



HAL
open science

Évaluation de la variabilité spatio-temporelle du mercure et de l'arsenic dans les eaux de surface par échantillonnage passif

Marie Bretier

► **To cite this version:**

Marie Bretier. Évaluation de la variabilité spatio-temporelle du mercure et de l'arsenic dans les eaux de surface par échantillonnage passif. Autre. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1073 . tel-02495347v1

HAL Id: tel-02495347

<https://theses.hal.science/tel-02495347v1>

Submitted on 2 Mar 2020 (v1), last revised 2 Mar 2020 (v2)

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.

N°d'ordre NNT : 2019LYSE1073



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°206
Ecole doctorale de Chimie

Spécialité de doctorat : Chimie, Environnement

Soutenue publiquement le 13/06/2019, par :
Marie, Emmanuelle, Isabelle BRETIER

**Evaluation de la variabilité
spatio-temporelle du mercure et de
l'arsenic dans les eaux de surface par
échantillonnage passif**

Devant le jury composé de :

Jérôme RANDON	Professeur	Université de Lyon 1	Président
Jörg SCHÄFER	Professeur	Université de Bordeaux	Rapporteur
Corinne CASIOT	Chargée de Recherche	CNRS	Rapporteuse
Ian ALLAN	Senior Research Scientist	NIVA, Oslo, Norvège	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur	Université de Lille	Examineur
Marina COQUERY	Directrice de Recherche	Irstea, Lyon-Villeurbanne	Directrice de thèse
Aymeric DABRIN	Chargé de Recherche	Irstea, Lyon-Villeurbanne	Co-encadrant de thèse
Frédérique BESSUEILLE	Ingénieure de Recherche	CNRS	Co-encadrante de thèse

Thèse préparée au sein du laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA)
de l'UR RiverLy

Irstea Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, 69616 Villeurbanne

N°d'ordre NNT : 2019LYSE1073



THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N°206
Ecole doctorale de Chimie

Spécialité de doctorat : Chimie, Environnement

Soutenue publiquement le 13/06/2019, par :
Marie, Emmanuelle, Isabelle BRETIER

Evaluation de la variabilité spatio-temporelle du mercure et de l'arsenic dans les eaux de surface par échantillonnage passif

Devant le jury composé de :

Jérôme RANDON	Professeur	Université de Lyon 1	Président
Jörg SCHÄFER	Professeur	Université de Bordeaux	Rapporteur
Corinne CASIOT	Chargée de Recherche	CNRS	Rapporteuse
Ian ALLAN	Senior Research Scientist	NIVA, Oslo, Norvège	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur	Université de Lille	Examineur
Marina COQUERY	Directrice de Recherche	Irstea, Lyon-Villeurbanne	Directrice de thèse
Aymeric DABRIN	Chargé de Recherche	Irstea, Lyon-Villeurbanne	Co-encadrant de thèse
Frédérique BESSUEILLE	Ingénieure de Recherche	CNRS	Co-encadrante de thèse

Thèse préparée au sein du laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA)
de l'UR RiverLy

Irstea Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, 69616 Villeurbanne

Résumé

Les échantillonneurs passifs, développés il y a une vingtaine d'années, se présentent comme une alternative aux prélèvements ponctuels car ils permettent un échantillonnage *in-situ* et intégré des contaminants sur la période d'exposition. Ils présentent l'avantage d'abaisser les limites de quantification, de limiter les effets matrice lors de l'analyse et de faciliter la conservation des échantillons. Pour les métaux, la DGT, technique la plus couramment employée, permet, dans sa configuration classique, d'échantillonner les métaux cationiques. Des adaptations de cette technique ont également permis de développer des DGT pour le mercure et l'arsenic. Néanmoins, la forme chimique de ces contaminants conditionne leur toxicité et leur biodisponibilité qui doivent être prises en compte dans la caractérisation de l'exposition des milieux aquatiques. Ainsi, cette thèse visait à : i) développer et valider, au laboratoire, des outils DGT pour la mesure de la spéciation chimique du mercure et de l'arsenic dans les eaux douces ; ii) évaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations en mercure et arsenic et de leur spéciation chimique à différentes échelles dans les eaux de surface par échantillonnage passif.

L'étude de la spéciation de l'arsenic ($As^{III} + As^V$) sur une unique DGT ne peut être réalisée selon le protocole habituel puisque l'extraction de l'arsenic de la phase réceptrice ferrihydrite engendre une oxydation de As^{III} en As^V et donc une perte d'information sur la spéciation. La mise en place de plans de criblage a permis d'optimiser cette extraction et d'extraire respectivement 22 et 32 % d' As^{III} et d' As^V à l'aide de dihydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$) 0.5 M à 75°C avec une conversion de 30 % de As^{III} en As^V . Via l'application de facteurs correctifs, As^{III} et As^V peuvent être mesurés à partir de 0.24 et 0.33 $\mu g.L^{-1}$ en moyenne sur la période d'exposition des DGT (7 jours) dans un milieu aquatique à 20°C. Pour l'étude de la spéciation du mercure ($Hg^{II} + MeHg$) sur une unique DGT, l'étape d'analyse s'avère problématique puisqu'elle nécessite d'adapter la technique de double dilution isotopique à la DGT. Alors que le MeHg peut être mesuré par DGT à partir de 0.08 $ng.L^{-1}$, les tests en laboratoire ont mis en évidence des difficultés de mesure spécifiques au Hg^{II} certainement en lien avec des propriétés de la phase réceptrice 3M qui n'ont pas pu être identifiées dans cette thèse.

Les DGT ont ensuite été appliquées *in-situ* dans 4 contextes différents afin d'évaluer leur pertinence pour intégrer les variations spatio-temporelle des concentrations en métaux. Tout d'abord, durant les opérations de gestion sédimentaire sur le Rhône sur une quinzaine de jours, nous avons montré que les DGT étaient représentatives de la dynamique des concentrations en métaux et de la spéciation de l'As en comparaison avec l'échantillonnage ponctuel notamment en intégrant l'augmentation des concentrations en Mn, Ni, Co et As (As^{III} puis As^V) dissous. Ensuite, les applications des DGT sur le Gier et la Deûle ont mis en évidence la concordance des concentrations en Hg et MeHg mesurées par DGT et échantillonnage ponctuel dans les eaux de surface dynamiques de l'échelle de quelques jours à l'échelle annuelle. Néanmoins, dans les conditions favorisant la production du mercure gazeux dissous, les concentrations en Hg estimées par DGT seraient surestimées en raison d'un piégeage de ces formes du mercure par la DGT, nécessitant d'interpréter les résultats avec précaution. Enfin, l'utilisation des DGT sur le bassin versant du lac Rapel au Chili a mis en évidence leur capacité à identifier les variations spatiales de contamination ainsi que leur pertinence pour intégrer des variations temporelles de concentrations en Hg en lien avec les opérations de gestion d'un barrage hydroélectrique.

Mots clés : DGT, métaux, rivières, intégration, spéciation

Abstract

Developed around 20 years ago, passive samplers are an alternative to discrete sampling. The sampling of contaminants is realized *in-situ* and allows to integrate the contamination over the exposure period. Passive samplers have the advantage to lower the quantification limits, to avoid matrix effects during the analysis and to facilitate the sample preservation. For metals, DGT is the most employed technique and allow in its classic configuration to sample cationic metals. These tools were adapted in order to sample mercury and arsenic. Nevertheless, the chemical forms of these contaminants influence their toxicity and their bioavailability which have to be taken into account when characterizing the exposition of aquatic environments. Thus, this thesis aimed to: i) develop and validate, in the laboratory, DGT techniques for the measurement of arsenic and mercury chemical speciation in freshwaters; ii) assess the spatio-temporal variability of mercury and arsenic concentrations and their chemical speciation at different scales in surface freshwaters by passive sampling.

Arsenic speciation ($\text{As}^{\text{III}} + \text{As}^{\text{V}}$) with a unique DGT could not be assessed according to the usual procedure since arsenic elution from ferrihydrite binding gel cause an oxidation of As^{III} to As^{V} and therefore a loss of information on the speciation. The setting up of screening plans allowed to optimize this elution step and to elute 22 and 32% As^{III} and As^{V} , respectively, from the ferrihydrite binding gel, with ammonium dihydrogenophosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 0.5 M at 75°C with a conversion of 30% of As^{III} to As^{V} . Through the use of corrective factors, As^{III} and As^{V} could be monitored from 0.24 et 0.33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in average on the exposure period for DGT (7 days) in surface freshwaters at 20°C. For the monitoring of mercury speciation ($\text{Hg}^{\text{II}} + \text{MeHg}$) with a unique DGT, the analysis step proved to be problematic since it necessitates to adapt double isotopic dilution technique for the DGT. While MeHg could be measured by DGT from 0.08 $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ in surface freshwaters, laboratory tests have highlighted specific difficulties in the measurement of Hg^{II} certainly in relation to 3M binding gel properties that could not be identified during this thesis.

DGT were then applied *in-situ* in 4 different contexts in order to evaluate their relevance for integrating spatio-temporal variations of metals concentrations. First, during dam flushing operations on the Rhône River during ~15 days, we have showed that DGT were highly representative of the dynamic of metals concentrations and As speciation in comparison with discrete sampling, notably integrating the increase of Mn, Ni, Co and As (As^{III} and then As^{V}) dissolved concentrations. Then, the use of DGT on the Gier and Deûle sites for the monitoring of mercury speciation have evidenced the consistency between mercury and methylmercury concentrations measured by passive and discrete sampling measurements in dynamic surface freshwaters from weekly to annual scales. Nevertheless, in environmental conditions which favor dissolved gaseous mercury production, Hg concentrations estimated by DGT would be overestimated as a reason of an uptake of these mercury chemical forms by DGT, necessitating to interpret the results with caution. Finally, DGT applications on the Rapel lake watershed in Chile have highlighted DGT capacity to identify the spatial variation of contamination as well as DGT relevance to integrate temporal variations of Hg concentrations linked with hydropower production plant operations.

Keywords: DGT, metals, rivers, integration, speciation

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Marina, ma directrice de thèse, sans qui ce travail n'aurait été possible. Merci Marina pour ta rigueur sans laquelle ce travail ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui. Tes multiples corrections et commentaires sont parfois décourageants mais leur pertinence est remarquable et je n'ai, au final, jamais été déçue du résultat.

Je remercie ensuite tout particulièrement Aymeric, co-encadrant de cette thèse qui m'a écouté et épaulé quotidiennement, dès que j'en ai ressenti le besoin. Je te remercie de ton implication dans cette thèse, de m'avoir fait grandir et de m'avoir appris à prendre du recul sur mon travail. Merci également pour tes sifflements, tapages de pied et autres bruitages qui ont sans nul doute rythmé mon passage au LAMA.

Bien sûr, je n'oublie pas Frédérique alias Fred, qui a également co-encadré ma thèse. Merci de ton écoute, de ta disponibilité et de ta persévérance qui se sont avérées très nécessaires parfois. Je me souviendrai toujours de nos enquêtes à la recherche d'une « source » d'arsenic, de nos déménagements de l'HPLC des couloirs du 1^{er} étage au couloir du 3^{ème} et de nos échanges de regard désespérés à la recherche de la bonne fée qui n'est jamais venue.

Je tiens également à remercier tout spécialement Mme Corinne Casiot et M. Jörg Schäfer qui ont pris le temps d'évaluer mon travail de thèse. Merci aussi à M. Ian Allan, M. Gabriel Billon et M. Jérôme Randon d'avoir accepté de prendre part à mon jury de thèse.

Gabriel, merci à toi et merci à Mme Françoise Elbaz-Poulichet pour avoir suivi mon travail de thèse et avoir apporté votre regard extérieur aux travaux que nous réalisons au LAMA lors des comités de suivi de thèse qui ont été pour moi des moments importants et très enrichissants.

Cette thèse a également été le lieu de diverses collaborations et je tiens donc à remercier pour cela Claire Bordes et Christelle Bonnefoy de l'équipe Chimiométrie et Chimie Théorique de l'ISA de Lyon, Pablo Pastén, Mauricio Montecinos et Pablo Moya de l'Université pontificale catholique du Chili ainsi qu'une nouvelle fois Gabriel Billon mais aussi Ludovic Lesven et Pierre-Jean Superville de l'Université de Lille.

Mon investissement et mon épanouissement dans ce projet n'aurait pas pu être tel sans les personnes du LAMA qui m'ont soutenu dans ce projet. Je remercie tout d'abord mes co-bureaux qui ont été nombreux, pour m'avoir supporté au quotidien, moi, ma bonne humeur, ma franchise et mes râleries entre autres. Merci à Aurélie, Brice, Josselin, Céline, Benilde et Joanne pour tous ces moments partagés avec vous ! Ce séjour au LAMA a aussi été pour moi l'occasion de rencontrer de belles personnes qui sont devenues plus que de simples collègues et qui ont toujours été là pour moi. J'espère sincèrement que nous ne perdrons pas contact par la suite et je vous remercie du fond du cœur Lysiane, Chloé, Amandine, Myriam et Corinne.

Je souhaiterais aussi rendre hommage à la Team Métaleux et à ses irréductibles avec qui j'ai partagé beaucoup de moments. Entre réunions et séries d'analyse interminables, vous m'avez accueilli et formé et je vous en suis très reconnaissante. Vous m'avez certainement maudit parfois moi et mes centaines d'échantillons mais vous saviez garder le sourire. Je garderai des souvenirs de réunions, de ménage de labo, de montages de DGT en salle blanche, de bidouillages et de fous rires avec vous. Merci une nouvelle fois à Marina, Aymeric et Lysiane et merci également à Ghislaine et Josiane ! Je

remercie ensuite Emeline, cette super stagiaire que j'ai eu plaisir à encadrer. Merci Emeline pour ta persévérance à toute épreuve, je sais que ça n'a pas toujours été facile et que tu te souviendras certainement toute ta vie des heures passées sur cette HPLC. Merci pour ton travail de qualité et pour avoir contribué à ces travaux.

Je ne saurais oublier les « autres » du LAMA qui ont également contribué à rendre mon séjour plus agréable. Merci Josselin et Baptiste pour les missions terrain dans des lieux toujours plus « sexys » les uns que les autres ! Merci Céline pour ton accent chantant qui nous fait voyager dans le sud, même en hiver. Merci à toi et également à Christelle, nous sommes quasiment les seules à détenir le secret pour réussir à arriver au LAMA avant 7h30.. Merci Matthieu, le breton, pour ses mélanges douteux (crêpes et pâté Hénaff, ça ne s'invente pas !). Merci Alexis pour tes précieux conseils sur le parcours de thèse. Merci Cécile pour ta bonne humeur, tes surnoms rigolos et tes collants bariolés. Merci Ghislaine pour ta discrétion, ton efficacité et ta douceur au quotidien. Merci Matthieu pour les apéros improvisés pour lesquels tu trouves toujours une bonne excuse et pour la découverte du VTT de descente. Merci Loïc pour ta motivation à toute épreuve, ton amour pour les jeux de société et tes bons conseils en informatique. Merci Anice pour ton amour des Pokémons, malgré les craintes de Marina, tu n'as pas réussi à me corrompre ; merci pour tes cours de mots fléchés et tes carnets de jeux. Merci également à tous ceux que j'aurai pu oublier mais qui ont sans nul doute contribué à rendre meilleures mes journées au LAMA.

A Irstea, il n'y a pas que le LAMA et certaines autres personnes ont également contribué à mon épanouissement à Irstea. Merci Claire sans toi, cette thèse ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui. Merci d'avoir sauvé bon nombre de fichiers informatiques, d'avoir répondu à toutes mes questions info les plus saugrenues, d'avoir fait fonctionner le VPN d'un bout à l'autre de la planète. Et comme tu n'es pas uniquement Mme Informatique, merci aussi pour ta bonne humeur, pour les rendez-vous footing ratés, pour le partage des recettes et même de tes repas et merci d'avoir pris de mes nouvelles régulièrement. Merci également Bernard pour ton accent du beaujolais, ta bonne humeur et ton amour du foot et de la pêche. Merci Stéphane pour les covoiturages improvisés quand la SNCF fait des siennes. Merci Adeline et Marion pour votre réactivité et votre efficacité à toute épreuve ! Adeline, tu auras réussi à remplir l'objectif qualité sur les missions à l'étranger avant la fin de ma thèse, bravo ! Merci Clément pour ta bonne humeur, ton odeur d'after-shave et ton amour du rhum. Merci Éric pour LA séance de pilates, pour les mini-shorts, les photos improvisées mais également pour ton sérieux quand il y en a besoin. Merci Céline pour les repas « boîte », l'organisation des cours de yoga et ton sourire à toute épreuve.

Je remercie également Eléa, Caroline et Maxime pour avoir contribué au maintien de ma forme et de mon moral durant les séances de zumba, yoga et pilates. Merci de votre bonne humeur et de votre motivation communicante à toutes épreuves. J'essaierai de poursuivre ma pratique assidûment...

Merci également à mes parents, ma famille, et mes amis, avec une mention particulière pour Julien. Vous avez été un soutien sans faille durant ces ~4 années et je vous en suis très reconnaissante et ne vous remercierai jamais assez pour cela.

Enfin, merci du fond du cœur à Faustine, ma femme, mon soutien et mon pilier au quotidien. Notre amour incommensurable m'a littéralement porté ces 5 dernières années et m'a aidé à devenir celle que je suis aujourd'hui. Ma thèse n'aurait certainement pas abouti sans ton support et ton réconfort. Merci.

Je souhaiterai également chaleureusement remercier les financeurs de mes travaux de thèse : l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR), un programme de recherche multipartenaires financé en partie par le Plan Rhône et par le Fond Européen de Développement Régional (FEDER) de l'Union Européenne pour les expérimentations menées sur le Rhône durant les opérations de gestion sédimentaire ; le projet ECOS-CONICYT C15U03 pour les expérimentations menées sur le bassin versant du lac Rapel au Chili ; l'Agence Française de la Biodiversité (AFB) via le consortium Aquaref pour le financement d'une partie de ma bourse de thèse.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract	iii
Remerciements	v
Table des matières	1
Liste des abréviations.....	7
Liste des tableaux.....	11
Liste des figures.....	13
Liste des équations.....	19
Introduction	21
1. Contexte	22
2. Objectifs de thèse.....	26
3. Composition du manuscrit	28
Chapitre I : Etat de l'art	31
1. Les contaminants inorganiques dans les milieux aquatiques	32
1.1. Que sont les contaminants inorganiques et pourquoi les étudier ?.....	32
1.2. Quelle réglementation mise en place ?.....	32
1.3. La répartition des métaux et leur spéciation chimique dans les milieux aquatiques	34
1.3.1. L'arsenic dans les rivières	36
1.3.2. Le mercure dans les rivières	40
1.4. La variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux.....	42
1.5. Comment s'organise la surveillance des milieux aquatiques ?	44
1.6. Comment prendre en compte la variabilité spatio-temporelle lors de l'échantillonnage des contaminants inorganiques ?	44
2. L'échantillonnage passif par DGT	46
2.1. Présentation générale	46
2.2. Les différents types de DGT	49
2.2.1. La DGT pour les métaux cationiques	49
2.2.2. La DGT pour l'arsenic.....	50
2.2.3. La DGT pour le mercure.....	50
2.3. L'étude de la spéciation chimique des contaminants inorganiques à l'aide de la DGT	54
2.3.1. La spéciation chimique de l'arsenic par DGT.....	54
2.3.2. La spéciation chimique du mercure par DGT.....	57

Chapitre II : Matériel et méthodes	63
1. Préparation des échantillonneurs passifs de type DGT	64
1.1. Conditions de travail en laboratoire pour la préparation des DGT	64
1.2. Montage utilisé pour la confection des phases réceptrices et des gels diffusifs en laboratoire	65
1.3. Confection des gels diffusifs.....	65
1.3.1. Confection du gel diffusif en agarose.....	65
1.3.2. Confection du gel diffusif en polyacrylamide.....	66
1.4. Confection des phases réceptrices.....	66
1.4.1. Confection de la phase réceptrice de type ferrihydrite (FH)	66
1.4.2. Confection de la phase réceptrice 3-mercaptopropyl functionalized silica gel (3M)	67
1.4.3. Confection de la phase réceptrice Chelex-100 (CH).....	67
1.5. Découpage et stockage des phases réceptrices et gels diffusifs (hors agarose).....	67
1.6. Montage des DGT	68
2. Démontage des DGT et analyse des phases réceptrices.....	69
2.1. Démontage et élution, le cas échéant, des DGT	69
2.2. Analyse des DGT	70
2.2.1. Analyse des DGT-3M	70
2.2.2. Analyse des DGT-CH (cations) et FH (anions).....	73
2.2.3. Méthode de calcul pour estimer une concentration moyenne dans l'eau.....	74
3. Développement des méthodes d'analyse pour les DGT	75
3.1. Développement d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces inorganiques de l'arsenic à partir d'une seule phase réceptrice DGT	75
3.1.1. Objectif	75
3.1.2. Plans de criblage.....	75
3.1.3. Dopage des phases réceptrices	80
3.1.4. Elution des phases réceptrices	80
3.1.5. Analyse de l'arsenic par HPLC-ICP-MS.....	80
3.2. Développement d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure partir d'une seule phase réceptrice DGT	81
3.2.1. Objectif	81
3.2.2. Dopage des phases réceptrices	82
3.2.3. Elution des phases réceptrices	83
3.2.4. Dérivation des espèces du mercure	83
3.2.5. Analyse par DDI-GC-ICP-MS	83
3.2.6. Calcul des masses de Hg^{2+} et de CH_3Hg^+ piégées sur la phase réceptrice.....	84

4. Stratégie d'échantillonnage mise en œuvre pour évaluer la capacité des DGT à intégrer la variabilité spatio-temporelle des métaux dissous et de la spéciation du mercure et de l'arsenic.....	84
4.1. Exposition des DGT sur le terrain	84
4.2. Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours	86
4.2.1. Objectifs.....	86
4.2.2. Zone d'étude	86
4.2.3. Stratégie d'échantillonnage	87
4.3. Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle journalière	89
4.3.1. Objectifs.....	89
4.3.2. Zone d'étude	89
4.3.3. Stratégie d'échantillonnage	90
4.4. Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle saisonnière	91
4.4.1. Objectifs.....	91
4.4.2. Zone d'étude	91
4.4.3. Stratégie d'échantillonnage	92
4.5. Application de l'outil DGT pour l'évaluation spatiale des concentrations en As et Hg d'un réservoir artificiel au Chili	93
4.5.1. Objectifs.....	93
4.5.2. Zone d'étude	93
4.5.3. Stratégie d'échantillonnage	94
5. Prélèvements des eaux et analyse des anions et cations majeurs, du carbone organique dissous et des contaminants inorganiques dans les fractions dissoute et particulaire	95
5.1. Mesures de terrain	95
5.2. Prélèvement, préparation et analyse des anions et cations majeurs, du carbone organique dissous, des contaminants inorganiques et de la spéciation du mercure et de l'arsenic dans la fraction dissoute des échantillons ponctuels.....	96
5.2.1. Prélèvement	96
5.2.2. Filtration des échantillons	96
5.2.3. Analyse de la fraction dissoute.....	96
5.3. Prélèvement, préparation et analyse des contaminants inorganiques et du mercure dans la fraction particulaire.....	99
5.3.1. Prélèvement et prétraitement	99
5.3.2. Analyse des matières en suspension.....	100

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT	103
1. Développement en laboratoire d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces inorganiques de l'arsenic à partir d'une seule phase réceptrice DGT.....	104
1.1. Contexte et objectifs	104
1.2. Résultats du premier plan de criblage : Extractant – Tampon oxalate	105
1.2.1. Résultats bruts des rendements d'extraction	106
1.2.2. Résultats du plan de criblage obtenus à l'aide du logiciel NemrodW.....	109
1.2.3. Conclusions du premier plan de criblage : Extractant – Tampon oxalate.....	113
1.3. Résultats du second plan de criblage : Extractants – Acide orthophosphorique (H_3PO_4) et dihydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$).....	114
1.3.1. Résultats bruts des rendements d'extraction	114
1.3.2. Résultats du plan de criblage obtenus à l'aide du logiciel NemrodW.....	117
1.3.3. Conclusions suite au second plan de criblage : Extractant – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$	123
1.4. Comparaison des deux plans de criblage	123
1.5. Domaine d'application de la méthode développée	124
2. Développement en laboratoire d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule phase réceptrice DGT	126
2.1. Contexte et objectifs	126
2.2. Résultats obtenus.....	127
3. Conclusions.....	132
Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours	135
1. Préambule	136
1.1. Contexte et objectifs	136
1.2. Présentation des sites d'étude et stratégie expérimentale	137
1.3. Résultats majeurs et conclusions	137
2. Article n°1 – Publié dans <i>Science of the Total Environment</i> : « L'impact des opérations de gestions sédimentaire sur les concentrations dissoutes en éléments traces : couplage de l'échantillonnage intégratif passif et de l'échantillonnage ponctuel ».....	140
Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle	175
1. Préambule	176
1.1. Contexte et objectifs	176
1.2. Présentation des sites d'étude et stratégie expérimentale	177

1.3. Résultats majeurs et conclusions	178
1.3.1. La DGT : un outil pertinent pour évaluer les concentrations de mercure dissous dans les eaux de surface dynamiques.....	178
1.3.2. Nécessité de prendre en compte les conditions environnementales pour la mesure du Hg par DGT.....	179
2. Article n°2 – En cours de finalisation pour soumission dans <i>Chemosphere</i> : « Comment le cycle biogéochimique du mercure peut influencer la mesure du mercure par échantillonnage passif dans les eaux de surface ? »	182
Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili	209
1. Préambule	210
1.1. Contexte et objectifs	210
1.2. Présentation des sites d'étude et stratégie expérimentale	211
1.3. Résultats majeurs et conclusions	211
1.3.1. Evaluation de la contamination sur le bassin versant du lac Rapel dans les fractions dissoutes et particulaires par échantillonnage ponctuel	211
1.3.2. Echantillonnage ponctuel et passif : Deux techniques complémentaires pour évaluer la contamination métallique et sa variation spatio-temporelle sur le bassin versant du lac Rapel	212
1.3.3. La pertinence des DGT pour évaluer les profils de contamination métalliques dans les lacs	214
2. Article n°3 – En cours de préparation pour soumission dans <i>Environmental Science: Processes & Impacts</i> : « Impacts du barrage Rapel sur la variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux sur son bassin versant déterminés par échantillonnage ponctuel et passif »	215
Conclusion et perspectives	245
1. Conclusions.....	246
1.1. Objectif n°1 : Développer et valider des outils DGT au laboratoire pour la mesure de la spéciation chimique du mercure et de l'arsenic dans les eaux douces	246
1.1.1. Mesure de la spéciation chimique de l'arsenic ($As^{III} + As^V$) via l'utilisation d'un seul et même type de DGT.....	246
1.1.2. Mesure simultanée du mercure inorganique et du méthylmercure dans un éluat de DGT via la double dilution isotopique couplée à la technique d'analyse GC-ICP-MS.....	246
1.1.3. Conclusions.....	247
1.2. Objectif n°2 : Evaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations en mercure et arsenic et de leur spéciation chimique dans les eaux de surface par échantillonnage passif	247
1.2.1. Recommandations pour une qualité optimale des données DGT	248
1.2.2. Recommandations pour l'utilisation des DGT en fonction des conditions du milieu d'exposition.....	249

1.2.3. Intégration de la variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux à diverses échelles.....	250
1.2.4. Conclusion sur les limites de quantification de l'échantillonnage passif en rapport avec l'échantillonnage ponctuel.....	250
1.2.5. Conclusion sur la labilité des métaux étudiés	253
2. Perspectives.....	255
2.1. Questions scientifiques en suspens	255
2.2. Vers un outil encore plus opérationnel.....	256
Références bibliographiques.....	259
Annexes	283
1. Annexe 1 : Récapitulatif des limites de quantification et des incertitudes analytiques pour l'ensemble des paramètres étudiés	284
2. Annexe 2 : Calcul des masses de Hg^{2+} et de CH_3Hg^+ piégées sur la phase réceptrice.....	286
3. Annexe 3 : Codification des DGT	296
4. Annexe 4 : Récapitulatif des limites de quantification.....	297

Liste des abréviations

[Hg _(d)]	Concentration en mercure dissous
[Hg _(p)]	Concentration en mercure particulaire
[Hg _{DGT}]	Concentration en mercure labile
[MeHg _(d)]	Concentration en méthylmercure dissous
[MeHg _{DGT}]	Concentration en méthylmercure labile
3M	3-mercaptopropyl functionalized silica gel
AA-EQS	Annual Average - Environmental Quality Standard
AAS	Atomic Absorption Spectrometry
AFNOR	Association Française de NORmalisation
AFS	Atomic Fluorescence Spectrometry
APS	Persulfate d'ammonium
As ^{III}	Arsénites
As ^V	Arséniates
Br ⁻	Bromures
Ca ²⁺	Calcium
CH	Chelex
CH ₃ COOH	Acide acétique
CH ₃ COONa	Acétate de sodium
CH ₃ Hg ⁺	Méthylmercure sous forme ionique
CH ₄	Méthane
CI	Chromatographie Ionique
Cl ⁻	Chlorure
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CNRS	Compagnie Nationale du Rhône
CO ₂	Dioxyde de carbone
COD	Carbone Organique Dissous
COP	Carbone Organique Particulaire
COT	Carbone Organique Total
CRM	Certified Reference Material

CV	Cold Vapour
DBL	Diffusive Boundary Layer ou Couche de Diffusion Limite
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DDI	Double Dilution Isotopique
DGM	Dissolved Gaseous Mercury
DGT	Diffusive Gradient in Thin films
DGT-3M	DGT équipée d'une phase réceptrice 3M
DGT-CH	DGT équipée d'une phase réceptrice Chelex 100
DGT-FH	DGT équipée d'une phase réceptrice ferrihydrite
DI	Dilution Isotopique
DMA	Direct Mercury Analyzer
DOC	Dissolved Organic Carbon
EDTA-2Na	Acide EthylèneDiamineTétraAcétique
Eh	Potentiel d'oxydoréduction
EQS	Environmental Quality Standard
EUP	Eau Ultra Pure
F ⁻	Fluorures
Fe(NO ₃) ₃	Nitrate de fer(III)
FH	Ferrihydrite
GC	Gaz Chromatography
H ₃ PO ₄	Acide orthophosphorique
HCl	Acide chlorhydrique
HDPE	High Density PolyEthylene
Hg ⁰	Mercure élémentaire
Hg ²⁺	Mercure inorganique sous forme ionique
Hg ^{II}	Mercure inorganique au degré d'oxydation +II
HNO ₃	Acide nitrique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IAEA	International Atomic Energy Agency
IC	Ionic Chromatography
ICP	Inductive Coupled Plasma

ICPE	Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
ID	Isotopic Dilution
Irstea	Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture
ISA	Institut des Sciences Analytiques
K ⁺	Potassium
K _D	Coefficient de partition
kDa	kiloDalton
LAMA	Laboratoire de chimie des Milieux Aquatiques
LC	Liquid Chromatography
LQ	Limite de Quantification
MAC-EQS	Maximum Allowable Concentration - Environmental Quality Standard
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MeHg	Méthylmercure
MES	Matières en suspension
MESNa	Acide 2-morpholinoéthanesulfonique
Mg ²⁺	Magnésium
MRC	Matériau de Référence Certifié
MS	Mass Spectrometry
Na ⁺	Sodium
NaBPr ₄	Tetra-n-propylborate de sodium
NaNO ₃	Nitrate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
NH ₂ OH·HCl	Chlorure d'hydroxylammonium
NH ₄ ⁺	Ammonium
NH ₄ H ₂ PO ₄	Dihydrogénophosphate d'ammonium
NIST	National Institute of Standards and Technology
NIVA	Norwegian Institute for Water Research
NO ₂ ⁻	Nitrites
NO ₃ ⁻	Nitrates
NQE	Norme de Qualité Environnementale
NQE-CMA	Norme de Qualité Environnementale en Concentration Maximale Admissible

NQE-MA	Norme de Qualité Environnementale en Moyenne Annuelle
OSR	Observatoire des Sédiments du Rhône
PAP	Piège à particules
PBT	Persistant, Bioaccumulable et Toxique
PE	PolyEthylène
PEC	Probable Effects Concentration
PET	PolyEthylene Terephthalate
PNEC	Predicted No Effect Concentration
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
PO ₄ ³⁻	Phosphates
POC	Particulate Organic Carbon
POCIS	Polar Organic Chemical Integrative Sampler
PP	PolyPropylène
PSEE	Polluant Spécifique de l'Etat Ecologique
PTFE	PolyTétraFluoroEthylène
PVDF	PolyVinylidene Fluoride
RSD	Relative Standard Deviation
RSDE	Recherche et réduction des rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux
RSP	Réseau de Surveillance Prospective
SAA	Spectrométrie d'absorption atomique
SIG	Services Industriels de la ville de Genève
SnCl ₂	Chlorure d'étain
SO ₄ ²⁻	Sulfates
SPM	Suspended Particulate Matter
TEC	Threshold Effects Concentration
TEMED	N,N,N',N'-tétraméthylènediamine
UR	Unité de Recherche
USA	United States of America
US-EPA	United States Environmental Protection Agency
ZrO	Oxyde de zirconium

Liste des tableaux

Tableau 1 : Normes de Qualité Environnementales des métaux pris en compte dans l'évaluation de l'état chimique et de l'état écologique des masses d'eau par la DCE.....	33
Tableau 2 : Concentrations en arsenic dissous dans diverses rivières, adapté d'après Smedley et Kinniburgh (2002).....	38
Tableau 3 : Concentrations en mercure dissous dans diverses rivières	42
Tableau 4 : Synthèse bibliographique des différents gels et phases réceptrices utilisées pour la mesure du mercure et/ou du méthylmercure par DGT.....	51
Tableau 5 : Synthèse bibliographique des blancs DGT et des limites de détection et de quantification pour la mesure du mercure et/ou du méthylmercure par DGT ; les limites de détection et de quantification sont exprimées en concentrations dans le milieu pour un déploiement de 15 jours à une température de 20°C avec une épaisseur de gel diffusif de 0.8 mm et une surface d'exposition de 3.14 cm ²	59
Tableau 6 : Types de DGT utilisées dans le cadre de cette thèse et au laboratoire de chimie des milieux aquatiques	64
Tableau 7 : Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage spécifique au tampon oxalate	77
Tableau 8 : Matrice en variables codées du plan de criblage spécifique au tampon oxalate	78
Tableau 9: Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage pour les extractants H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄	79
Tableau 10: Matrice en variables codées du plan de criblage pour les extractants H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄	80
Tableau 11 : Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage spécifique au tampon oxalate	105
Tableau 12 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate pour les phases réceptrices dopées en As ^{III}	106
Tableau 13 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate pour les phases réceptrices dopées en As ^V	107
Tableau 14 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate pour les phases réceptrices dopées avec le mélange d'As ^{III} et d'As ^V	108
Tableau 15 : Paramètres optimaux pour le plan de criblage : Extractant – Tampon oxalate (Expérience n°8)	114
Tableau 16: Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage pour les extractants H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄	114
Tableau 17 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄ pour les phases réceptrices dopées en As ^{III}	115

