b, E. Uher^c, J.-L. Gonzalez^d, I.J. Allan^e, M. Schintu^f,
N. Montero^g, J. Balaam^h, E. Peinerudⁱ, C. Miège^a, M. Coquery^a

^a Irstea, UR MALY, Freshwater Systems, Ecology and Pollution Research Unit, 5 rue de la Doua, CS 70077, F-69626, Villeurbanne, France

^b BRGM, 3 Avenue C. Guillemin, BP 36009, Orléans Cedex 2, France

^c Irstea, UR HBAN, F-92163, Antony, France

^d Ifremer, Département Biogéochimie et Ecotoxicologie, B.P. 330 Zone Portuaire de Brégaillon, 83507, La Seyne/mer cedex, France

^e Norwegian Institute for Water Research (NIVA), Gaustalleen 21, 0349, Oslo, Norway

^f Università degli Studi di Cagliari, Cagliari, Italy

^g AZTI-Tecnalia, Marine Research Division, Herrera kai, Portualdea z/g, Pasaia, 20110, Spain

^h Cefas, Centre for the Environment, Fisheries and Aquaculture Science, Lowestoft Laboratory, Lowestoft, United Kingdom

ⁱ ALS Scandinavia, Box 511, SE-183 25, Taby, Sweden

ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 June 2015

Received in revised form

25 August 2015

Accepted 27 August 2015

Available online 14 November 2015

Keywords:

DGT

Uncertainty

Blank

Continental waters

Coastal waters

ABSTRACT

Passive sampling devices (PS) are widely used for pollutant monitoring in water, but estimation of measurement uncertainties by PS has seldom been undertaken. The aim of this work was to identify key parameters governing PS measurements of metals and their dispersion. We report the results of an *in situ* intercomparison exercise on diffusive gradient in thin films (DGT) in surface waters. Interlaboratory uncertainties of time-weighted average (TWA) concentrations were satisfactory (from 28% to 112%) given the number of participating laboratories (10) and ultra-trace metal concentrations involved. Data dispersion of TWA concentrations was mainly explained by uncertainties generated during DGT handling and analytical procedure steps. We highlight that DGT handling is critical for metals such as Cd, Cr and Zn, implying that DGT assembly/dismantling should be performed in very clean conditions. Using a unique dataset, we demonstrated that DGT markedly lowered the LOQ in comparison to spot sampling and stressed the need for accurate data calculation.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Reliable chemical monitoring of surface waters has become a crucial issue, especially in the context of the Water Framework Directive (WFD). In particular, there is an emerging need to find cheap and easy alternatives to spot sampling taking into account temporal variability (e.g. flood events, seasons). Several tools have been developed over the years to address this challenge, including bioassays/biosensors, biomonitors, chemical sensor probes and passive samplers (PS).

The last 20 years have seen a surge in the development of PS to enable measurements of a wide range of contaminants in surface waters (e.g. Vrana et al., 2014). PS tools carry many advantages, as

they (i) provide an integrated measure of the contamination over the period of deployment, (ii) preconcentrate contaminants, which enables a lower limit of quantification (LOQ) than classical analysis in spot samples and (iii) simplify the matrix of the sample. Allan et al. (2006) showed that time-weighted average (TWA) concentrations estimated by PS could be used to monitor long-term trends, to screen contaminants at very low concentrations, and to identify sources of pollution. For metals, diffusive gradients in thin films (DGT) and Chemcatcher[®] are the main PS devices used for monitoring surface waters (Allan et al., 2008). The DGT device consists in a plastic piston loaded with a diffusive gel layer backed by an ion-exchange resin gel (Chelex-100). The diffusive gel of the DGT allows to measure metals in ionic form and weakly bound to small inorganic and organic complexes, which represent a fraction of the total metal dissolved concentration (<0.45 μm), commonly called the “labile” fraction. Metal accumulation in the resin is governed by the concentration gradient established in the diffusive

* Corresponding author.

E-mail address: aymeric.dabrin@irstea.fr (A. Dabrin).



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol

Temperature modulates phototrophic periphyton response to chronic copper exposure



Anne Sophie Lambert^{a,*}, Aymeric Dabrin^a, Soizic Morin^b, Josiane Gahou^a,
Arnaud Foulquier^{a,c}, Marina Coquery^a, Stéphane Pesce^a

^a Irstea, UR MALY, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, CS 70077, 69626 Villeurbanne Cedex, France

^b Irstea, UR EABX, Centre de Bordeaux, 33612 Cestas, France

^c Laboratoire d'Écologie Alpine, UMR CNRS 5553, Université Grenoble Alpes, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 July 2015
Received in revised form
1 November 2015
Accepted 2 November 2015
Available online 20 November 2015

Keywords:

Bioaccumulation
Biofilms
Freshwater
Global change
Microbial ecotoxicology
Multi-stress

ABSTRACT

Streams located in vineyard areas are highly prone to metal pollution. In a context of global change, aquatic systems are generally subjected to multi-stress conditions due to multiple chemical and/or physical pressures. Among various environmental factors that modulate the ecological effects of toxicants, special attention should be paid to climate change, which is driving an increase in extreme climate events such as sharp temperature rises. In lotic ecosystems, periphyton ensures key ecological functions such as primary production and nutrient cycling. However, although the effects of metals on microbial communities are relatively well known, there is scant data on possible interactions between temperature increase and metal pollution. Here we led a study to evaluate the influence of temperature on the response of phototrophic periphyton to copper (Cu) exposure. Winter communities, collected in a 8 °C river water, were subjected for six weeks to four thermal conditions in microcosms in presence or not of Cu (nominal concentration of 15 µg L⁻¹). At the initial river temperature (8 °C), our results confirmed the chronic impact of Cu on periphyton, both in terms of structure (biomass, distribution of algal groups, diatomic composition) and function (photosynthetic efficiency). At higher temperatures (13, 18 and 23 °C), Cu effects were modulated. Indeed, temperature increase reduced Cu effects on algal biomass, algal class proportions, diatom assemblage composition and photosynthetic efficiency. This reduction of Cu effects on periphyton may be related to lower bioaccumulation of Cu and/or to selection of more Cu-tolerant species at higher temperatures.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Despite the development of more sustainable industrial and agricultural practices, aquatic environments are still highly affected by metal pollution (Luoma et al. 2008). Among metals, copper (Cu) is ubiquitously present in aquatic environments as a result of both natural and anthropogenic processes, including widespread use as a fungicide and weed-killer (Serra and Guasch, 2009). Copper is one of the leading biopesticides in organic farming (Provenzano et al., 2010). Synthetic organic fungicides are banned in European

organic viticulture, but Cu-based fungicides like CuSO₄ are permitted and even essential for organic wine-growing (EC regulation 473/2002; Komárek et al., 2010). Cu is an essential micronutrient for organisms (Scheinberg, 1991) due to its role in redox reaction catalysis, electron transport, nucleic acid metabolism and various enzymatic activities, but at high concentrations it becomes highly toxic for many aquatic-system organisms (Knezovich et al., 1981). The predicted no-effect concentration (PNEC) for Cu in water is set at 7.8 µg L⁻¹ in the EU (Van Sprang et al., 2007) but only 1.6 µg L⁻¹ in France (INERIS, 2015). Periphyton (or 'biofilm') is a phototrophic and heterotrophic microbial assemblage (including microalgae, bacteria, fungi and heterotrophic protists) embedded in a polysaccharide–protein matrix. In lotic ecosystems like agricultural streams, it provides key ecological functions like primary production and nutrient recycling (Battin et al., 2003). Periphytic microbial communities quickly interact with dissolved substances (Sabater et al., 2007), including toxicants

* Corresponding author.

E-mail addresses: annesophielambert@orange.fr (A.S. Lambert), aymeric.dabrin@irstea.fr (A. Dabrin), soizic.morin@irstea.fr (S. Morin), josiane.gahou@irstea.fr (J. Gahou), arnaud.foulquier@ujf-grenoble.fr (A. Foulquier), marina.coquery@irstea.fr (M. Coquery), stephane.pesce@irstea.fr (S. Pesce).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.004>

0269-7491/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hazardous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jhazmat

Changes in copper toxicity towards diatom communities with experimental warming



Soizic Morin^{a,*}, Anne Sophie Lambert^b, Elena Planes Rodriguez^a, Aymeric Dabrin^b, Marina Coquery^b, Stephane Pesce^b

^a Irstea, UR EABX, 50 avenue de Verdun, 33612 Cestas Cedex, France

^b Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua, CS 70077, 69626 Villeurbanne Cedex, France

HIGHLIGHTS

- Effects of Cu and temperature on biofilms were investigated over 6 weeks.
- Experimental warming modified diatom community structure.
- Cu exposure inhibited algal growth and selected for diatom species.
- Combined stressors generally acted antagonistically.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 December 2016

Received in revised form 3 April 2017

Accepted 5 April 2017

Available online 6 April 2017

Keywords:

Biofilm

Interaction

Metal

PICT

Temperature

ABSTRACT

Biological communities in aquatic environments most commonly face multiple stress, where natural and anthropogenic stressors often act jointly. Their interactions are most easily assessed using short cycle organisms such as periphytic diatoms.