Tableau 18 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄ pour les phases réceptrices dopées en As ^V	115
Tableau 19 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄ pour les phases réceptrices dopées avec le mélange d'As ^{III} et d'As ^V	116
Tableau 20 : Paramètres optimaux pour le plan de criblage pour les extractants – H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄ (Expérience n°8)	123
Tableau 21 : Paramètres optimaux retenus à la suite des plans de criblage pour l'extraction de l'As ^{III} et le l'As ^V des phases réceptrices ferrihydrite.....	124
Tableau 22 : Rendements et écarts-types relatifs (RSD) des rendements obtenus suite à l'expérience du plan de criblage n°2 reprenant la majorité des conditions optimales d'extraction de l'As ^{III} et de l'As ^V des phases réceptrices ferrihydrite.....	125
Tableau 23 : Récapitulatif des limites de quantification obtenues pour la fraction labile des métaux à partir des échantillonneurs passifs DGT (en µg.L ⁻¹ sauf pour Hg en ng.L ⁻¹) ; les limites de quantification sont indiquées en rouge lorsqu'elles sont supérieures pour l'échantillonnage passif par rapport à l'échantillonnage ponctuel.....	252
Tableau 24 : Récapitulatif des limites de quantification et des incertitudes analytiques pour l'ensemble des paramètres étudiés. Les limites de quantification dans l'eau de rivière pour les DGT sont calculées avec un volume d'HNO ₃ 1 M de 2.5 mL pour l'élution, d'un volume de résine de 0.15 mL, d'un facteur d'élution de 0.8, d'une épaisseur de gel de 0.8 mm, une épaisseur de filtre de 0.13 mm, d'une surface d'exposition de 3.12 cm ² , d'un temps d'exposition de 14 jours et d'une température d'exposition de 20°C.....	284
Tableau 25 : Récapitulatif des limites de quantification obtenues pour la fraction dissoute des métaux à partir des prélèvements ponctuels (en µg.L ⁻¹ sauf pour Hg en ng.L ⁻¹) ; les limites de quantification ne varient pas en fonction des périodes et des sites étudiés puisque tous les prélèvements ponctuels ont été analysés en même temps.....	297
Tableau 26 : Récapitulatif des limites de quantification obtenues pour la fraction labile des métaux à partir des échantillonneurs passifs DGT (en µg.L ⁻¹ sauf pour Hg en ng.L ⁻¹) ; les limites de quantification sont indiquées en rouge lorsqu'elles sont supérieures pour l'échantillonnage passif par rapport à l'échantillonnage ponctuel.....	297

Liste des figures

Figure 1: Répartition des métaux (M) dans les milieux aquatiques d'après Buffle et Chalmers (1988) et Pétré (2008)	35
Figure 2 : Représentation schématique du cycle biogéochimique de l'arsenic d'après Chatterjee <i>et al.</i> (2017)	37
Figure 3 : Diagramme Eh (potentiel d'oxydoréduction)-pH pour les espèces aqueuses de l'arsenic dans le système As-O ₂ -H ₂ O à 25°C et 1 bar d'après Smedley et Kinniburgh (2002) ; les formes arséniques où l'arsenic est présent au degré d'oxydation +V sont soulignées en rouge tandis que celles où l'arsenic est présent au degré d'oxydation +III sont soulignées en bleu	39
Figure 4 : Répartition des (a) arsénites et des (b) arséniates en fonction du pH (force ionique ~0.01 M) selon Smedley et Kinniburgh (2002).	40
Figure 5 : Représentation schématique du cycle biogéochimique du mercure d'après Engstrom (2007)	41
Figure 6. Les différents modes d'échantillonnage actif (adapté de Ort <i>et al.</i> (2010)). Q étant le débit du cours d'eau et V _{éch} le volume échantillonné plus ou moins variable au cours du temps, en fonction de la technique employée.	45
Figure 7 : (a) Représentation schématique de la composition d'une DGT ; (b) photo d'un duplicat de DGT avant exposition sur le terrain.....	47
Figure 8 : Représentation schématique du gradient de diffusion s'établissant entre la solution et la phase réceptrice au sein de la DGT	47
Figure 9 : Cinétiques d'accumulation et coefficients de diffusion de l'As ^{III} et de l'As ^V sur la phase réceptrice FH	54
Figure 10 : Configuration moléculaire des complexes d'As ^{III} et d'As ^V avec le fer, adapté de Arai <i>et al.</i> (2001)	55
Figure 11 : Cinétiques d'accumulation et coefficients de diffusion de l'Hg ^{II} et du MeHg sur la phase réceptrice 3M.....	58
Figure 12 : Mesure du méthylmercure par DGT dans les eaux de surface depuis l'étape de confection des DGT jusque l'étape d'analyse du méthylmercure par ID-GC-ICP-MS	62
Figure 13 : Montage utilisé pour la confection des gels diffusifs et des phases réceptrices	65
Figure 14 : Dispositif mis en place pour l'élaboration du gel diffusif en agarose ; la solution d'agarose est chauffée à une température comprise entre 70 et 80°C.....	66
Figure 15 : DGT en cours de montage sous hotte à flux laminaire (Irstea) ; (a) le filtre en nitrocellulose est disposé sur la partie inférieure du piston ; (b) et (c) la phase réceptrice puis le gel diffusif sont disposés à leur tour sur le filtre ; (d) et (e) le second filtre en nitrocellulose est déposé sur le gel diffusif ; (f), (g), (h) et (i) la partie supérieure du piston est posée sur le dessus pour sertir la DGT....	69
Figure 16 : Tubes à élution de 5 mL en PP annoté et contenant une phase réceptrice 3M	70

Figure 17 : (a) Phase réceptrice 3M introduite dans une nacelle en nickel pour analyse au DMA ; (b) appareil DMA ; (c) schéma du DMA-80 d'après Dahab (2015)	71
Figure 18 : Schéma du couplage GC-ICP-MS et paramètres analytiques.....	73
Figure 19 : Micro-ondes (type « fermé ») utilisé pour l'extraction des espèces d'arsenic des phases réceptrices ferrihydrite (Ultra Wave, Milestone).....	76
Figure 20 : Récapitulatif du protocole utilisé pour les plans de criblage visant à déterminer les paramètres influant sur l'extraction de l'As ^{III} et de l'As ^V d'une phase réceptrice de type ferrihydrite	77
Figure 21 : Schéma du couplage HPLC-ICP-MS d'après Delafiori <i>et al.</i> (2016)	81
Figure 22 : Schéma représentant la modification des ratios isotopiques de l'échantillon suite au dopage de l'échantillon naturel avec deux standards enrichis.....	82
Figure 23 : Exemple de chromatogramme obtenu suite à l'analyse d'un échantillon au dopage de celui-ci avec deux standards enrichis	84
Figure 24 : Dispositifs d'exposition des DGT utilisés pour les différents sites étudiés : (a) et (b) cagette en plastique et portoirs mis en place lors des opérations de gestion sédimentaire sur le Rhône et sur la Deûle ; (c) dispositif en plexiglass mis en place sur les rivières du Chili ; (d) portoirs accrochés sur une corde mis en place sur le lac Rapel au Chili ; (e) et (f) flacons percés en polyéthylène (HDPE) mis en place sur le site du Gier	86
Figure 25 : Site d'étude sur le Haut-Rhône (France), du lac Léman à la ville de Lyon et position des trois sites d'échantillonnage sur le Rhône (Pougny, Seyssel et Jons)	87
Figure 26 : Photos des opérations de gestion sédimentaires menées sur le Rhône : (a) barrage de Verbois ; (b) et (c) barrage de Génissiat.....	87
Figure 27 : Photos des trois sites d'échantillonnage sur le Rhône : (a et b) Pougny, (c et d) Seyssel et (e et f) Jons ; les flèches et les ronds rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT	88
Figure 28 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place à Pougny, Seyssel et Jons entre le 12 mai et le 14 juin 2016.....	88
Figure 29 : Carte du site d'étude (représenté par une étoile bleue) situé en aval de l'usine VM Building Solutions (ex-Umicore) et en amont de l'ancien site de MetalEurop actuellement en remédiation par Suez	90
Figure 30 : Photos du site d'échantillonnage sur la Deûle ; à gauche, l'amont de la rivière par rapport au site d'échantillonnage et à droite l'aval de la rivière ; la flèche et les ellipses rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT	90
Figure 31 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place à Auby entre le 6 et le 20 juillet 2017 pour mesurer les variations temporelles journalières et diurnes	91
Figure 32 : Carte du site d'étude (représenté par une étoile bleue) sur le bassin versant du Gier, situé en amont de la ville de Givors et de la confluence avec le Rhône.....	92
Figure 33 : Photos du site d'échantillonnage sur le Gier ; les ellipses rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT	92

Figure 34 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place à Givors entre le 24 mai 2017 et le 28 mai 2018.....	93
Figure 35 : Site d'étude sur le bassin versant du Lago Rapel (Chili) et position des dix sites d'échantillonnage.....	94
Figure 36 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place sur le bassin versant du Lago Rapel entre le 13 et le 17 mars 2017	94
Figure 37 : Photos de trois sites d'échantillonnage sur le bassin versant du Lac Rapel : (a) Lago Rapel – NO, (b) et (c) Estero Quilicura ; la flèche et les ellipses rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT.....	95
Figure 38 : Piège à particules.....	100
Figure 39 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate	109
Figure 40 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_1 : Rendement d'As ^{III} non converti ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues	110
Figure 41 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_2 : Rendement d'As ^{III} converti en As ^V ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues	110
Figure 42 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_3 : Rendement d'As ^V ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues.....	111
Figure 43 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_4 : Rendement d'As ^{III} non converti ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues	111
Figure 44 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_5 : Rendement d'As ^V (extrait + converti) ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues.....	112
Figure 45 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5 ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; le domaine de significativité ne peut pas être calculé car la réponse Y_6 (variance de la réponse Y_5) n'est pas donnée en triplicats	113
Figure 46 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄	117
Figure 47 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_1 : Rendement d'As ^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H ₃ PO ₄ et NH ₄ H ₂ PO ₄ ; l'intervalle de non significativité des	

coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues (b) Représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 (X_1 = Concentration de l'extractant ; X_2 = Température, X_3 = Purge ; X_4 = Nature de l'extractant ; X_5 = Agent Réducteur) sur la réponse Y_1 : Rendement d'As^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$ 118

Figure 48 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_2 : Rendement d'As^{III} converti en As^V ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues ; (b) représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 sur la réponse Y_2 : Rendement d'As^{III} converti en As^V ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$. 119

Figure 49 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_3 : Rendement d'As^V ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues..... 121

Figure 50 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_4 : Rendement d'As^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues ; (b) représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 sur la réponse Y_4 : Rendement d'As^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$ 121

Figure 51 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_5 : Rendement d'As^V (extrait + converti) ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues..... 122

Figure 52 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5 ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues (b) Représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 sur la réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5 ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$ 122

Figure 53 : Résultats des expériences reprenant les paramètres optimaux des deux plans de criblages 124

Figure 54 : Résultats obtenus lors d'un premier test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 10 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées 128

Figure 55 : Résultats obtenus suite au premier jour de dosage du second test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 10 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées..... 128

Figure 56 : Résultats obtenus suite au second jour de dosage du second test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 10 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées.....	129
Figure 57 : Résultats obtenus suite au troisième test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 40 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées analysées 1 h, 16 h 26 h et 36 h après extraction et dérivation des espèces mercurielles.....	131
Figure 58 : Concentrations dissoutes obtenues par prélèvement ponctuels ($M_{(d)}$) et concentrations DGT (DGT_M) pour Mn, Ni, Co et As avant, pendant et après les opérations de gestion sédimentaires à Pougny, Seyssel et Jons. Les concentrations moyennes dissoutes ($Moy_M_{(d)}$) ont été calculées pour chaque période (7, 14 et 13 jours) et pour chaque station à partir des concentrations dissoutes obtenues par prélèvements ponctuels pondérées par le temps. Les résultats inférieurs à la limite de quantification (LQ) sont représentés comme égaux à la moitié de la LQ.....	138
Figure 59 : Concentrations dissoutes obtenues par prélèvement ponctuels ($M_{(d)}$) et concentrations DGT (DGT_M) pour As^{III} et As^V avant, pendant et après les opérations de gestion sédimentaires à Pougny, Seyssel et Jons. Les concentrations moyennes dissoutes ($Moy_M_{(d)}$) ont été calculées pour chaque période (7, 14 et 13 jours) et pour chaque station à partir des concentrations dissoutes obtenues par prélèvements ponctuels pondérées par le temps. Les résultats inférieurs à la LQ sont représentés comme égaux à la moitié de la LQ.	139
Figure 60 : Concentrations en mercure dissous ($Hg_{(d)}$) déterminées à partir des échantillons ponctuels et en mercure labile (Hg_{DGT}), déterminées à partir des DGT exposées 2 semaines, à Givors sur le Gier (mai 2017 – mai 2018).....	178
Figure 61 : Concentrations en méthylmercure dissous [$MeHg_{(d)}$] déterminées à partir des échantillons ponctuels (triangles) et labile [$MeHg_{DGT}$] (ligne), déterminées à partir des DGT à Auby sur la Deûle ; les triangles remplis de noir représentent les mesures de [$MeHg_{(d)}$] inférieures à la LQ (0.05 ng.L^{-1}).....	181
Figure 62 : Localisation des 10 sites d'échantillonnage sur le bassin versant du lac Rapel	211
Figure 63 : Carte de chaleur représentant les concentrations en Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb et Hg dissous et labile obtenues respectivement par échantillonnage ponctuel et passif ; les mesures inférieures à la limite de quantification ou pour lesquelles la dispersion des triplicats DGT est supérieure à 50 % sont grisées.....	213
Figure 64 : Concentrations en mercure dissous (losanges) et labile (carrés) sur le lac Rapel ; sur chaque site, les échantillons les plus profonds ont été prélevés 50 cm à 1m au-dessus de l'interface eau-sédiment située donc à 19 m pour le site 9, à 5 m pour le site 8 et à 8 m pour le site 4.	214
Figure 65 : RSD moyen (%) et % de données non-valides pour chaque métal étudié en considérant l'ensemble des données des campagnes terrain de cette thèse	249
Figure 66 : Concentrations labiles mesurées par DGT en fonction des concentrations dissoutes pour les campagnes terrain de cette thèse, regroupées par métal	254

Liste des équations

Équation 1	48
Équation 2	48
Équation 3	48
Équation 4	48
Équation 5	49
Équation 6	49
Équation 7	49
Équation 8	49
Équation 9	74
Équation 10	74
Équation 11	78
Équation 12	79
Équation 13	84
Équation 14	109
Équation 15	117
Équation 16	286
Équation 17	286
Équation 18	286
Équation 19	287
Équation 20	287
Équation 21	287
Équation 22	287
Équation 23	287
Équation 24	287
Équation 25	287
Équation 26	287
Équation 27	288
Équation 28	288
Équation 29	288
Équation 30	288
Équation 31	288

Équation 32	288
Équation 33	289
Équation 34	289
Équation 35	289
Équation 36	289
Équation 37	290
Équation 38	290
Équation 39	290
Équation 40	291
Équation 41	291
Équation 42	291
Équation 43	292
Équation 44	292
Équation 45	292
Équation 46	293
Équation 47	293
Équation 48	293
Équation 49	294
Équation 50	294
Équation 51	294

Introduction

1. Contexte

Les activités anthropiques sont à l'origine de la présence de nombreux contaminants chimiques dans l'environnement de par diverses pressions (utilisation dans l'agriculture intensive, extraction et ou traitement de minerai métallifère, etc.). Ces pollutions ponctuelles ou diffuses touchent notamment les milieux aquatiques (eaux de surface et eaux souterraines).

Ainsi, en réponse à ces importantes pressions anthropiques de diverses origines, l'Europe a fixé en 2000 avec la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 2000/60/CE) une réglementation visant à caractériser l'état des masses d'eau et à atteindre pour l'ensemble d'entre elles le bon état écologique et chimique en 2015 (avec reports possibles en 2021 et 2027). En 2008, la directive « fille » (2008/105/CE) vient compléter la DCE et établit des normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau pour une sélection de substances dites « prioritaires ». Puis, en 2013, la directive 2013/39/CE modifie la liste des substances prioritaires (dont 4 métaux parmi 45 substances) pour la politique dans le domaine de l'eau. De plus, des programmes nationaux et internationaux ont été mis en place afin de diminuer les rejets de contaminants (action nationale de Recherche et de réduction des rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux : RSDE ; Plan national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par les micropolluants, 2010 ; Programme des Nations Unies pour l'Environnement : PNUE).

Dans le cadre de la DCE, l'état écologique permet d'évaluer la structure et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Il est déterminé grâce à des indicateurs biologiques, hydromorphologiques et physico-chimiques, tandis que l'état chimique est caractérisé par le respect ou non des NQE. Au niveau national, en France, l'arrêté du 27/07/2015 fixe également des NQE pour les polluants spécifiques de l'état écologique. Ainsi, 145 substances possèdent des valeurs seuils réglementaires. Ces contaminants peuvent être séparés en 2 catégories : les contaminants organiques et inorganiques. Ces derniers ne représentent que 8 substances parmi les 145 possédant une NQE : le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni) et le plomb (Pb) qui sont intégrés dans l'évaluation de l'état chimique, ainsi que l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn) qui sont des substances spécifiques de l'état écologique. Les métaux sont des contaminants « indestructibles » qui ne sont pas dégradables dans le milieu aquatique, contrairement aux composés organiques qui pour la plupart subissent des processus de dégradation au cours de leur transfert dans les écosystèmes aquatiques. De plus, les métaux et métalloïdes, simplifiés par le terme « métaux » dans la suite de cette thèse, sont des contaminants ubiquistes dont la toxicité peut être très élevée pour les organismes aquatiques (Yim *et al.* 2006, Neculita *et al.* 2008, Khangarot et Das 2009). En outre, les rejets des métaux dans l'environnement sont globalement en phase de décroissance ces dernières années, en Europe, en conséquence des politiques de réduction mises en place bien que certaines substances (nanoparticules, terres rares) soient émergentes, comme beaucoup de contaminants organiques (Zhang et Jaeglé 2013). Un enjeu majeur concernant ces contaminants est donc d'évaluer de façon fiable et robuste cette tendance à la diminution de leurs concentrations dans l'environnement.

Dans le cadre de la DCE, la surveillance des écosystèmes aquatiques s'appuie sur 4 à 12 prélèvements ponctuels par an. Cette fréquence régulière ne permet pas de prendre en compte la variabilité temporelle des concentrations en contaminants, notamment dans les eaux de surface de petits bassins versants agricoles (Rabiet *et al.* 2010). En outre, grâce à des fréquences d'échantillonnage

Introduction

relativement élevées (hebdomadaire, journalière voire horaire), de nombreuses études ont mis en évidence une forte variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux liée aux conditions hydrologiques, au cycle saisonnier ou au cycle journalier par exemple (Nimick *et al.* 2005, Tercier-Waeber *et al.* 2009, Lourino-Cabana *et al.* 2011). De plus, cette surveillance repose sur une approche considérant les concentrations dissoutes totales des métaux (après filtration 0.45 μm) alors qu'ils peuvent se trouver sous différentes formes en fonction des conditions environnementales. Ces différentes formes chimiques conditionnent la toxicité et la biodisponibilité des contaminants inorganiques qui sont des notions essentielles à la caractérisation de l'exposition des milieux aquatiques à ces contaminants. Cette notion de biodisponibilité est également indispensable pour permettre la réduction des risques environnementaux. Elle a d'ailleurs été incluse pour certains métaux, tels que le cuivre, le zinc, le plomb ou le nickel, dans les directives 2008/105/CE et 2013/39/CE.

Plus particulièrement, l'arsenic et le mercure sont connus comme des contaminants pour lesquels la spéciation chimique de leurs formes dissoutes conditionne particulièrement leur toxicité et leur biodisponibilité (Sharma et Sohn 2009).

Les oxyanions tels que l'arsenic (As) restent principalement sous forme dissoute dans les cours d'eau (Dzombak et Morel 1990). Dans les eaux de surface, les concentrations naturelles en arsenic dissous sont généralement comprises entre 0.1 et 0.8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et peuvent atteindre 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en fonction de la géologie du bassin versant (Smedley et Kinniburgh 2002). Cependant, dans des zones plus contaminées (zones géothermales, zones arides, à proximité des activités minières) les concentrations peuvent être très supérieures, atteignant par exemple jusqu'à 550 $\mu\text{g.L}^{-1}$ sur la rivière Moira dans l'Ontario (Azcue et Nriagu 1995) ou 1.78 mg.L^{-1} sur la rivière Azufre au Chili (Guerra *et al.* 2016). Dans les effluents d'eaux usées industrielles, les concentrations peuvent également atteindre quelques dizaines de $\mu\text{g.L}^{-1}$ comme c'est le cas dans la rivière Zenne en Belgique (Andreae et Andreae 1989). Les concentrations d'arsenic retrouvées dans les eaux souterraines sont en général supérieures à celles des eaux de surface puisqu'elles sont égales en moyenne à 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ comme cela a pu être mis en évidence par Edmunds *et al.* (1989) au Royaume-Uni et par Welch *et al.* (2000) aux Etats-Unis, et peuvent atteindre quelques mg.L^{-1} comme dans le Bengale-Occidental, en Inde (Das *et al.* 1996) ou dans le sud de la Thaïlande (Williams *et al.* 1996). Des échanges entre eaux souterraines et eaux de surface peuvent alors influencer fortement les concentrations en arsenic dans les eaux de surface en fonction des conditions hydrologiques et des saisons (Masson *et al.* 2007).

Comme mentionné précédemment, l'arsenic est une substance spécifique de l'état écologique définie par l'Union Européenne dans le cadre de la DCE. Ainsi, sa NQE est fixée à 0.83 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Arrêté du 27/07/2015). Cette valeur a été fortement abaissée récemment (auparavant 4.2 $\mu\text{g.L}^{-1}$) (Arrêté du 25/01/2010).

L'arsenic dissous est principalement représenté par deux formes dissoutes inorganiques, les arsénates (As^{V}) et les arsénites (As^{III}) donc la répartition est principalement régie par les conditions redox et de pH, ces deux espèces étant respectivement majoritaires en conditions oxygènes et anoxiques. Ainsi, dans les eaux de surface oxygénées, l'arsenic est majoritairement présent sous forme d'arsénates bien que les arsénites soient également présents (Seyler et Martin 1990). De plus, les arsénites peuvent persister dans les eaux bien oxygénées en raison d'une activité biologique intense engendrant la réduction des arsénates en arsénites, plus particulièrement en période

Introduction

estivale. En outre, en période d'étiage, l'alimentation de la rivière par les aquifères peut également engendrer une augmentation des arsénites dans le cours d'eau qui proviennent d'arséniates réduits au sein des aquifères par l'activité bactériologique (Masson *et al.* 2007). Cette spéciation chimique est importante à étudier puisqu'elle conditionne la toxicité de l'arsenic : les arsénites étant plus toxiques que les arséniates elles-mêmes plus toxiques que les espèces méthylées de l'arsenic (Sharma et Sohn 2009).

Dans les eaux de surface non contaminées, les concentrations en mercure dissous sont généralement inférieures à 5 ng.L^{-1} (Bloom 1989) et peuvent atteindre 300 ng.L^{-1} dans les zones les plus contaminées comme le lac de CrabOrchard dans l'Illinois (Kohler *et al.* 1990). Les concentrations de mercure retrouvées dans les eaux souterraines sont en général supérieures à celles des eaux de surface et peuvent atteindre des concentrations très élevées dans des cas extrêmes de l'ordre du mg.L^{-1} comme par exemple dans la Forêt-Noire au sud de l'Allemagne (Richard *et al.* 2016).

Comme mentionné précédemment, le mercure fait partie des substances prioritaires définies par l'Union Européenne dans le cadre de la DCE. Ainsi, la NQE est fixée pour le mercure dissous à 70 ng.L^{-1} en concentration maximale admissible (2013/39/CE). Cette valeur a récemment été modifiée et était auparavant égale à 50 ng.L^{-1} en moyenne annuelle (2008/105/CE).

Dans les eaux de surface, le mercure dissous est principalement représenté par deux formes : le mercure inorganique Hg^{II} et le méthylmercure MeHg.

Le mercure est particulièrement toxique pour le milieu aquatique même à de très faibles concentrations, à partir du ng.L^{-1} . Le mercure est par exemple à l'origine d'une inhibition de croissance pour les algues, bactéries et champignons, d'une mortalité embryolaire chez les amphibiens ou d'une inhibition de croissance et de reproduction chez la truite arc-en-ciel et le poisson zèbre (Samson et Shenker 2000).

L'ajout d'un groupement méthyle (CH_3) au mercure favorise la concentration du MeHg dans les muscles puisqu'il peut se lier fortement avec les protéines qui le composent. Le MeHg est neurotoxique et à l'origine d'atteintes du système nerveux central. Le MeHg est de plus, la forme la plus bioamplifiable le long de la chaîne trophique et la plus bioaccumulable (Lawrence et Mason 2000, Baeyens *et al.* 2003, Žižek *et al.* 2007). Bien que présent à de très faibles concentrations dans l'eau (de l'ordre de quelques pg.L^{-1}), le MeHg se concentre jusqu'à 10 millions de fois dans les organismes aquatiques (Cossa et Ficht 1999). Par conséquent, les poissons de haut niveau trophique (brochet, anguille, etc...) peuvent contenir des concentrations élevées de MeHg qui représentent généralement une proportion supérieure à 80 % du mercure total accumulé.

Dans ce contexte, il est nécessaire de proposer des capteurs innovants pour évaluer la qualité des eaux de façon fiable, et à coût réduit. En effet, la technique de prélèvements ponctuels classiquement utilisée est fortement impactée par des problèmes de contamination en raison des faibles niveaux de concentrations des métaux étudiés. De plus, cette technique est aussi susceptible de modifier les conditions physico-chimiques de l'échantillon et donc la partition ou la spéciation des contaminants. Enfin, la fréquence de ces prélèvements peut être augmentée à l'aide de préleveurs automatisés mais leur utilisation est souvent problématique en raison de la durée et des méthodes de conservation des échantillons entre prélèvement et analyse. En effet, ce stockage peut être source de contamination, de changements de spéciation ou de dégradation de l'échantillon en

Introduction

raison, par exemple, d'adsorption des métaux sur le contenant de l'échantillon (Duncan *et al.* 2007, Chapin 2015). Ainsi, la surveillance des écosystèmes aquatiques doit s'appuyer sur des outils robustes permettant de caractériser leur contamination, notamment en tenant compte des aspects spatiaux et temporels ainsi que de la spéciation des métaux.

Depuis une vingtaine d'années, une alternative aux prélèvements ponctuels s'est développée : les échantillonneurs passifs ou intégratifs. L'échantillonnage passif présente de nombreux avantages puisqu'il permet : (i) d'échantillonner *in-situ* sans perturber l'écosystème aquatique, (ii) d'intégrer la contamination durant la période d'exposition, (iii) d'abaisser les limites de quantification, (iv) de limiter les effets matrices lors de l'analyse et (v) de faciliter la conservation des échantillons. Un guide sur leur utilisation pour la surveillance de la qualité des eaux au titre de la DCE a été proposé par Aquaref (Mazzella *et al.* 2011). Ce guide identifie les avantages de l'utilisation de ces techniques mais émet aussi des réserves quant à leur déploiement à l'échelle de la DCE, notamment concernant la nécessité de réaliser une évaluation coût/bénéfice par rapport aux techniques classiques d'échantillonnage ponctuel mais également des études complémentaires permettant de renseigner les fractions échantillonnées, qui diffèrent parfois de la fraction dissoute, et leur représentativité en terme d'exposition/impact sur les organismes aquatiques. Ces techniques innovantes d'échantillonnage passif ont été étudiées dans différents projets européens et français, démontrant leur potentiel pour la surveillance de la qualité des eaux (Miège *et al.* 2012, Dabrin *et al.* 2016a). Elles font désormais partie des méthodes complémentaires proposées dans le cadre de la DCE (Directive 2008/105/CE).

Pour les métaux, la technique d'échantillonnage passif la plus couramment utilisée est la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin films) qui permet de mesurer la fraction labile des contaminants (Zhang et Davison 1995). En effet, le gel diffusif qui la constitue permet la diffusion de métaux présents sous forme libre et sous forme de petits complexes organiques ou facilement dissociables (< 5 nm) (Tusseau-Vuillemin *et al.* 2003, Magnier *et al.* 2015b). Cette fraction labile est aujourd'hui parfois considérée comme la fraction des métaux qui peut potentiellement passer les barrières biologiques et être bioaccumulée (i.e. fraction potentiellement biodisponible) (Meylan *et al.* 2004, Tusseau-Vuillemin *et al.* 2004, Tusseau-Vuillemin *et al.* 2007). En effet, Tusseau-Vuillemin *et al.* (2004) ont évalué la performance des DGT pour évaluer la fraction toxique du cuivre sur les organismes *Daphnia magna*. De plus, Meylan *et al.* (2004) ont étudié en microcosme la bioaccumulation du cuivre et du zinc dans le périphyton.

Dans sa configuration classique (phase réceptrice Chelex 100 et gel diffusif en polyacrylamide), l'outil DGT permet de capter la plupart des métaux cationiques. En revanche, dans cette configuration, cet outil ne permet pas d'échantillonner le mercure (Hg) et l'arsenic (As), qui font partie respectivement de la liste des substances prioritaires et des substances spécifiques de l'état écologique de la DCE.

L'arsenic est un métalloïde présent dans la fraction dissoute sous forme d'oxyanions, c'est-à-dire qu'il est chargé négativement. Cette propriété de l'arsenic sous sa forme dissoute ne permet donc pas à la DGT conventionnelle de le piéger. Or, une nouvelle configuration de cet outil (phase réceptrice à base de ferrihydrite) a été développée pour capter l'arsenic dans les milieux aquatiques (Panther *et al.* 2008a).

Récemment, plusieurs études se sont focalisées sur l'utilisation de phases réceptrices spécifiques, notamment à base de ferrihydrite (DGT-FH) ou de dioxyde de titane (phase réceptrice chargées

Introduction

positivement), pour capter l'arsenic dissous (Panther *et al.* 2008b, Bennett *et al.* 2010, Osterlund *et al.* 2010, Bennett *et al.* 2011, Fontanella *et al.* 2012, Huynh *et al.* 2012, Moreno-Jiménez *et al.* 2013). Ces études ont principalement porté sur des mesures en laboratoire (Bennett *et al.* 2010, Bennett *et al.* 2012a) ou sur la mesure de l'As dissous total dans les eaux de surface (Panther *et al.* 2008a). Il a été montré en laboratoire que l'utilisation de l'outil DGT-FH avec une phase réceptrice à base de ferrihydrite suivie par une extraction adaptée (Huang *et al.* 2010) et dosage par HPLC-ICP-MS permettait de préconcentrer et de mesurer les arsénites (As^{III}) et les arséniates (As^{V}) (Fontanella *et al.* 2012). En revanche, à ce jour, très peu d'études se sont penchées sur l'utilisation et la validation de cet outil en milieu naturel pour déterminer les concentrations en arsénites (As^{III}) et en arséniates (As^{V}) (Osterlund *et al.* 2010, Moreno-Jiménez *et al.* 2013) et ainsi, évaluer *in-situ* la variabilité spatio-temporelle de la spéciation de l'arsenic.

Le mercure, quant à lui, présente une forte affinité pour le gel en polyacrylamide et est donc piégé dans le gel diffusif avant d'atteindre la phase réceptrice. Ainsi, des gels diffusifs à base d'agarose sont utilisés pour la mesure du mercure par DGT (Docekalova et Divis 2005). De plus la phase réceptrice utilisée classiquement (phase réceptrice Chelex-100) a beaucoup moins d'affinité pour le mercure que des phases réceptrices à base de fonction thiol, telles que la phase réceptrice Sphéron-Thiol. Plus récemment, des phases réceptrices possédant également une fonction thiol ont été testées comme la duolite GT73, la Iontosorb AV modifiée (Divis *et al.* 2009), ou la 3-mercaptopropyl functionalized silica gel (Clarisse et Hintelmann 2006). A l'heure actuelle, ces études portant sur l'utilisation des DGT pour la mesure du mercure *in-situ* dans les eaux de surface ou les sédiments, mettent en avant la complexité de trouver un bon compromis au niveau de l'association du gel diffusif et de la phase réceptrice de la DGT. La phase réceptrice 3-mercaptopropyl functionalized silica gel a été caractérisée, optimisée et calibrée pour la mesure du méthylmercure dissous dans les eaux de surface. Les travaux de post-doctorat de A. Magnier (2013-2015, Irstea) ont permis de maîtriser la confection de l'outil DGT (gel diffusif en agarose associée à une phase réceptrice 3-mercaptopropyl) pour le piégeage des différentes formes du mercure (mercure inorganique et méthylmercure) : contrôle des blancs, de l'extraction, de la quantification par dilution isotopique et de l'analyse par GC-ICP-MS (Magnier *et al.* 2015b, Dabrin *et al.* 2016b). Comme pour l'arsenic, à ce jour, très peu d'études se sont penchées sur l'utilisation et la validation de cet outil en milieu naturel pour déterminer les concentrations en mercure inorganique (Hg^{II}) et en méthylmercure (MeHg) et ainsi, évaluer *in-situ* la variabilité spatio-temporelle de la spéciation du mercure (Dommergue *et al.* 2010, Hong *et al.* 2011).

Ainsi, l'échantillonnage passif de la spéciation du mercure et de l'arsenic *in-situ* dans des milieux naturels représente un verrou scientifique et technologique à lever.

2. Objectifs de thèse

Dans ce contexte, l'objectif principal de mes travaux de thèse était de proposer une méthodologie robuste pour l'échantillonnage passif de la spéciation du mercure et de l'arsenic, afin de mieux intégrer et comprendre la dynamique spatio-temporelle de leurs concentrations et de leur spéciation dans les eaux de surface continentales. Ces méthodes ont également été appliquées dans différents environnements naturels pour les valider. Afin de répondre à cet objectif général, mon sujet de thèse a été décliné en deux axes principaux.

Introduction

- **Objectif n°1 : Développer et valider des outils DGT au laboratoire pour la mesure de la spéciation chimique du mercure et de l'arsenic dans les eaux douces**

Le premier objectif était de développer et valider des méthodes robustes permettant la mesure de la spéciation chimique du mercure et de l'arsenic dans les eaux douces préalablement piégés par échantillonnage passif de type DGT. Cet objectif s'articule autour de deux objectifs spécifiques qui concernent respectivement l'arsenic et le mercure.

- Mesure de la spéciation chimique de l'arsenic ($As^{III} + As^V$) via l'utilisation d'un seul et même type de DGT

Via la mise en place d'un plan de criblage, l'étape d'extraction des arsénites (As^{III}) et des arsénates (As^V) a été optimisée au laboratoire afin de valider un protocole de mesure de la spéciation chimique de l'arsenic.

- Mesure simultanée du mercure inorganique et du méthylmercure dans un éluat de DGT via la double dilution isotopique couplée à la technique d'analyse GC-ICP-MS

Dans un premier temps, les calculs théoriques de double dilution isotopique ont été déclinés pour le mercure et pour l'outil DGT. Ensuite, des tests en laboratoire ont permis de mettre en place une méthode de mesure de la spéciation chimique du mercure dans les eaux douces.

- **Objectif n°2 : Evaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations en mercure et arsenic et de leur spéciation chimique dans les eaux de surface par échantillonnage passif**

Le second objectif visait à évaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations en mercure et en arsenic et de leur spéciation chimique dans les eaux de surface par échantillonnage passif. Cet objectif s'articule autour de quatre objectifs spécifiques correspondant respectivement à 4 cas d'application des DGT permettant l'étude du mercure et de l'arsenic dans divers milieux aquatiques naturels présentant des niveaux de concentrations différents. De plus, ces 4 cas d'applications correspondent à l'utilisation des DGT pour évaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations en mercure et arsenic à différentes échelles spatiales (une station unique, 3 stations sur 160 km de linéaire fluvial ou un bassin versant d'environ 15 000 km²) et temporelles (48 h à 15 jours pour les durées d'exposition et 5 jours à 1 an pour les durées des campagnes de terrain). Enfin, dans le but de caractériser plus généralement les sites d'études mais également pour aider à l'interprétation générale des données, d'autres métaux (Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd et Pb, notamment) ont également été mesurés.