In this experiment, we analyzed the combined effects of copper exposure and warming on diatom successions over 6 weeks. Natural biofilm collected in winter was left to grow in mesocosms exposed or unexposed to realistic Cu concentrations at four different temperatures. Separate and joint impacts of the two stressors were determined through structural and functional endpoints.

Both temperature and copper influenced the biological responses; their interaction, when significant, was always antagonistic. Diatom communities gradually changed with rising temperature. Under copper exposure, the dominant *Planorhynchium lanceolatum* was superseded by *Achnanthes exiguum*, which accounted for about 70% relative abundance in the warmest conditions (18–23 °C). Tolerance to copper was derived from dose–response curves based on photosynthesis inhibition. Cu-induced community tolerance was always found, but it decreased with warming and time.

Biodiversity loss associated with lower Cu tolerance under combined Cu exposure and increasing temperatures evidences the major influence of cumulative stressors on aquatic health. These results highlight the crucial interplay between environmental stressors, which are expected to intensify with climate change.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Water pollution and the protection of water resources and hydro-ecosystems are global issues of international concern. Forecasting threats to aquatic biodiversity due to multiple natural and anthropogenic stressors remains challenging, in particular in the context of global change [1]. Among aquatic organisms, the impor-

tance of periphytic microbial communities (biofilms) is widely recognized for the essential ecological functions they perform (primary production, nutrient cycling, etc.) and their capacity to respond quickly to environmental stressors. Periphytic diatoms, which compose a large proportion of biofilms, have accordingly been included in water quality monitoring for some years, and are used worldwide as biological indicators of hydrosystem health [for a review, see 2].

In running waters, seasonality causes variability in diatom community composition. Rapid reproduction and recolonization of microorganisms favor a community's resilience and ability to resist

* Corresponding author.

E-mail address: soizic.morin@irstea.fr (S. Morin).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.016>

0304-3894/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

USE OF *GAMMARUS FOSSARUM* (AMPHIPODA) EMBRYO FOR TOXICITY TESTING: A CASE STUDY WITH CADMIUM

HÉLÈNE ARAMBOUROU,^{a,*} ALEXANDRE DECAMPS,^a HERVÉ QUÉAU,^a AYMERIC DABRIN,^a DIDIER NEUZERET,^b
 and ARNAUD CHAUMOT^a

^aFreshwater Systems, Ecology, and Pollution Research Unit, National Research Institute of Science and Technology for the Environment and Agriculture (Irstea), Villeurbanne, France

^bViewpoint Life Sciences, Lissieu, France

(Submitted 8 December 2016; Returned for Revision 17 January 2017; Accepted 27 February 2017)

Abstract: The effects of environmental contaminants on arthropod embryo stages have been poorly investigated in ecotoxicology. Moreover, many of these tests used hatching success as the sole metric, although it is possible to detect many more subtle effects. After a detailed description of embryogenesis in *Gammarus fossarum*, the present study reports on the sublethal effects of cadmium (Cd) exposure during embryonic development in *G. fossarum*. Embryos were first directly exposed in multiwell plates throughout the entire embryonic cycle (23 d) to increasing Cd concentrations (0, 1.5, and 3.0 µg/L; 120 embryos/concentration). Then, to assess the representativeness of the gammarid embryo assay performed in multiwell plates, embryos were exposed to similar Cd concentrations through the maternal open brood pouch. Next, to pinpoint sensitive periods of development, embryos were directly exposed to 3.0 µg/L of Cd for shorter periods of time: during gastrulation, organogenesis, and hatching. After hatching, the following parameters were measured in the newborn individuals: 1) body mass; 2) activity of the enzyme phenoloxidase, a key enzyme of the arthropod immune system; and 3) locomotor activity. Phenoloxidase activity was strongly inhibited in newborn individuals of embryos exposed (either in multiwell plates or in the maternal brood pouch) to 3.0 µg/L Cd throughout embryonic development. Furthermore, strong detrimental locomotor effects were observed in newborn individuals of embryos directly exposed to 3.0 µg/L. Exposures for shorter periods of time were not sufficient to induce such effects; no sensitive period could be determined. By bringing new insights into a critical time window of exposure, the gammarid embryo assay could provide a novel and interesting addition to existing bioassays in gammarids. *Environ Toxicol Chem* 2017;36:2436–2443. © 2017 SETAC

Keywords: Embryogenesis Toxic exposure Amphipod Locomotor behavior Phenoloxidase activity

INTRODUCTION

Assays involving embryos of vertebrates such as fish and frog [1,2] are extensively used in toxicology and ecotoxicology. The utilization of embryos can be useful for understanding the mode of action and assessing the teratogenicity of a toxic compound [1]. In addition, because embryos could be the most vulnerable stages within the life history of an organism [3], they have a high potential to serve as a sensitive indicator of toxic exposure. For these reasons, some embryo toxicity tests have been recently proposed in mollusks such as gastropods [4] and bivalves [5]. Despite these advantages, ecotoxicological studies investigating embryos of aquatic arthropods remain rare (but see Lawrence and Poulter [6], Lavolpe et al. [7], and Geffard et al. [8]), and many researchers use hatching success as the sole endpoint of interest [9]. The toxicity of environmental compounds in early life stages is important, because embryo toxicity has been shown to be implicated in population decline [9].

Because of their sensitivity to toxic exposure [10], their abundance in European freshwater systems [11], and the ease with which they can be handled, Gammaridae have been widely used for laboratory toxicity tests [7,8,12]. Because they contribute to the degradation of the organic matter and serve as food for many macroinvertebrates, fish, and amphibians, they

play a major role in the food web [11]. The embryos of *Gammarus fossarum* are carried in the maternal open brood pouch from oviposition to release of the free-swimming juveniles, and are directly exposed to the external medium throughout embryogenesis. In embryos that do not rely on parental protection, 2 strategies are usually used under stressful conditions: the emergency response, which consists of temporarily slowing or suspending development, and adaptive tuning [13]. The latter can produce phenotypes that may or may not be adaptive. Phenotype is maladaptive when it exhibits a lower performance than its antecedent state in the environment encountered. It can occur when embryo defenses are bypassed, when hormonal signaling is interfered with, and when the response to stress is inappropriate [13].

The aim of the present study was to evaluate the potential advantages of using *G. fossarum* embryos in ecotoxicological studies. A detailed description of embryonic development is presented. Then the sensitivity of the embryo stage of *G. fossarum* to toxic exposure, using cadmium (Cd) as a toxic compound, is assessed. Cadmium (a nonessential metal widely detected in freshwater ecosystems) has been shown to be responsible for both endocrine and neurotoxic disruptions in crustaceans [14]. In adults of *Gammarus* spp., exposure to 7.5 µg/L and 3.0 µg/L of Cd caused adverse effects on locomotor behavior [15] and reproduction [8], respectively. Furthermore, Cd exposure impaired embryo development in the amphipods *Pontoporeia affinis* [16] and *G. fossarum* [8]. First, *Gammarus* embryos were directly exposed in multiwell plates to environmental Cd concentrations throughout the embryo cycle. Second, to assess the representativeness of the embryo

This article includes online-only Supplemental Data.

* Address correspondence to helene.arambourou@irstea.fr

Published online 2 March 2017 in Wiley Online Library
 (wileyonlinelibrary.com).

DOI: 10.1002/etc.3779



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Influence of temperature in pollution-induced community tolerance approaches used to assess effects of copper on freshwater phototrophic periphyton



Anne Sophie Lambert^a, Aymeric Dabrin^a, Arnaud Foulquier^b, Soizic Morin^c, Christophe Rosy^a, Marina Coquery^a, Stéphane Pesce^{a,*}

^a Irstea, UR MALY, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, BP 32108, 69616 Villeurbanne Cedex, France

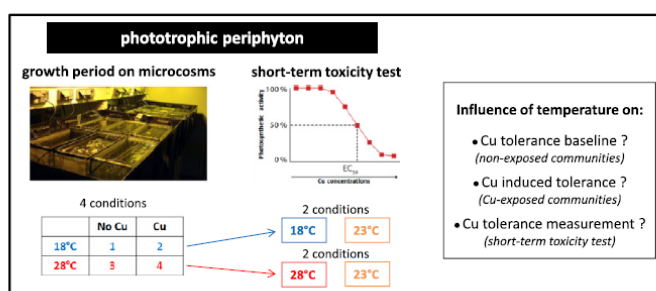
^b Laboratoire d'Écologie Alpine - UMR CNRS 5553, Université Grenoble Alpes, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

^c Irstea, UR EABX, 50 avenue de Verdun, 33612 Cestas, France

HIGHLIGHTS

- The influence of temperature on Cu-induced community tolerance is unknown.
- Temperature can modify the basal capacity of periphyton to tolerate subsequent exposure to Cu.
- Temperature can reduce the acquisition of tolerance of periphyton during chronic exposure to Cu.
- Strategies for modeling the influence of temperature on PICT approaches should be developed.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 March 2017
 Received in revised form 3 July 2017
 Accepted 4 July 2017
 Available online 27 July 2017

Keywords:

Biofilm
 Metal
 Microbial ecotoxicology
 Combined stress
 PICT
 Short-term toxicity tests