- L'utilisation de l'outil DGT permet-elle de mettre en évidence une influence d'un événement hydrosédimentaire majeur sur les concentrations des contaminants inorganiques et leur spéciation dans le milieu aquatique ?

Pour répondre à cette question, des DGT ont été exposées sur le Rhône durant les opérations de gestion sédimentaire de 2016 en parallèle d'un échantillonnage ponctuel resserré permettant de comparer les deux techniques d'échantillonnage.

Introduction

- La DGT est-elle un outil pertinent pour évaluer un potentiel relargage du Hg et MeHg dans la colonne d'eau en lien avec la remise en suspension des particules provoquée par le trafic fluvial ?

Pour répondre à cette question des DGT ont été exposées sur la Deûle dans le nord de la France, un canal contaminé par des activités industrielles métallurgiques depuis la fin du 19^{ème} siècle. En parallèle, un échantillonnage ponctuel très resserré a permis de déterminer finement les variations temporelles de concentrations suspectées.

- Quelle est la représentativité de l'outil DGT par rapport aux prélèvements ponctuels effectués « classiquement » dans le cadre réglementaire de la surveillance des milieux aquatiques ?

Pour répondre à cette question, des DGT ont été exposées durant 1 an sur le Gier (sud de Lyon) tous les 15 jours ; les périodes d'exposition étant encadrées par des prélèvements ponctuels.

- L'outil DGT est-il pertinent pour réaliser une cartographie de la contamination sur l'ensemble d'un bassin versant et pour intégrer la stratification de la spéciation du mercure dans un lac présentant de forts gradients d'oxygène dissous ?

Pour répondre à cette question, des DGT ont été exposées sur le bassin versant du lac Rapel au Chili (lac, affluents et effluent) en parallèle également d'un échantillonnage ponctuel. L'exposition de DGT à diverses profondeurs a permis d'évaluer la stratification des concentrations en mercure et méthylmercure dans le lac Rapel.

3. Composition du manuscrit

Les travaux décrits dans cette thèse sont articulés en six chapitres.

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique sur la problématique des métaux et plus spécifiquement sur le mercure, l'arsenic et leur spéciation dans les milieux aquatiques. Les différentes techniques d'échantillonnage y sont présentées, en discutant de leur représentativité temporelle. Une partie plus importante est consacrée à l'échantillonnage passif et sa mise en œuvre.

Le chapitre II est consacré à la présentation des méthodes employées pour répondre aux objectifs de ces travaux. Le protocole de fabrication des échantillonneurs passifs y est explicité. Leur utilisation est également décrite depuis l'étape de fabrication jusqu'à leur analyse. En outre, les techniques analytiques utilisées sont également présentées. Enfin, les sites choisis et les stratégies d'échantillonnage pour l'application des DGT en eaux de surface sont décrits précisément.

Le chapitre III détaille les résultats obtenus suite aux expérimentations en laboratoire pour développer et valider des outils DGT pour la mesure de la spéciation chimique du mercure et de l'arsenic dans les eaux douces

Le chapitre IV présente les résultats obtenus suite à l'application des DGT sur le site du Rhône durant les opérations de gestion sédimentaire. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique publié dans *Science of the Total Environment*.

Introduction

Le chapitre V présente les résultats issus des applications des DGT sur les sites du Gier et de la Deûle permettant l'étude de la dynamique temporelle du mercure à différentes échelles (diurne et saisonnière). Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique en finalisation pour soumission dans *Chemosphere*.

Le chapitre VI présente les résultats issus de l'application des DGT sur le bassin versant du lac Rapel au Chili. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article scientifique en préparation pour soumission dans *Environmental Science: Processes & Impacts*.

Chapitre I : Etat de l'art

1. Les contaminants inorganiques dans les milieux aquatiques

1.1. Que sont les contaminants inorganiques et pourquoi les étudier ?

Les contaminants inorganiques sont des contaminants ubiquitaires et des composés non carbonés comprenant des minéraux tels que les métaux, les métalloïdes, les nitrates ou encore l'amiante. Dans la suite de cette thèse, les métaux et métalloïdes seront uniquement considérés et simplifiés sous le terme « métaux ». Les métaux sont naturellement présents dans les eaux à des concentrations plus ou moins importantes constituant le fond géochimique. Certains sont mêmes des oligo-éléments essentiels à la bonne santé des organismes vivants (ex : Zn, Cu). Néanmoins, à des concentrations plus importantes du fait de l'agriculture, des activités industrielles, minières, des rejets des stations d'épuration domestiques et urbaines ou d'autres facteurs anthropiques, les métaux ont un impact négatif sur l'environnement. Ces impacts sont pris en compte dans les réglementations européennes et françaises suite à une prise de conscience de l'influence et de l'impact des activités anthropiques sur l'environnement au début du 20^{ème} siècle.

1.2. Quelle réglementation mise en place ?

Au niveau européen, la directive cadre sur l'eau (DCE, 2000/60/CE) fixe les objectifs à atteindre d'ici 2021 concernant l'état chimique et écologique des masses d'eaux. La directive fille (2008/105/CE) établit une liste de 33 substances prioritaires (« polluants présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique ») dont les concentrations doivent respecter les normes de qualité environnementale (NQE) dans le domaine de l'eau également définies par cette directive. Elle fixe également des objectifs de diminution voire de suppression des rejets de ces substances vers les milieux aquatiques. La liste des substances prioritaires a été complétée pour atteindre 45 substances et leurs NQE ont été réévaluées dans le cadre de la seconde directive fille (2013/39/CE) qui introduit la notion de la surveillance dans d'autres compartiments des milieux aquatiques, tel que le biote pour certains contaminants hydrophobes considérés comme persistants toxiques et bioaccumulables (PBT) comme le mercure pour lequel une NQE_{biote} a été établie.

L'état chimique des masses d'eau est déterminé par la mesure de la conductivité et par le respect des normes de qualité environnementale (NQE) définies pour les 45 substances prioritaires dont 4 métaux (Cd, Hg, Pb et Ni). L'état écologique est quant à lui déterminé grâce à différents paramètres : indices biologiques, éléments physico-chimiques généraux (oxygène dissous, température, nutriments, turbidité), éléments hydro-morphologiques et polluants spécifiques de l'état écologique dont 4 métaux (Cr, As, Cu et Zn). La liste de ces polluants spécifiques de l'état écologique (PSEE) est établie au niveau national. En France, sur propositions de valeurs guides environnementales par l'Ineris, le ministère en charge de l'environnement fixe des NQE applicables aux substances de l'état écologique dans des arrêtés de portée nationale (arrêté du 27 juillet 2015).

Au niveau français, la mise en œuvre de la directive cadre sur l'eau en 2000 et la publication de la première liste de substances prioritaires en 2001 ont conduit les gouvernements à élaborer des programmes visant à réduire les rejets de contaminants dans les milieux aquatiques. En effet, en 2002, en France, le Ministère de l'Environnement a adopté une circulaire visant à l'organisation d'une Action Nationale de Recherche et de Réductions des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE) (Circulaire du 4 février 2002) (Graud-Hoveman *et al.* 2008). Deux opérations successives ont visé à évaluer les rejets de substances prioritaires par les industriels et les stations de

Chapitre I : Etat de l'art

traitement des eaux usées urbaines (Circulaire du 5 janvier 2009 et Circulaire du 29 septembre 2010). Le cas échéant, ces actions ont pour but de réduire ces rejets de façon ciblée sur une liste de substances déclinée par secteur d'activité notamment sur les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation et les stations de traitement des eaux usées urbaines .

Tableau 1 : Normes de Qualité Environnementales des métaux pris en compte dans l'évaluation de l'état chimique et de l'état écologique des masses d'eau par la DCE

	Etat chimique ou écologique	Dureté de l'eau (mg CaCO ₃ .L ⁻¹)	NQE-MA (Moyenne annuelle) (µg.L ⁻¹)	NQE-CMA (Concentration maximale admissible) (µg.L ⁻¹)	NQE _{Biote} (µg.kg ⁻¹)
Mercur	Chimique	-	-	0.07	20
Arsenic	Ecologique	-	0.83	1.37	-
Cadmium	Chimique	< 40	≤ 0.08	≤ 0.45	-
		40 à < 50	0.08	0.45	-
		50 à < 100	0.09	0.6	-
		100 à < 200	0.15	0.9	-
		≥ 200	0.25	1.5	-
Nickel	Chimique	-	4	34	-
Plomb	Chimique	-	1.2	14	-
Chrome	Ecologique	-	3.4	-	-
Cuivre	Ecologique	-	1	-	-
Zinc	Ecologique	≤ 24	3.1	-	-
		> 24	7.8	-	-

Depuis leur instauration, les NQE du mercure et de l'arsenic ont été révisées :

- Auparavant la NQE-MA du mercure dans le compartiment eau était égale à 0.05 µg.L⁻¹ (2008/105/CE). La NQE du mercure a récemment été remplacée par une NQE définie pour le biote au niveau européen et fixée à 20 µg.kg⁻¹ de poids frais (2013/39/CE). En effet, la NQE initiale fixée dans la fraction dissoute n'était pas adaptée puisque jusqu'à 7 fois supérieure à la valeur de la PNEC (Predicted No Effect Concentration, correspondant à la valeur de concentration sans effet prévisible pour l'environnement ; PNEC (Hg) = 10 ng.L⁻¹, calculée via une méthode d'extrapolation ou = 47 ng.L⁻¹ lors du calcul via une méthode statistique). La NQE fixée sur le biote semble plus adaptée puisque le mercure, et plus particulièrement le méthylmercure, sont bioaccumulables et bioamplifiables le long de la chaîne trophique. Ils s'accumulent le long de la chaîne alimentaire et des concentrations très élevées peuvent être retrouvées dans les poissons de haut niveau trophique (carnivores ou omnivores) comme les brochets, ou encore chez les grands prédateurs piscivores comme le héron ou le martin-pêcheur. En effet, le méthylmercure peut se concentrer jusqu'à 10 millions de fois dans les organismes aquatiques (Cossa et Ficht 1999). Dans les milieux aquatiques, en raison de sa bioaccumulation, le mercure possède une capacité d'inhibition de la croissance des algues, des bactéries et des champignons. A titre d'exemple, le mercure engendre également une élévation de la mortalité embryolaire chez les amphibiens ainsi que des effets sur la

reproduction chez le poisson zèbre, le guppie, la truite arc-en-ciel et les canetons (Sakamoto *et al.* 2011). Enfin, il provoque une inhibition de la croissance chez la truite arc-en-ciel (Samson et Shenker 2000). C'est également pour ces raisons que, depuis 1993, la commission européenne exige également que les concentrations en mercure total retrouvées dans les poissons commercialisés ne dépassent pas 0.5 mg.kg^{-1} de poids frais sauf pour une vingtaine d'espèces de haut niveau trophique comme le thon, le bar, l'espadon, les raies ou le brochet pour lesquelles la teneur en mercure total ne doit pas être supérieure à 1 mg.kg^{-1} (93/351/CCE).

- Auparavant égale à $4.2 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (arrêté du 25 janvier 2010), la NQE de l'arsenic a été divisée par 5 ($0.83 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) suite au nouvel arrêté du 27 juillet 2015. Cette forte diminution de la NQE a entraîné un nombre important de déclassements des masses d'eau entre 2015 et 2016 puisque nombre d'entre eux étaient conformes à la précédente réglementation et non à la nouvelle, plus stricte. C'est le cas, par exemple, de la station du Rhône à Jons puisque la moyenne annuelle des concentrations déterminée grâce à la moyenne des 4 prélèvements ponctuels règlementaires effectués en 2012 était égale à $1.1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ donc inférieure à la NQE en vigueur à cette date ($4.2 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) ; tandis qu'en 2015, la concentration moyenne était égale à $0.87 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ mais ne respectait plus la nouvelle NQE fixée à $0.83 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ (Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse 2019b).

Ce cadre réglementaire impose de disposer d'outils, de méthodologies et de stratégies de mesure robustes pour mesurer les concentrations des contaminants prioritaires dans les eaux continentales. Il est de plus primordial de développer des méthodes permettant d'évaluer de façon fiable la qualité des eaux à coût réduit dans le but de déterminer l'efficacité des politiques de réduction des pollutions qui sont mises en place.

1.3. La répartition des métaux et leur spéciation chimique dans les milieux aquatiques

Dans les milieux aquatiques les métaux sont présents aussi bien dans la fraction dissoute que dans la fraction particulaire (Figure 1). Leur répartition entre ces deux phases est fonction de leur coefficient de partage K_D entre l'eau et les MES et/ou sédiments qui correspond au ratio entre la concentration de l'élément considéré dans la phase particulaire et sa concentration dans la phase dissoute.

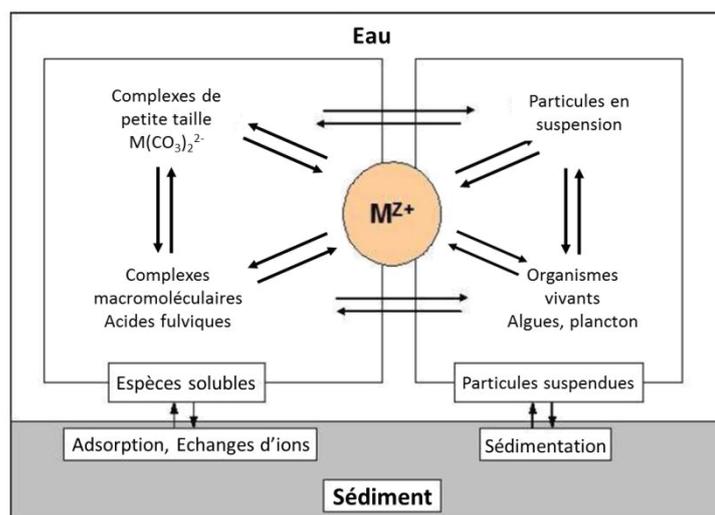


Figure 1: Répartition des métaux (M) dans les milieux aquatiques d'après Buffle et Chalmers (1988) et Pétré (2008)

Sous forme dissoute, les métaux sont présents sous différentes formes, i.e. leur spéciation chimique, en fonction des caractéristiques physico-chimiques des eaux comme l'oxygène dissous, le pH, ou les concentrations en sels dissous (chlorures et sulfates, par exemple). Cette spéciation des métaux dissous va ainsi largement contrôler leur comportement et leur interaction avec les barrières biologiques, conditionnant ainsi leur toxicité vis-à-vis des divers organismes des écosystèmes aquatiques. Parmi les métaux inclus dans la liste des substances prioritaires et des polluants spécifiques de l'état écologique, le mercure et l'arsenic sont des éléments pour lesquels la spéciation conditionne fortement la toxicité. De plus, de nombreux paramètres qui seront détaillés dans la suite de ce manuscrit conditionnent cette spéciation (pH, potentiel redox, activité biologique, radiations solaires, etc...). Par ailleurs, le comportement de l'arsenic dans les milieux aquatiques diffère des autres contaminants pris en compte dans le cadre de la DCE puisqu'il est présent dans les milieux aquatiques sous forme d'oxyanions contrairement aux autres substances qui sont des métaux cationiques. En outre, le suivi environnemental du mercure dans les eaux de surface est délicat du fait des très faibles concentrations auxquelles il est présent, à l'échelle du $ng.L^{-1}$. Ces deux contaminants sont également ceux qui ont récemment été concernés par des changements de réglementation entraînant une révision de leurs NQE. C'est pourquoi la suite de ce manuscrit se focalisera essentiellement sur ces deux contaminants.

Ainsi, dans le but de caractériser au mieux l'exposition des milieux aquatiques aux contaminants inorganiques tels que l'arsenic et le mercure, il est nécessaire d'étudier leur spéciation chimique. Pour cela, il faut mettre en place des techniques analytiques spécifiques couplant des appareils utilisés classiquement pour l'analyse des contaminants inorganiques avec des techniques séparatives qui permettent de différencier les formes chimiques sous lesquelles ils sont présents. De plus, certaines formes chimiques sont souvent présentes à de très faibles concentrations dans les cours d'eau, ce qui requiert de disposer de performances analytiques permettant d'atteindre de faibles limites de quantification (de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$ ou moins pour l'arsenic et de l'ordre du $ng.L^{-1}$ ou moins pour le mercure).

1.3.1. L'arsenic dans les rivières

1.3.1.1. Partition dissous/particulaire

L'arsenic est un contaminant ubiquitaire, c'est-à-dire qu'il est présent dans l'atmosphère, la pédosphère, l'hydrosphère et la biosphère. Sa répartition entre ces différents compartiments est très inhomogène, la plupart de l'arsenic étant présent dans l'hydrosphère et la pédosphère (Battaglia-Brunet *et al.* 2008). Divers processus physico-chimiques et biologiques sont mis en jeu dans le complexe cycle biogéochimique de l'arsenic : oxydation, réduction, précipitation, solubilisation, adsorption, désorption, biotransformations via divers organismes (bactéries, microorganismes, algues, crustacés, poissons, etc.); conduisant à la présence de l'arsenic dans ces différents compartiments et à son transfert entre eux (Figure 2).

Dans les milieux aquatiques, les concentrations en arsenic retrouvées dans la fraction dissoute sont généralement plus importantes que celles de la fraction particulaire (Hamad *et al.* 2012). Le coefficient de partition ($\log K_D$ en $L \cdot kg^{-1}$) pour l'arsenic entre les matières en suspension et l'eau est en moyenne égal à 4 (compris entre 2 et 6, moyenne sur 25 valeurs) (Allison et Allison 2005). Pour comparaison, les coefficients de partition pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn sont respectivement égaux à 4.7 (compris entre 2.8 et 6.3 ; n = 67), 5.1 (compris entre 3.9 et 6 ; n = 25), 4.7 (compris entre 3.1 et 6.1 ; n = 70), 4.6 (compris entre 3.5 et 5.7 ; n = 30), 5.6 (compris entre 3.4 et 6.5 ; n = 48) et 5.1 (compris entre 3.5 et 6.9 ; n = 75).

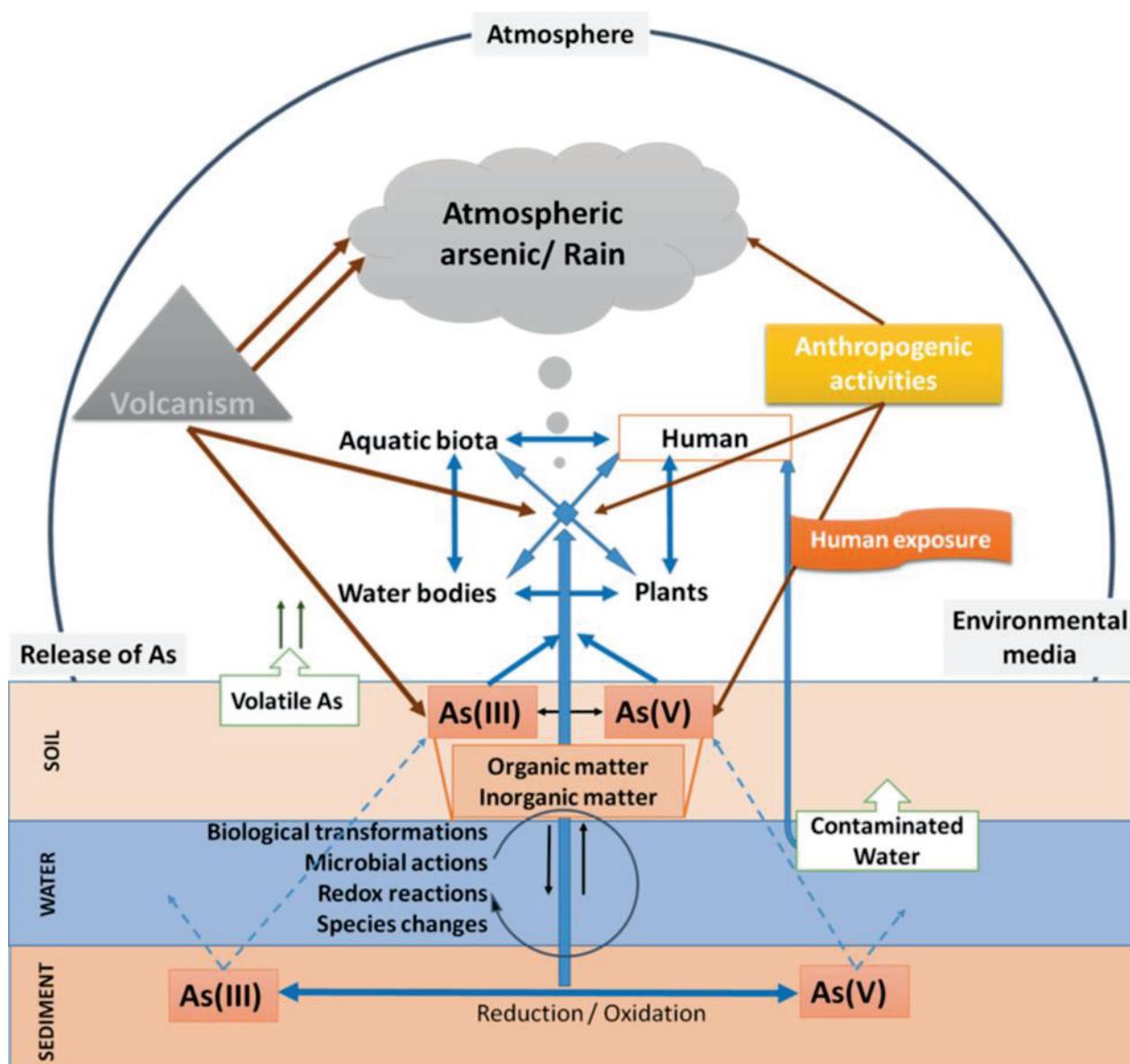


Figure 2 : Représentation schématique du cycle biogéochimique de l'arsenic d'après Chatterjee *et al.* (2017)

1.3.1.2. Les niveaux de concentrations

Dans les eaux de surface non contaminées, les concentrations en arsenic varient de 0.15 à 0.45 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Bissen et Frimmel 2003a, Bissen et Frimmel 2003b) et peuvent atteindre une centaine de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ par exemple à proximité d'activités minières (Azcue et Nriagu 1995). Divers exemples de concentrations en arsenic dissous dans des rivières sont donnés dans le Tableau 2.

Chapitre I : Etat de l'art

Tableau 2 : Concentrations en arsenic dissous dans diverses rivières, adapté d'après Smedley et Kinniburgh (2002)

Rivière ou lieu	Source de contamination identifiée	Moyenne et/ou gamme de concentrations en As ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Référence
Plusieurs sites	Non	0.83 (0.13-2.1)	Andreae <i>et al.</i> (1983) Froelich <i>et al.</i> (1985) Seyler et Martin (1991)
Norvège	Non	0.25 (<0.02-1.1)	Lenvik <i>et al.</i> (1978)
USA	Non	0.15-0.45	Waslenchuk (1979)
USA	Non	2.1	Sonderegger et Ohguchi (1988)
Dordogne, France	Non	0.7	Seyler et Martin (1990)
Po, Italie	Non	1.3	Pettine <i>et al.</i> (1992)
Danube, Allemagne	Non	3 (1-8)	Quentin et Winkler (1974)
Escaut, Belgique	Non	0.75-3.8 (jusqu'à 30)	Andreae et Andreae (1989)
Europe	Oui	4.5-45	Seyler et Martin (1990)
Nord du Chili	Oui (via eaux souterraines)	190-21 800	Cáceres <i>et al.</i> (1992)
Nord du Chili	Oui (via eaux souterraines)	400 -450	Sancha (1999)
Cordoba, Argentine	Oui (via eaux souterraines)	7-114	Lerda et Proserpi (1996)
Sierra Nevada, USA	Oui (via géothermie)	0.2-264	Benson et Spencer (1983)
Waikato, Nouvelle-Zélande	Oui (via géothermie)	32 (28-36)	McLaren et Kim (1995)
Madison et Missouri, USA	Oui (via géothermie)	44 (19-67)	Robinson <i>et al.</i> (1995)
Madison et Missouri, USA	Oui (via géothermie)	10-370	Nimick <i>et al.</i> (1998)
Ron Phibun, Thaïlande	Oui (via mines)	218 (4.8-583)	Williams <i>et al.</i> (1996)
Ashanti, Ghana	Oui (via mines)	284 (< 2-7900)	Smedley <i>et al.</i> (1996)
Colombie britannique, Canada	Oui (via mines)	17.5 (< 0.2-556)	Azcue <i>et al.</i> (1994)

Ces exemples de concentrations sont donnés sur divers sites répartis sur les différents continents prenant en compte leurs diversités géologiques. Des exemples sont donnés sur des sites dits « non-contaminés » pour lesquels aucune source de contamination en arsenic n'est authentifiée ainsi que sur des sites impactés par des eaux souterraines contaminées, des activités minières ou de la géothermie qui sont les 3 sources majoritaires de contamination en arsenic.

1.3.1.3. Spéciation chimique de l'arsenic dissous

Dans les milieux aquatiques, l'arsenic est principalement présent dans la fraction dissoute sous forme d'oxyanions, c'est-à-dire lié à des atomes d'oxygène et chargé négativement (Figure 3 et Figure 4, d'après Smedley et Kinniburgh (2002)) (Sharma et Sohn 2009).

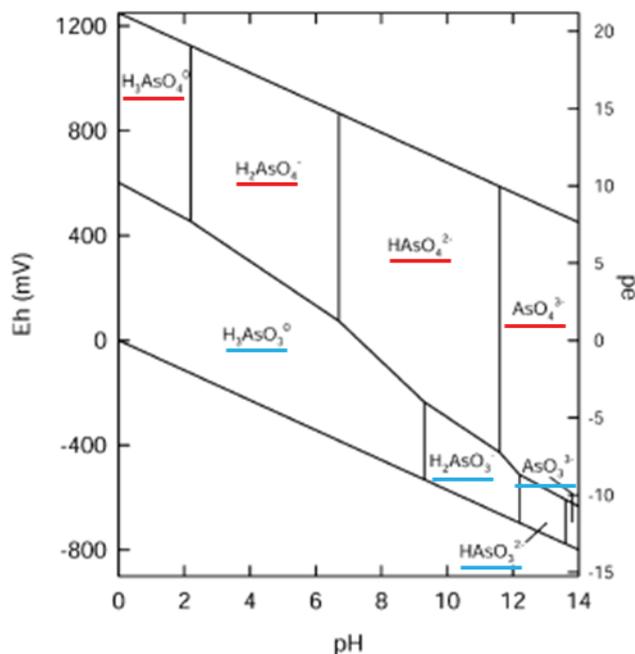


Figure 3 : Diagramme Eh (potentiel d'oxydoréduction)-pH pour les espèces aqueuses de l'arsenic dans le système As-O₂-H₂O à 25°C et 1 bar d'après Smedley et Kinniburgh (2002) ; les formes arséniques où l'arsenic est présent au degré d'oxydation +V sont soulignées en rouge tandis que celles où l'arsenic est présent au degré d'oxydation +III sont soulignées en bleu

L'arsenic est présent dans les eaux de surface continentales sous deux formes majoritaires : les formes réduites (arsénites, As^{III}) et les formes oxydées (arséniates, As^V) (Figure 4). La forme prédominante de l'arsenic est différente selon les conditions d'oxygénation du milieu. Ainsi, dans les eaux de surface, généralement bien oxygénées, la forme prédominante de l'arsenic est l'arséniate (As^V), puisque cette espèce est favorisée dans des conditions oxydantes (Seyler et Martin 1990, Pettine *et al.* 1992). Au contraire, en conditions anoxiques, i.e. réductrices (ex : eaux souterraines, déplétion en oxygène estivale des eaux de surface lors d'étiages sévères), la forme prédominante de l'arsenic sont les arsénites (As^{III}), espèce la plus toxique retrouvée dans les eaux de surface pour l'arsenic (Nriagu 1994, Jain et Ali 2000, Styblo *et al.* 2000, Aposhian et Aposhian 2006, Sharma et Sohn 2009). De plus, les arsénites peuvent être retrouvés en concentrations importantes en présence d'une intense activité biologique. En effet, certaines bactéries possèdent la capacité de réduire les arséniates en arsénites (Frankenberger 2001). Des proportions importantes d'arsénites sont également retrouvées dans des rivières proches des apports d'effluents industriels (Andreae et Andreae 1989) et dans des eaux influencées par des sources géothermiques.

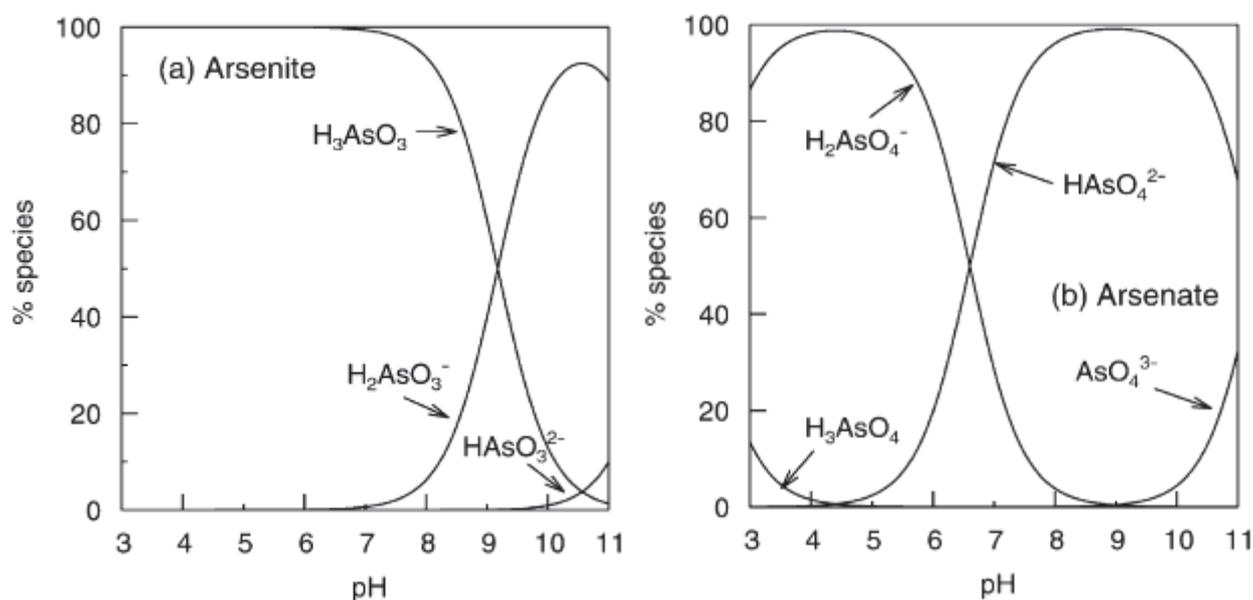


Figure 4 : Répartition des (a) arsénites et des (b) arsénates en fonction du pH (force ionique ~ 0.01 M) selon Smedley et Kinniburgh (2002).

Dans les eaux de surface, des formes organiques de l'arsenic peuvent également être produites par l'activité biologique mais dans des quantités moindres (Smedley et Kinniburgh 2002). En effet, dans le lac Moira, en Ontario, Azcue et Nriagu (1995) ont relevé des concentrations en As^{III} et en As^V respectivement comprises entre 7 et 75 $\mu g.L^{-1}$ et entre 19 et 58 $\mu g.L^{-1}$, tandis que les concentrations des formes organiques d'arsenic étaient comprises entre 0.01 et 1.5 $\mu g.L^{-1}$, représentant en moyenne $\sim 1\%$ de l'arsenic total. Ces espèces organiques de l'arsenic sont également retrouvées dans les organismes et résultent principalement de la métabolisation des formes inorganiques de l'arsenic par les organismes eux-mêmes (Rossman 2003, Kumari *et al.* 2016). En effet, Cockell *et al.* (1991) ont mis en évidence la métabolisation puis l'accumulation de l'arsenic organique dans le foie des truites arc-en-ciel.

1.3.2. Le mercure dans les rivières

1.3.2.1. Partition dissous/particulaire

Tout comme l'arsenic, le mercure est un contaminant ubiquitaire, c'est-à-dire présent dans l'atmosphère, la pédosphère, l'hydrosphère et la biosphère (Engstrom 2007). Les émissions anthropiques d'Hg sont principalement réalisées via l'atmosphère sous forme de mercure élémentaire Hg^0 gazeux ensuite transporté sur de longues distances. Ce mercure élémentaire Hg^0 peut ensuite être oxydé en Hg^{II} pouvant par la suite être déposé au sein de la pédosphère et de l'hydrosphère sous forme sèche ou humide via les précipitations. Dans les milieux aquatiques, les bactéries anaérobies convertissent une faible portion du Hg^{II} en MeHg qui peut ensuite se bioaccumuler au sein de la chaîne alimentaire (jusqu'à un facteur 10^6). Comme pour l'arsenic, divers processus physico-chimiques et biologiques sont mis en jeu dans le complexe cycle biogéochimique du mercure : oxydation, réduction, précipitation, solubilisation, adsorption, désorption, biotransformations via divers organismes (bactéries, microorganismes, algues, crustacés, poissons, etc.); conduisant à l'interconversion du mercure entre ses différentes formes chimiques et à son transfert entre des différents compartiments environnementaux (Figure 5).

Dans les milieux aquatiques, le mercure possède une forte affinité pour la fraction particulaire, plus particulièrement pour la matière organique, les concentrations retrouvées dans cette fraction étant généralement beaucoup plus importantes que celle de la fraction dissoute (Watras et Huckabee 1994). Le coefficient de partition ($\log K_D$ en $L.kg^{-1}$) pour le mercure entre les matières en suspension et l'eau est en moyenne égal à 5.3 (compris entre 4.2 et 6.9, moyenne sur 35 valeurs) (Allison et Allison 2005). Les coefficients étant exprimés en échelle logarithmique, le coefficient de partition du mercure est 20 fois supérieur à celui de l'arsenic. Ainsi, pour une même concentration d'arsenic ou de mercure dans la phase particulaire, les concentrations dissoutes d'arsenic sont vingt fois supérieures aux concentrations dissoutes de mercure.

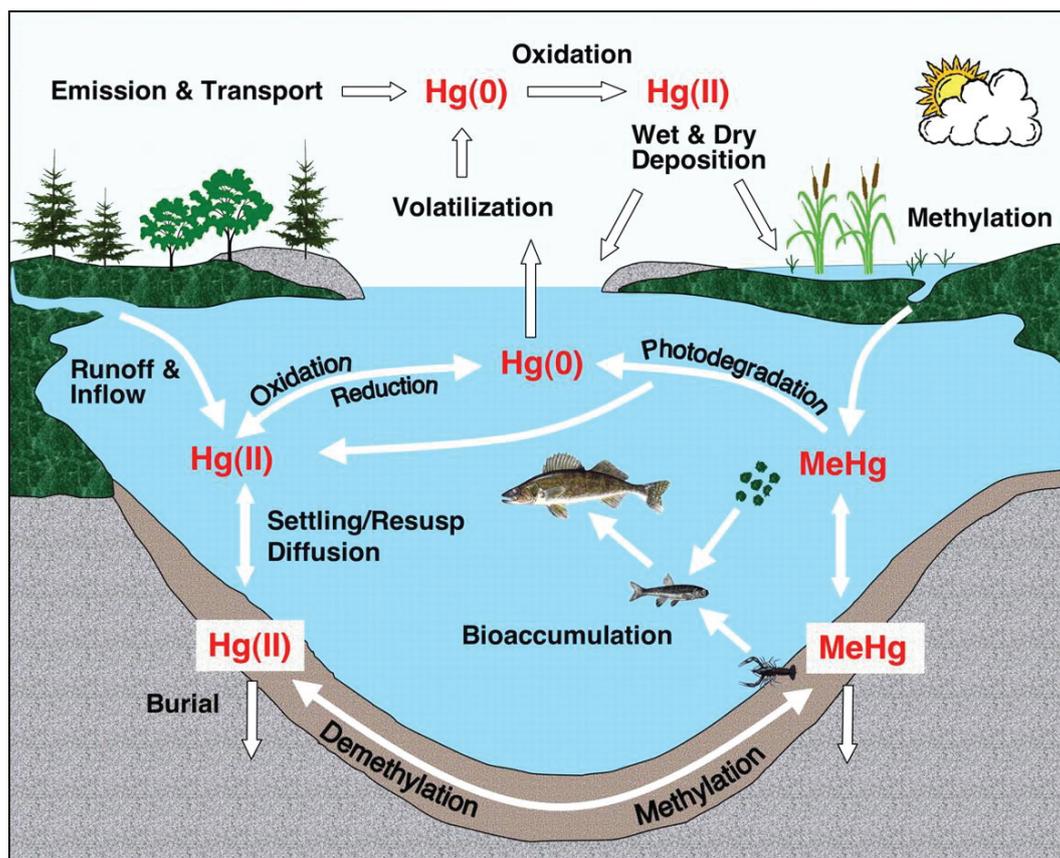


Figure 5 : Représentation schématique du cycle biogéochimique du mercure d'après Engstrom (2007)

1.3.2.2. Les niveaux de concentrations

Le mercure présentant une forte affinité pour les particules, le mercure inorganique et le méthylmercure sont retrouvés dans les eaux de surface à de très faibles concentrations, du $pg.L^{-1}$ au $ng.L^{-1}$. En effet, les eaux non contaminées en mercure contiennent généralement moins de $5 ng.L^{-1}$ de mercure total dissous (Bloom 1989). Dans des eaux contaminées comme le lac de Crab Orchard dans l'Illinois, les concentrations en mercure total dissous peuvent avoisiner les $300 ng.L^{-1}$ (Kohler *et al.* 1990). Divers exemples de concentrations en mercure dissous dans des rivières sont donnés dans le Tableau 3.

Ces exemples de concentrations sont relevés sur divers sites répartis sur les différents continents prenant en compte leurs diversités géologiques. Des exemples sont donnés sur des sites dits « non-contaminés » pour lesquels aucune source de contamination en mercure n'est authentifiée ainsi que

Chapitre I : Etat de l'art

sur des sites impactés par des activités minières, des activités industrielles ou de la géothermie qui sont les 3 sources majoritaires de contamination en mercure dans les environnements naturels.

Tableau 3 : Concentrations en mercure dissous dans diverses rivières

Rivière ou lieu	Source de contamination identifiée	Moyenne et/ou gamme de concentrations en Hg dissous (ng.L ⁻¹)	Référence
Idrija et Soca, Slovénie	Oui (via mines)	<3-322	Hines <i>et al.</i> (2000)
Negro, Brésil	Non	4.5	Fadini et Jardim (2001)
Ribeirão Claro, Negro et Solimões, Brésil	Non	<20-446	Colaco <i>et al.</i> (2014)
Deûle, France	Oui (via activités industrielles)	20.8 ± 0.8	Diviš <i>et al.</i> (2015)
Aozhai et Xiayi, Chine	Oui (via mines)	1.5-370	Lin <i>et al.</i> (2011)
Silver Creek et Madison, Montana	Oui (via mines et géothermie)	2.87-6.83	Nimick <i>et al.</i> (2007)
Antarctique	Non	0.10–0.44	Lyons <i>et al.</i> (1999)

Ces concentrations mesurées dans les milieux naturels sont pour la plupart inférieures à la NQE (70 ng.L⁻¹) qui se révèle donc peu discriminante. D'autre part, le mercure dissous étant difficile à mesurer à de faibles concentrations dans les eaux, des difficultés analytiques ont été rencontrées par les laboratoires prestataires au début de son application. En effet, la directive 2009/90/EC impose aux laboratoires agréés une limite de quantification égale au maximum à 30 % de la NQE, soit une concentration de 21 ng.L⁻¹ pour le mercure.

1.3.2.3. Spéciation chimique du mercure dissous

Dans les milieux aquatiques, le mercure est principalement présent sous deux formes distinctes que sont le mercure inorganique sous forme Hg^{II} et le méthylmercure MeHg résultant de la méthylation du mercure inorganique par les micro-organismes (Paranjape et Hall 2017). L'espèce la plus toxique retrouvée dans les eaux de surface est le méthylmercure (MeHg), dont la présence est favorisée en conditions anoxiques ou sub-oxiques (Samson et Shenker 2000). Dans les milieux aquatiques, le mercure peut également être retrouvé sous forme Hg⁰, une forme gazeuse du mercure émise vers l'atmosphère et résultant de la photoréduction ou de la réduction enzymatique du Hg^{II} (Figure 5, d'après Engstrom (2007)) (da Silva *et al.* 2009). Cette photoréduction du Hg^{II} provient du mercure dissous de la colonne d'eau mais également directement du sédiment (Canário et Vale 2004). De plus, plusieurs études ont mis en évidence que l'émission du mercure dissous gazeux est corrélée positivement aux radiations solaires et négativement aux concentrations de MES, au débit et à la hauteur d'eau (O'Driscoll *et al.* 2007, Castelle *et al.* 2009, da Silva *et al.* 2009).

1.4. La variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux

De multiples études sur les cours d'eau ont identifié une forte variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux dissous en lien avec :

- les conditions hydrologiques (Lin *et al.* 2011, Rabiet *et al.* 2015)

Chapitre I : Etat de l'art

- les saisons (Bloom *et al.* 2004, Barringer *et al.* 2007, Masson *et al.* 2007, Li et Zhang 2010, Matsuyama *et al.* 2010, Rahman et Hasegawa 2012, Gomez-Alvarez *et al.* 2014, Superville *et al.* 2015, Zhang *et al.* 2015)
- le cycle jour/nuit (Jones *et al.* 2004, Nimick *et al.* 2007, Drahota *et al.* 2013, Gammons *et al.* 2015, Superville *et al.* 2015)

Cette variabilité a pu être mise en évidence grâce à :

- une fréquence d'échantillonnage adaptée (i.e. horaire, journalière ou saisonnière)
- des techniques d'échantillonnage adéquates :
 - o suivi par sonde *in-situ* pour la mesure en continu (Superville *et al.* 2015)
 - o préleveurs automatisés (Jones *et al.* 2004, Barringer *et al.* 2007, Masson *et al.* 2007, Gammons *et al.* 2015, Rabiet *et al.* 2015)
 - o prélèvements manuels (Bloom *et al.* 2004, Barringer *et al.* 2007, Masson *et al.* 2007, Nimick *et al.* 2007, Li et Zhang 2010, Matsuyama *et al.* 2010, Lin *et al.* 2011, Rahman et Hasegawa 2012, Drahota *et al.* 2013, Gomez-Alvarez *et al.* 2014, Gammons *et al.* 2015, Zhang *et al.* 2015).

Plusieurs de ces études portent sur l'étude des variations temporelles des concentrations en arsenic dissous dans les milieux aquatiques et ont montré une augmentation des concentrations en arsenic dissous en période estivale, coïncidant également avec les périodes de basses eaux (Jones *et al.* 2004, Barringer *et al.* 2007, Masson *et al.* 2007, Li et Zhang 2010, Rahman et Hasegawa 2012, Drahota *et al.* 2013, Gammons *et al.* 2015, Rabiet *et al.* 2015, Zhang *et al.* 2015). Jones *et al.* (2004) et Barringer *et al.* (2007) ont associé ces augmentations à des réactions de sorption de l'arsenic dépendantes du pH et de la température. Masson *et al.* (2007) et Rahman et Hasegawa (2012) ont quant à eux, lié l'augmentation des concentrations en As à la destruction des phases porteuses d'arsenic des particules par les microorganismes via des processus biogéochimiques dépendants de la température. Enfin, Rabiet *et al.* (2015) ont montré qu'en conditions de basses eaux, les concentrations plus élevées en arsenic pouvaient être dues à une plus importante contribution de la nappe phréatique à l'écoulement de la rivière sur la Morcille (France). En complément, Fremion *et al.* (2016) ont identifié une augmentation des concentrations en arsenic dissous durant un événement de chasse sédimentaire sur la rivière Rhue (France). Cette augmentation des concentrations a été associée à une contribution de l'eau interstitielle (< 5 %) ainsi qu'à une désorption de l'arsenic de la fraction particulaire et à une dissolution des phases porteuses de métaux durant cet événement.

Certaines études ont également identifié des changements de spéciation des espèces de l'arsenic avec une proportion plus importante d'arsénites dans les eaux de surface durant ces périodes de basses eaux ; les concentrations en As^{III} représentant au minimum 7 % des concentrations en As^V mais pouvant également atteindre 3.2 fois les concentrations en As^V (Barringer *et al.* 2007, Masson *et al.* 2007, Rahman et Hasegawa 2012, Drahota *et al.* 2013, Gammons *et al.* 2015). Ces auteurs ont lié l'augmentation de la proportion des arsénites dans les eaux de surface durant ces périodes de basses eaux à une plus importante contribution de la nappe phréatique, plus riche en As^{III}, par rapport à l'écoulement de la rivière durant ces périodes. Ainsi, en saison estivale, l'augmentation des concentrations en arsenic peut être conjointe à l'augmentation de la proportion de l'espèce la plus toxique de l'arsenic dissous : les arsénites (As^{III}).

Par ailleurs, plusieurs études ont mis en évidence des variations temporelles de concentration en mercure dissous dans les milieux aquatiques et ont également souligné des changements de spéciation chimique du mercure (Bloom *et al.* 2004, Nimick *et al.* 2007, Lin *et al.* 2011). D'une part, dans la lagune de Venise (Italie), Bloom *et al.* (2004) ont observé une augmentation des concentrations en mercure et en méthylmercure dissous durant la période estivale en lien avec l'augmentation des températures, engendrant un accroissement de l'activité microbienne et donc de la production de méthylmercure dans la colonne d'eau. D'autre part, dans les rivières Aozhai et Xiayi (Chine), Lin *et al.* (2011) ont identifié une augmentation des concentrations en mercure dissous durant les périodes de hautes eaux en lien avec une quantité plus importantes de particules transportées et remobilisées. Dans la baie de Minamata (Japon), l'augmentation des concentrations en méthylmercure et de sa proportion par rapport au mercure dissous durant la période estivale a également été mise en évidence par Matsuyama *et al.* (2010). Ainsi, en saison estivale, comme pour l'arsenic, l'augmentation des concentrations en mercure peut être conjointe à l'augmentation de la proportion de l'espèce la plus toxique du mercure dissous : le méthylmercure (MeHg). En lien avec le cycle biogéochimique du mercure, Fu *et al.* (2013a), Fu *et al.* (2013b) et Feng *et al.* (2002) ont identifié des variations jour/nuit des concentrations en mercure en raison de la photoréduction du Hg^{II} en Hg^0 ensuite libéré vers l'atmosphère.

1.5. Comment s'organise la surveillance des milieux aquatiques ?

Classiquement, la surveillance réglementaire des concentrations en contaminants dans les eaux de surface continentales s'appuie sur la réalisation de prélèvements ponctuels (typiquement de 4 à 12 prélèvements par an pour la surveillance DCE pour l'état chimique). Cependant, dans la plupart des cas, ces prélèvements ne sont pas suffisamment fréquents pour prendre en compte cette variabilité temporelle des concentrations.

1.6. Comment prendre en compte la variabilité spatio-temporelle lors de l'échantillonnage des contaminants inorganiques ?

Compte-tenu de la variabilité temporelle des concentrations en métaux observée dans les eaux, il est difficile de mettre en place une stratégie d'échantillonnage qui soit efficace pour mettre en évidence cette variabilité au moyen de prélèvements ponctuels. Ainsi, des alternatives à l'échantillonnage ponctuel, telles que les échantillonneurs automatisés asservis au temps ou au débit, ont été développées et permettent d'échantillonner à une fréquence d'échantillonnage élevée (Smith 1986, Gebhart *et al.* 1998). Cependant ces techniques nécessitent un branchement électrique et une protection contre le vandalisme. De plus, la conservation des échantillons d'eau est rarement optimale pour l'analyse des contaminants inorganiques dans les systèmes usuels, au mieux simplement réfrigérés. Cependant, des systèmes récents plus sophistiqués permettent la filtration, l'acidification et le stockage des échantillons à 4°C (Duncan *et al.* 2007, Chapin 2015).

Afin de s'affranchir des problèmes de conservation des échantillons d'eau, des techniques de mesure en ligne et *in-situ* ont été développées, telles que la voltamétrie qui permet les mesures directes des formes électrolabiles de certains métaux (Cu, Pb, Zn) par exemple toutes les 90 min (Braungardt *et al.* 1998). Ces techniques de terrain rapides et efficaces nécessitent néanmoins d'être installées à un point équipé d'électricité.

Ainsi, le développement de capteurs innovants permettant d'évaluer la qualité des eaux de façon fiable, robuste et à coût réduit, est un enjeu majeur dans la stratégie de surveillance des eaux. C'est notamment pour cette raison que depuis une vingtaine d'années s'est développée une alternative aux prélèvements ponctuels, basée sur l'échantillonnage passif ou intégratif (Davison et Zhang 1994). Cette technique repose sur des mécanismes de diffusion des contaminants du milieu aquatique vers une phase réceptrice. Grâce à ces techniques, l'échantillonnage des contaminants présents en phase dissoute dans les eaux est réalisé *in-situ*, sans perturbation du milieu et de façon intégrative sur la durée d'exposition de l'outil (Figure 6). Ces outils robustes permettent également un abaissement des limites de quantification, une diminution des effets de matrice lors de l'analyse en laboratoire et facilitent la conservation des échantillons (Mazzella *et al.* 2011, Gonzales *et al.* 2013). La DGT a été développée il y a une vingtaine d'années pour l'étude des contaminants inorganiques (Davison et Zhang 1994, Zhang et Davison 1995). Il y a une dizaine d'années, le Chemcatcher a également été développé et permet aussi l'étude des métaux (Vrana *et al.* 2006). Cependant, cet échantillonneur n'a pas été adapté pour le piégeage du mercure ou de l'arsenic. De plus, le principe de fonctionnement de la DGT diffère expressément de celui du Chemcatcher puisque la technique DGT repose sur l'application de lois de diffusion (loi de Fick) permettant de la contrôler tandis que le Chemcatcher est basé sur des phénomènes de partition/absorption (Mazzella 2014). Ainsi, la DGT sera l'unique échantillonneur utilisé dans l'ensemble de ces travaux.

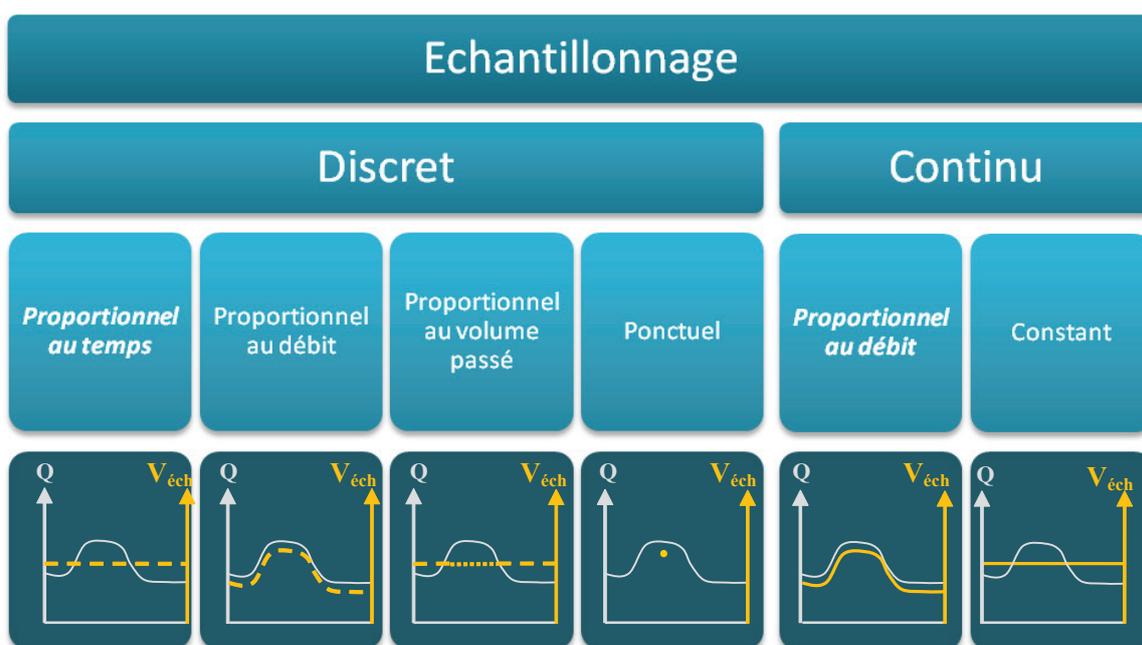


Figure 6. Les différents modes d'échantillonnage actif (adapté de Ort *et al.* (2010)). Q étant le débit du cours d'eau et $V_{éch}$ le volume échantillonné plus ou moins variable au cours du temps, en fonction de la technique employée.

La pertinence des outils DGT pour intégrer des augmentations transitoires de concentrations a été étudiée principalement en laboratoire, sous conditions contrôlées (Meylan *et al.* 2004, Allan *et al.* 2007). En effet, Meylan *et al.* (2004) ont comparé les mesures *in-situ* du cuivre et du zinc par DGT avec des mesures voltamétriques. Ils ont ainsi montré que dans des microcosmes simulant des rivières dynamiques, au sein desquelles les concentrations en métaux varient de façon significative sur de courtes périodes de temps, les DGT permettent de mesurer des concentrations métalliques moyennes sur la période d'exposition. Ils ont également indiqué que les DGT mesurent une fraction similaire des métaux à la fraction labile mesurée par voltamétrie pour différentes concentrations de

cuvre et de zinc. De plus, Allan *et al.* (2007) ont évalué la réponse des DGT à des changements rapides des concentrations en Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans des eaux de surface naturelles sur un temps de déploiement court. La fiabilité et la justesse des concentrations mesurées par DGT sont déterminées par comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour des échantillons ponctuels prélevés avec une fréquence d'échantillonnage importante. Ces auteurs ont mis en évidence une concordance entre les concentrations obtenues par DGT et les concentrations totales en Cd et Ni dans les échantillons ponctuels. Pour les éléments moins labiles (Cu, Pb, Zn), ayant une affinité avec les MES, les colloïdes ou le carbone organique dissous, ou formant des complexes avec de gros ligands organiques, les concentrations obtenues par DGT concordent avec les concentrations dissoutes ($< 0.45 \mu\text{m}$ ou $< 5 \text{kDa}$) en Cu, Pb et Zn dans les échantillons ponctuels.

Sur le terrain, Priadi *et al.* (2011) ont montré que les DGT peuvent être appliquées pour intégrer les variations saisonnières de plusieurs contaminants inorganiques. Ces auteurs ont comparé les index de concentration pour les échantillons ponctuels et les échantillonneurs passifs correspondant aux ratios entre les concentrations dissoutes (DGT et prélèvement manuel) et les concentrations particulaires (piège à particules et prélèvement manuel) pour Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn. Ils ont montré que les index de concentrations des échantillonneurs passifs permettaient de mieux illustrer l'impact de l'urbanisation entre les différents sites étudiés. Ils ont également mis en évidence que les index de concentrations des échantillonneurs passifs permettaient également de mettre en évidence les phénomènes saisonniers significatifs tels que les crues hivernales, les périodes d'étiage et les cycles redox.

2. L'échantillonnage passif par DGT

2.1. Présentation générale

La DGT est composée d'une phase réceptrice sur laquelle viennent se fixer les contaminants inorganiques ayant préalablement diffusé à travers un gel diffusif (Figure 7). Ce gel diffusif contrôle la diffusion des contaminants et permet uniquement la diffusion des espèces présentes sous forme d'ions libres ou sous forme de petits complexes organiques/inorganiques et/ou facilement dissociables. Ainsi, ce dernier confère à la DGT une propriété particulière qui est sa capacité à échantillonner la fraction labile des contaminants. Cette fraction labile est considérée comme la fraction des contaminants inorganiques dissous capables de passer les barrières biologiques et d'être bioaccumulées i.e. la fraction potentiellement biodisponible des contaminants (Tusseau-Vuillemin *et al.* 2007). Or, l'évaluation de la biodisponibilité est indispensable à la caractérisation de l'exposition et à l'évaluation des risques environnementaux, rendant la DGT intéressante vis-à-vis de ces deux aspects.

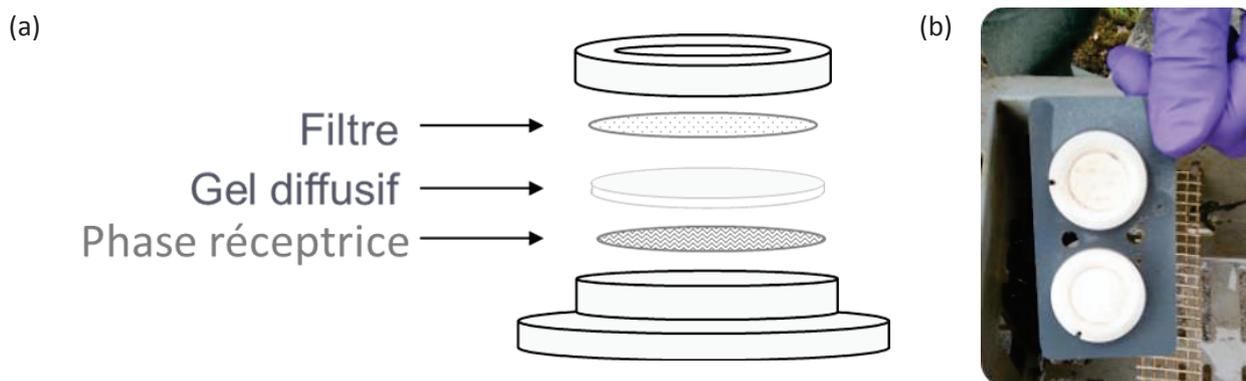


Figure 7 : (a) Représentation schématique de la composition d'une DGT ; (b) photo d'un duplicat de DGT avant exposition sur le terrain

Durant la phase de déploiement dans le milieu d'exposition (milieu aquatique) (i.e. 15 jours usuellement), les métaux sont accumulés continuellement au sein de la DGT. Après la récupération des DGT, la quantité totale de contaminants accumulés durant le temps d'exposition est mesurée soit directement, soit à la suite d'une étape d'extraction (également appelée étape d'élution). Cette quantité est proportionnelle à la concentration des métaux accumulés dans le milieu d'exposition et permet alors de calculer leur concentration moyenne sur la période de déploiement *in-situ* des DGT.

Pour la mesure des cations métalliques, la DGT est composée d'une couche de gel polyacrylamide d'épaisseur connue placée sur une couche de phase réceptrice échangeuse d'ion (Chelex) (Zhang et Davison 1995). La configuration de la DGT permet de contrôler la diffusion des ions métalliques vers la phase réceptrice au moyen de son gel diffusif (Figure 8).

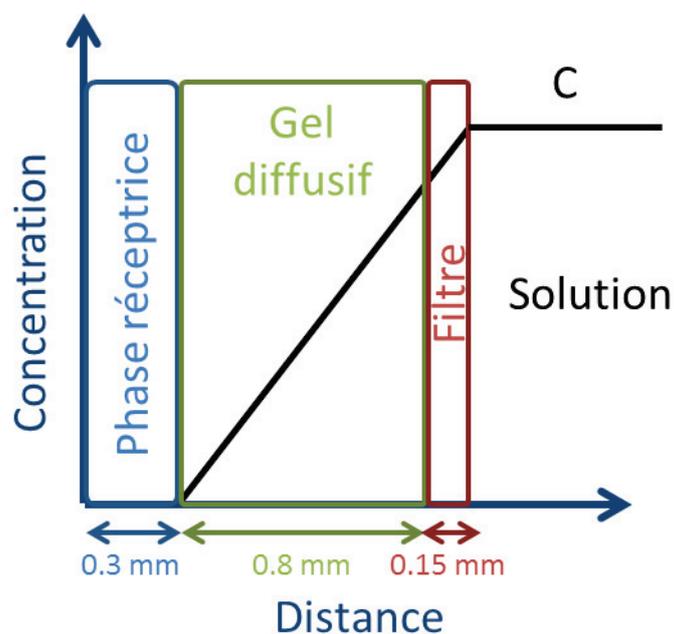


Figure 8 : Représentation schématique du gradient de diffusion s'établissant entre la solution et la phase réceptrice au sein de la DGT

La technique DGT est basée sur la loi de Fick régissant la diffusion des ions avant leur piégeage sur la phase réceptrice. Grâce à ce principe, une épaisseur de gel appropriée (~1 mm) permet à la masse de contaminants accumulée sur la phase réceptrice d'être indépendante de l'hydrodynamique du milieu (i.e. la vitesse du courant).

Néanmoins, la diffusion est réalisée au sein du filtre, du gel diffusif mais également au sein de la couche de diffusion limite (DBL) qui augmente ainsi l'épaisseur de la couche de diffusion. Cette DBL correspond à la zone d'interface entre la membrane de la DGT (i.e. le filtre) et le milieu aquatique au sein de laquelle la vitesse tangentielle de l'eau diminue (Uher *et al.* 2013). L'épaisseur de cette DBL est dépendante des conditions d'agitation du milieu. Ainsi, dans les milieux bien agités, l'épaisseur de cette DBL peut être considérée comme négligeable par rapport à l'épaisseur du gel diffusif et du filtre, permettant d'exprimer la loi de Fick comme suit :

$$F = \frac{D (C - C')}{\Delta g} \quad \text{Équation 1}$$

où F représente le flux du contaminant considéré diffusant à travers le gel diffusif vers la phase réceptrice ($\text{ng.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$), D représente le coefficient de diffusion du contaminant considéré au sein du gel ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C est la concentration du contaminant considéré dans la solution (ng.L^{-1}), C' est la concentration du contaminant considéré dans la phase réceptrice (ng.L^{-1}) et Δg est l'épaisseur de la couche de diffusion (gel diffusif + filtre) (cm).

Toutefois, dans les milieux aquatiques où le débit est faible, l'épaisseur de la couche de diffusion limite devient non négligeable devant l'épaisseur du gel diffusif et du filtre engendrant une sous-estimation de l'épaisseur de la couche de diffusion via l'utilisation de l'Équation 1 et ainsi une sous-estimation de la concentration labile du contaminant considéré dans le milieu (Uher *et al.* 2013).

Les contaminants arrivant à la phase réceptrice étant immédiatement fixées sur cette dernière, C' est nulle tant que la phase réceptrice n'est pas saturée, et l'Équation 1 peut être simplifiée :

$$F = \frac{D \times C}{\Delta g} \quad \text{Équation 2}$$

Le flux correspondant par définition à la masse du contaminant considéré (M, en ng) diffusée au sein d'une aire connue (A, en cm^2) durant un temps donné (t, en s), F peut donc s'écrire comme suit :

$$F = \frac{M}{A \times t} \quad \text{Équation 3}$$

En considérant l'Équation 2 et l'Équation 3, l'équation permettant de calculer la concentration du contaminant considéré est donc :

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad \text{Équation 4}$$

Le coefficient de diffusion (D, en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) dépend du contaminant considéré et doit être déterminé pour chacune d'entre elles via une calibration. Ce coefficient peut être déterminé en laboratoire via deux méthodes distinctes : soit grâce à une cellule de diffusion, soit par des cinétiques d'accumulation (Zhang et Davison 1999). La cellule de diffusion est composée de deux compartiments séparés entre eux par le gel de diffusion d'épaisseur et de surface connue. Le premier compartiment contient une solution dopée avec une quantité connue des éléments étudiés, le second est rempli du même volume d'eau ultra-pure. Il convient ensuite de mesurer à des temps donnés la quantité des éléments étudiés dans le second compartiment (i.e. la quantité qui aura diffusé via le gel diffusif dans le deuxième compartiment, depuis le premier). La technique des cinétiques d'accumulation consiste à exposer des DGT dans une solution dopée avec une quantité

connue des éléments que l'on souhaite étudier. Les DGT sont ensuite récupérées à différents temps d'exposition puis éluées avant d'être analysées pour mesurer la quantité des éléments étudiés fixée sur la phase réceptrice (i.e. la quantité qui aura diffusé via le gel diffusif jusque la phase réceptrice, depuis la solution dopée).

Le coefficient de diffusion peut ensuite être déduit du coefficient directeur de la droite représentant la masse du contaminant considéré accumulée sur la phase réceptrice ou transférée dans le 2^{ème} compartiment en fonction du temps :

$$M = \frac{C \times A \times D}{\Delta g} \times t \quad \text{Équation 5}$$

Le coefficient D est déterminé à une température donnée et est en général documenté dans la littérature à 25°C (D_{25°) (Zhang et Davison 1999). L'équation de Stoke-Einstein définit ensuite la dépendance des coefficients de diffusion D à la température T en faisant appel à la viscosité de l'eau η (Équation 6).

$$\left(\frac{D \times \eta}{T}\right)_{T_1} = \left(\frac{D \times \eta}{T}\right)_{T_2} \quad \text{Équation 6}$$

Le coefficient de diffusion des ions dans l'eau à différentes températures peut être calculé via l'Équation 7 puisque la viscosité de l'eau et sa dépendance à la température sont bien définies.

$$\log \frac{\eta_{25}}{\eta_T} = \frac{1.37023 \times (T - 25) + 8.36 \times 10^{-4} \times (T - 25)^2}{109 + T} \quad \text{Équation 7}$$

La valeur du coefficient de diffusion D à d'autres températures (T) peut ensuite être déduite grâce à l'Équation 8 :

$$\log D = \log \left[D_{25^\circ} \times \left(\frac{273 + T}{298} \right) \right] + \frac{1.37023 \times (T - 25) + 8.36 \times 10^{-4} \times (T - 25)^2}{109 + T} \quad \text{Équation 8}$$

2.2. Les différents types de DGT

2.2.1. La DGT pour les métaux cationiques

Dans sa configuration classique (gel diffusif en polyacrylamide et phase réceptrice Chelex-100), la DGT permet d'échantillonner les métaux cationiques (Garmo *et al.* 2003), tels que le cadmium, le nickel et le plomb ainsi que le chrome, le cuivre, et le zinc pris en compte dans le cadre de la DCE.

Cependant, dans cette configuration, cet outil ne permet pas l'échantillonnage de certains autres contaminants inorganiques identifiés par la DCE comme substances prioritaires ou polluants spécifiques de l'état écologique comme le mercure et l'arsenic. Il a donc été nécessaire d'adapter la DGT aux caractéristiques de ces contaminants, c'est-à-dire de modifier la nature des constituants du gel et/ou de la phase réceptrice qui la composent afin de parvenir à échantillonner ces substances. Des DGT commerciales ont déjà été développées dans ce but.

2.2.2. La DGT pour l'arsenic

La phase réceptrice Chelex est une phase réceptrice anionique qui n'est pas adaptée pour l'arsenic présent dans les milieux aquatiques sous forme d'oxyanions. Ainsi, pour l'arsenic, divers types de phases réceptrices ont été utilisées en association à des gels diffusifs en polyacrylamide : une phase réceptrice ferrihydrite, la plus couramment utilisée (Zhang *et al.* 1998, Panther *et al.* 2008a, Panther *et al.* 2008b, Stockdale *et al.* 2008, Luo *et al.* 2010) ; une phase réceptrice à base de dioxyde de titane (Metsorb) (Bennett *et al.* 2010) et une phase réceptrice en oxyde de zirconium (Sun *et al.* 2014).

Au laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA), l'étude de l'arsenic est réalisée avec la configuration de la DGT la plus courante, c'est-à-dire un gel diffusif en polyacrylamide et une phase réceptrice ferrihydrite (FH) (Dabrin *et al.* 2015).

2.2.3. La DGT pour le mercure

Le gel polyacrylamide est un gel qui présente une affinité pour le mercure, il n'est donc pas optimal pour la diffusion du mercure puisque celui-ci reste fixé dans le gel diffusif avant d'atteindre la phase réceptrice (Docekalova et Divis 2005). Ainsi, la plupart du temps, les DGT adaptées à l'échantillonnage du mercure sont composées d'un gel diffusif en agarose (Docekalova et Divis 2005, Cattani *et al.* 2008, Gao *et al.* 2011, Colaco *et al.* 2014, Ren *et al.* 2018).

Les phases réceptrices Chelex-100 sont utilisées pour l'échantillonnage du mercure (Divis *et al.* 2005, Cattani *et al.* 2008, Gao *et al.* 2011, Colaco *et al.* 2014) mais de nouvelles phases réceptrices spécifiques et présentant une plus grande affinité pour le mercure ont également été développées. Ces phases réceptrices sont répertoriées dans le Tableau 4. La plupart d'entre elles sont peu utilisées dans la communauté scientifique : Saccharomyces cerevisiae dans un gel agarose (Tafurt-Cardona *et al.* 2015), Dioxyde de titane (Szkandera *et al.* 2013), Tulsion® CH-95 (Ren *et al.* 2018), Cellulose Phosphate Ion Exchange Membrane (P81, Whatman) (Colaco *et al.* 2014). D'autres sont utilisées plus fréquemment par plusieurs laboratoires : Duolite GT73 (Divis *et al.* 2009, Divis *et al.* 2010, Pelcova *et al.* 2014, Diviš *et al.* 2015, Pelcova *et al.* 2015), AmbersepGT74 (Pelcova *et al.* 2014, Pelcova *et al.* 2015), modified Iontosorb AV (Divis *et al.* 2009, Divis *et al.* 2010). Les phases réceptrices de type Sphéron-thiol sont les plus largement utilisées pour le piégeage du mercure (Divis *et al.* 2005, Docekalova et Divis 2005, Cattani *et al.* 2008, Divis *et al.* 2010, Fernandez-Gomez *et al.* 2011, Fernandez-Gomez *et al.* 2012). De plus, Gao *et al.* (2011) ont testé 4 types de phases réceptrices 3-mercaptopropyl functionalized silica gel : 3-mercaptopropyl functionalized SBA-15 (SH-SBA), 3-mercaptopropyl functionalized ethenylene bridged periodic mesoporous organosilica (SH-PMO), Sumichelate Q10R (SQR), 3-mercaptopropyl functionalized silica gel (SH-KG). Ces 4 phases réceptrices ont montré une forte affinité pour le mercure en raison de leur surface spécifique élevée permettant au Hg de se fixer aux groupements thiol ou dithiocarbamate dont elles se composent. Ces phases réceptrices sont les plus utilisées pour le piégeage du mercure (Clarisse et Hintelmann 2006, Fernandez-Gomez *et al.* 2011, Hong *et al.* 2011, Fernandez-Gomez *et al.* 2014, Fernandez-Gomez *et al.* 2015, Pham *et al.* 2015, Wang *et al.* 2016, Díez et Giaggio 2018).

Au LAMA, l'étude du mercure est réalisée avec la configuration de la DGT la plus courante, c'est-à-dire un gel diffusif en agarose et une phase réceptrice 3-mercaptopropyl functionalized silica gel (3M) (Magnier *et al.* 2015a).