ABSTRACT

By measuring levels of tolerance to toxicants in microbial communities using functional toxicity tests under controlled conditions, pollution-induced community tolerance (PICT) approaches offer an effect-based tool to assess the ecological risk of chemicals in aquatic systems. However, induced tolerance of exposed microbial communities cannot always be attributed solely to the presence of toxicants as various environmental factors, such as temperature, can also be involved. Several PICT studies have been conducted to assess the effects of copper (Cu) on phototrophic periphyton, but little is known about the influence of temperature on the response of these microbial communities to acute and chronic exposure to Cu. Here, we report on a microcosm approach to assess the effects of two contrasting temperatures (18 °C and 28 °C) on (i) the baseline level of Cu tolerance in non-Cu-exposed phototrophic periphyton (i.e. effect of temperature on tolerance baseline), (ii) Cu tolerance acquisition by phototrophic periphyton in response to a 3-week chronic exposure to Cu at a nominal concentration of 60 µg L⁻¹ (i.e. effect of temperature on PICT selection) and (iii) tolerance measured during short-term toxicity tests (i.e. effect of temperature on PICT detection). The aim was to evaluate how temperature conditions during the different phases of the PICT approaches may modify the causal relationship between chronic Cu exposure and measured Cu tolerance levels. Our results evidence the influence of temperature both on the basal capacity of phototrophic periphyton to tolerate subsequent exposure to Cu (i.e. influence on tolerance baseline) and on its

* Corresponding author.

E-mail addresses: annesophielambert@orange.fr (A.S. Lambert), aymeric.dabrin@irstea.fr (A. Dabrin), arnaud.foulquier@univ-grenoble-alpes.fr (A. Foulquier), soizic.morin@irstea.fr (S. Morin), christophe.rosy@irstea.fr (C. Rosy), marina.coquery@irstea.fr (M. Coquery), stephane.pesce@irstea.fr (S. Pesce).

Looking at biological community level to improve ecotoxicological assessment of freshwater sediments: report on a first French-Swiss workshop

Stéphane Pesce¹  · Olivier Perceval² · Chloé Bonneau¹ · Carmen Casado-Martinez³ · Aymeric Dabrin¹ · Emilie Lyautey⁴ · Emmanuel Naffrechoux⁵ · Benoit J.D. Ferrari³

Received: 3 October 2017 / Accepted: 25 October 2017 / Published online: 31 October 2017
 © Springer-Verlag GmbH Germany 2017

Abstract The first French-Swiss workshop on ecotoxicology of freshwater sediment communities was co-organized by the French Research Institute of Science and Technology for Environment and Agriculture (Irstea) and the Swiss Centre for Applied Ecotoxicology (Ecotox Centre EAWAG-EPFL) in Villié-Morgon (Beaujolais Region, France) on April 27–28, 2017. The workshop brought together scientists working in different fields of expertise (ecotoxicologists, ecologists, environmental chemists...), environmental stakeholder groups and managers, as well as economic players (start-ups and consultancies) to better connect research needs of potential end-users with research outputs. The objectives of this workshop were (i) to establish the state of the art of research in the characterization of sediment contamination and in the evaluation of the effects on sediment-associated biological communities and ecosystem functioning and (ii) to give an overview of the French and Swiss regulations dealing with

the assessment of contaminated sediments in freshwater ecosystems. The ultimate goal was to collectively identify research needs and knowledge gaps, as well as to highlight ways to improve the ecotoxicological assessment of sediments in freshwater environments by further considering the structure and functions of associated microbial and invertebrate communities.

Keywords Sediment ecotoxicity · Environmental risk assessment · Structural and functional effects · Sediment exposure · Bioavailability · Microbial ecotoxicology · Invertebrates

Context

Among the different compartments of aquatic habitats, sediments play a critical role in biogeochemical cycling and in the maintenance of the biodiversity, and benthic processes often support the base of aquatic food chains. However, sediments are often polluted with contaminants introduced into surface waters as these latter bind predominantly to fine particulate matter settling in “storage habitats,” i.e., the porous matrix and fine deposits, along the river continuum or in lakes and reservoirs. The subsequent accumulation of contaminated sediment can represent a risk for benthic communities of micro- and macro-organisms and thereby disturb the functioning of the ecosystem, even if no signs of pollution are apparent in the water column (Lafont et al. 2010). Moreover, sediments can also act as a source of contaminants which can be transferred to higher trophic levels via the food chain, or be remobilized during sediment resuspension episodes or by re-dissolution from sediment and diffusion from pore water following changes in redox conditions. It is therefore crucial that this complex compartment is evaluated properly following an

Responsible editor: Philippe Garrigues

- ✉ Stéphane Pesce
stephane.pesce@irstea.fr
- ✉ Benoit J.D. Ferrari
benoit.ferrari@centreecotox.ch

¹ Irstea, UR MALY, 5 rue de la Doua, CS20244, 69625 Villeurbanne Cedex, France

² Agence Française pour la Biodiversité, AFB, Le Nadar - Hall C, 5 square Félix Nadar, 94300 Vincennes, France

³ Swiss Centre for Applied Ecotoxicology Eawag-EPFL (Ecotox Centre), EPFL-ENAC-IIE-GE, Station 2, 1015 Lausanne, CH, Switzerland

⁴ Univ. Savoie Mont Blanc, INRA, CARRTEL, 73000 Chambéry, France

⁵ Univ. Savoie Mont Blanc, LCME, 73000 Chambéry, France

Des flux d'eau aux flux de matières en suspension et de contaminants associés : gestion d'un réseau de stations hydro-sédimentaires sur le Rhône

Chloé LE BESCOND^{1,2}, Fabien THOLLET¹, Gaëlle POULIER², Stéphanie GAIROARD³, Hugo LEPAGE⁴,
Flora BRANGER¹, Luc JAMET⁵, Nicolas RAIDELET⁵, Olivier RADAKOVITCH², Aymeric DABRIN²,
Marina COQUERY², Jérôme LE COZ¹

¹ Irstea, UR HHLy, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, BP 32108, F-69616 Villeurbanne Cedex, France chloe.le-bescond@irstea.fr

² Irstea, UR MALY, centre de Lyon-Villeurbanne, F-69616 Villeurbanne, France.

³ Cerege, Aix Marseille Université, INSU, IRD, CNRS : UMR7330, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence, France.

⁴ IRSN, LRTE, 13115 Saint Paul Lez Durance, France.

⁵ Irstea, DSI, pôle Informatique Scientifique, centre de Lyon-Villeurbanne, F-69626 Villeurbanne, France.

RÉSUMÉ. – La Base de Données pour les Observatoires en Hydrologie (BDOH) est un outil de bancarisation qui permet de combiner les mesures de débit, de matières en suspension (MES) et de contaminants particulaires issues d'un même réseau de stations pour calculer des chroniques de flux instantanés et cumulés. Cette application est utilisée dans le cadre de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) pour estimer les flux de MES et de contaminants associés (Hg, PCB,...) en transit dans le Rhône et ses principaux affluents. Cependant, avant le calcul de ces chroniques, les données mères lacunaires doivent être reconstituées. Un test de sensibilité a été mené afin d'évaluer l'impact de différentes méthodes d'estimation des chroniques de concentrations en MES et en Hg particulaire sur les calculs de flux instantanés et cumulés dans le Rhône aux deux stations principales de l'OSR (Jons et Arles). Les résultats montrent que, quelle que soit la méthode d'estimation utilisée, les flux annuels de MES et de Hg particulaire ne diffèrent pas plus de 5 %. A l'échelle mensuelle, en revanche, les différentes méthodes génèrent des variabilités plus élevées (26-51 %). En perspective, ces premiers résultats seront complétés par l'évaluation des incertitudes quantitatives sur les calculs de flux particulières.

Mots-clés : Base de données, débit, flux particulaire, sédiments, série temporelle

From water fluxes to suspended particulate matter and associated contaminant fluxes: management of hydro-sedimentary stations on the Rhône River

ABSTRACT. – The database for hydrological observatories (BDOH) is an efficient tool for storage which allows the combination of water discharge data, suspended particulate matter (SPM) and particulate contaminants concentrations, produced through a same observatory network, to calculate time series fluxes. This application is used in the Rhône Sediment Observatory (OSR) program to estimate SPM and their associated contaminants fluxes along the Rhône River and its main tributaries. However, incomplete time series need to be filled prior to computation in BDOH. Hence, a sensitivity test was run to evaluate the effect of different estimation methods of SPM concentration and particulate mercury time series on final instantaneous and accumulated fluxes on the Rhône River at the two main stations of the OSR network (Jons and Arles). The results demonstrate that the differences between SPM and particulate mercury annual fluxes assessed with different estimation methods are less than 5%. However, at monthly scale, estimation methods can create higher differences (26-51%). In the future, these preliminary results will be completed with the estimation of the uncertainties associated with particle flux measurements.