Tableau 4 : Synthèse bibliographique des différents gels et phases réceptrices utilisées pour la mesure du mercure et/ou du méthylmercure par DGT

Gel	Phase réceptrice	Hg ^{II} et/ou MeHg	Etude de laboratoire et/ou de terrain	Type de milieu d'exposition	Niveaux de concentrations étudiés	Référence
Agarose	Sphéron thiol Chelex 100	Hg ^{II}	Laboratoire et terrain	Rivière Svitava, République Tchèque	0.0116 ± 0.0009 µg.L ⁻¹ 0.0042 ± 0.0005 µg.L ⁻¹	Docekalova et Divis (2005)
	Sphéron thiol Chelex 100	Hg ^{II}	Terrain	Val Basento, sud de l'Italie - Pollution par usine de chlore-alkali	~0.1 µg.L ⁻¹	Cattani et al. (2008)
Agarose	3-Mercaptopropyl functionalized SBA-15 (SH-SBA)	Hg ^{II}	Laboratoire et terrain	Bassin d'eau, Bruxelles	0.0176 ± 0.0036 µg.L ⁻¹	Gao et al. (2011)
	3-mercaptopropyl functionalized ethylene bridged periodic mesoporous organosilica (SH-PMO)					
	Sumichelate Q10R (SQR)					
	3-mercaptopropyl functionalized silica gel (SH-KG)					
	Chelex-100					
Agarose	Cellulose Phosphate Ion Exchange Membrane (P81, Whatman) Chelex 100	Hg ^{II}	Laboratoire et terrain Laboratoire	Ribeirão Claro, Brésil -	< 2 – 13 ng.L ⁻¹ 80 µg.L ⁻¹	Colaco et al. (2014)
	Tulsion® CH-95	Hg ^{II} MeHg	Laboratoire et terrain	Sédiment de rivière	0.2 – 1.2 µg.L ⁻¹ 1-20 ng.L ⁻¹	Ren et al. (2018)
	Sphéron thiol Chelex 100	Hg ^{II}	Terrain	Sédiment de rivière	0.035 ± 0.018 µg.L ⁻¹ 0.007 ± 0.013 µg.L ⁻¹	Divis et al. (2005)

Gel	Phase réceptrice	Hg ^{II} et/ou MeHg	Etude de laboratoire et/ou de terrain	Type de milieu d'exposition	Niveaux de concentrations étudiés	Référence
Agarose	Chelex 100	Hg ^{II}	Laboratoire	-	0.2 – 3 mg.L ⁻¹	Diviš <i>et al.</i> (2010)
	Sphéron-Thiol					
	Duolite GT73					
	modified Iontosorb AV					
Agarose	Duolite GT-73	Hg ^{II}	Terrain	Sédiments de rivière Deûle, France	18.2 ± 4.3 ng.L ⁻¹ 7.5 ± 2.6 ng.L ⁻¹	Diviš <i>et al.</i> (2015)
	Chelex 100					
Polyacrylamide	3-mercaptopropyl-functionalized silica gel	MeHg	Laboratoire et terrain	Marais de la baie de San Francisco à l'interface eau/sédiment	0.244 - 0.278 ng.L ⁻¹	Clarisse et Hintelmann (2006)
Agarose	Sphéron-Thiol	Hg ^{II}	Laboratoire	-	1 – 200 µg.L ⁻¹	Fernandez-Gomez <i>et al.</i> (2011)
Agarose	3-mercaptopropyl functionalized silica gel					
Polyacrylamide	3-mercaptopropyl functionalized silica gel					
Agarose	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	Hg ^{II} MeHg	Laboratoire et terrain	Rivière South, Baies Chesapeake et Sarasota	1.2 - 6.84 ng.L ⁻¹ < 0.07 - 0.25 ng.L ⁻¹	Hong <i>et al.</i> (2011)
Agarose	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	MeHg	Laboratoire	-	1 µg.L ⁻¹	Fernandez-Gomez <i>et al.</i> (2014)
Polyacrylamide	3-mercaptopropyl functionalized silica gel					
Polyacrylamide	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	MeHg	Laboratoire	-	1 µg.L ⁻¹	Fernandez-Gomez <i>et al.</i> (2015)
Agarose	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	Hg ^{II}	Laboratoire	-	1 µg.L ⁻¹	Pham <i>et al.</i> (2015)
Polyacrylamide	3-mercaptopropyl functionalized silica gel					
Polyacrylamide	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	Hg ^{II}	Terrain	Sédiment du lac Hongze, Chine	0.04 - 1.35 µg.L ⁻¹	Wang <i>et al.</i> (2016)

Gel	Phase réceptrice	Hg ^{II} et/ou MeHg	Etude de laboratoire et/ou de terrain	Type de milieu d'exposition	Niveaux de concentrations étudiés	Référence
Polyacrylamide	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	Hg ^{II}	Laboratoire et terrain	Rivière Ebro, Espagne	3-13 ng.L ⁻¹	Díez et Giaggio (2018)
Agarose	Sphéron-thiol	Hg ^{II}	Laboratoire et terrain	Rivière Ebro, Espagne	-	Fernandez-Gomez et al. (2012)
Agarose	Duolite GT73	Hg ^{II}	Laboratoire et terrain	Rivière Svitava, République Tchèque	62 ± 11 ng.L ⁻¹	Divis et al. (2009)
	modified Iontosorb AV				75 ± 9 ng.L ⁻¹	
Agarose	Dioxyde de titane	Hg ^{II}	Laboratoire	-	0.4 – 2 mg.L ⁻¹	Szkandera et al. (2013)
Agarose	Duolite GT73	CH ₃ Hg ⁺ Hg ²⁺	Laboratoire	-	0.1 mg.L ⁻¹	Pelcova et al. (2014)
	AmbersepGT74	C ₂ H ₅ Hg ⁺ C ₆ H ₅ Hg ⁺				
Agarose	Duolite GT73	CH ₃ Hg ⁺ Hg ²⁺	Laboratoire	-	5 µg.L ⁻¹	Pelcova et al. (2015)
	AmbersepGT74	C ₂ H ₅ Hg ⁺ C ₆ H ₅ Hg ⁺				
Agarose	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	MeHg	Laboratoire	-	-	Taufert-Cardona et al. (2015)
Polyacrylamide	dans un gel agarose		Laboratoire et terrain	Rivière Negro, Brésil	10 – 24 ng.L ⁻¹	

2.3. L'étude de la spéciation chimique des contaminants inorganiques à l'aide de la DGT

2.3.1. La spéciation chimique de l'arsenic par DGT

La toxicité des arsénites étant supérieure à celles des arséniates et la proportion de chacune des espèces variant au cours du temps, la spéciation chimique de l'arsenic est un objet d'étude qu'il est primordial de prendre en compte pour l'adaptation de l'outil DGT à l'échantillonnage de ces espèces.

2.3.1.1. Choix de la phase réceptrice

La phase réceptrice ferrihydrite est la phase réceptrice la plus couramment utilisée pour l'échantillonnage des espèces anioniques (arsenic, antimoine, molybdène, vanadium) (Osterlund *et al.* 2010). Des études préliminaires réalisées au LAMA en collaboration avec l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) ont montré que cette phase réceptrice permettait de piéger les arsénites (As^{III}) et les arséniates (As^{V}) (Figure 9) (Dabrin *et al.* 2015).

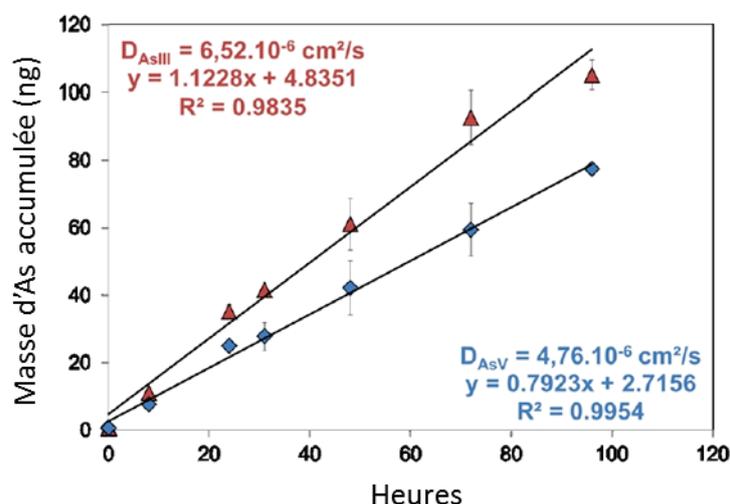


Figure 9 : Cinétiques d'accumulation et coefficients de diffusion de l'As^{III} et de l'As^V sur la phase réceptrice FH

De plus, les configurations moléculaires des espèces inorganiques d'arsenic sorbées avec le fer étant différentes pour l'As^{III} et l'As^V (Figure 10), aucun changement de spéciation ne devrait se produire lors du piégeage des arsénites (As^{III}) et des arséniates (As^V) sur la phase réceptrice ferrihydrite (Arai *et al.* 2001, Adra 2014).

Chapitre I : Etat de l'art

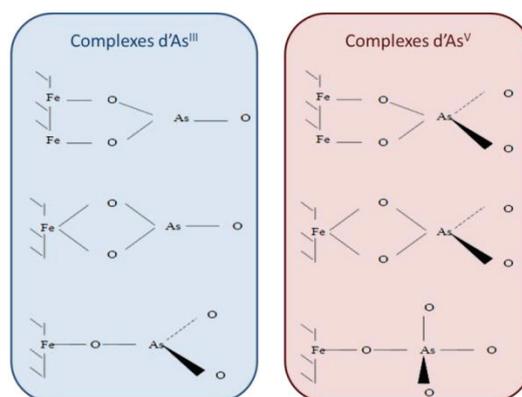


Figure 10 : Configuration moléculaire des complexes d'As^{III} et d'As^V avec le fer, adapté de Arai *et al.* (2001)

Néanmoins, les études réalisées à l'aide de DGT équipées avec ce type de phases réceptrices (DGT-FH) sont principalement des études réalisées en laboratoire (Panther *et al.* 2008b, Luo *et al.* 2010) ou des études qui se focalisent sur la mesure de l'arsenic total et non sur sa spéciation chimique dans les eaux (Panther *et al.* 2008a, Gontijo *et al.* 2016) et les sédiments (Stockdale *et al.* 2008). Ce constat met ainsi en évidence l'importance des études menées *in-situ*, en milieu naturel dont les conclusions sont parfois différentes des études en laboratoire et qui nécessitent souvent des ajustements puisque de nombreux facteurs environnementaux influent sur les mesures réalisées, ce qui n'est pas le cas en laboratoire où ces facteurs sont contrôlés.

2.3.1.2. Etape d'extraction des arsénites (As^{III}) et des arsénates (As^V) de la phase réceptrice ferrihydrite

L'étape d'extraction classiquement utilisée pour la phase réceptrice ferrihydrite (HNO₃ 1 M) ne permet pas de déterminer simultanément les concentrations des deux espèces puisque les arsénites sont alors oxydés en arsénates. Cette étape pour la mesure simultanée des deux espèces majoritaires de l'arsenic par une seule DGT représente donc un verrou technique à lever.

Fontanella *et al.* (2012) ont néanmoins montré en laboratoire que l'étude de la spéciation chimique de l'arsenic, c'est-à-dire des arsénates et des arsénites, dans une eau souterraine certifiée (As^{III} = 9.92 µg.L⁻¹ et As^V = 6.90 µg.L⁻¹) est possible dans les eaux naturelles à l'aide de DGT possédant une phase réceptrice ferrihydrite grâce à une extraction adaptée (HNO₃ 0.28 M à 90°C pendant 90 min d'après une méthode développée par Huang *et al.* (2010) pour étudier la spéciation de l'arsenic dans des grains de riz) suivie d'un dosage par HPLC-ICP-MS (Chromatographie en phase liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif).

D'autres études ont également permis la mesure de la spéciation de l'arsenic par DGT via l'utilisation de deux DGT distinctes composées de deux phases réceptrices différentes (Bennett *et al.* 2011, Bennett *et al.* 2012b, Rolisola *et al.* 2014). En laboratoire sur des solutions synthétiques et sur une eau de mer naturelle dopée de 50 à 100 µg.L⁻¹ d'As^{III} et d'As^V, Bennett *et al.* (2011) ont utilisé une DGT équipée d'une phase réceptrice FH pour la mesure de l'arsenic total et déployé en parallèle une DGT équipée d'une phase réceptrice 3M permettant de piéger spécifiquement l'As^{III}. Les concentrations en As^V sont alors obtenues par différence. Cette technique a ensuite été appliquée sur des sédiments prélevés dans la rivière Coomera et dans une eau de baignade de la Gold Coast en Australie où les concentrations en As^{III} et As^V sont respectivement égales à 0.20 ± 0.03 et 0.10 ± 0.19 µg.L⁻¹ dans la rivière Coomera et à 0.43 ± 0.17 et 0.29 ± 0.17 µg.L⁻¹ dans l'eau de baignade

de la Gold Coast (Bennett *et al.* 2012b). Rolisola *et al.* (2014), quant à eux, ont proposé également l'utilisation d'une phase réceptrice FH pour la mesure de l'arsenic total couplée au déploiement d'une DGT équipée d'une phase réceptrice Amberlite IRA 910 permettant de mesurer uniquement l'As^V, l'As^{III} étant aussi obtenu par différence. Cette technique a été testée en laboratoire sur des échantillons d'eau de la rivière Ribeirão Claro (Brésil) et du ruisseau Furnas (Portugal) qui ont été dopés en arsénites (As^{III}) et en arséniate (As^V) à des concentrations respectivement égales à 5 et 50 µg.L⁻¹.

Au LAMA, l'outil DGT doté d'un gel diffusif en polyacrylamide et d'une phase réceptrice ferrihydrite commerciale a été utilisé pour l'étude de l'arsenic dans la rivière Ardières (France) (Dabrin *et al.* 2015). Des expérimentations menées au laboratoire ont aussi permis de caractériser la DGT dans cette configuration pour les arsénites et les arséniate en vérifiant la sélectivité de cette DGT pour le piégeage de ces deux espèces et en évaluant les coefficients de diffusion respectifs des arsénites et des arséniate (Figure 9). Un partenariat avec l'ISA a été mis en place sur cette thématique dans le but de développer une méthode d'extraction de l'As^{III} et de l'As^V d'une unique phase réceptrice ferrihydrite de la DGT ainsi qu'une méthode de dosage dans le but d'évaluer les concentrations en As^{III} et en As^V dans les milieux aquatiques. La méthode d'extraction développée doit être reproductible et engendrer de bons rendements d'extraction de l'As^{III} et de l'As^V, tout en limitant l'oxydation de l'As^{III} en As^V. Le couplage HPLC-ICP-MS permet ensuite le dosage des deux espèces inorganiques de l'arsenic qui sont les deux espèces arséniées majoritaires dans les eaux de surface. La technique d'extraction des phases réceptrices nécessitait cependant des travaux complémentaires pour quantifier les espèces chimiques de l'arsenic puisque les tests d'extractions réalisés jusqu'ici à l'aide de 3 extractants (acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO₃), hydroxylamine (NH₂OH·HCl)) n'étaient pas satisfaisants (changements de la spéciation chimique de l'arsenic et/ou rendements < 20 %). Ces techniques d'extraction testées au laboratoire sont inspirées des méthodes initialement développées pour le dosage des espèces d'arsenic dans les sols et sédiments, notamment sur les phases porteuses de type oxydes de fer puisque la phase réceptrice FH est composée d'oxydes de fer. Demesmay-Guilhin (1992), Montperrus *et al.* (2002) et Lock *et al.* (2016) utilisent un tampon oxalate (oxalate d'ammonium + acide oxalique) à pH compris entre 3 et 3.25 ainsi qu'à des concentrations comprises entre 0.2 et 0.3 M connu pour former des complexes avec les ions Fe³⁺ et pour dissoudre les (hydro)oxydes de fer et de manganèse amorphes dans les sols.

L'acide orthophosphorique a également été utilisé à des concentrations comprises entre 0.3 et 1 M pour extraire l'arsenic de boues de station d'épuration, de sédiments de rivières et marins et de sols (Thomas *et al.* 1997b, Montperrus *et al.* 2002, Pizarro *et al.* 2003a, Iserte *et al.* 2004). En effet, les constantes de dissociation de l'acide orthophosphorique H₃PO₄ (2.1/7.2/12.4) sont très proches de celles de l'acide arsénique H₃As^VO₄ (2.3/6.9/11.4). Ainsi, pour un pH donné, les espèces d'As et les ions phosphates peuvent rentrer en compétition quant à leur adsorption avec le fer. De plus, les ions phosphates possédant une plus petite taille, leur adsorption est plus facile que celle de l'arsenic (Demesmay-Guilhin 1992).

Pour des raisons identiques de compétitivité de ligand pour la complexation avec le fer, le dihydrogénophosphate d'ammonium (NH₄H₂PO₄) est également utilisé comme extractant de l'arsenic dans les sols à des concentrations comprises entre 0.05 et 1 M. En effet, il constitue en général l'un des premiers extractants utilisés lors d'un processus d'extraction séquentielle de l'arsenic dans les sols (Lock *et al.* 2016).

En parallèle de l'utilisation d'un extractant, l'ajout d'un agent réducteur est très couramment pratiqué afin de limiter l'oxydation de l'As^{III} en As^V. Le principal agent réducteur employé en complément de l'acide orthophosphorique est l'acide ascorbique à des concentrations comprises entre 0.1 et 0.5 M (Garcia-Manyes *et al.* 2002, Ruiz-Chancho *et al.* 2005, Giral *et al.* 2010).

La purge de la solution extractante (extractant avec ou sans agent réducteur) à l'aide d'un gaz inerte durant 15 min est également couramment utilisée afin de diminuer la teneur en oxygène de la solution, et par conséquent de limiter l'oxydation de l'As^{III}. L'azote est parfois employé (Giral *et al.* 2010) mais le gaz le plus couramment employé est l'argon, en raison de sa présence comme gaz vecteur lors de l'analyse (Garcia-Manyes *et al.* 2002, Ruiz-Chancho *et al.* 2005).

Enfin, l'extraction est souvent assistée d'un chauffage aux micro-ondes (puissance : 40 à 60 W ; durée : 10 à 20 min), la plupart du temps préféré à l'agitation mécanique puisqu'il permet d'améliorer les rendements d'extraction (Thomas *et al.* 1997b, Garcia-Manyes *et al.* 2002, Montperrus *et al.* 2002, Ruiz-Chancho *et al.* 2005, Rahman *et al.* 2009, Giral *et al.* 2010).

2.3.2. La spéciation chimique du mercure par DGT

Puisque le méthylmercure est plus toxique que le mercure inorganique mais également bioaccumulable et bioamplifiable et que la proportion de chacune des espèces varie au cours du temps, la spéciation chimique du mercure est un objet d'étude important qu'il est primordial de prendre en compte pour l'adaptation de l'outil DGT à l'échantillonnage de ces espèces. Comme pour l'arsenic, la variabilité temporelle des concentrations en mercure sur une échelle de temps faible a été démontrée par de précédentes études, mettant ainsi en évidence l'avantage de l'utilisation des échantillonneurs passifs par rapport aux prélèvements ponctuels habituellement réalisés en routine.

2.3.2.1. Choix de la phase réceptrice et du gel diffusif

La grande majorité des études concernant l'évaluation des concentrations en mercure par l'outil DGT ont porté sur l'étude du mercure total dissous dans les eaux (Divis *et al.* 2005, Docekalova et Divis 2005, Divis *et al.* 2009, Divis *et al.* 2010, Fernandez-Gomez *et al.* 2011, Gao *et al.* 2011, Fernandez-Gomez *et al.* 2012, Colaco *et al.* 2014, Vrana *et al.* 2014a, Diviš *et al.* 2015, Pham *et al.* 2015, Wang *et al.* 2016, Díez et Giaggio 2018). Ces travaux ont tout de même mis en évidence la difficulté d'adaptation de l'outil DGT pour le mercure par la recherche de gels diffusifs et de phases réceptrices adaptés. Les premières recherches portant sur l'utilisation de l'outil DGT pour la mesure du méthylmercure dans les eaux ont été publiées il y a une dizaine d'années (Clarisse and Hintelmann, 2006) et ont permis la caractérisation en laboratoire puis l'application sur le terrain de l'outil doté d'un gel diffusif polyacrylamide et d'une phase réceptrice 3-mercaptopropyl, pour l'étude du méthylmercure (Tableau 4). D'autres études ont depuis porté sur la mesure du méthylmercure uniquement en laboratoire (Fernandez-Gomez *et al.* 2014, Fernandez-Gomez *et al.* 2015). Plusieurs études ont permis la mesure simultanée du mercure et du méthylmercure à l'aide d'une seule DGT (Hong *et al.* 2011, Pelcova *et al.* 2015, Ren *et al.* 2018). Egalement en laboratoire, Pelcova *et al.* (2015) ont étudié simultanément 4 espèces du mercure : Hg²⁺, CH₃Hg⁺, C₂H₅Hg⁺ et C₆H₅Hg⁺ à l'aide de deux phases réceptrices : Duolite® GT73 et Ambersep® GT74. L'extraction de ces 4 espèces de la phase réceptrice avec un rendement supérieur à 95 % a été assistée par micro-ondes chauffé à 55°C durant 15 min à l'HCl 5-6 M. L'analyse des extraits ensuite réalisée par chromatographie en phase liquide couplée à spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (LC-CV-AFS : Liquid

Chromatography-Cold Vapour-Atomic Fluorescence Spectrometry) a permis d'obtenir les limites de détection suivantes pour les 4 espèces du mercure et pour une période d'exposition des DGT de 24 h : 38 ng.L⁻¹ pour CH₃Hg⁺, 13 ng.L⁻¹ pour Hg²⁺, 34 ng.L⁻¹ pour C₂H₅Hg⁺ et 30 ng.L⁻¹ pour C₆H₅Hg⁺. Ces limites de quantification semblent cependant élevées au regard des concentrations environnementales de mercure (Tableau 3). Ren *et al.* (2018) quant à eux, ont étudié simultanément le mercure sous forme Hg²⁺ et le méthylmercure CH₃Hg⁺ sur une phase réceptrice Tulsion® CH-95 et obtenus des facteurs d'élution constants pour les 2 espèces à l'aide d'acide chlorhydrique 0.1 M + 2 % de thiourée. Ils ont ensuite testé leur méthode développée en laboratoire en déployant des DGT dans des sédiments de rivière sur le terrain ce qui leur a permis de mesurer des concentrations en Hg²⁺ comprises entre 0.2 et 1.2 µg.L⁻¹ et des concentrations en CH₃Hg⁺ comprises entre 1 et 20 ng.L⁻¹. Enfin, Hong *et al.* (2011) ont mesuré simultanément le mercure sous forme Hg²⁺ et le méthylmercure CH₃Hg⁺ à l'aide d'une DGT composée d'une phase réceptrice 3M et d'un gel diffusif en agarose. L'extraction des espèces a été réalisée à l'aide d'HCl 0.1 M + 2 % de thiourée durant 24 h et a permis d'obtenir des rendements d'extraction de 94.6 ± 4.2 % pour CH₃Hg⁺ et 101.2 ± 7 % pour le mercure inorganique sous forme Hg²⁺. L'analyse a ensuite été réalisée par chromatographie ionique couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (IC-ICP-MS : Ionic Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry). Cette méthode a ensuite été testée sur des eaux douces, des eaux marines et des eaux d'estuaire pour lesquelles les concentrations en Hg²⁺ et en CH₃Hg⁺ étaient respectivement comprises entre 1.2 et 7 ng.L⁻¹ et entre <0.07 et 0.25 ng.L⁻¹.

2.3.2.2. Blancs DGT et limites de quantification

Au LAMA, l'outil DGT doté d'un gel diffusif en agarose et d'une phase réceptrice 3-mercaptopropyl (3M) a été développé pour l'étude du mercure et du méthylmercure dans les eaux de surface via deux DGT distinctes (Figure 11) (Dabrin *et al.* 2016b).

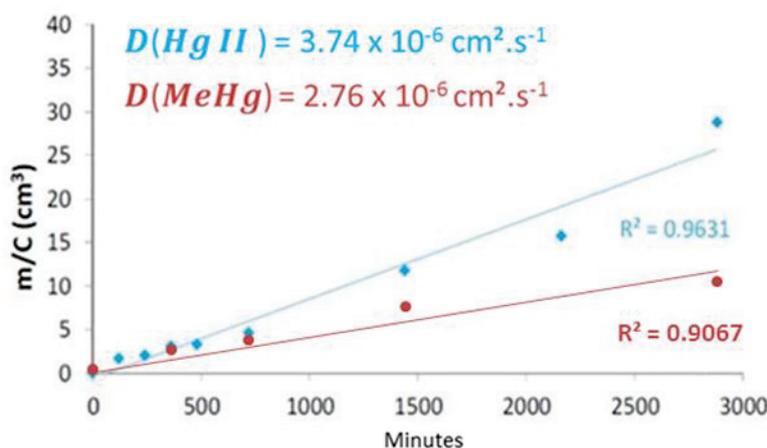


Figure 11 : Cinétiques d'accumulation et coefficients de diffusion de l'Hg^{II} et du MeHg sur la phase réceptrice 3M

La confection du gel et des phases réceptrices réalisée au laboratoire a notamment permis de contrôler les blancs. Les blancs sont de manière générale assez élevés et peu documentés. Une étude bibliographique approfondie a ainsi permis de répertorier l'ensemble des valeurs de blancs DGT publiées à ce jour pour le mercure (Tableau 5). Il a ainsi été possible de s'assurer que ceux-ci sont suffisamment faibles (< 0.03 ng) pour permettre la mesure des concentrations naturelles en mercure et méthylmercure retrouvées dans les eaux de surface avec des limites de quantification respectivement égales à 0.15 et 0.03 ng.L⁻¹, similaires à certaines valeurs retrouvées dans la littérature (Tableau 5).

Chapitre I : Etat de l'art

Tableau 5 : Synthèse bibliographique des blancs DGT et des limites de détection et de quantification pour la mesure du mercure et/ou du méthylmercure par DGT ; les limites de détection et de quantification sont exprimées en concentrations dans le milieu pour un déploiement de 15 jours à une température de 20°C avec une épaisseur de gel diffusif de 0.8 mm et une surface d'exposition de 3.14 cm²

Hg ^{II} et/ou MeHg	Blancs	Commercial ou Home-made	Type de phase réceptrice	Limite de détection	Limite de quantification	Reference
MeHg	< LOD	Home-made	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	0.005 ng.L ⁻¹		Clarisse et Hintelmann (2006)
Hg ^{II}	1.09 ± 0.27 ng	Home-made	PIM-DGT	0.25 ng.L ⁻¹	1 ng.L ⁻¹	Turull <i>et al.</i> (2017)
Hg ^{II}	1.16 ± 0.35 ng	Home-made	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	1.3 ng.L ⁻¹		Wang <i>et al.</i> (2017)
Hg ^{II}	1.49 ± 0.19 ng	Commercial DGT Research	Sphéron-Thiol		0.4 ng.L ⁻¹	Pisanello <i>et al.</i> (2016)
Hg ^{II}	0.37 ± 0.11 ng (n = 15)	Home-made	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	1.4 ng.L ⁻¹		Wang <i>et al.</i> (2016)
Hg ^{II}	0.03 ng	Home-made	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	0.05 ng.L ⁻¹	0.2 ng.L ⁻¹	Fernandez-Gomez <i>et al.</i> (2011)
	0.19 ng	Commercial Exposmeter	Sphéron-Thiol			

2.3.2.3. Analyse du mercure et du méthylmercure dans les éluats DGT

La méthode d'extraction des phases réceptrices 3M ainsi que la méthode de dosage du méthylmercure dans l'éluat des phases réceptrices via la technique de dilution isotopique GC-ICP-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif) ont été développées d'après les méthodes publiées de Monperrus *et al.* (2005) et de Rodríguez Martín-Doimeadios *et al.* (2003) (Figure 12).

La technique de dilution isotopique considérée comme l'une des plus fiables et de plus haut standard métrologique peut être utilisée pour le mercure puisqu'il comporte au minimum 2 isotopes. Elle est utilisée pour l'étude du mercure dans les DGT car elle permet de s'affranchir de l'évaluation des rendements d'extraction. En effet, cette technique est une méthode quantitative qui permet de mesurer la concentration d'un élément possédant au minimum 2 isotopes dans un échantillon. Elle est utilisée de manière couplée avec la chromatographie et la spectrométrie de masse. Le principe de cette méthode repose sur l'ajout d'une quantité connue de standard enrichi en un isotope à un échantillon naturel possédant donc un massif isotopique naturel. Connaissant le massif isotopique de l'échantillon avant ajout, celui du standard enrichi ainsi que les quantités de l'échantillon et du standard qui sont mélangées, il est possible à partir de la mesure des ratios isotopiques du mélange de déterminer la quantité de l'analyte considéré dans l'échantillon avant ajout du standard. Cette méthode est considérée comme une méthode à étalon interne puisque le standard est ajouté directement à l'échantillon.

L'utilisation de la technique de dilution isotopique implique que la mesure au niveau du spectromètre de masse soit réalisée sur la mesure de rapport entre deux signaux et non sur l'intensité du signal en elle-même. Cette méthode est considérée comme l'une des plus fiables et l'une des plus hauts standards métrologiques (Milton et Wielgosz 2000).

De plus, la méthode de dilution isotopique permet ainsi de s'affranchir de l'évaluation des rendements d'extractions puisque le standard est ajouté avant cette étape. Cependant, cette méthode de dosage, dans sa configuration actuelle ne permet pas d'évaluer simultanément les concentrations en mercure inorganique (Hg^{II}) et en méthylmercure préalablement piégées sur la phase réceptrice de la DGT. En effet, la technique de dilution isotopique est actuellement utilisée pour l'unique quantification du méthylmercure puisque la quantification simultanée du mercure inorganique Hg^{II} et du méthylmercure MeHg nécessite la mise en place de la double dilution isotopique qui n'est pas utilisée au laboratoire. Ainsi, il est actuellement nécessaire, avec cette méthode, d'exposer deux DGT en milieu aquatique pour obtenir les deux concentrations, une DGT servant à la détermination du mercure total par analyse directe de la phase réceptrice en AAS (DMA80), une autre à la mesure du méthylmercure par ID-GC-ICP-MS. La concentration en mercure inorganique est alors obtenue par différence entre ces deux concentrations.

Pour évaluer simultanément les deux concentrations, il est nécessaire de mettre en place la technique de double dilution isotopique, toujours couplée à la technique d'analyse GC-ICP-MS puisqu'il est nécessaire de réaliser un dopage par espèce étudiée. Cette technique repose sur la modification simultanée de deux rapports isotopiques via deux dopages ($^{201}\text{MeHg}$ et ^{199}Hg) réalisés sur un échantillon. Cependant, le calcul permettant de déterminer les concentrations en mercure et méthylmercure à partir des rapports isotopiques mesurés analytiquement est complexe puisque la solution de spike en $^{201}\text{MeHg}$ contient une fraction de ^{201}Hg , de $^{199}\text{MeHg}$, de ^{199}Hg , de $^{202}\text{MeHg}$ et de

Chapitre I : Etat de l'art

^{202}Hg . De même, la solution de spike ^{199}Hg contient une fraction de $^{199}\text{MeHg}$, de $^{201}\text{MeHg}$, de ^{201}Hg , de $^{202}\text{MeHg}$ et de ^{202}Hg . Ces fractions sont donc à prendre en compte dans les calculs de la double dilution isotopique. De plus, dans la solution analysée, des réactions chimiques sont susceptibles de se produire, notamment des inter-conversions entre mercure inorganique et méthylmercure via des réactions de méthylation ou de déméthylation (Lambertsson *et al.* 2001, Castillo *et al.* 2010, Esteban-Fernandez *et al.* 2012). Ces réactions sont également à prendre en compte dans le calcul pour les corriger (Annexe 2).

Chapitre I : Etat de l'art

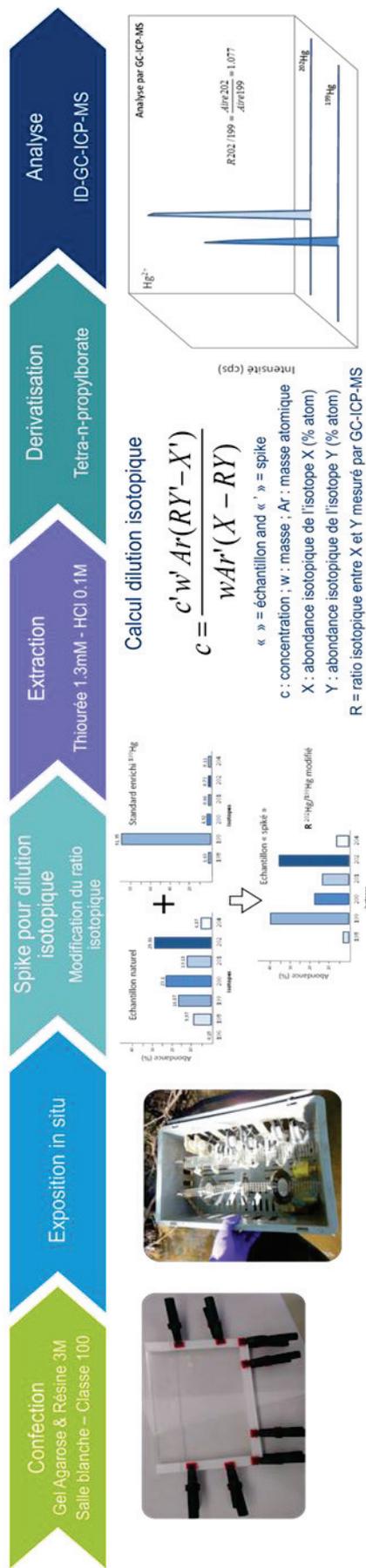


Figure 12 : Mesure du méthylmercure par DGT dans les eaux de surface depuis l'étape de confection des DGT jusqu'à l'étape d'analyse du méthylmercure par ID-GC-ICP-MS

Chapitre II : Matériel et méthodes

La première partie de ce chapitre vise à décrire la préparation des échantillonneurs passifs de type DGT. La seconde partie de ce chapitre a pour but de détailler les étapes de démontage des DGT ainsi que leurs analyses réalisées au laboratoire de chimie des milieux aquatiques hors des développements effectués durant cette thèse pour les analyses de spéciation du mercure et de l'arsenic qui sont détaillés dans la troisième partie de ce chapitre. La quatrième partie de ce chapitre vise à détailler les stratégies d'échantillonnage élaborées en fonction des objectifs propres à chaque site d'étude. Enfin, la cinquième et dernière partie de ce chapitre détaille les prélèvements et analyses des métaux et autres paramètres physico-chimiques dans les échantillons ponctuels aussi bien sur la fraction dissoute que sur la fraction particulaire.

1. Préparation des échantillonneurs passifs de type DGT

Quatre types de DGT sont utilisées dans le cadre de cette thèse selon les contaminants inorganiques que l'on souhaite échantillonner. Ces types de DGT diffèrent entre eux en fonction du type de phase réceptrice et du type de gel diffusif qui les compose (Tableau 6).

Tableau 6 : Types de DGT utilisées dans le cadre de cette thèse et au laboratoire de chimie des milieux aquatiques

Nom DGT	Espèces échantillonnées	Type de phase réceptrice	Type gel diffusif
DGT-FH	Arsenic total : $As^{III} + As^V$	Ferrihydrite	Polyacrylamide
DGT-3M	Mercure total : $Hg^{II} +$ Méthylmercure (MeHg)	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	Agarose
DGT-3M*	Arsénites (As^{III})	3-mercaptopropyl functionalized silica gel	Polyacrylamide
DGT-CH	Métaux cationiques	Chelex 100	Polyacrylamide

Dans le cadre de cette thèse, l'ensemble des gels diffusifs et des phases réceptrices ont été fabriqués en laboratoire. Ces gels diffusifs et phases réceptrices ont donc été préférés aux DGT commerciales notamment dans le cas du mercure puisque les blancs des DGT commerciales sont parfois non satisfaisants pour ces dernières.

Les protocoles de confection des gels diffusifs et des phases réceptrices sont inspirés de la littérature (Chapitre I).

1.1. Conditions de travail en laboratoire pour la préparation des DGT

Toutes les étapes de préparation des DGT, sauf mention contraire, sont réalisées en salle blanche (ISO 6, selon la norme NF EN ISO 14644-11) sous une hotte à flux laminaire vertical (ISO 5, selon la norme NF EN ISO 14644-11).

La totalité du matériel utilisé (sauf les tubes de 15 et 50 mL à usage unique en polypropylène (PP), Sarstedt®) pour la confection des gels et des phases réceptrices, le montage des DGT, leur démontage, et l'élution des phases réceptrices est préalablement lavé selon deux protocoles distincts. Le matériel destiné à l'analyse du mercure est placé 48 h dans un bain d' HNO_3 10 % puis placé 48 h dans un bain d' HCl 10 %, puis rincé 3 fois à l'eau déminéralisée, puis 3 fois à l'eau ultra-

pure (EUP, Elga®). Le reste du matériel est placé 48 h dans un bain d'HNO₃ 10 %, rincé 3 fois à l'eau déminéralisée, puis 3 fois à l'EUP et enfin séché sous hotte à flux laminaire vertical (ISO 5, selon la norme NF EN ISO 14644-11).

1.2. Montage utilisé pour la confection des phases réceptrices et des gels diffusifs en laboratoire

Le montage utilisé pour la confection des gels diffusifs et des phases réceptrices au laboratoire se compose de deux plaques de Plexiglass®, de « spacers » en Téflon® permettant de contrôler l'épaisseur des gels et de pinces de serrage. Cette épaisseur est vérifiée au microscope à la suite de la confection du gel diffusif. Sur trois des côtés de la première plaque de Plexiglass® (250 x 160 x 3 mm) sont disposés les « spacers » d'épaisseur choisie en fonction du type de gel à confectionner : 0.25 mm pour les phases réceptrices ou 0.5+0.25 mm pour les gels diffusifs. La deuxième plaque de Plexiglass® (250 x 120 x 3 mm) est ensuite positionnée par-dessus et le tout est maintenu à l'aide de 8 pinces de serrage (Figure 13).

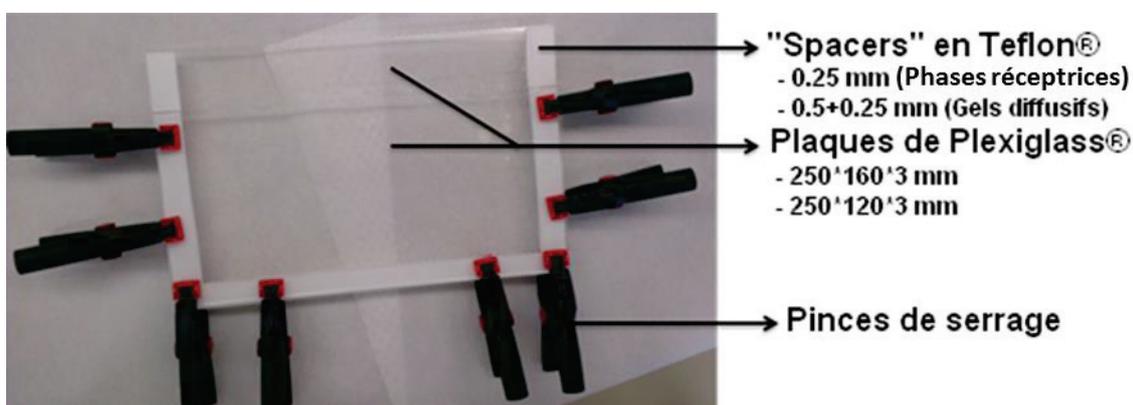


Figure 13 : Montage utilisé pour la confection des gels diffusifs et des phases réceptrices

1.3. Confection des gels diffusifs

1.3.1. Confection du gel diffusif en agarose

Pour réaliser le gel diffusif agarose, 0.3 g d'agarose (Sigma-Aldrich®) sont pesés dans un erlenmeyer de 100 mL en verre auxquels seront ajoutés 19.7 mL d'EUP (Docekalova et Divis 2005). Un barreau aimanté en Téflon® est introduit dans l'erlenmeyer pour l'agitation. L'erlenmeyer est ensuite fermé à l'aide d'un bouchon pour éviter toute évaporation, puis placé au bain-marie dans un bécher en verre de 500 mL rempli avec 300 mL d'eau déminéralisée chauffée à une température comprise entre 70 et 80°C à l'aide d'un agitateur chauffant (IKAMAG® RH, Janke&Kunkel). La température de l'eau est contrôlée par une sonde externe de température (TFX240, Ebro®). La solution d'agarose à 1.5 % (m/v) est chauffée pendant 30 min sous agitation (Figure 14). Le mélange est chauffé sans jamais atteindre l'ébullition, ce qui implique de vérifier régulièrement la température lors du chauffage. Une fois la solution d'agarose claire et transparente, celle-ci est introduite délicatement à la verticale entre les plaques de Plexiglass® préalablement chauffées au four durant ~30 min à ~30°C (Figure 13) à l'aide d'une micropipette de 10 mL. Le montage est ensuite laissé en position horizontale sous une hotte à flux laminaire pendant 1 h pour refroidissement. Les pinces de serrage puis la plaque de

Chapitre II : Matériel et méthodes

Plexiglass® positionnée sur le dessus sont ensuite retirées. Le gel diffusif en agarose est ensuite découpé en disques à l'aide d'un tube de diamètre 2.5 cm. Les disques sont ensuite placés dans l'EUP pendant 24 h pour hydratation. Les disques sont introduits dans un tube contenant une solution de NaNO_3 0.01 M (Merck®) et placés au réfrigérateur (4°C).

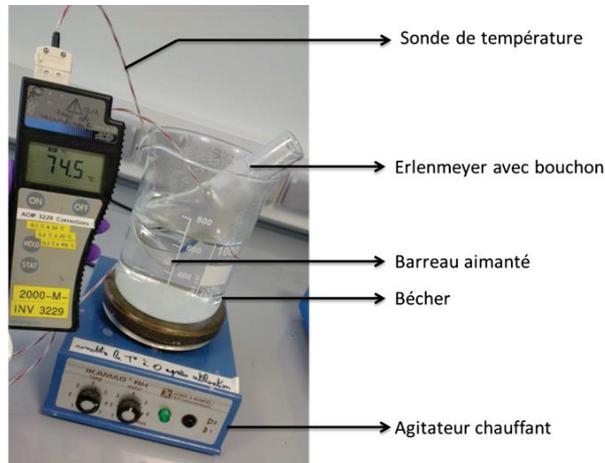


Figure 14 : Dispositif mis en place pour l'élaboration du gel diffusif en agarose ; la solution d'agarose est chauffée à une température comprise entre 70 et 80°C.

1.3.2. Confection du gel diffusif en polyacrylamide

Le gel polyacrylamide est préparé à partir de la polymérisation de l'acrylamide avec un cross-linker. Cette polymérisation est initiée par du persulfate d'ammonium (APS, Sigma-Aldrich) en présence d'un catalyseur, le N,N,N',N'-tétraméthylènediamine (TEMED, Sigma-Aldrich) permettant la formation de radicaux libres à partir de l'APS (Zhang et Davison 1995).

La première étape de fabrication consiste à préparer 15 mL de gel solution sous sorbonne. Ainsi, dans un tube en PP de 15 mL (Sarstedt®) sont introduits : 2.25 mL de cross-linker 2 % (v/v) (DGT Research Ltd., Lancaster University, UK), 7.125 mL d'EUP et 5.625 mL d'acrylamide 40 % (v/v) (Merck®). Cette solution est agitée au vortex (Firlabo®) et peut être conservée dans un sac en polyéthylène (PE) fermé hermétiquement, au réfrigérateur (4°C) durant 3 mois.

La seconde étape consiste à ajouter aux 15 mL de gel solution, 105 µL d'APS. Après agitation au vortex, 37.5 µL de TEMED sont introduits. La solution finale est agitée au vortex puis introduite entre les plaques de Plexiglass® positionnées horizontalement à l'aide d'une micropipette de 10 mL (Eppendorf Research®). Le montage est ensuite placé dans un four à 45°C, sous sorbonne, durant 45 à 60 min puis refroidi à l'aide d'EUP. Les pinces de serrage puis la plaque de Plexiglass® positionnée sur le dessus sont ensuite retirées. Le gel diffusif est ensuite décollé de la grande plaque de Plexiglass® à l'aide de pinces ou spatules en PP.

1.4. Confection des phases réceptrices

1.4.1. Confection de la phase réceptrice de type ferrihydrite (FH)

La phase réceptrice de type ferrihydrite est préparée à partir d'un gel diffusif en polyacrylamide d'épaisseur 0.25 mm. Ce gel est préparé à l'aide de 10 mL de gel solution (1.5 mL de cross-linker 2 % + 4.75 mL d'EUP + 3.75 mL d'acrylamide 40 % + 70 µL d'APS + 25 µL de TEMED) selon la méthode

Chapitre II : Matériel et méthodes

décrite au paragraphe 1.3.1. Ce gel est ensuite placé dans un bain de nitrate de fer(III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.1 M (Merck®) durant 2 h sous délicate et lente agitation (max 100 rpm), sur un agitateur orbital digital (SK-0330-PRO, Dutscher®), permettant la formation de précipité ferrihydrite sur toute la surface du gel de façon homogène. Le gel est ensuite rincé à l'EUP pour enlever le précipité qui ne s'y serait pas fixé, puis placé dans un bain de tampon d'acide 2-morpholinoéthanesulfonique, MESNa 0.05 M à pH 6.7 (VWR Chemicals®) pendant 2 h sous légère agitation. La phase réceptrice est enfin rincée.

1.4.2. Confection de la phase réceptrice 3-mercaptopropyl functionalized silica gel (3M)

La phase réceptrice 3M est préparée en mélangeant 10 mL de gel solution (1.5 mL de cross-linker 2 % + 4.75 mL d'EUP + 3.75 mL d'acrylamide 40 % + 70 μL d'APS + 25 μL de TEMED) avec 1 g de 3-Mercaptopropyl-functionalized silica gel (Sigma-Aldrich®) à l'aide d'un vortex. La seconde étape consiste à ajouter aux 10 mL de gel solution, 60 μL d'APS. Après agitation au vortex, 15 μL de TEMED sont introduits. La solution finale est agitée au vortex puis introduite entre les plaques de Plexiglass® positionnées horizontalement à l'aide d'une micropipette de 10 mL. Le montage est ensuite placé dans un four à 45°C, sous sorbonne durant 45 à 60 min, puis refroidi à l'aide d'EUP. Les pinces de serrage puis la plaque de Plexiglass® positionnée sur le dessus sont ensuite retirées. La phase réceptrice est ensuite décollée de la plaque de Plexiglass® du dessous à l'aide de pinces ou spatules en PP.

1.4.3. Confection de la phase réceptrice Chelex-100 (CH)

La phase réceptrice Chelex-100 est préparée en mélangeant 10 mL de gel solution (1.5 mL de cross-linker 2 % + 4.75 mL d'EUP + 3.75 mL d'acrylamide 40 % + 70 μL d'APS + 25 μL de TEMED) avec 4 g de Chelex 100 (200-400 mesh) (Sigma-Aldrich®) à l'aide d'un vortex. La seconde étape consiste à ajouter aux 10 mL de gel solution, 60 μL d'APS. Après agitation au vortex, 15 μL de TEMED sont introduits. La solution finale est agitée au vortex puis introduite entre les plaques de Plexiglass® positionnées horizontalement à l'aide d'une micropipette de 10 mL. Le montage est ensuite placé dans un four à 45°C, sous sorbonne, durant 45 à 60 min puis refroidi à l'aide d'EUP. Les pinces de serrage puis la plaque de Plexiglass® positionnée sur le dessus sont ensuite retirées. La phase réceptrice est ensuite décollée de la plaque de Plexiglass® du dessous à l'aide de pinces ou spatules en PP.

1.5. Découpage et stockage des phases réceptrices et gels diffusifs (hors agarose)

Une fois préparées, les phases réceptrices et gels diffusifs sont placés dans l'EUP pendant 24 h. L'EUP est renouvelée à plusieurs reprises durant ces 24 h. Une fois hydratés, les phases réceptrices et gels diffusifs sont étendus sur une plaque de Téflon® afin d'être découpés en disques à l'aide d'un tube de diamètre 2.5 cm. Les gels diffusifs et les phases réceptrices se conservent au réfrigérateur (4°C) durant au minimum un an sans altérer leur qualité dans une solution de NaNO_3 0.01 M dans un contenant fermé hermétiquement.

1.6. Montage des DGT

Les étapes de montage et de codification des DGT sont réalisées de manière générale dans les jours précédant leur exposition sur le terrain. La codification des DGT est annotée sur la partie inférieure du piston, simultanément à l'étape de montage, avant déploiement. Sur la plaque de Téflon®, la partie inférieure du piston est installée « tête vers le haut ». Un filtre nitrocellulose de 25 mm de diamètre et de seuil de coupure 0.45 µm (Millipore®) lavé est disposé sur le piston à l'aide de pinces (Figure 15a). La phase réceptrice puis le gel diffusif sont ensuite déposés sur ce filtre (Figure 15b et c). Un second filtre lavé est ensuite déposé sur le gel diffusif (Figure 15d et e). Enfin, la partie supérieure du piston (couronne) est placée délicatement au-dessus permettant de serrer fermement la DGT sans abimer les différentes couches qui la composent (Figure 15f, g, h et i).

Une fois montées, les DGT sont placées individuellement dans des sacs zippés en polyéthylène (PE) (80 x 60 mm, VWR®) avec quelques gouttes d'EUP permettant de garantir une humidité suffisante à l'intérieur du sac pour leur conservation. Pour chaque série de montage, des DGT supplémentaires qui ne seront pas exposées sur le terrain sont également préparées (blancs DGT). Elles servent ainsi de contrôle sur la qualité de la confection des DGT en laboratoire et permettent de déterminer les quantités de contaminants inorganiques présents dans les DGT avant exposition (i.e. le niveau des blancs). Les DGT sont ensuite stockées au réfrigérateur à 4°C avant leur déploiement sur le terrain pour une durée maximale de 6 mois ; cette durée maximale permet d'éviter la détérioration des capacités de la DGT et de limiter de dessèchement de la phase réceptrice et du gel diffusif. Il est aussi recommandé pour un stockage prolongé de vérifier la présence constante d'une petite quantité d'EUP dans les sacs zippés.

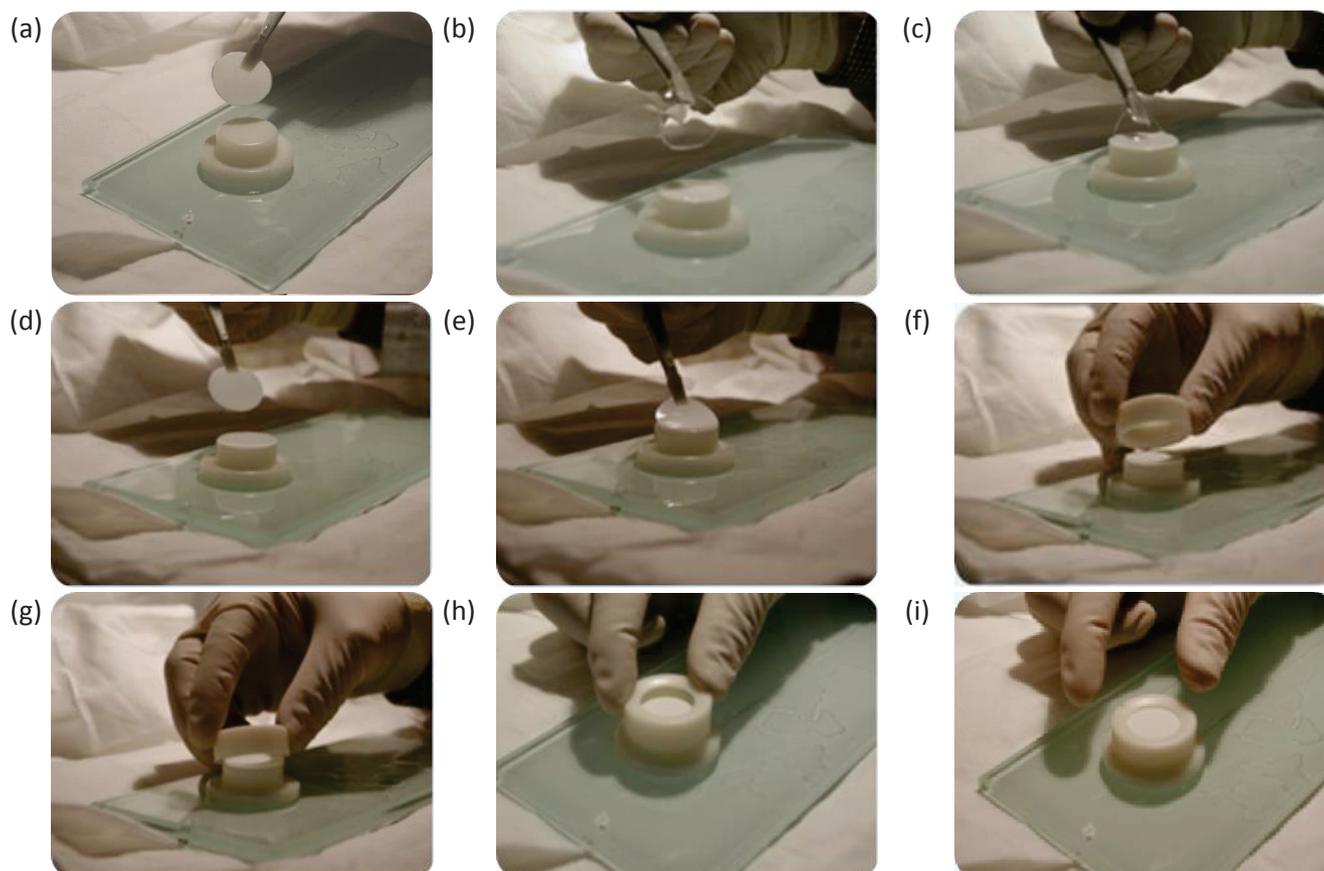


Figure 15 : DGT en cours de montage sous hotte à flux laminaire (Irrstea) ; (a) le filtre en nitrocellulose est disposé sur la partie inférieure du piston ; (b) et (c) la phase réceptrice puis le gel diffusif sont disposés à leur tour sur le filtre ; (d) et (e) le second filtre en nitrocellulose est déposé sur le gel diffusif ; (f), (g), (h) et (i) la partie supérieure du piston est posée sur le dessus pour sertir la DGT.

2. Démontage des DGT et analyse des phases réceptrices

2.1. Démontage et élution, le cas échéant, des DGT

Lors de l'étape de démontage, les DGT non exposées, appelées « blancs DGT » sont démontées en premier, avant les DGT exposées, afin de limiter tout risque de contamination. Les DGT sont démontées en insérant une spatule plate métallique, protégée par un sac zippé en PE (VWR®), dans la fente de la couronne pour faire levier entre celle-ci et le piston. Le filtre du dessus et le gel diffusif sont retirés à l'aide d'une pince. La phase réceptrice est récupérée, éventuellement rincée à l'EUP à l'aide d'une pissette dans le cas où des particules seraient présentes, puis introduite dans un tube à élution de 5 mL en PP (Dutscher®) préalablement annoté (codification identique à celle du piston) (Figure 16).

Les tubes contenant les phases réceptrices 3M sont ensuite refermés hermétiquement permettant à la phase réceptrice de conserver son hydratation et conservés au réfrigérateur à 4°C avant analyse. Les tubes contenant les phases réceptrices CH et FH sont complétés avec 2.5 mL d' HNO_3 1 M (Suprapur, Merck®). Pour vérifier une éventuelle contamination par l'acide, 2.5 mL sont également introduits dans au minimum 3 tubes sans phase réceptrice (blanc d'élution). Les tubes sont ensuite refermés puis agités afin de s'assurer que la phase réceptrice est bien immergée dans l'acide et enfin placés au réfrigérateur pendant au moins 24 heures avant analyse.

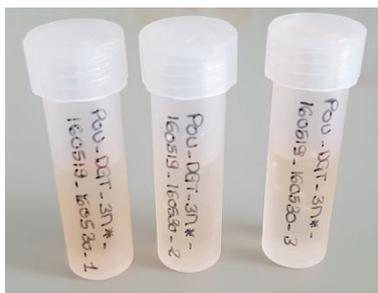


Figure 16 : Tubes à élution de 5 mL en PP annoté et contenant une phase réceptrice 3M

2.2. Analyse des DGT

2.2.1. Analyse des DGT-3M

2.2.1.1. Analyse du mercure total

Le mercure est directement quantifié dans les phases réceptrices 3M par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) au moyen d'un Direct Mercury Analyzer (DMA80, Milestone) via une calibration externe (Hg standard, Merck®) selon la méthode standardisée EPA 7473 (US-EPA 1998) (Figure 17). L'échantillon est tout d'abord introduit dans un tube catalytique traversant un four de séchage provoquant une décomposition thermique de l'échantillon lors de son chauffage graduel jusqu'à 550°C, puis un four catalytique à 550°C. Le mercure est ainsi transformé en Hg⁰ gazeux qui est acheminé vers l'amalgameur (piège de sable doré) via un flux d'oxygène où il est piégé. Enfin, ce piège est chauffé pour permettre de dissocier les amalgames or/mercure et l'Hg⁰ est acheminé devant une cellule d'absorbance éclairée par une lampe à vapeur de mercure qui va quantifier les vapeurs de mercure absorbantes selon la loi de Beer-Lambert et le principe de la SAA. La limite de quantification (LQ) déterminée à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) est égale à 0.03 ng pour la DGT (Annexe 1). L'incertitude analytique prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité est calculée selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) et est égale à 29 % pour l'analyse de solides (Annexe 1).

Pour chaque série d'analyse, la mesure de la concentration en mercure pour, à minima, un triplicat de matériel de référence certifié (SRM®2976, mussel tissue, NIST) permet de vérifier la justesse (concentration mesurée/concentration certifiée = 113 %) et la reproductibilité (coefficient de variation = écart-type entre les 3 mesures du triplicat/moyenne des concentrations mesurées sur le triplicat = 6.0 %) des analyses. L'analyse de blancs « appareil » (nacelles vides, Figure 17a, nacelle 15) et de blancs DGT permet de contrôler le bruit de fond analytique et les éventuelles contaminations survenues lors de l'analyse.

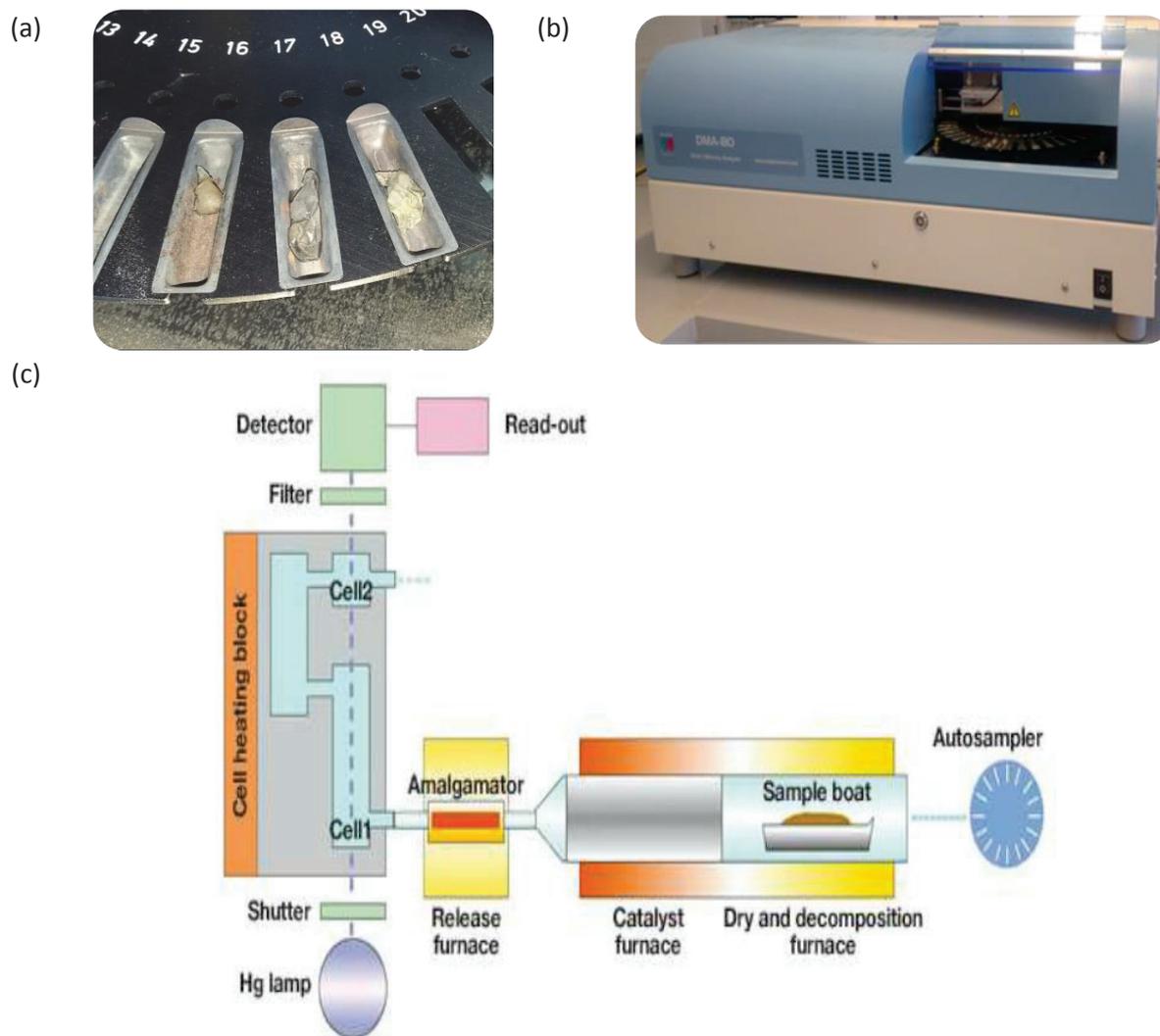


Figure 17 : (a) Phase réceptrice 3M introduite dans une nacelle en nickel pour analyse au DMA ; (b) appareil DMA ; (c) schéma du DMA-80 d'après Dahab (2015)

2.2.1.2. Extraction et analyse du méthylmercure

L'analyse du méthylmercure est adaptée des méthodes de Monperrus *et al.* (2005) et Rodríguez Martín-Doimeadios *et al.* (2003).

Les phases réceptrices 3M sont tout d'abord dopées à l'aide d'une quantité appropriée de standard de MeHg enrichi avec l'isotope 201 dans un tube à élution de 5 mL en PP (Dutscher®) contenant 0.5 mL d'EUP (Elga®). La quantité de standard à ajouter est calculée à partir de la quantité de mercure total mesurée dans ces phases réceptrices et d'un pourcentage théorique de méthylmercure appliqué afin de modifier significativement le ratio isotopique naturel entre le $^{201}\text{MeHg}$ et le $^{202}\text{MeHg}$ ($R_{\text{naturel}} = 0.44$; $R_{\text{modifié}} \sim 1$). Les tubes contenant les phases réceptrices sont laissés au repos durant 1 à 2 h. Les phases réceptrices sont ensuite récupérées, puis placées à nouveau dans des tubes à élution de 5 mL en PP (Dutscher®).

Ensuite, l'extraction est réalisée au moyen de 4 mL d'une solution de thiourée à 1.3 mM dans HCl 0.1 M qui sont introduits dans chacun des tubes. Les tubes sont placés sur un agitateur orbital digital (SK-0330-PRO, Dutscher®) durant ~ 12 h. Puis, 3 mL de l'échantillon sont récupérés et introduits dans

Chapitre II : Matériel et méthodes

des flacons en verre ambré borosilicaté de 40 mL (Wheaton[®], Dutscher[®]) dans lesquels sont ajoutés 5 mL de tampon acétate 1 M (CH₃COONa, Suprapur[®], Merck[®] et CH₃COOH, Suprapur[®], Merck[®]). Le pH est ensuite vérifié (pH = 3.9) afin d'obtenir un rendement optimum de l'étape de dérivation des espèces du mercure. Enfin, sont ajoutés 300 µL d'isooctane (LiChrosolv[®], Merck[®]) puis 500 µL de tetra-n-propylborate de sodium (NaBPr₄, 1 % m /v, Sigma-Aldrich[®]) pour réaliser l'étape de dérivation ainsi que l'extraction liquide-liquide. Les échantillons sont ensuite agités énergiquement à la main afin de maximiser le passage des espèces du mercure propylées de la phase aqueuse vers la phase organique et ainsi le rendement de l'extraction liquide-liquide. Enfin, la phase organique surnageante (isooctane) est récupérée (~200 µL) et introduite dans un vial ambré (VWR[®]) avec insert (VWR[®]). Ensuite, l'analyse est réalisée immédiatement.

Le méthylmercure est analysé par dilution isotopique et chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ID-GC-ICP-MS ; colonne : Restek[®] MXT-1, 30 m ; GC : TRACE GC Ultra, Thermo Electron[®]; ICP-MS : X Series II, Thermo Electron[®]) (Figure 18). D'abord, 5 µL d'échantillon sont introduits via un passeur automatique dans l'injecteur à 250°C (mode Splitless). Ensuite, les espèces du Hg sont séparées dans la colonne chromatographique en fonction de leur point d'ébullition et de leur affinité avec la phase stationnaire. Les espèces transitent au sein du système chromatographique grâce au gaz vecteur (He, 25 mL.min⁻¹). Pour obtenir une bonne résolution des pics chromatographiques et une bonne séparation des composés, un gradient de température est appliqué pour le four de la colonne chromatographique (60°C durant 2 min, puis 60°C.min⁻¹ pour atteindre une température de 250°C qui sera maintenue durant 1 min). Une ligne de transfert en acier inox du même diamètre que la colonne chromatographique permet le passage de l'échantillon du système chromatographique vers l'ICP-MS. Celle-ci est chauffée à 280°C par une gaine chauffante afin d'éviter la condensation du mercure. Via la torche de l'ICP-MS, un gaz « Make-up » (Argon) est introduit (débit ~250-300 mL.min⁻¹) pour permettre le passage de l'échantillon présent dans le gaz vecteur du GC, i.e. l'hélium au sein du plasma et des cônes de l'ICP-MS. Un standard interne (thallium) est introduit en parallèle de l'échantillon et en continu dans le nébuliseur de l'ICP-MS par voie humide permettant de vérifier la stabilité de la masse au cours du temps et de corriger des éventuelles dérives. L'échantillon et le standard interne sont ensuite ionisés dans la torche à plasma avant d'être détectés par spectrométrie de masse en signal transitoire permettant d'obtenir un chromatogramme de l'intensité du signal en fonction du temps pour chaque masse analysée.

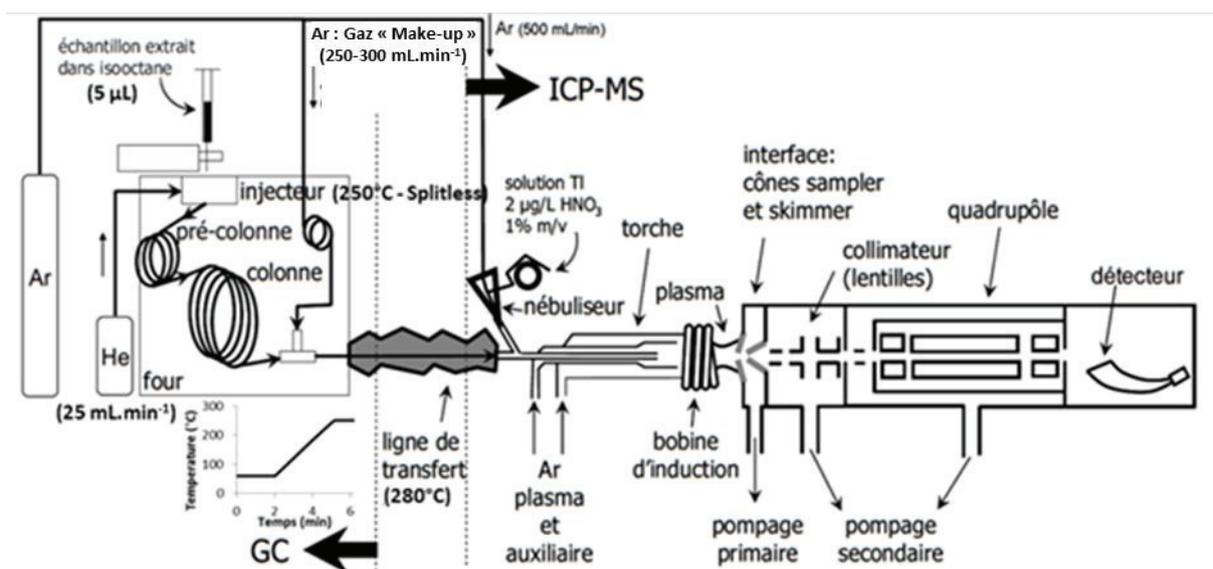


Figure 18 : Schéma du couplage GC-ICP-MS et paramètres analytiques

La justesse de l'analyse est confirmée par l'analyse simultanée d'autocontrôles préparés au laboratoire à partir de standards certifiés (Alfa-Aesar®). L'analyse de blancs permet de contrôler le bruit de fond analytique et les éventuelles contaminations survenues lors de l'analyse.

2.2.2. Analyse des DGT-CH (cations) et FH (anions)

Pour les phases réceptrices FH et CH, avant analyse, les éluats sont dilués d'un facteur 3.5 à l'aide d'EUP afin d'obtenir un pourcentage d'acide adéquat pour l'analyse et similaire à la matrice utilisée pour la calibration externe (2 %). Les contaminants inorganiques (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb) sont quantifiés par ICP-MS (X Series II, Thermo Electron®) en référence à la norme NF EN ISO 17294 (AFNOR 2016b) via une calibration externe (Multi-Element Standard, SCP33MS, SCP Science®) et une correction de la dérive par l'ajout de standards internes (Y, Rh, Ho).

Les limites de quantification (LQ) ont été déterminées à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) pour de l'EUP dopée (matrice HNO₃ 2 %) (Annexe 1). Les incertitudes analytiques prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité sont calculées selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) pour de l'EUP dopée (matrice HNO₃ 2 %) et sont égales en moyenne à 10 % (min : 7 % pour Cr ; max : 17 % pour Zn) (Annexe 1).

L'analyse de blancs (EUP + 2 % HNO₃ (65 % Suprapur®, Merck®) permet de contrôler le bruit de fond analytique et les éventuelles contaminations survenues lors de l'analyse. Les blancs éluant et DGT sont également analysés pour identifier une éventuelle contamination lors des étapes de préparation en laboratoire.

La justesse de l'analyse est systématiquement vérifiée à l'aide de matériaux de référence certifiés (MRC : TMRain-04, eau de pluie filtrée ; TM27.3, eau lacustre filtrée ; SCP Science, Environnement Canada). Pour le TMRain-04, la justesse de l'analyse ainsi que sa reproductibilité sont respectivement comprises entre 101 (Mn) et 172 % (Zn) et entre 2.8 (Cd) et 18 % (Pb). Pour le TM27.3, la justesse de l'analyse ainsi que sa reproductibilité sont respectivement comprises entre 96.3 (Ni) et 123 % (Zn) et entre 3.6 (Cr) et 7.0 % (Cu).