Keywords: Database, water discharge, particulate flux, sediment, time series

I. INTRODUCTION

Le Rhône représente la principale source de matières en suspension (MES) à la mer Méditerranée [Ferrand *et al.*, 2012]. En 2009, l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) a été créé pour acquérir des données visant à quantifier de manière robuste les flux de MES et de contaminants associés (mercure [Hg], métaux, polychlorobiphényles [PCB], et radionucléides) en transit dans le Rhône, du lac Léman à la mer Méditerranée, à des échelles temporelles allant d'une crue journalière à des bilans annuels. Pour répondre à cet objectif, des stations hydrométriques

préexistantes gérées par l'OFEV, la CNR et la DREAL¹ ont été instrumentées pour assurer le suivi en continu des concentrations en MES et en contaminants particulaires. Ce réseau d'observation multi-partenarial comprend deux stations principales sur le Rhône à Jons et à Arles, complétées par des stations secondaires installées sur les affluents majeurs (e.g. Arve, Saône, Isère, Durance) pour identifier la

¹ Office fédéral suisse de l'environnement (OFEV, Suisse), Compagnie Nationale du Rhône (CNR), Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement (DREAL)



Experimental Warming Differentially Influences the Vulnerability of Phototrophic and Heterotrophic Periphytic Communities to Copper Toxicity

Stéphane Pesce^{1*†}, Anne-Sophie Lambert^{1†}, Soizic Morin², Arnaud Foulquier^{1,3}, Marina Coquery¹ and Aymeric Dabrin¹

OPEN ACCESS

Edited by:

Jean Armengaud,
Commissariat à l'Energie Atomique et
aux Energies Alternatives (CEA),
France

Reviewed by:

Rafael Bosch,
Universidad de les Illes Balears, Spain
Xianhua Liu,
Tianjin University, China

*Correspondence:

Stéphane Pesce
stephane.pesce@irstea.fr

[†]These authors have contributed
equally to this work.

Specialty section:

This article was submitted to
Microbiotechnology, Ecotoxicology
and Bioremediation,
a section of the journal
Frontiers in Microbiology

Received: 30 March 2018

Accepted: 11 June 2018

Published: 02 July 2018

Citation:

Pesce S, Lambert A-S, Morin S,
Foulquier A, Coquery M and
Dabrin A (2018) Experimental
Warming Differentially Influences
the Vulnerability of Phototrophic
and Heterotrophic Periphytic
Communities to Copper Toxicity.
Front. Microbiol. 9:1424.
doi: 10.3389/fmicb.2018.01424

¹ Irstea, UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, Villeurbanne, France, ² Irstea, UR EABX, Centre de Bordeaux, Gazinet-Cestas, France, ³ UMR CNRS 5553, Laboratoire d'Ecologie Alpine, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

Aquatic ecosystems are generally subjected to multiple perturbations due to simultaneous or successive combinations of various natural and anthropogenic environmental pressures. To better assess and predict the resulting ecological consequences, increasing attention should be given to the accumulation of stresses on freshwater ecosystems and its effects on the vulnerability of aquatic organisms, including microbial communities, which play crucial functional roles. Here we used a microcosm study to assess the influence of an experimental warming on the vulnerability of phototrophic and heterotrophic periphytic communities to acute and chronic copper (Cu) toxicity. Natural periphytic communities were submitted for 4 weeks to three different temperatures (18, 23, and 28°C) in microcosms contaminated (at about 15 µg L⁻¹) or not with Cu. The vulnerability of both phototrophic and heterotrophic microbial communities to subsequent acute Cu stress was then assessed by measuring their levels of sensitivity to Cu from bioassays targeting phototrophic (photosynthetic activity) and heterotrophic (β-glucosidase and leucine aminopeptidase extracellular enzymatic activities) microbial functions. We postulated that both the increase in temperature and the chronic Cu exposure would modify microbial community structure, thus leading to changes in the capacity of phototrophic and heterotrophic communities to tolerate subsequent acute exposure to Cu. Our results demonstrated that the influence of temperature on the vulnerability of phototrophic and heterotrophic microbial communities to Cu toxicity can vary greatly according to function studied. These findings emphasize the importance of considering different functional compartments and different functional descriptors to better assess the vulnerability of periphyton to multiple stresses and predict the risks induced by multiple stressors for ecosystem balance and functioning.

Keywords: bioaccumulation, biofilms, extracellular enzymatic activities, freshwater, microbial ecotoxicology, multi-stress, photosynthesis, pollution-induced community tolerance (PICT)



Environmental Concentrations of Copper, Alone or in Mixture With Arsenic, Can Impact River Sediment Microbial Community Structure and Functions

Ayanleh Mahamoud Ahmed^{1,2,3}, Emilie Lyautey², Chloé Bonnineau¹, Aymeric Dabrin¹ and Stéphane Pesce^{1*}

¹ Irstea, UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, Villeurbanne, France, ² CARRTEL, Univ. Savoie Mont Blanc, INRA, Chambéry, France, ³ Centre de Recherche, Université de Djibouti, Djibouti, Djibouti

OPEN ACCESS

Edited by:

Simona Rossetti,
Istituto di Ricerca sulle Acque (IRSA),
Italy

Reviewed by:

Lucia Cavalca,
Università degli Studi di Milano, Italy
Christopher L. Hemme,
The University of Rhode Island,
United States

*Correspondence:

Stéphane Pesce
stephane.pesce@irstea.fr

Specialty section:

This article was submitted to
Microbiotechnology, Ecotoxicology
and Bioremediation,
a section of the journal
Frontiers in Microbiology

Received: 17 April 2018

Accepted: 24 July 2018

Published: 14 August 2018

Citation:

Mahamoud Ahmed A, Lyautey E,
Bonnineau C, Dabrin A and Pesce S
(2018) Environmental Concentrations
of Copper, Alone or in Mixture With
Arsenic, Can Impact River Sediment
Microbial Community Structure
and Functions.
Front. Microbiol. 9:1852.
doi: 10.3389/fmicb.2018.01852

In many aquatic ecosystems, sediments are an essential compartment, which supports high levels of specific and functional biodiversity thus contributing to ecological functioning. Sediments are exposed to inputs from ground or surface waters and from surrounding watershed that can lead to the accumulation of toxic and persistent contaminants potentially harmful for benthic sediment-living communities, including microbial assemblages. As benthic microbial communities play crucial roles in ecological processes such as organic matter recycling and biomass production, we performed a 21-day laboratory channel experiment to assess the structural and functional impact of metals on natural microbial communities chronically exposed to sediments spiked with copper (Cu) and/or arsenic (As) alone or mixed at environmentally relevant concentrations (40 mg kg⁻¹ for each metal). Heterotrophic microbial community responses to metals were evaluated both in terms of genetic structure (using ARISA analysis) and functional potential (using exoenzymatic, metabolic and functional genes analyses). Exposure to Cu had rapid marked effects on the structure and most of the functions of the exposed communities. Exposure to As had almost undetectable effects, possibly due to both lack of As bioavailability or toxicity toward the exposed communities. However, when the two metals were combined, certain functional responses suggested a possible interaction between Cu and As toxicity on heterotrophic communities. We also observed temporal dynamics in the functional response of sediment communities to chronic Cu exposure, alone or in mixture, with some functions being resilient and others being impacted throughout the experiment or only after several weeks of exposure. Taken together, these findings reveal that metal contamination of sediment could impact both the genetic structure and the functional potential of chronically exposed microbial communities. Given their functional role in aquatic ecosystems, it poses an ecological risk as it may impact ecosystem functioning.

Keywords: benthic communities, heterotrophic communities, combined effects, metals, microbial ecotoxicology, enzymatic activities, genetic structure



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants

Masson M.^{*}, Angot H.¹, Le Bescond C., Launay M., Dabrin A., Miège C., Le Coz J., Coquery M.

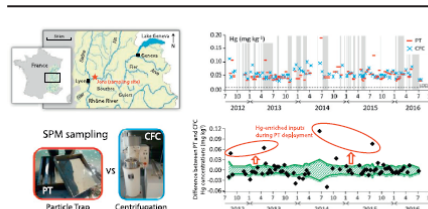
Irstea, UR Riverly, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua CS 20244, 69625 Villeurbanne, France



HIGHLIGHTS

- Particle traps (PTs) collect coarser particles than centrifugation (CFC) reference.
- Hg and PCB differences between PT and CFC come mainly from analytical uncertainties.
- PTs allow integrating variable contaminant concentrations during their deployment.
- PTs are a reliable SPM sampling tool to assess contaminant fluxes at annual scale.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 December 2017
 Received in revised form 10 April 2018
 Accepted 25 April 2018
 Available online xxx

Keywords:

Hydrophobic contaminants
 Continuous flow centrifugation
 Grain size distribution
 Particulate organic matter
 Particle trap
 Rhône River

ABSTRACT

Monitoring hydrophobic contaminants in surface freshwaters requires measuring contaminant concentrations in the particulate fraction (sediment or suspended particulate matter, SPM) of the water column. Particle traps (PTs) have been recently developed to sample SPM as cost-efficient, easy to operate and time-integrative tools. But the representativeness of SPM collected with PTs is not fully understood, notably in terms of grain size distribution and particulate organic carbon (POC) content, which could both skew particulate contaminant concentrations. The aim of this study was to evaluate the representativeness of SPM characteristics (i.e. grain size distribution and POC content) and associated contaminants (i.e. polychlorinated biphenyls, PCBs; mercury, Hg) in samples collected in a large river using PTs for differing hydrological conditions. Samples collected using PTs ($n = 74$) were compared with samples collected during the same time period by continuous flow centrifugation (CFC).