2.2.3. Méthode de calcul pour estimer une concentration moyenne dans l'eau

Pour les DGT analysées après élution des phases réceptrices (DGT-CH, DGT-FH et DGT-3M pour As^{III}), la masse du contaminant inorganique considéré piégée sur cette phase réceptrice est calculée à partir de la concentration de ce contaminant inorganique mesurée dans l'éluat grâce à l'Équation 9 :

$$M = \frac{C_e \times F \times (V_a + V_r)}{f_e} \quad \text{Équation 9}$$

où M est la masse du contaminant inorganique considéré piégée sur la phase réceptrice DGT (en ng), C_e est la concentration du contaminant inorganique considéré mesurée dans l'éluat, F est le facteur de dilution précédemment appliqué sur ces éluats (i.e. 3.5), V_a est le volume d'HNO₃ 1 M utilisé pour l'élution (i.e. 2.5 mL), V_r est le volume de la phase réceptrice (i.e. 0.15 mL) et f_e est le facteur d'élution de la phase réceptrice, communément égal à 0.8 pour les métaux cationiques piégés sur une phase réceptrice de type Chelex-100 (Deville *et al.* 2017). Ce facteur d'élution sera celui employé dans l'ensemble des études de ce manuscrit pour ce type de DGT.

Ce facteur d'élution est déterminé en laboratoire sur des phases réceptrices dopées en contaminants inorganiques qui sont ensuite éluées, puis analysées selon les méthodes décrites précédemment. Le facteur d'élution correspond alors à la quantité du contaminant inorganique d'intérêt extraite de la phase réceptrice rapportée à la quantité de ce même contaminant initialement dopée sur la phase réceptrice. Pour l'étude de la spéciation de l'arsenic (As^{III} et As^V) via une unique DGT, les facteurs d'élution seront déterminés en laboratoire. Pour l'étude de la spéciation du mercure (Hg^{II} et MeHg) via une unique DGT, les facteurs d'élution ne seront pas utilisés. En effet, la quantité de méthylmercure élue est corrigée via la technique de dilution isotopique tandis que le mercure total est extrait en totalité de la phase réceptrice 3M via chauffage par l'analyse DMA.

La concentration moyennée sur la période d'exposition est ensuite calculée à partir de l'Équation 10 (Zhang et Davison 1995) :

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad \text{Équation 10}$$

où C correspond à la concentration DGT du contaminant inorganique considéré dans la rivière (en µg.L⁻¹), M est la masse du contaminant inorganique considéré piégée sur la phase réceptrice DGT (en ng), Δg correspond à l'épaisseur de la couche de diffusion (filtre (0.13 mm) + gel diffusif) (en cm), D est le coefficient de diffusion du contaminant inorganique considéré à la température d'exposition (en cm².s⁻¹), A correspond à la surface d'exposition de la DGT (3.14 cm²) et t est le temps d'exposition des outils (en s).

3. Développement des méthodes d'analyse pour les DGT

3.1. Développement d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces inorganiques de l'arsenic à partir d'une seule phase réceptrice DGT

L'ensemble des expérimentations menées dans le cadre du développement d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces inorganiques de l'arsenic à partir d'une seule phase réceptrice DGT ont été réalisées en collaboration avec l'équipe Spectrométries Plasma, Couplages et Spéciation de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de Lyon (UMR 5280).

3.1.1. Objectif

L'expérimentation mise en place a pour objectif de développer une méthode reproductible d'extraction des espèces inorganiques de l'arsenic préalablement piégées sur les phases réceptrices FH, permettant d'obtenir des rendements d'extraction suffisants pour quantifier les deux espèces inorganiques d'arsenic par HPLC-ICP-MS à des concentrations similaires à celles retrouvées naturellement dans l'environnement, tout en limitant la conversion de l'As^{III} en As^V.

En collaboration avec l'équipe chimométrie de l'ISA, dans le cadre de l'encadrement d'un stage de 6 mois, nous avons d'abord choisi de réaliser des plans de criblage (Fournier 2017). Ces derniers, contrairement aux plans d'expérience, permettent de négliger les interactions entre les facteurs (i.e. les paramètres influant sur les rendements d'extraction et la conversion de l'As^{III} en As^V). Ceci permet, dans un premier temps, de réaliser un tri des facteurs influents à prendre en compte pour l'éventuelle élaboration future d'un plan d'expérience.

3.1.2. Plans de criblage

3.1.2.1. Choix des paramètres

La phase réceptrice de type ferrihydrite étant composée d'oxydes de fer, les conditions retenues pour l'élaboration d'un plan de criblage se sont basées sur des méthodes initialement développées pour le dosage des espèces d'arsenic dans les sols et sédiments, notamment sur les phases porteuses de type oxydes de fer (Demesmay-Guilhin 1992, Thomas *et al.* 1997b, Montperrus *et al.* 2002, Pizarro *et al.* 2003a, Iserte *et al.* 2004, Lock *et al.* 2016). La synthèse de publications a ainsi permis de retenir cinq facteurs : la nature de l'extractant, sa concentration, l'ajout d'un agent réducteur, la purge et le chauffage aux micro-ondes.

- Nature de l'extractant

Les extractants retenus sont : le tampon oxalate (oxalate d'ammonium ajusté à pH 3.25 à l'aide d'acide oxalique), l'acide orthophosphorique (H₃PO₄) et le dihydrogénophosphate d'ammonium (NH₄H₂PO₄).

- Concentrations de l'extractant

Ces extractants sont utilisés dans la littérature à des concentrations variant entre 0.1 et 1 M. La symétrie des niveaux des facteurs doit être respectée afin que le plan de criblage soit exploitable.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Ainsi, les bornes de concentration retenues pour les trois extractants doivent être identiques pour pouvoir considérer les 3 extractants dans un unique plan de criblage.

Cependant, à des concentrations supérieures à 0.5 M d' H_3PO_4 , l' As^{V} n'est plus quantifiable via l'analyse par HPLC-ICP-MS selon le protocole utilisé en raison d'une déformation de la ligne de base. De plus, la solubilité de l'oxalate d'ammonium est de ~ 0.3 M à 20°C. Les bornes de concentrations retenues pour le tampon oxalate (0.1 à 0.3 M) sont donc différentes de celles retenues pour H_3PO_4 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (0.1 à 0.5 M). Ainsi, deux plans de criblage ont été réalisés afin de préserver la symétrie des facteurs. Le premier a été axé sur le tampon oxalate et le second sur les deux autres extractants.

- Ajout d'un agent réducteur

L'ajout d'un agent réducteur à l'extractant est très couramment utilisé afin de limiter l'oxydation de l' As^{III} en As^{V} . Les deux agents réducteurs retenus sont l'acide ascorbique et l'acide oxalique (Garcia-Manyes *et al.* 2002, Ruiz-Chancho *et al.* 2005, Giral *et al.* 2010). Leur concentration est fixée à 0.1 M. L'extractant tampon oxalate étant déjà composé d'acide oxalique, la combinaison de cet extractant et de cet agent réducteur ne sera pas réalisée. Ainsi, l'acide ascorbique sera l'unique agent réducteur testé pour le premier plan d'expérience axé sur le tampon oxalate.

- Purge

La purge de l'extractant à l'aide d'un gaz inerte est une technique employée pour diminuer la teneur en oxygène de la solution, et permet donc de limiter l'oxydation de l' As^{III} . Ainsi, l'efficacité de ce facteur sur l'interconversion entre As^{III} et As^{V} sera testée dans ces plans de criblage.

- Micro-ondes

Le chauffage aux micro-ondes est employé en remplacement d'une agitation mécanique et/ou d'un chauffage sur plaque chauffante. Il permet d'améliorer l'extraction de l'arsenic. Le système micro-ondes utilisé (Ultra Wave, Milestone, type « fermé », Figure 19) est réglable uniquement en température. Cependant, la plupart des publications font référence à des réglages en puissance qui n'ont donc pu être appliquées pour ces expériences puisqu'aucune abaque ne fait la correspondance Puissance-Température.



Figure 19 : Micro-ondes (type « fermé ») utilisé pour l'extraction des espèces d'arsenic des phases réceptrices ferrihydrite (Ultra Wave, Milestone)

Chapitre II : Matériel et méthodes

Un test préliminaire en laboratoire a permis de déterminer que moins de 1 % de l'As^{III} était converti en As^V après passage au micro-ondes d'étalons en matrice EUP (non acidifiés car l'acidification ne permet pas la conservation de la spéciation) à 75°C. La spéciation étant conservée à cette température de chauffage, deux températures de chauffe ont été testées sur un programme de 8 min dans ces plans de criblage : 40 et 75°C.

3.1.2.2. Récapitulatif du protocole

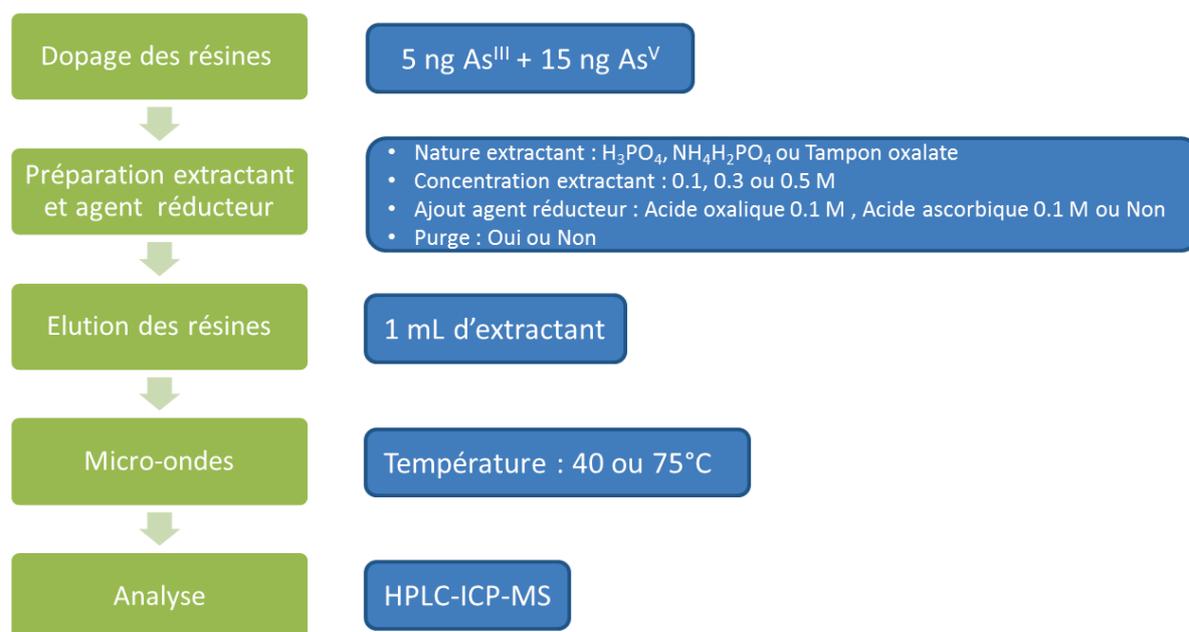


Figure 20 : Récapitulatif du protocole utilisé pour les plans de criblage visant à déterminer les paramètres influant sur l'extraction de l'As^{III} et de l'As^V d'une phase réceptrice de type ferrihydrite

3.1.2.3. Premier plan de criblage : Extractant – Tampon Oxalate

Le plan de criblage a été déterminé à l'aide du logiciel NemrodW via une matrice d'Hadamard.

Les quatre facteurs retenus sont la concentration en extractant (X1), la température du micro-ondes (X2), la purge (X3), et l'ajout d'un agent réducteur (X4). Le plan de criblage comporte ainsi 8 expériences (Tableau 7).

Tableau 7 : Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage spécifique au tampon oxalate

N° Exp	[Extractant] (M) (X1)	Température (°C) (X2)	Purge (X3)	Réducteur (X4)
1	0.3	40	Sans	Ac. Ascorbique 0.1 M
2	0.3	75	Sans	Ac. Ascorbique 0.1 M
3	0.3	75	Avec	Sans
4	0.3	40	Avec	Sans
5	0.1	75	Sans	Sans
6	0.1	40	Sans	Sans
7	0.1	40	Avec	Ac. Ascorbique 0.1 M
8	0.1	75	Avec	Ac. Ascorbique 0.1 M

Le modèle généré par ce type de plan est un modèle additif (Équation 11).

$$Y = b_0 + b_1 \times X_1 + b_2 \times X_2 + b_3 \times X_3 + b_4 \times X_4$$

Équation 11

où Y représente la réponse, b_i les coefficients et X_i les facteurs étudiés. L'exploitation de ce plan donne accès aux coefficients b_i , qui correspondent aux poids des facteurs X_i .

Chaque facteur est codé afin que la valeur minimale déterminée précédemment corresponde à $X = -1$:

- [Extractant] = 0.1 M,
- Température = 40°C,
- Purge = Sans,
- Réducteur = Sans.

La valeur maximale correspond à $X = +1$:

- [Extractant] = 0.3 M,
- Température = 75°C,
- Purge = Avec,
- Réducteur = Ac. Ascorbique 0.1 M.

Ce codage permet : (i) d'attribuer le même poids à l'ensemble des facteurs pour les comparer ; (ii) d'obtenir la matrice suivante en variables codées du plan de criblage spécifique au tampon oxalate (Tableau 8).

Tableau 8 : Matrice en variables codées du plan de criblage spécifique au tampon oxalate

N° Exp	[Extractant] (X1)	Température (X2)	Purge (X3)	Réducteur (X4)
1	1	-1	-1	1
2	1	1	-1	1
3	1	1	1	-1
4	1	-1	1	-1
5	-1	1	-1	-1
6	-1	-1	-1	-1
7	-1	-1	1	1
8	-1	1	1	1

3.1.2.4. Second plan de criblage : Extractant – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$

Le plan de criblage a été déterminé à l'aide du logiciel NemrodW via une matrice d'Hadamard.

Les cinq facteurs retenus sont la concentration en extractant (X1), la température du micro-ondes (X2), la purge (X3), la nature de l'extractant (X4) et l'ajout d'un agent réducteur (X5).

Le plan de criblage simulé comporte ainsi 8 expériences (Tableau 9).

Chapitre II : Matériel et méthodes

Tableau 9: Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage pour les extractants H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄

N° Exp	[Extractant] (X1)	Température (°C) (X2)	Purge (X3)	Extractant (X4)	Réducteur (X5)
1	0.5	40	Sans	H ₃ PO ₄	Sans
2	0.5	75	Avec	H ₃ PO ₄	Sans
3	0.5	75	Avec	H ₃ PO ₄	Sans
4	0.1	75	Sans	H ₃ PO ₄	Ac Oxalique 0.1 M
5	0.1	40	Sans	NH ₄ H ₂ PO ₄	Sans
6	0.1	75	Avec	NH ₄ H ₂ PO ₄	Sans
7	0.5	40	Avec	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ac Oxalique 0.1 M
8	0.5	75	Sans	NH ₄ H ₂ PO ₄	Ac. Ascorbique 0.1 M

Le modèle généré par ce type de plan est un modèle additif (Équation 12).

$$Y = b_0 + b_{1a} \times X_{1a} + b_{2a} \times X_{2a} + b_{3a} \times X_{3a} + b_{4a} \times X_{4a} + b_{5a} \times X_{5a} + b_{5b} \times X_{5b} \quad \text{Équation 12}$$

où Y représente la réponse, b_{ia} les coefficients et X_{ia} les facteurs étudiés pour les facteurs X₁ à X₄ et b_{5a} et b_{5b} les coefficients et X_{5a} et X_{5b} les facteurs étudiés pour le facteur X₅. L'exploitation de ce plan nous donne accès aux coefficients b_i, qui correspondent aux poids des facteurs X_i.

Les quatre premiers facteurs (X1, X2, X3, X4) ne possèdent que deux niveaux. Ces facteurs sont codés afin que la valeur minimale déterminée précédemment corresponde à X = 0 :

- [Extractant] = 0.1 M,
- Température = 40°C,
- Purge = Sans,
- Extractant = NH₄H₂PO₄,
- Réducteur = Sans.

La valeur maximale correspond à X = 1 :

- [Extractant] = 0.5 M,
- Température = 75°C,
- Purge = Avec,
- Extractant = H₃PO₄.

Le facteur X5 possède trois niveaux qui sont donc codés X = 0 (Réducteur = Sans), X = 1 (Réducteur = Ac. Ascorbique 0.1 M) ou X = 2 (Réducteur = Ac Oxalique 0.1 M).

Ce codage permet d'obtenir la matrice suivante en variables codées du plan de criblage pour les extractants H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄ (Tableau 10).

Chapitre II : Matériel et méthodes

Tableau 10: Matrice en variables codées du plan de criblage pour les extractants H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$

N° Exp	[Extractant] (M) (X1)	Température (X2)	Purge (X3)	Extractant (X4)	Réducteur (X5)
1	0	1	1	0	0
2	0	0	1	1	1
3	0	1	0	1	2
4	0	0	0	0	0
5	1	0	0	1	0
6	1	1	0	0	1
7	1	0	1	0	2
8	1	1	1	1	0

3.1.3. Dopage des phases réceptrices

La totalité du matériel utilisé (sauf les tubes de 15 et 50 mL à usage unique en polypropylène (PP), Sarstedt®) pour la mesure de l'arsenic est préalablement lavé selon le protocole suivant : 48 h dans un bain d' HNO_3 10 % puis rincé 3 fois à l'eau déminéralisée, puis 3 fois à l'EUP.

Tout d'abord, des phases réceptrices ont été dopées en triplicat avec 5 ng d' As^{III} et 15 ng d' As^V seuls ou en mélange. Les quantités d'arsenic dopées sur les phases réceptrices ainsi que le ratio des concentrations entre l' As^{III} et l' As^V ont été choisis pour être représentatifs des masses captées par des DGT-FH exposées lors des opérations de gestion sédimentaires sur le Rhône en 2016 (Chapitre V). Ces masses sont typiques de celles qui pourraient être fixées sur une phase réceptrice d'une DGT-FH exposée sur une durée de 7 à 15 jours dans une rivière peu ou pas contaminée en arsenic (concentrations en arsenic total dissous de l'ordre de $1 \mu g.L^{-1}$). La quantité d' As^V est majoritaire comme dans la plupart des cours d'eau. La quantité d' As^{III} est assez faible pour être représentative des eaux de surface peu contaminées mais assez élevée pour pouvoir être analysée et quantifiée de façon fiable (= 10 x LQ, si la totalité de l' As^{III} est extraite de la phase réceptrice).

Deux triplicats ont donc été dopés avec une seule espèce d'arsenic afin d'obtenir des informations sur l'interconversion entre espèces, principalement l'oxydation de l' As^{III} en As^V .

3.1.4. Elution des phases réceptrices

Les phases réceptrices dopées ont été placées dans des tubes en verre de 15 mL (Pyrex tube, Corning Incorporated®) à l'aide d'une pince en plastique. Ensuite, 1 mL de la solution extractante a été ajouté à l'aide d'une micropipette (Finnpipette®). Les tubes ont été fermés à l'aide d'un bouchon en Téflon® puis placés dans le micro-ondes.

Une fois le programme terminé et le micro-ondes refroidi ($T < 35^\circ C$), les échantillons ont été filtrés à l'aide d'une seringue en PP (SOFT-JECT®, VWR®) et d'un filtre PVDF 0.2 μm (Rotilabo®, Roth®) dans un vial en verre adapté à l'HPLC (SUPELCO®, Sigma-Aldrich®).

3.1.5. Analyse de l'arsenic par HPLC-ICP-MS

Les analyses de spéciation de l'arsenic dans les éluats de phases réceptrices sont réalisées par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (HPLC-ICP-MS, Phase mobile : Tampon hydrogéné/dihydrogénophosphate d'ammonium 25 mM + 2.5 % acétonitrile ; débit : $1.5 mL.min^{-1}$; colonne : Hamilton® PRPX-100, 15

cm, diamètre interne 4.6 mm, diamètre des particules 10 μm ; HPLC : 1100 Series HPLC, Agilent® ; ICP-MS : X Series II, Thermo Electron®) en accord avec la norme française NF XP T90-140 (AFNOR 2013) (Figure 21). Les espèces inorganiques de l'arsenic sont séparées par chromatographie d'échange d'ions. Les espèces de l'arsenic passent ensuite dans l'ICP-MS où elles sont ionisées à l'aide d'un plasma induit à haute fréquence avant d'être quantifiées à l'aide d'un quadripôle qui sépare les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) en vue de leur détection et de leur quantification grâce à un étalonnage externe.

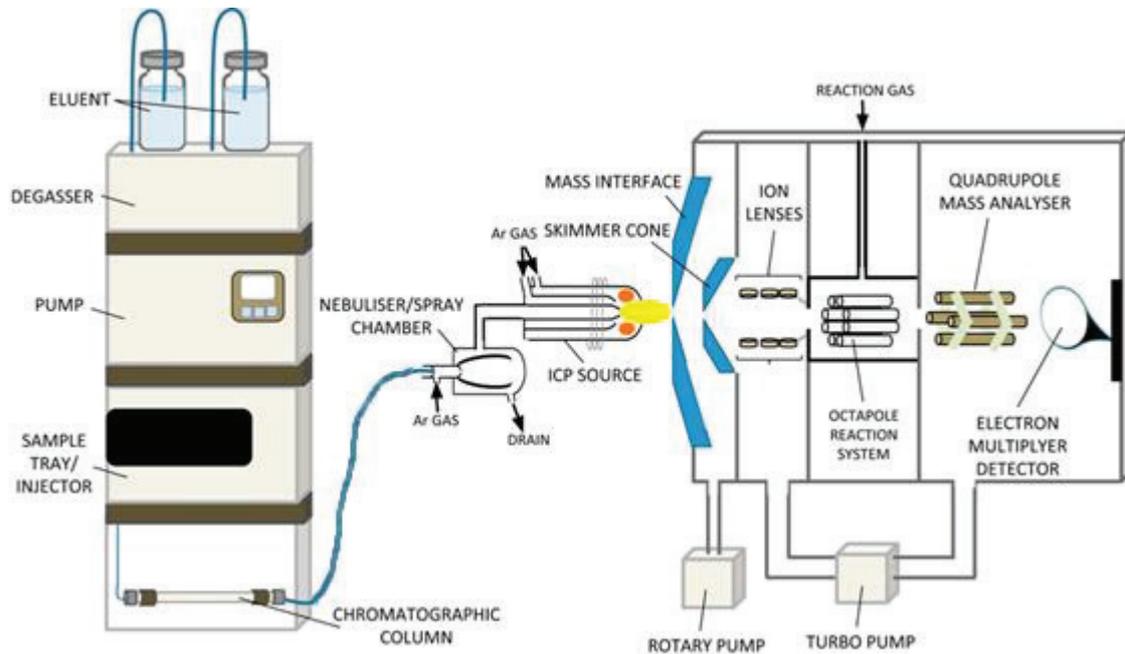


Figure 21 : Schéma du couplage HPLC-ICP-MS d'après Delafiori *et al.* (2016)

Les LQ pour As^{III} et As^{V} sont égales à $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. La justesse de l'analyse est confirmée par l'analyse simultanée d'autocontrôles préparés au laboratoire à partir de standards certifiés (SPEX CertiPrep®).

3.2. Développement d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure partir d'une seule phase réceptrice DGT

3.2.1. Objectif

L'expérimentation mise en place a pour objectif de développer une méthode reproductible d'extraction et d'analyse des espèces du mercure préalablement piégées sur une phase réceptrice 3M permettant de quantifier simultanément le mercure inorganique Hg^{II} et le méthylmercure MeHg à des concentrations similaires à celles retrouvées naturellement dans l'environnement. En effet, la méthode du laboratoire de chimie des milieux aquatiques dans sa configuration actuelle ne permet pas d'évaluer simultanément les concentrations en mercure inorganique et en méthylmercure préalablement piégées sur la phase réceptrice de la DGT. Pour évaluer simultanément les deux concentrations, l'approche mise en œuvre consiste en l'utilisation de la double dilution isotopique associée à une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (DDI-GC-ICP-MS) qui repose sur la modification simultanée de deux rapports isotopiques via deux dopages ($^{201}\text{MeHg}$ et ^{199}Hg) réalisés sur un échantillon.

3.2.2. Dopage des phases réceptrices

La totalité du matériel utilisé (sauf les tubes de 15 et 50 mL à usage unique en polypropylène (PP), Sarstedt®) pour la mesure du mercure est préalablement lavé selon le protocole suivant : 48 h dans un bain d'HNO₃ 10 % puis 48 h dans un bain d'HCl 10 %, puis rincé 3 fois à l'eau déminéralisée, puis 3 fois à l'eau ultra-pure (EUP, Elga®).

Tout d'abord, dix phases réceptrices ont été dopées avec 1 ng d'Hg^{II} et 0.1 ng de MeHg. Les quantités de mercure dopées sur les phases réceptrices sont représentatives des masses captées par des DGT-3M exposées lors des campagnes terrain sur la Deûle (Chapitre VI). Ces masses sont typiques de celles qui pourraient être fixées sur une phase réceptrice d'une DGT-3M exposée sur une durée de 7 à 15 jours dans des rivières françaises avec des concentrations en mercure de l'ordre de dizaine de ng.L⁻¹ en supposant que la diffusion des deux espèces se fait de façon quasiment similaire. La quantité d'Hg^{II} est majoritaire comme dans la plupart des cours d'eau. La quantité de MeHg est assez faible pour être représentative des eaux de surface peu contaminées mais assez élevée pour pouvoir être analysée et quantifiée de façon fiable. Ainsi, le ratio entre la quantité de MeHg (0.1 ng) et celle d'Hg total (1.1 ng) est supérieur aux pourcentages de méthylmercure qui peuvent être retrouvés en milieu naturel et équivalent aux pourcentages maximaux retrouvés dans des conditions anoxiques favorisant la méthylation (1-10 %).

Les phases réceptrices ont été dopées avec des quantités appropriées d'un standard d'Hg^{II} enrichi avec l'isotope 199 et d'un standard de MeHg enrichi avec l'isotope 201 dans un tube à élution de 5 mL en PP (Dutscher®) préalablement annoté et contenant 0.5 mL d'EUP (Elga®). Les quantités de standard à ajouter sont calculées à partir de la quantité de mercure et de méthylmercure dopées sur les phases réceptrices afin de modifier significativement les ratios isotopiques entre le ²⁰¹MeHg et le ²⁰²MeHg ($R_{\text{naturel}} = 0.44$; $R_{\text{modifié}} \sim 1$) et entre le ¹⁹⁹Hg^{II} et le ²⁰²Hg^{II} ($R_{\text{naturel}} = 0.56$; $R_{\text{modifié}} \sim 1$) (Figure 22). Les tubes contenant les phases réceptrices sont laissés au repos durant 1 à 2 h avant élution.

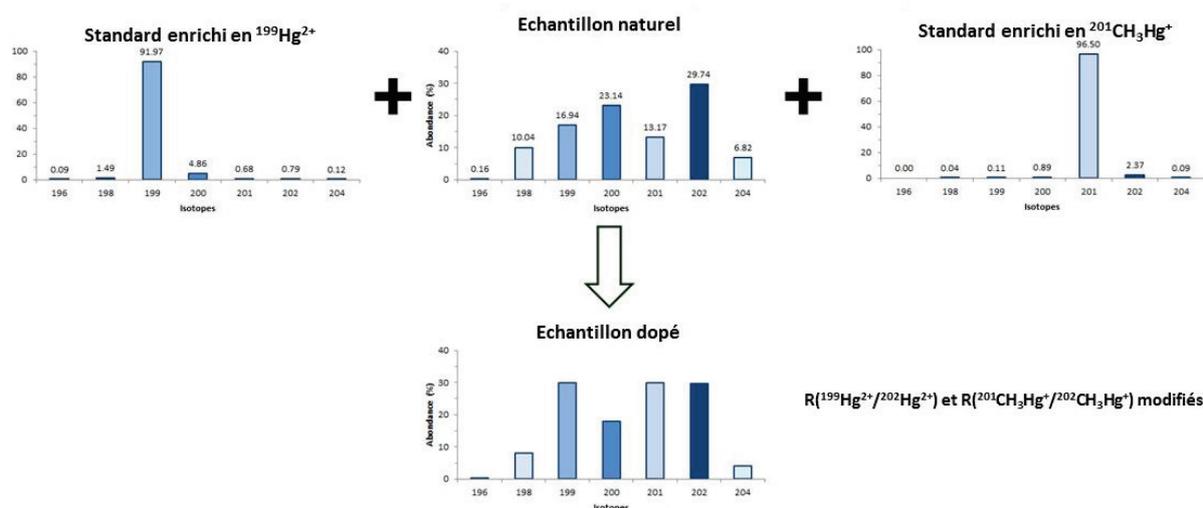


Figure 22 : Schéma représentant la modification des ratios isotopiques de l'échantillon suite au dopage de l'échantillon naturel avec deux standards enrichis

3.2.3. Elution des phases réceptrices

Les phases réceptrices sont ensuite récupérées puis placées à nouveau dans des tubes à élution de 5 mL en PP (Dutscher®) préalablement annotés (codification identique à celle du piston). Ensuite, 4 mL d'une solution de Thiourée à 1.3 mM dans HCl 0.1 M sont introduits dans chacun des tubes. Les tubes sont placés sur un agitateur orbital digital (SK-0330-PRO, Dutscher®) durant une nuit.

3.2.4. Dérivation des espèces du mercure

Ensuite, 3 mL de l'échantillon sont récupérés puis introduits dans des flacons en verre ambré borosilicaté de 40 mL (Wheaton®, Dutscher®) dans lesquels sont ajoutés 5 mL de tampon acétate 1 M (CH₃COONa, Suprapur®, Merck® et CH₃COOH, Suprapur®, Merck®). Le pH est ensuite vérifié (pH = 3.9) afin d'obtenir un rendement optimum de l'étape de dérivation des espèces du mercure. Enfin, sont ajoutés 300 µL d'isooctane (LiChrosolv®, Merck®) puis 500 µL de tétra-n-propylborate de sodium (NaBPr₄, 1 % m/v, Sigma-Aldrich®). Les échantillons sont ensuite agités énergiquement à la main afin de maximiser le passage des espèces du mercure propylées de la phase aqueuse vers la phase organique et ainsi le rendement de l'extraction liquide-liquide. Enfin, la phase organique surnageante est récupérée (~200 µL) et introduite dans un vial ambré (VWR®) avec insert (VWR®).

3.2.5. Analyse par DDI-GC-ICP-MS

L'analyse est ensuite réalisée par double dilution isotopique et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (DDI-GC-ICP-MS ; colonne : Restek® MXT-1, 30 m ; GC : TRACE GC Ultra, Thermo Electron® ; ICP-MS : X Series II, Thermo Electron®) (Paragraphe 2.2.1.2). Sa justesse est confirmée par l'analyse simultanée d'autocontrôles préparés au laboratoire à partir de standards certifiés (Alfa-Aesar®). L'analyse de blancs permet de contrôler le bruit de fond analytique et les éventuelles contaminations survenues lors de l'analyse.

Les chromatogrammes obtenus permettent, grâce à l'intégration des pics chromatographiques, de déterminer quatre ratios isotopiques pour le Hg²⁺ et le CH₃Hg⁺ : $R_{Hg^{2+}}^{\frac{201}{202}}$, $R_{Hg^{2+}}^{\frac{199}{202}}$, $R_{CH_3Hg^+}^{\frac{201}{202}}$ et $R_{CH_3Hg^+}^{\frac{199}{202}}$ (Figure 23).

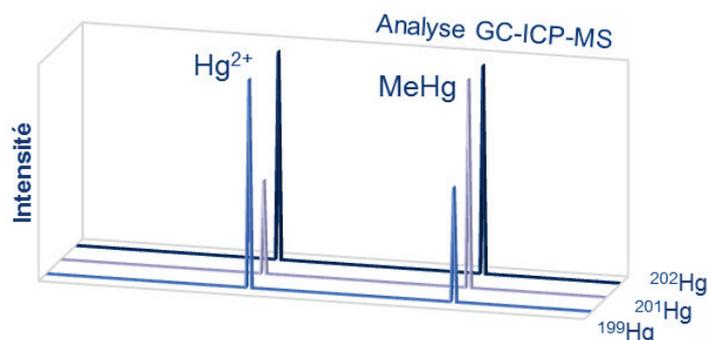


Figure 23 : Exemple de chromatogramme obtenu suite à l'analyse d'un échantillon au dopage de celui-ci avec deux standards enrichis

3.2.6. Calcul des masses de Hg²⁺ et de CH₃Hg⁺ piégées sur la phase réceptrice

Dans le cas de la double dilution isotopique, le calcul des quantités de Hg²⁺ et de CH₃Hg⁺ est plus complexe que lors de la dilution isotopique simple puisqu'il est nécessaire de prendre en compte l'interconversion entre les deux espèces (i.e. la méthylation de Hg²⁺ en CH₃Hg⁺ et la déméthylation de CH₃Hg⁺ en Hg²⁺) via l'estimation des constantes de méthylation α et de déméthylation β (Équation 13).



De plus, le standard d'Hg²⁺ enrichi avec l'isotope 199 contient une faible quantité de CH₃Hg⁺ et également une faible quantité des autres isotopes du mercure qu'il convient de corriger. Il en est de même pour le standard de CH₃Hg⁺ enrichi avec l'isotope 201.

Les calculs détaillés permettant d'obtenir les quantités de Hg²⁺ et de CH₃Hg⁺ sont détaillé en Annexe 2.

4. Stratégie d'échantillonnage mise en œuvre pour évaluer la capacité des DGT à intégrer la variabilité spatio-temporelle des métaux dissous et de la spéciation du mercure et de l'arsenic

4.1. Exposition des DGT sur le terrain

Le montage des DGT est réalisé au fur et à mesure des besoins pour les expositions sur le terrain. Pour chaque série de montage, des DGT supplémentaires qui ne sont pas exposées sur le terrain sont préparées (blancs DGT). Elles restent au réfrigérateur à 4°C et sont démontées, éluées et analysées en même temps que les DGT exposées sur le terrain. Elles servent ainsi de contrôle sur la qualité de la confection des DGT en laboratoire et permettent de déterminer les quantités de contaminants inorganiques présents dans les DGT avant exposition (i.e. le niveau des blancs).

Les DGT sont exposées à minima en triplicat afin d'augmenter la fiabilité et la robustes des données. Une codification a été mise en place afin d'assurer la traçabilité des DGT (Annexe 3).

Chapitre II : Matériel et méthodes

Avant leur déploiement sur le terrain, les sacs zippés contenant les DGT sont placés dans une glacière avec des pains de glace. Sur le terrain, l'opérateur porte des gants pour toutes les étapes de manipulation des DGT. L'opérateur évite tout contact avec la membrane des DGT et privilégie le contact avec le piston. Les DGT sont sorties des sacs zippés en PE et placées sur le dispositif d'exposition qui varie en fonction du site :

- Cagettes et portoirs en plastique, fixés à la berge au moyen de cordes et lestés, utilisés classiquement au LAMA et dans le cadre de cette thèse sur le Rhône et la Deûle (Figure 24a et b) ;
- Dispositif en plexiglass, fabriqué sur place au Chili en l'absence de cagettes, adapté au nombre de DGT déployées sur chaque site du bassin versant du Lac Rapel (n = 18) (Figure 24c) ;
- Portoirs accrochés sur une corde adaptée au déploiement des DGT en milieu lacustre avec une bouée accrochée en surface et un lest en profondeur pour assurer la verticalité et la position du système, utilisé sur le lac Rapel dans le cadre de cette thèse (Figure 24d) ;
- Flacon percés en polyéthylène compatibles avec les systèmes d'accroche des « canister » utilisés pour l'exposition des POCIS, plus facilement adaptables en cas de changements rapides de hauteurs d'eau dans la rivière que les cagettes et donc déployés sur le Gier dans le cadre de cette thèse (Figure 24e et f).