The grain size distribution of PT samples shifted with increasing water discharge: the proportion of very fine silts ($2\text{--}6\ \mu\text{m}$) decreased while that of coarse silts ($27\text{--}74\ \mu\text{m}$) increased. Regardless of water discharge, POC contents were different likely due to integration by PT of high POC-content phytoplankton blooms or low POC-content flood events. Differences in PCBs and Hg concentrations were usually within the range of analytical uncertainties and could not be related to grain size or POC content shifts. Occasional Hg-enriched inputs may have led to higher Hg concentrations in a few PT samples ($n = 4$) which highlights the time-integrative capacity of the PTs. The differences of annual Hg and PCB fluxes calculated either from PT samples or CFC samples were generally below 20%. Despite some inherent limitations (e.g. grain size distribution bias), our findings suggest that PT sampling is a valuable technique to assess reliable spatial and temporal trends of particulate contaminants such as PCBs and Hg within a river monitoring network.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

^{*} Corresponding author.

E-mail address: matthieu.masson@irstea.fr (M. Masson).

¹ Now at Institute for Data, Systems and Society, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA.

Méthodologie d'évaluation des tendances temporelles de contamination dans les sédiments et les matières en suspension des systèmes aquatiques continentaux

Methodology for the evaluation of temporal trends of contaminants concentrations in sediments and suspended solids in continental aquatic systems

■ A. YARI¹, A. DABRIN¹, M. COQUERY^{1*}

¹ Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture (Iristea) – UR RiverLy – Centre de Lyon-Villeurbanne – Villeurbanne

Mots-clés :
Tendance
Sédiments
Matières en suspension
Micropolluants organiques
Métaux
Correction granulométrique
Programme de surveillance

RÉSUMÉ Les directives européennes requièrent que les États membres surveillent la contamination des sédiments continentaux et vérifient que les concentrations en contaminants hydrophobes et métaux dans les sédiments n'augmentent pas de manière significative au cours du temps. En France métropolitaine, les agences de l'eau coordonnent la surveillance des milieux aquatiques continentaux, mais ne disposent pas d'une méthodologie harmonisée permettant d'exploiter les données de contamination des sédiments de surface. À cela s'ajoutent des freins opérationnels, en raison de la difficulté à prélever des sédiments fins et comparables dans le temps résultant de l'hétérogénéité naturelle des sédiments. Aussi, le prélèvement de matières en suspension (MES), qui cible préférentiellement les particules fines, constitue une alternative intéressante au suivi des sédiments de surface. Une réflexion prenant en compte ces difficultés a été menée par Aquaref (Laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques) afin de proposer une méthodologie pour l'évaluation des tendances de contamination des sédiments. Cette méthodologie a été testée à partir des données de surveillance, notamment en normalisant les données pour s'affranchir de la variabilité naturelle des sédiments. Des recommandations sur la qualité nécessaire des chroniques pour une exploitation fiable ont été formulées. Ainsi, sous réserve de disposer de chroniques comportant suffisamment de données et de paramètres normalisateurs, cette méthodologie permet d'identifier des tendances significatives et d'étudier l'évolution temporelle des contaminations à l'échelle d'une station. L'application de cette méthodologie sur des données de MES a permis de démontrer l'intérêt d'effectuer un suivi des MES pour évaluer les tendances de contamination, en raison de l'homogénéité de la fraction échantillonnée au cours du temps. Les comparaisons entre résultats obtenus sur des données de sédiments et de MES montrent que ces dernières peuvent permettre une étude plus fine des tendances. Les approches proposées constituent une première étape pour répondre aux exigences réglementaires, et pour une meilleure exploitation des données de contamination des sédiments.

Keywords:
Trends
Sediment
Suspended solids
Organic micropollutants
Metals
Grain-size correction
Monitoring programs

ABSTRACT European directives require from each Member State to monitor the contamination of continental sediments and confirm that the concentrations of hydrophobic contaminants and metals in sediments do not significantly increase with time. In France, the Water Agencies manage the monitoring of freshwater systems but do not have a fit-for-purpose methodology in order to study the data on sediment contamination monitoring. Moreover, operational obstacles have to be overcome because of the difficulty to collect fine grained sediments which can be compared from year to year, due to the natural variability of sediments. As such, the sampling of suspended solids (SS), which targets small-sized particles, is a promising alternative to surface sediments monitoring. Taking into account these difficulties for data exploitation, several studies have been undertaken by Aquaref in order to elaborate a methodology for the assessment of temporal trends of sediment contamination. Using datasets from environmental monitoring, this methodology was tested, especially by correcting the data to account for the natural variability of sediments. Guidelines on the necessary quality the datasets must fulfil in order to ensure reliable trend assessments have been proposed. Provided that the datasets feature enough data and parameters for data correction, this methodology enables to identify significant trends, and thus to study the temporal evolution of contamination on a monitoring station. The application of this methodology on SS datasets demonstrated the relevance of performing a SS monitoring to assess contamination trends, especially because of the greater homogeneity of the sampled particles fraction during sampling time. Comparisons between results calculated on sediment and SS datasets showed that the latter enable more precise trend assessments. The proposed methodology is a first step in order to meet the regulatory requests, and for a more reliable processing of data on sediment contamination.

Introduction

Les sédiments continentaux de surface constituent un compartiment des milieux aquatiques au sein duquel peuvent s'accumuler, au cours du temps, de nombreux

contaminants organiques hydrophobes et/ou ayant une forte affinité pour la matrice solide (les métaux, par exemple), en particulier pour la fraction fine des sédiments. Bien que ne faisant pas l'objet de normes de qualité environnementales définies au niveau européen, les sédiments font partie des matrices

* Auteur correspondant – Courriel : marina.coquery@irstea.fr



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

The impact of dam flushing event on dissolved trace elements concentrations: Coupling integrative passive sampling and discrete monitoring

M. Bretier^{a,*}, A. Dabrin^a, F. Bessueille-Barbier^b, M. Coquery^a

^a Irstea, UR RiverLy, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, CS 20244, F-69625, Villeurbanne Cedex, France

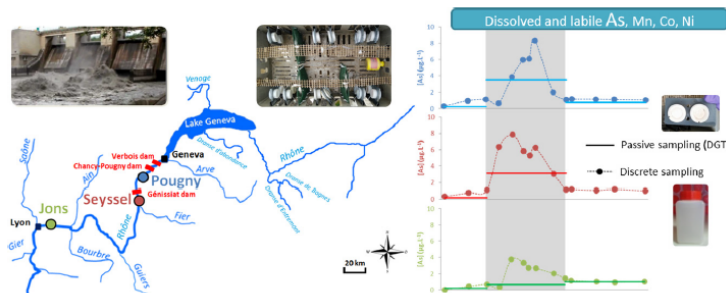
^b Institut des Sciences Analytiques, Université de Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, ENS Lyon, UMR5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France



HIGHLIGHTS

- Dam flushing event was monitored by discrete and DGT sampling over 160 km.
- Dissolved Mn, Ni, Co, As were released from SPM during the 2016 dam flushing event.
- Dissolved and DGT Fe, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn, Hg were unchanged during the flushing event.
- DGT was efficient to assess trace elements temporal variability downstream the dam.
- The proportion and concentrations of reduced As (As^{III}) increased during the event.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2018

Received in revised form 9 November 2018

Accepted 20 November 2018

Available online 22 November 2018

Keywords:

Metals
Reservoir sluicing management
Passive samplers
Arsenic speciation
DGT

ABSTRACT

Sediments accumulation in reservoirs induces water storage capacities reduction and flood risks increases rendering dam flushing or dredging events compulsory for security reasons. Short transient events like dam flushing monitoring is still a great challenge because the suspended sediments and contaminants concentrations increases could occur over only few hours/days and cover tens of kilometres. Since 1942, 21 dam flushing events have been performed on the Upper Rhône River (from Lake Geneva in Switzerland to Lyon in France) in order to evacuate accumulated sediments behind the Verbois dam (Switzerland). We designed an original sampling strategy to assess the 2016 dam flushing event consequences on the spatio-temporal dynamics of dissolved trace elements concentration and to reveal how passive sampling monitoring (Diffusive Gradient in Thin films, DGT) could improve this evaluation. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As and Hg dissolved concentrations were monitored by discrete and passive sampling at 3 stations over 160 km downstream the Verbois dam. Since dissolved Fe, Cu, Cd, Cr, Pb, Zn and Hg concentrations did not show great variations during the flushing event, the DGT efficiency was not fully demonstrated for these elements. In contrast, a sharp increase of Mn, Ni, Co and As dissolved concentrations (up to 22 times) was recorded, resulting mainly from a release from resuspended sediment. The dissolved As increase was mainly caused by reduced arsenic (As^{III}) increase, even monitored 160 km downstream the Verbois dam. The DGT measurements were highly representative of trace elements concentrations and As speciation dynamics in comparison with discrete sampling. Although relatively high dispersion was highlighted for some elements DGT measurements during the flushing event, we showed that DGTs are robust and powerful time-integrative tools to monitor many trace elements more efficiently than discrete sampling during a short transient event on a large spatial scale.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: marie.bretier@irstea.fr (M. Bretier).



Towards simple tools to assess functional effects of contaminants on natural microbial and invertebrate sediment communities

Stéphane Pesce¹ · Sophie Campiche^{2,3} · Carmen Casado-Martinez² · Ayanleh Mahamoud Ahmed^{1,4} · Chloé Bonneau¹ · Aymeric Dabrin¹ · Emilie Lyautey⁴ · Benoit J.D. Ferrari²

Received: 14 June 2019 / Accepted: 6 December 2019 / Published online: 20 December 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Surface sediments can accumulate contaminants that affect microorganisms and invertebrates and disturb benthic ecological functions. However, effects of contaminants on ecological functions supported by sediment communities are understudied. Here, we tested the relevance of two simple tools to assess the ecotoxicological effects of metal contamination on natural sediment communities using particulate organic matter breakdown and decomposition as a functional descriptor. To this aim, we performed a 21-day laboratory microcosm experiment to assess the individual and combined effects of Cu and As (nominal concentration of 40 mg kg⁻¹ dw each) using the bait-lamina method (cellulose, bran flakes, and active coal in PVC strips) as well as artificial tablets (cellulose, bran flakes and active coal embedded in an agar matrix). Sediment toxicity was also evaluated using the standardized ostracod toxicity test. Both the bait-lamina and artificial tablet methods showed low effects of As on organic matter breakdown and decomposition but strong effects of Cu on this important ecological function. Both also showed that the presence of Cu and As in mixture in the sediment induced total inhibition of organic matter breakdown and decomposition. The ostracod toxicity test also showed high toxicity of Cu-spiked and Cu-plus-As-spiked sediments and low toxicity of As-spiked sediments. Besides confirming that artificial organic matter substrates are relevant and useful for assessing the functional effects of contaminants on sediment micro- and macro-organism communities, these results suggest that the proposed methods offer promising perspectives for developing tools for use in assessing functional ecotoxicology in the sediment compartment.

Keywords Bait-lamina test · Functional ecotoxicology · Invertebrates · Metals · Microbial communities · Organic matter

Introduction

In river ecosystems, sediment is a habitat that supports large biological diversity (from viruses to fish) as well as a functional compartment that plays a major role in biogeochemical

cycles (Zoppini and Marxsen, 2011). However, with increasing nutrients, metals, and persistent organic pollutants released into human-dominated watersheds, a large amount of sediments accumulate various contaminants along the river continuum, particularly those exhibiting a strong affinity for particulate matter (Burton, 2013). Significant deposition of such contaminants can represent a risk for benthic communities and disrupt the functioning of aquatic ecosystems. It is therefore crucial to evaluate sediment ecotoxicological quality. This can best be achieved by means of integrated laboratory- and field-based approaches (i.e., weight-of-evidence studies) combining not only exposure-based tools but also effect-based metrics at different levels of biological organization (e.g., Chapman, 1990; Vignati et al., 2007). However, despite a number of ecotoxicological approaches available for evaluating sediment quality, there is a limited number of tools developed at community level (Höss et al., 2011; De Castro-Català et al., 2016; Pesce et al., 2018).

Responsible Editor: Philipp Gariguess

✉ Stéphane Pesce
stephane.pesce@irstea.fr

¹ INRAE, UR RiverLy, 69625 Villeurbanne, France

² Swiss Centre for Applied Ecotoxicology, Ecotox Centre, EPFL-ENAC-IIE-GE, Station 2, 1015 Lausanne, Switzerland

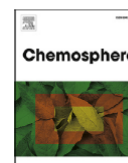
³ EnviBioSoil, Chemin de l'Ochettaz 12, 1025 Saint-Sulpice, Switzerland

⁴ Université Savoie Mont Blanc, INRAE, CARRTEL, 74200 Thonon-les-Bains, France



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

To what extent can the biogeochemical cycling of mercury modulate the measurement of dissolved mercury in surface freshwaters by passive sampling?



M. Bretier^a, A. Dabrin^{a,*}, G. Billon^b, B. Mathon^a, C. Miège^a, M. Coquery^a

^a INRAE, UR RiverLy, Centre de Lyon-Villeurbanne, 5 Rue de La Doua, F-69625, Villeurbanne Cedex, France

^b Univ. Lille, CNRS, UMR 8516, LASIR, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, F-59000, Lille, France

HIGHLIGHTS

- DGT is relevant to integrate annual/diurnal variations of labile Hg concentrations.
- Labile Hg concentration might be overestimated by DGT passive sampling in freshwaters.
- The overestimation was attributed to Hg⁰ capture occurring under favorable conditions.
- ID-GC-ICP-MS enables to quantify representative average MeHg concentration in DGT.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 October 2019

Received in revised form

26 December 2019

Accepted 21 January 2020

Available online 22 January 2020

Handling Editor: Martine Leermakers

Keywords:

DGT

Speciation

Methylmercury

Dissolved gaseous mercury

Rivers

Photoreduction

Time-integration

ABSTRACT

Mercury (Hg) is a pollutant of global concern owing to its great toxicity even at very low concentrations. Its toxicity depends on its chemical forms evidencing the importance to study its speciation. Dissolved Hg (Hg_(d)) and methylmercury (MeHg_(d)) monitoring in surface freshwaters represents a great challenge because of their very low concentrations and substantial temporal variability at different timescales. The Hg_(d) temporal variability depends on the environmental conditions such as the hydrology, water temperature, redox potential (Eh), and solar photo cycle. Passive samplers represent an alternative to improve the assessment of Hg_(d) and MeHg_(d) concentrations in surface freshwaters by integrating their temporal variability. An original sampling strategy was designed to assess the relevance of 3-mercaptopropyl DGT (Diffusive Gradient in Thin films) to integrate *in situ* the temporal variations of labile Hg (Hg_(DGT)) and MeHg (MeHg_(DGT)) concentrations. This strategy was implemented on two rivers to study the dynamics of Hg_(d), Hg_(DGT), MeHg_(d) and MeHg_(DGT) at diurnal and annual timescales. We evidenced that Hg_(DGT) and MeHg_(DGT) concentrations were generally consistent with discrete sampling measurements of Hg_(d) and MeHg_(d) in dynamic surface freshwaters. However, Hg_(DGT) concentrations were overestimated (2–16 times higher) in case of low flow or low water depth, low suspended particulate matter (SPM) concentrations and elevated daily photoperiod. The most probable hypothesis is that such conditions promoted Hg⁰ production, and resulted in Hg⁰ uptake by DGT. Thus, attention should be paid when interpreting Hg_(DGT) concentrations in surface freshwaters in environmental conditions that could promote Hg⁰ production.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Mercury (Hg) is one of the most toxic trace elements in the environment (Sakamoto et al., 2011). In contaminated freshwaters, Hg may cause an inhibition of algae, bacteria and fungi growth, an


increase of embryo-larval death for amphibians and effects on the reproduction and on the growth of zebra fish, guppies and rainbow trout (Samson and Shenker, 2000; Sakamoto et al., 2011). Dissolved mercury (Hg_(d)) is generally present in three main forms in natural freshwaters: inorganic mercury (Hg⁰ and Hg^{II}) and methylmercury (MeHg), the most toxic form of mercury, resulting from the methylation of inorganic Hg by microorganisms (Sakamoto et al., 2011). In addition, Hg is well known to form complexes with organic matter, and MeHg can be involved in metabolic processes

* Corresponding author.

E-mail addresses: aymeric.dabrin@inrae.fr, aymeric.dabrin@irstea.fr (A. Dabrin).

Role of Biofilms in Contaminant Bioaccumulation and Trophic Transfer in Aquatic Ecosystems: Current State of Knowledge and Future Challenges



Chloé Bonnineau , Joan Artigas, Betty Chaumet, Aymeric Dabrin, Juliette Faburé, Benoît J. D. Ferrari, Jérémie D. Lebrun, Christelle Margoum, Nicolas Mazzella, Cécile Miège, Soizic Morin, Emmanuelle Uher, Marc Babut, and Stéphane Pesce

Contents

- 1 Introduction
- 2 Analytical Methods for Quantification of Contaminants in Microbial Biofilms
 - 2.1 Metals
 - 2.2 Organic Contaminants
- 3 Contaminant Bioaccumulation in Microbial Biofilms from Freshwater Ecosystems
 - 3.1 Contaminant Bioaccumulation in Periphytic Biofilms

Electronic supplementary material The online version of this chapter (https://doi.org/10.1007/398_2019_39) contains supplementary material, which is available to authorized users.

C. Bonnineau (✉) · A. Dabrin · C. Margoum · C. Miège · M. Babut · S. Pesce
INRAE, UR RiverLy, Villeurbanne, France
e-mail: chloe.bonnineau@inrae.fr; aymeric.dabrin@inrae.fr; christelle.margoum@inrae.fr; cecile.miege@inrae.fr; marc.babut@inrae.fr; stephane.pesce@inrae.fr

J. Artigas
Université Clermont Auvergne, CNRS, Laboratoire Microorganismes: Génome et Environnement (LMGE), Clermont-Ferrand, France
e-mail: joan.artigas_ajejo@uca.fr

B. Chaumet · N. Mazzella · S. Morin
INRAE, UR EABX, Cestas, France
e-mail: nicolas.mazzella@inrae.fr; soizic.morin@inrae.fr

J. Faburé
Université Paris-Saclay, INRAE, AgroParisTech, UMR ECOSYS, Versailles, France
e-mail: juliette.fabure@agroparistech.fr

B. J. D. Ferrari
Ecotox Centre, Lausanne, Switzerland
e-mail: benoit.ferrari@centreecotox.ch

J. D. Lebrun · E. Uher
INRAE, UR HYCAR, Artemhys, Centre d'Antony, Antony, France
e-mail: jeremie.lebrun@inrae.fr; emmanuelle.uher@upmc.fr

© Springer Nature Switzerland AG 2020
Reviews of Environmental Contamination and Toxicology,
DOI 10.1007/398_2019_39



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere

Partitioning of copper at the confluences of Andean rivers

Mauricio Montecinos^a, Marina Coquery^b, Marco A. Alsina^{c,d}, Marie Bretier^b, Jean-François Gaillard^c, Aymeric Dabrin^b, Pablo Pastén^{a,e,*}

^a Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Av. Vicuña Mackenna, 4860, Macul, Santiago, Chile

^b INRAE, UR Riverly, Centre de Lyon-Villeurbanne, F-69625, Villeurbanne, Cedex, France

^c Department of Civil & Environmental Engineering, Northwestern University, 2145, Sheridan Road, Evanston, IL, USA

^d Department of Construction Engineering and Management, University of Talca, Camino Los Niches Km.1, Curicó, Región del Maule, Chile

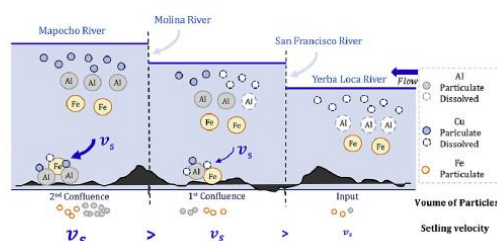
^e Centro de Desarrollo Urbano Sustentable CEDEUS, Pontificia Universidad Católica de Chile, El Comendador, 1916, Providencia, Santiago, Chile



HIGHLIGHTS

- Confluences shift the partition of Cu toward particulate compounds.
- Attenuation of Cu is driven by sorption (pH < 5) and precipitation (pH ~ 7).
- Confluences increase the size and volume of Cu-enriched particles.
- Hydrodynamic processes control mobility and attenuation of Cu.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 October 2019

Received in revised form

29 May 2020

Accepted 2 June 2020

Available online 6 June 2020

Handling Editor: Martine Leermakers

Keywords:

Acid drainage
River confluences
Attenuation
Copper removal
Particle size
Settling velocity

ABSTRACT

The fate of copper (Cu) in rivers impacted by acid drainage remains poorly studied in waters with comparatively low Al and Fe concentrations. This work addresses the role of confluences in controlling the physical and chemical fate of Cu in a system with total molar ratio Cu/Al > 0.2 and Cu/Fe > 0.15. Two consecutive confluences were studied in the upper Mapocho watershed, a densely populated basin with intensive mining located in the Chilean Andes. The inflow had acidic conditions with seasonal variations and Cu up to 9 mg L⁻¹. Lability measurements with diffusive gradient in thin films showed that Cu entered as a dissolved labile form. However, downstream from the confluences a higher pH shifted Cu toward nonlabile compounds and solid phases enriched with Cu. Measurements of x-ray absorption spectroscopy of freshly formed particles showed that composition was dominated by sorbed Cu and Cu(OH)₂(s) precipitates, with a higher proportion of sorbed Cu downstream from confluences when pH < 5. Particle size distributions (PSD) measured in field showed that downstream from the confluences the total volume and average diameter of the suspended particles grew progressively, with estimated mean settling velocities increasing from 0.3 to 4.2 cm s⁻¹. As a result, 7–30% of the influent Cu was removed from the river flow. These results highlight that shifts in chemical partition and PSDs in river confluences and the hydrodynamic environments at the river reach level control the mobility of Cu in systems with high Cu/Al and Cu/Fe.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author. Pontificia Universidad Católica de Chile, Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Av. Vicuña Mackenna, 4860, Macul, Santiago, Chile.
E-mail addresses: mmontecinos1@uc.cl (M. Montecinos), marina.coquery@inrae.fr (M. Coquery), marco.alsina@utalca.cl (M.A. Alsina), marie.bretier@irstea.fr (M. Bretier), jf-gaillard@northwestern.edu (J.-F. Gaillard), aymeric.dabrin@inrae.fr (A. Dabrin), ppasten@ing.puc.cl (P. Pastén).

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127318>

0045-6535/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Contents lists available at ScienceDirect

Environment International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envint

Metal pollution trajectories and mixture risk assessed by combining dated cores and subsurface sediments along a major European river (Rhône River, France)



André-Marie Dendievel^{a,*}, Brice Mourier^{a,*}, Aymeric Dabrin^b, Hugo Delile^b, Alexandra Coynel^c, Antoine Gosset^{a,d}, Yohan Liber^a, Jean-François Berger^e, Jean-Philippe Bedell^a

^a Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR 5023 LEHNA, F-69518 Vaulx-en-Velin Cedex, France

^b INRAE, Centre de Lyon-Villeurbanne, UR RiverLy, F-69625 Villeurbanne Cedex, France

^c Université de Bordeaux, UMR CNRS 5805 EPOC, F-33615 Pessac, France

^d Ecole Urbaine de Lyon, Institut Convergences, Commissariat général aux investissements d'avenir, Atrium, 43 Boulevard du 11 novembre 1918, F-69616 Villeurbanne, France

^e CNRS, Univ Lyon, Université Lyon 2, UMR 5600 EVS-IRG, F-69676 Bron Cedex, France

ARTICLE INFO

Handling Editor: Adrian Covaci

Keywords:

Geo-accumulation index

Geochemical baselines

Metal contamination

Pollution legacy

River sediments

ABSTRACT

In European rivers, research and monitoring programmes have targeted metal pollution from bed and floodplain sediments since the mid-20th century by using various sampling and analysis protocols. We propose to characterise metal contamination trajectories since the 1960s based on the joint use of a large amount of data from dated cores and subsurface sediments along the Rhône River (ca. 512 km, Switzerland–France). For the reconstruction of spatio-temporal trends, enrichment factors (EF) and geo-accumulation (Igeo) approaches were compared. The latter index was preferred due to the recurrent lack of grain-size and lithogenic elements in the dataset. Local geochemical backgrounds were established near (1) the Subalps and (2) the Massif Central to consider the geological variability of the watershed. A high contamination (Igeo = 3–5) was found for Cd, Cu and Zn from upstream to downstream over the period 1980–2000. This pattern is consistent with long-term emissions from major cities and the nearby industrial areas of the Upper Rhône (Geneva, Arve Valley), and Middle Rhône (Lyon, Chemical Corridor, Gier Valley). Hotspots due to Cu and Zn leaching from vineyards, mining, and highway runoff were also identified, while Pb was especially driven by industrial sources. The recovery time of pollution in sediment varied according to the metals and was shorter upstream of Lyon (15–20 years) than downstream (30–40 years). More widely, it was faster on the Rhône than along other European rivers (e.g. Seine and Rhine). Finally, the ecotoxicological mixture risk of metal with Persistent Organic Pollutants (POPs) for sediment-dwelling organisms showed a medium “cocktail risk” dominated by metals upstream of Lyon, although it is enhanced due to POPs downstream, and southward to the delta and the Mediterranean Sea. Overall, this study demonstrates the heterogeneity of the contamination trends along large fluvial corridors such as the Rhône River.

1. Introduction

Since 1980, metal pollution closely related to various human activities has been a major environmental issue in river catchments (e.g. Chamley, 2003; Deycard et al., 2014; Förstner and Salomons, 1980; Müller, 1979; Thévenot et al., 1998). In the Northern hemisphere, the highest human-induced contamination of aquatic sediments by metals occurred between 1950 and 1980 (Glorious Thirties), followed by a decreasing phase. However adjustments to this general pattern are definitely found from one country to another, associated to

various times of recovery in river sediments (Callender, 2003). It could be defined as the period needed to return or evolve, upon a disturbance, into an equilibrium characterised by stable and low pollution (Brenner et al., 2004; Moore and Langner, 2012).

Historically, two main approaches were used to assess the status of contamination in river sediments based on different sampling and analysis strategies (Meybeck, 2013; Reuther, 2009). On the one hand, the regulatory monitoring was performed on stream sites by extracting and analysing subsurface sediments (< 20 cm in depth; WFD AMPS, 2004). This approach produced numerous data which varied greatly in

* Corresponding authors.

<https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106032>

Received 7 May 2020; Received in revised form 31 July 2020; Accepted 31 July 2020

Available online 26 August 2020

0160-4120/© 2020 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Data in Brief

journal homepage: www.elsevier.com/locate/dib

Data Article

Dataset of natural metal background levels inferred from pre-industrial palaeochannel sediment cores along the Rhône River (France)



André-Marie Dendievel^{a,*}, Brice Mourier^{a,*}, Aymeric Dabrin^b,
Adrien Barra^c, Céline Bégorre^b, Hugo Delile^b, Myriam Hammada^a,
Gary Lardaux^d, Jean-François Berger^c

^aUniv Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR5023 LEHNA, F-69518 Vaulx-en-Velin, France

^bINRAE, Centre de Lyon-Villeurbanne, UR RiverLy, F-69625 Villeurbanne Cedex, France

^cCNRS, Univ Lyon, Université Lyon 2, UMR 5600 EVS, F-69676 Bron Cedex, France

^dUniv Lyon, Ecole Normale Supérieure, CNRS, UMR 5600 EVS, F-69342 Lyon Cedex 07, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 August 2020

Revised 20 August 2020

Accepted 26 August 2020

Available online 8 September 2020

Keywords:

Local geochemical background

Stream sediment geochemistry

Metal elements

Palaeochannel archives

ABSTRACT

Natural metal background levels in sediments are critical to assess spatial and temporal trends of contamination in hydrosystems and to manage polluted sediments. This is even more sensitive that multi-factors such as geogenic basement, depositional context, and past or long-term pollution can affect the level of metals in sediments. This article provides natural metal background levels and ancillary data (location, chronology, grain-size, total organic carbon – TOC) in pre-industrial sediments along the Rhône River (France). Two distinct areas were selected to take into account the geological variability of the watershed: the Dauphiné Lowlands (Upper Rhône River) and the Tricastin Floodplain (Middle Rhône River). On each area, the sediment cores were retrieved from palaeochannel sequences and the sampled sections were dated by radiocarbon from the Roman to the Modern Times (AD 3–1878). Regulatory metals (Al, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) and other trace elements (Ba, Co, Li, Mg, Mn, Na, P, Sr, Ti, V) were analysed following both *Aqua Regia* (AR) and Total Extraction (TE) procedures. Classically, TE

DOI of original article: [10.1016/j.envint.2020.106032](https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106032)

* Corresponding authors.

E-mail addresses: andre-marie.dendievel@entpe.fr (A.-M. Dendievel), brice.mourier@entpe.fr (B. Mourier).

<https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.106256>

2352-3409/© 2020 The Authors. Published by Elsevier Inc. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)



Contents lists available at ScienceDirect

Chemosphere

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemosphere



Water-level fluctuation enhances sediment and trace metal mobility in lake littoral



Nathalie Lécivain^a, Bernard Clément^a, Aymeric Dabrin^b, Juliette Seigle-Ferrand^c, Damien Bouffard^d, Emmanuel Naffrechoux^e, Victor Frossard^{f,*}

^a Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, ENTPE, UMR5023, LEHNA, F-69518, Vaulx-en-Velin, France

^b Irstea, UMR 5553 Riverly, Centre de Lyon-Villeurbanne, 69625, Villeurbanne Cedex, France

^c UMR LECA, Université Savoie Mont-Blanc, 73376, Le Bourget Du Lac, France

^d Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Surface Waters - Research and Management, Kastanienbaum, Switzerland

^e UMR LCME, Univ. Savoie Mont-Blanc, 73000, Chambéry, France

^f Univ. Savoie Mont Blanc, INRAE, CARRTEL, 74200 Thonon-les-Bains, France

HIGHLIGHTS

- Water-level fluctuation (WLF) amplified the influence of external forcing on lake littoral turbidity.
- Trapped sediment had higher trace metal (TM) concentration than lake one suggesting enhanced littoral TM mobility during WLF.
- Sediment resuspension was governed by a complex interplay between in-lake and watershed processes.
- The widespread of WLF as a management action may increase contaminant risk in littoral of water-regulated ecosystems.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2020

Received in revised form

21 September 2020

Accepted 24 September 2020

Available online 5 October 2020

Handling Editor: Keith Maruya

Keywords:

Water-level fluctuation

Trace metals

Turbidity

Resuspension model

Lake littoral

ABSTRACT

Water-level fluctuation (WLF) is a widespread management action in lakes and reservoirs whose impacts on contaminant fate have seldom been investigated. We used near shore hourly measurements ($n = 2122$) of turbidity (contaminant proxy) and water velocity (sediment resuspension proxy) to track high-frequency contaminant dynamics during a 0.6 m change in water level observed in autumn 2017 in a large French lake. Simultaneously, discrete trace metal measurements highlighted that trapped sediment was more contaminated and finer than surficial sediment supporting that suspended particles (measured by turbidity) were a preferential medium for contaminant mobility. General additive models involving tensor products revealed the enhancement of wind-speed and river discharge effects on turbidity with water draw down. The decrease of the explained deviances by the models over time-lags indicated short time-scale response of turbidity to external forcing. Three of the four major turbid events occurred at the lowest water-level and were concomitant of sediment resuspension as well as precipitation events and/or river flood suggesting a complex interplay among in-lake and watershed processes at controlling sediment mobility during the WLF. These results shed in light that WLF can affect lake littoral hydrodynamic cascading up to the enhancement of contaminant mobility. Sediment resuspension may be an overlooked feature of WLF increasing contamination risk and exposure for littoral organisms with widespread ecological consequences due to the large number of water-level regulated ecosystems.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The fate of contaminants in aquatic ecosystems depends on physical transport and mixing as well as geochemical processes

both acting at different time scales that remain difficult to capture in the field. Discrete and passive sampling (e.g. Diffusive Gradient in thin film) provide time-average insights on local contamination yet masking real-time contaminant behavior (Lécivain et al., 2018; Bretier et al., 2019). Recent approaches such as electroanalytical methods progressively open the way for real-time monitoring of contaminants while their implementation remain currently limited

* Corresponding author.

E-mail address: victor.frossard@univ-smb.fr (V. Frossard).



Reactivity of particulate element concentrations: apportionment assessment of suspended particulate matter sources in the Upper Rhône River, France

A. Dabrin¹ · C. Bégorre¹ · M. Bretier¹ · V. Dugué¹ · M. Masson¹ · C. Le Bescond¹ · J. Le Coz¹ · M. Coquery¹

Received: 7 November 2019 / Accepted: 2 December 2020 / Published online: 7 January 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer-Verlag GmbH, DE part of Springer Nature 2021

Abstract

Purpose Suspended particulate matter (SPM) transport through rivers is a major vector of nutrients and pollutants to continental shelf areas. To develop efficient sediment management strategies, there is a need to obtain quantitative information on SPM sources. For many years, the geochemical properties of SPM have been commonly used as tracers to identify sediment sources. In large watersheds, with numerous sources, the expected alteration of tracers during their transport requires that their reactivity be taken into account.

Materials and methods To overcome this issue, we tested the use of major and trace element signatures in the residual fraction of SPM, using two different extraction methods. This original fingerprinting approach was applied to the Upper Rhône River basin (~20,000 km²) in order to assess the respective SPM contributions of its main five tributaries (Arve, Ain, Fier, Guiers, and Bourbre Rivers) for contrasted hydrological conditions (base flow periods, flood events and dam flushing). By incorporating element concentrations previously corrected from particle size distribution in a mixing model coupled to Monte Carlo simulations, we estimated the associated uncertainties of the SPM contributions from each tributary. The relative SPM contributions obtained using this fingerprinting approach were compared with those calculated with a 1-D hydro-sedimentary model.

Results and discussion The use of element concentrations, such as Zn, P, Cu, Pb, Mn, or Sr, in the total fraction of SPM as conservative fingerprinting properties was not suitable, since they are mainly bound (> 50%) to reactive carrier phases. By using Ba, Ni, Fe, Mg, Cu, Sr, and V concentrations in the SPM residual fraction, the apportionment modeling of SPM sources was successfully assessed. The fingerprinting approach showed that, in base flow conditions, SPM originated mainly from the Arve River. During dam flushing event, the fingerprinting approach consistently estimated that re-suspended sediments came from the Arve River, while the 1-D hydro-sedimentary model estimated a proportion of re-suspended sediment originating within the Rhône River.

Conclusions This original fingerprinting approach highlighted the relevance of using geochemical properties in the non-reactive fraction of SPM in order to obtain reliable information on spatial sources of SPM in a large river basin. This methodology opens up promising perspectives to better track SPM sources in highly reactive environments such as estuaries/delta or in historical sediment archives.

Keywords Fingerprinting · SPM fluxes · Trace metals · Sediment · Hydro-sedimentary model · Uncertainties

Responsible editor: Alexander Koiter

✉ A. Dabrin
aymeric.dabrin@inrae.fr

¹ INRAE, UR RiverLy, 5 Rue de la Doua CS 20244,
Villeurbanne F-69625, France

1 Introduction

Natural processes such as soil weathering and erosion strongly control suspended particulate matter (SPM) inputs to rivers (Koiter et al. 2013). These particles are essential for aquatic ecosystems as they control the transport of nutrients, essential elements, and organic matter (House and Warwick 1999; Collins et al. 2005). However, excessive inputs of SPM can