Grâce à ces systèmes d'exposition, dans la mesure du possible, les DGT sont positionnées parallèle au courant. La date et l'heure de déploiement seront rigoureusement relevées. La température de l'eau est enregistrée en continu (une mesure toutes les 5 min) à l'aide d'un capteur (Tiny Tag, Aquatic 2) durant le déploiement des DGT lorsque cela est réalisable. Après quelques jours à quelques semaines d'exposition, les DGT sont récupérées en notant la date et l'heure de leur retrait de l'eau. Celles-ci sont rincées avec l'eau du site dans un récipient type « seau » afin d'éliminer tout excès de particules, biofouling ou tout corps étranger. Les DGT sont ensuite introduites dans des sacs en PE puis placées dans une glacière avec des pains de glace avant leur retour au laboratoire. Si les DGT sont très souillées, elles sont de nouveau nettoyées au laboratoire à l'aide d'EUP puis sont placées directement dans le réfrigérateur à 4°C avant démontage et élution/dosage.

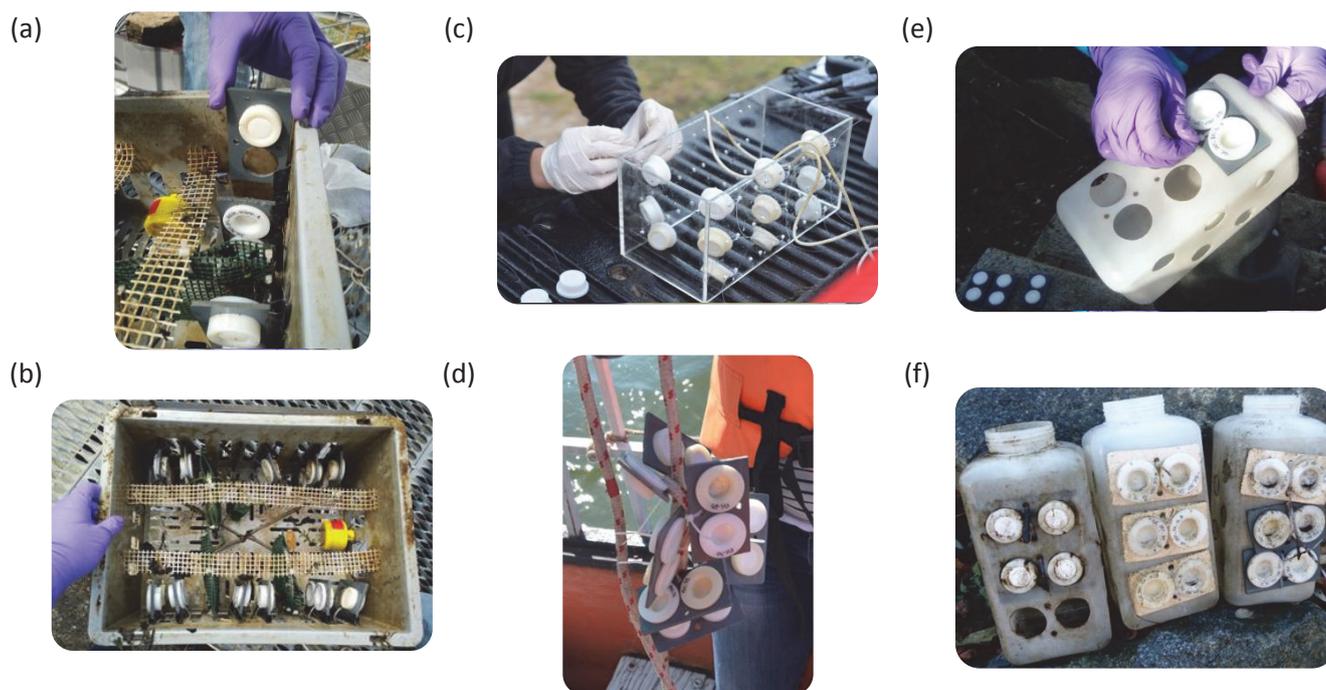


Figure 24 : Dispositifs d'exposition des DGT utilisés pour les différents sites étudiés : (a) et (b) cagette en plastique et portoirs mis en place lors des opérations de gestion sédimentaire sur le Rhône et sur la Deûle ; (c) dispositif en plexiglass mis en place sur les rivières du Chili ; (d) portoirs accrochés sur une corde mis en place sur le lac Rapel au Chili ; (e) et (f) flacons percés en polyéthylène (HDPE) mis en place sur le site du Gier

4.2. Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

4.2.1. Objectifs

L'objectif de cette étude est d'évaluer la pertinence des DGT pour intégrer des pics de contaminations transitoires, notamment d'arsenic labile, et des changements de spéciation, à large échelle spatiale, lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours. Cette pertinence a été évaluée via la comparaison de mesures ponctuelles et intégratives dans l'eau.

4.2.2. Zone d'étude

Cette étude porte sur le bassin versant du Rhône (95 590 km²), l'un des plus grands fleuves de France et d'Europe (longueur = 812 km ; débit moyen à l'embouchure = 1690 m³.s⁻¹). Du Lac Léman à la mer Méditerranée, ce fleuve est équipé de nombreuses infrastructures (écluses, barrages, centrales hydroélectriques, centrales nucléaires) qui rendent sa gestion complexe. L'Arve est un affluent torrentiel du Rhône dont la confluence avec celui-ci est située à Genève en amont des barrages suisses de Verbois et Chancy Pougny (Figure 25). En raison des quantités importantes de MES transportés par cet affluent, le comblement moyen annuel de ces barrages est estimé à 0.5 millions de m³. Ce comblement engendre des risques d'inondations pour la ville de Genève. Afin de transférer les sédiments accumulés vers l'aval, les opérationnels mènent de façon régulière des opérations de gestion sédimentaires (Figure 26). Ces opérations permettent d'évacuer les sédiments stockés dans les réservoirs vers l'aval via l'ouverture totale ou partielle des vannes de fond des barrages. Elles sont menées depuis 1942, année de construction du barrage de Verbois, à un rythme triennal en

moyenne. Ainsi, la stratégie d'échantillonnage mise en place a été construite autour des opérations de gestion sédimentaire programmées en mai 2016.

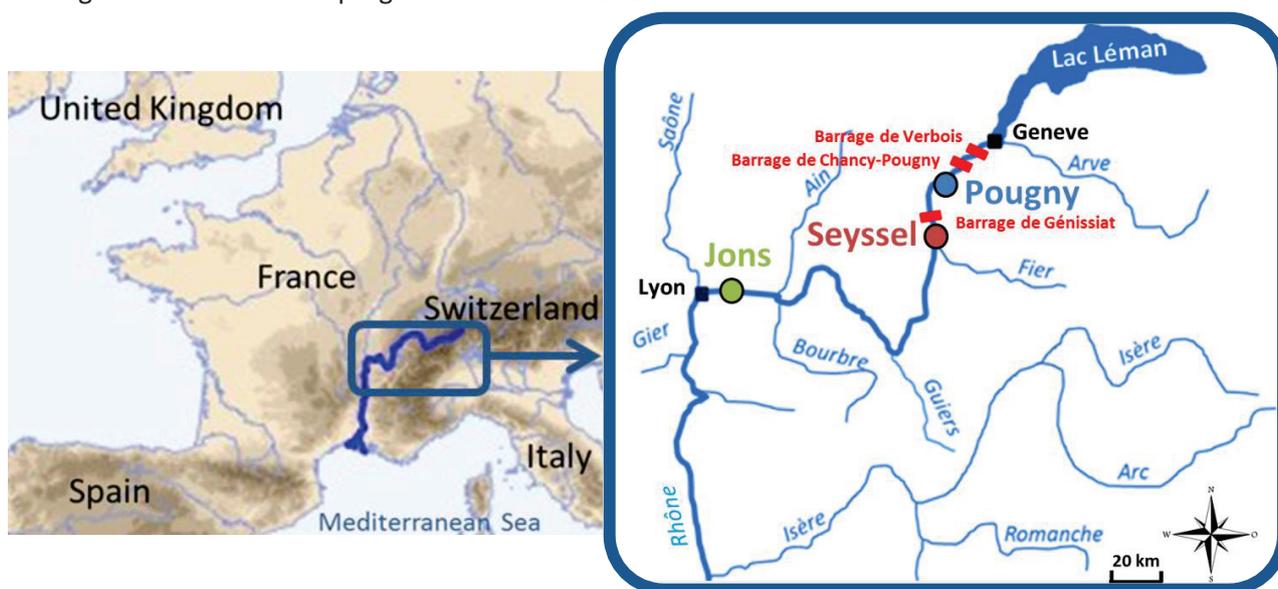


Figure 25 : Site d'étude sur le Haut-Rhône (France), du lac Léman à la ville de Lyon et position des trois sites d'échantillonnage sur le Rhône (Pougny, Seyssel et Jons)

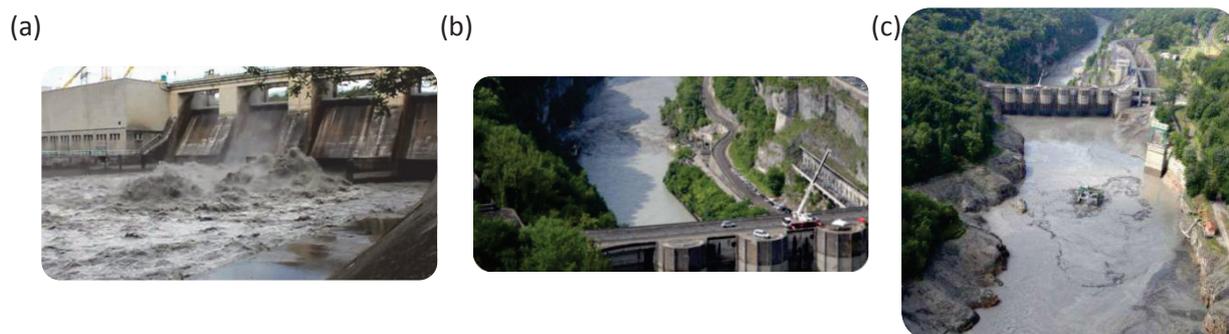


Figure 26 : Photos des opérations de gestion sédimentaires menées sur le Rhône : (a) barrage de Verbois ; (b) et (c) barrage de Génissiat

4.2.3. Stratégie d'échantillonnage

Les opérations de gestion sédimentaires se sont déroulées sur une période de 12 jours entre le 20 et le 31 mai 2016. Notre stratégie d'échantillonnage s'est déroulée sur une période un peu plus longue permettant de distinguer 3 périodes (7 jours avant les opérations de gestion sédimentaires, 14 jours centrés sur les opérations de gestion sédimentaire et 13 jours après ces opérations) pour établir un état initial, mesurer les changements durant l'évènement et identifier un retour à l'état initial (Figure 28).

Trois stations sur le Rhône ont été suivies durant cette campagne à Pougny, Seyssel et Jons respectivement localisés 10, 45 et 160 km en aval du barrage de Verbois (Figure 25 et Figure 27).

Chapitre II : Matériel et méthodes

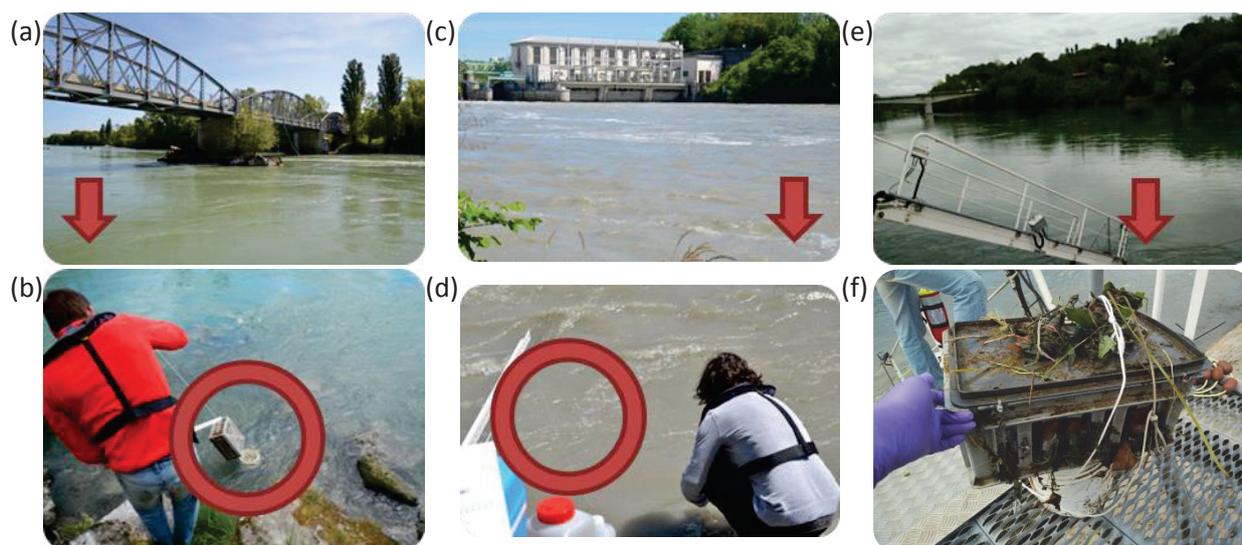


Figure 27 : Photos des trois sites d'échantillonnage sur le Rhône : (a et b) Pougny, (c et d) Seyssel et (e et f) Jons ; les flèches et les ronds rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT

Des échantillons ponctuels d'eau ont été prélevés à chaque station 14 fois durant la totalité de la campagne (3 échantillons avant l'évènement, 6 pendant et 5 après l'évènement ; Figure 28). La phase dissoute a uniquement été analysée sur ces échantillons d'eau.

Quatre types de DGT (DGT-CH pour les métaux cationiques, DGT-FH pour l'arsenic, DGT-3M pour le mercure et le méthylmercure et DGT-3M* pour les arsénites) ont été déployés en triplicat sur chacun des sites d'échantillonnage pour chacune des périodes étudiées.



Figure 28 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place à Pougny, Seyssel et Jons entre le 12 mai et le 14 juin 2016

En parallèle, les paramètres suivant ont été mesurés sur le terrain : pH, conductivité, turbidité, % $O_{2(d)}$; et en laboratoire : concentration en MES, concentrations en anions et cations majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) et concentration en carbone organique dissous.

4.3. Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle journalière

4.3.1. Objectifs

L'objectif de cette étude est d'évaluer la pertinence des DGT pour intégrer les variations temporelles des concentrations mercure et méthylmercure à une échelle temporelle courte, i.e. l'échelle jour/nuit, en lien avec le trafic fluvial. Cette pertinence a été évaluée via la comparaison de mesures ponctuelles et intégratives dans l'eau.

4.3.2. Zone d'étude

Cette étude porte sur le bassin versant de la Deûle (1071 km²), un affluent de la Lys et sous-affluent de l'Escaut très impacté par les activités métallurgiques de fonderie (longueur = 60 km ; débit moyen à sa confluence = 8 m³.s⁻¹). Le site d'échantillonnage est situé à Auby, quelques centaines de mètres en aval d'une fonderie de minerai de zinc (Nyrstar), d'une usine métallurgique (VM Building Solutions, ex-Umicore) et 5 km en amont de l'ancienne usine métallurgique MetalEurop qui était implantée jusqu'en 2003 en rive gauche de la Deûle sur la commune de Noyelles-Godault (Figure 29 et Figure 30). Ce site industriel est très connu en raison des pollutions qu'il a pu engendrer par le passé et qui sont encore visibles aujourd'hui. En effet, les sols, les sédiments et les eaux de ce bassin versant sont notamment très contaminés en Cd, Cu, Pb, Zn et Hg (Kadlecová *et al.* 2012).

La Deûle est une rivière en partie canalisée et est équipée de nombreuses écluses pour faciliter la navigation fluviale. Ce passage de péniches engendre une importante remobilisation des particules en raison d'une faible profondeur de lit et de la finesse de ces particules. Ces remobilisations ont lieu au cours de la journée en présence de trafic et les particules sédimentent à nouveau au cours de la nuit. De précédentes études de la contamination métallique par voltamétrie ont montré que cette remobilisation de particules était responsable d'une augmentation des concentrations en Pb et Zn électrolabiles dans la colonne d'eau (Superville *et al.* 2014). Ainsi, des variations jour/nuit des concentrations en Pb et Zn électrolabiles ont été mises en évidence dans ce milieu. De plus, d'autres études ont montré une forte contamination des sédiments de la Deûle par le mercure via des carottages sédimentaires (Kadlecová *et al.* 2012, Daye *et al.* 2015, Ouddane *et al.* 2015). Ainsi, la stratégie d'échantillonnage mise en œuvre sur ce bassin versant a été construite autour d'un échantillonnage ponctuel à un pas de temps resserré sur des périodes avec et sans trafic fluvial.

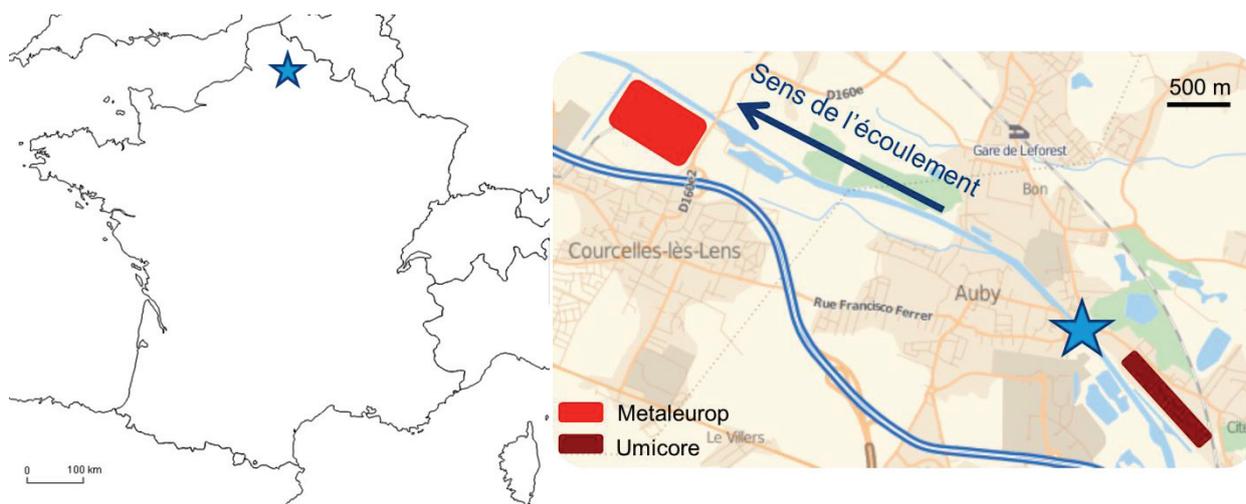


Figure 29 : Carte du site d'étude (représenté par une étoile bleue) situé en aval de l'usine VM Building Solutions (ex-Umicore) et en amont de l'ancien site de MetalEurop actuellement en remédiation par Suez



Figure 30 : Photos du site d'échantillonnage sur la Deûle ; à gauche, l'amont de la rivière par rapport au site d'échantillonnage et à droite l'aval de la rivière ; la flèche et les ellipses rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT

4.3.3. Stratégie d'échantillonnage

Le suivi des concentrations en contaminants inorganiques sur la Deûle a été réalisé sur une période de 2 semaines (Figure 31). Une période sans trafic fluvial a d'abord été suivie durant les 5 premiers jours de la première semaine car des travaux sur l'écluse en aval empêchaient la navigation. Les prélèvements ponctuels d'eau de surface, depuis la berge, à l'aide d'une canne de prélèvement, ont été répartis comme suit : 70 échantillons sur la première semaine et 1 échantillon sur la deuxième semaine. Durant la première semaine, la fréquence d'échantillonnage était très élevée avec 10 échantillons par 24 h. Les phases dissoute et particulaire ont été analysées séparément sur ces échantillons d'eau.

Deux types de DGT (DGT-CH pour les métaux cationiques et DGT-3M pour le mercure et le méthylmercure) ont été déployés en quintuplicats sur 3 périodes distinctes : 1 quintuplicat la première semaine, un autre la deuxième semaine et un dernier sur les deux semaines.

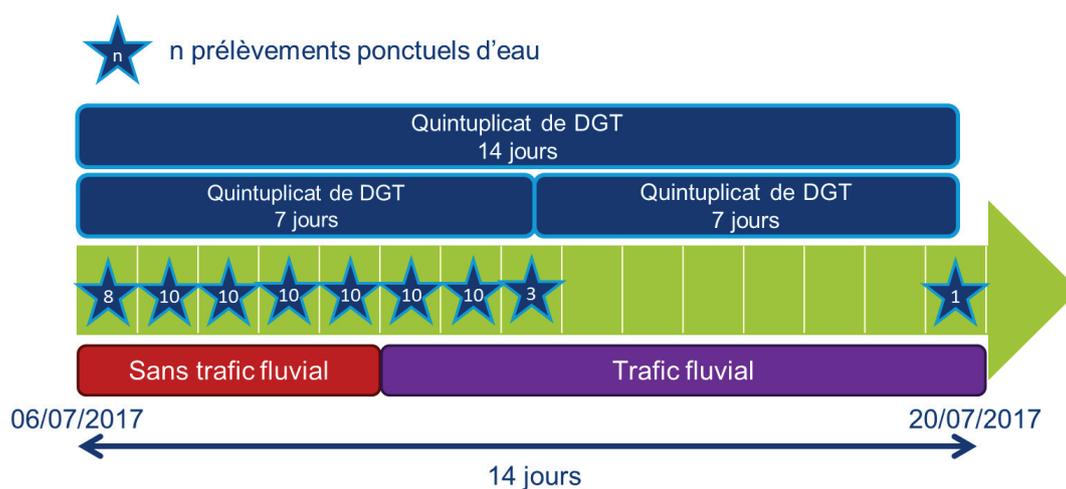


Figure 31 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place à Aubry entre le 6 et le 20 juillet 2017 pour mesurer les variations temporelles journalières et diurnes

En parallèle, les paramètres suivant ont été mesurés sur le terrain : pH, conductivité, % $O_{2(d)}$; et en laboratoire : concentration en MES, concentration en ammonium (NH_4^+) et en sulfates (SO_4^{2-}) et concentration en carbone organique dissous.

4.4. Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle saisonnière

4.4.1. Objectifs

L'objectif de cette étude est d'évaluer la pertinence des DGT pour intégrer les variations temporelles des concentrations mercure à une échelle temporelle longue, i.e. l'échelle de l'année, en lien avec l'alternance des saisons et des conditions hydrologiques. Cette pertinence est évaluée via la comparaison de mesures ponctuelles et intégratives dans l'eau.

4.4.2. Zone d'étude

Cette étude porte sur le bassin versant du Gier (406 km²), un affluent du Rhône (longueur = 40 km ; débit moyen à sa confluence = 3.16 m³.s⁻¹) (Figure 32). Le site d'échantillonnage est situé à Givors, quelques centaines de mètres en amont de la confluence du Gier et du Rhône (Figure 33). Le Gier est soumis à de fortes variations de débit en fonction des saisons. En effet, son débit moyen au mois d'août est de 1.14 m³.s⁻¹ tandis que le débit maximum enregistré le 2 décembre 2003 est égal à 338 m³.s⁻¹. Son bassin versant est soumis à des pressions anthropiques importantes de la part de l'agriculture (53 % de la surface du bassin) et des aires urbaines et industrielles (11 % de la surface du bassin).

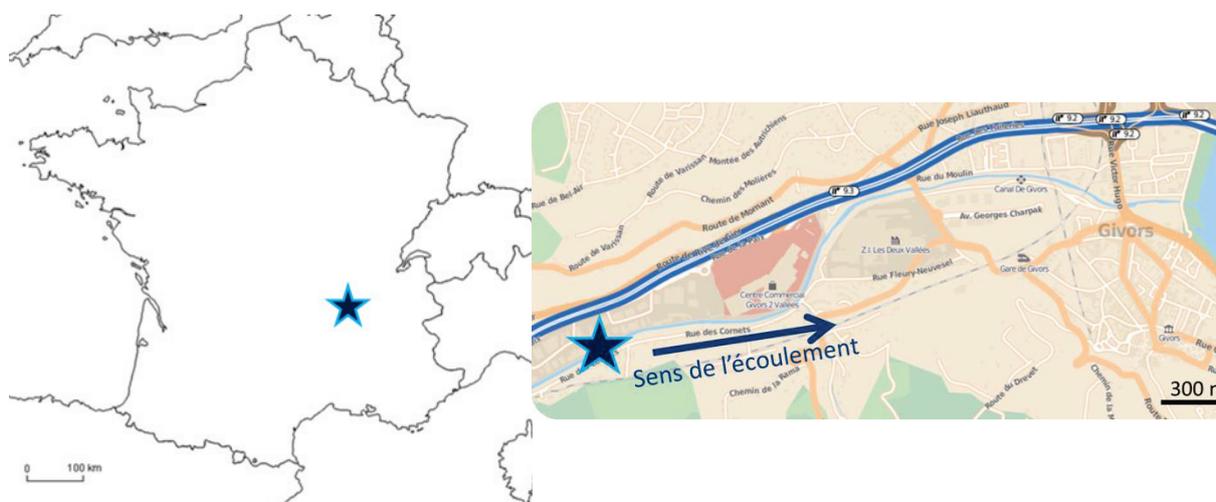


Figure 32 : Carte du site d'étude (représenté par une étoile bleue) sur le bassin versant du Gier, situé en amont de la ville de Givors et de la confluence avec le Rhône



Figure 33 : Photos du site d'échantillonnage sur le Gier ; les ellipses rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT

4.4.3. Stratégie d'échantillonnage

Le suivi des concentrations en contaminants inorganiques sur le Gier a été réalisé sur une période d'un an (Figure 34). Les prélèvements ponctuels ont été réalisés tous les 15 jours en moyenne, représentant 27 échantillons sur l'année complète.

Les DGT-3M pour le mercure et le méthylmercure ont été déployés en triplicats. Les triplicats ont été exposés sur une durée moyenne de 15 jours tout au long de l'année représentant au total 26 triplicats sur l'année complète.

Des pièges à particules ont été exposés sur site en parallèle et relevés toutes les 4 semaines pour étudier le mercure particulaire.

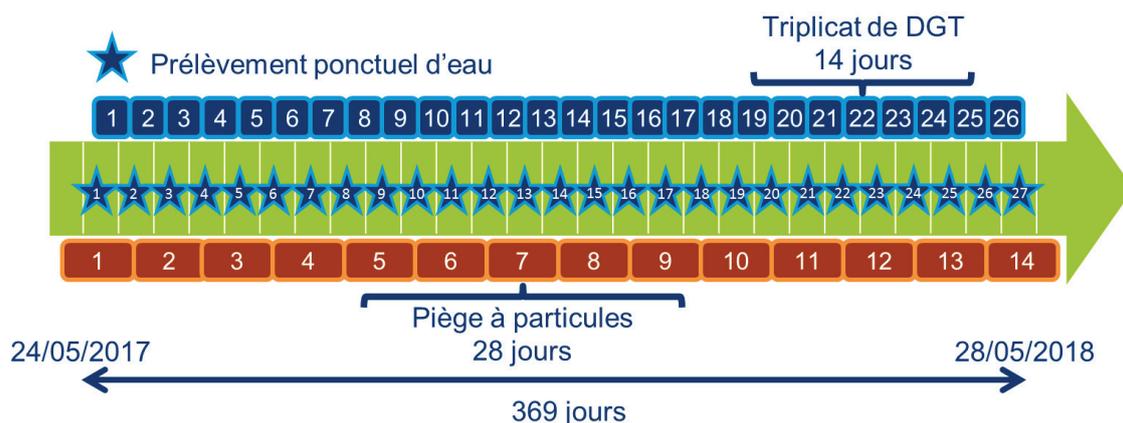


Figure 34 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place à Givors entre le 24 mai 2017 et le 28 mai 2018

En parallèle, les paramètres suivant ont été mesurés sur le terrain : pH, conductivité, % $O_{2(d)}$; et en laboratoire : concentration en MES, concentrations en anions et cations majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) et concentration en carbone organique dissous.

4.5. Application de l'outil DGT pour l'évaluation spatiale des concentrations en As et Hg d'un réservoir artificiel au Chili

4.5.1. Objectifs

Les objectifs de cette étude sont d'évaluer la pertinence des DGT pour : (i) mesurer le mercure et spéciation dans un lac artificiel où des conditions anoxiques sont suspectées en amont du barrage du lac Rapel (Chili) ; (ii) intégrer les variations spatiales de contaminations en contaminants inorganiques entre les différents affluents du lac mais également au sein de la colonne d'eau via des expositions à différentes profondeurs du lac.

4.5.2. Zone d'étude

Le site d'étude se situe sur le bassin versant du Lago Rapel au Chili, 150 km au sud de Santiago. Ce lac artificiel d'une capacité de 700 millions de m^3 a été créé suite à la construction de la centrale électrique de Rapel en 1968. Il est alimenté principalement par le Río Cachapoal et le Río Tinguiririca et donne, à son tour, naissance au Río Rapel (Figure 35). La présence de mines en amont sur certains affluents (Río Cachapoal et Estero Caren plus particulièrement) du Lago Rapel représente une probable source de contaminations inorganiques et en particulier de mercure de longue date sur ce bassin versant. Ce lac représente en lui-même une confluence entre son bras est (E) et son bras sud (S). De ce fait et de par la diversité des affluents du Lago Rapel, ce bassin versant présente des gradients de contaminations importants et un terrain propice à la méthylation potentielle du mercure rendant ce site intéressant pour l'étude des variations spatiales des contaminations et de la spéciation de ces contaminants, en particulier pour le mercure. Ainsi, la stratégie d'échantillonnage mise en œuvre a été déployée sur l'ensemble du bassin versant sur une courte période (5 jours).

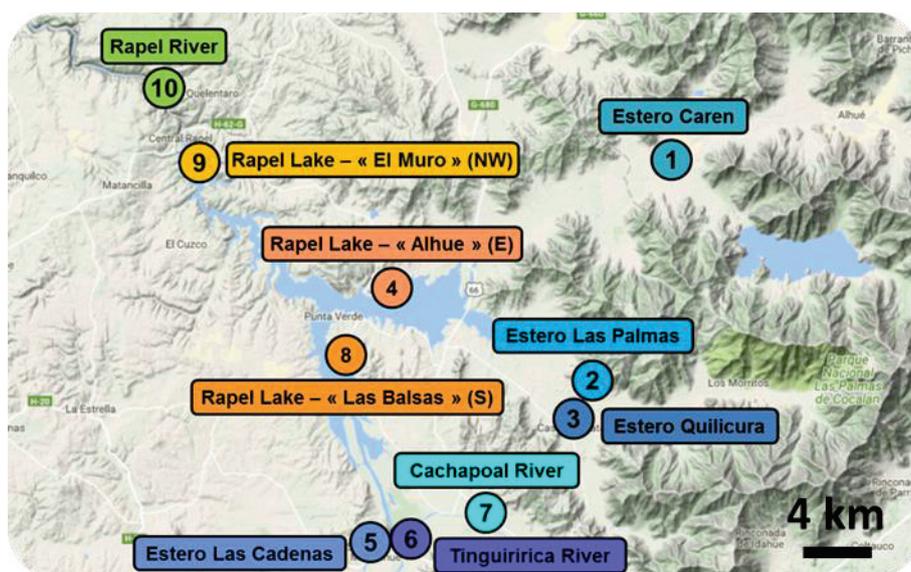


Figure 35 : Site d'étude sur le bassin versant du Lago Rapel (Chili) et position des dix sites d'échantillonnage

4.5.3. Stratégie d'échantillonnage

Le suivi des concentrations en contaminants inorganiques sur le bassin versant du Lago Rapel a été réalisé sur une période de 5 jours (Figure 36).

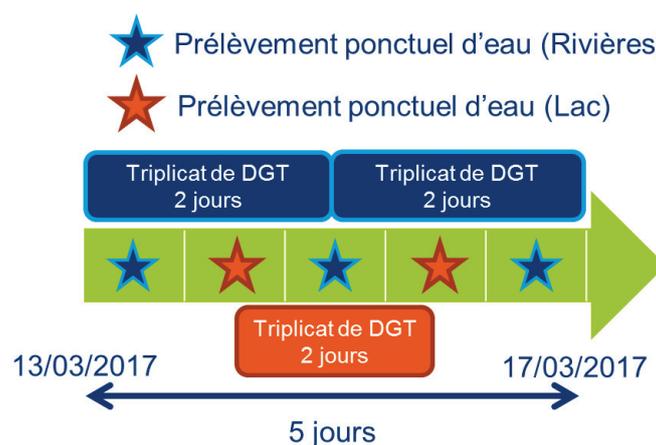


Figure 36 : Représentation schématique de la stratégie d'échantillonnage mise en place sur le bassin versant du Lago Rapel entre le 13 et le 17 mars 2017

Dix stations sur ce bassin versant ont été suivies durant cette campagne : 6 affluents du Lago Rapel (Estero Las Cadenas, Río Tinguiririca, Río Cachapoal, Estero Quilicura, Estero Las Palmas et Estero Caren), la rivière en aval du barrage (Río Rapel) et trois points d'échantillonnage sur le Lago Rapel lui-même (Lago Rapel – NO, Lago Rapel – E, Lago Rapel – S) (Figure 37).



Figure 37 : Photos de trois sites d'échantillonnage sur le bassin versant du Lac Rapel : (a) Lago Rapel – NO, (b) et (c) Estero Quilicura ; la flèche et les ellipses rouges indiquent sur chaque image le lieu d'exposition des DGT

Des échantillons ponctuels d'eau ont été prélevés à 3 reprises (1^{er}, 3^{ème} et 5^{ème} jour) sur les affluents et le Río Rapel et à 2 reprises (2^{ème} et 4^{ème} jour) aux trois points de prélèvements positionnés sur le Lago Rapel. Les phases dissoute et particulaire ont été analysées séparément sur ces échantillons d'eau.

Trois types de DGT (DGT-CH pour les métaux cationiques, DGT-FH pour l'arsenic et DGT-3M pour le mercure et le méthylmercure) ont été déployés en triplicat sur chacun des sites d'échantillonnage. Pour les affluents et le Río Rapel, les premiers triplicats ont été déployés entre le 1^{er} et le 3^{ème} jour tandis que des deuxièmes triplicats ont été déployés entre le 3^{ème} et le 5^{ème} jour. Pour les 3 points d'échantillonnage sur le lac Rapel, les triplicats ont été déployés entre le 2^{ème} et le 4^{ème} jour de la campagne terrain.

Au point le plus aval sur le lac Rapel, les DGT ont été exposées à trois profondeurs différentes afin d'étudier les variations spatiales de contaminations au sein de la colonne d'eau.

En parallèle, les paramètres suivant ont été mesurés sur le terrain : pH, conductivité, % O_{2(d)}; et en laboratoire : concentrations en anions majeurs (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻) et concentration en carbone organique dissous.

5. Prélèvements des eaux et analyse des anions et cations majeurs, du carbone organique dissous et des contaminants inorganiques dans les fractions dissoute et particulaire

5.1. Mesures de terrain

Lors de chaque prélèvement d'échantillon sur le terrain, la température, le pH, la conductivité, et l'oxygène dissous sont mesurés à l'aide d'un multimètre de terrain (Multiline® Multi 3430 IDS, WTW). La turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre (Neotek-Ponsel, Odeon, PNEPA sensor).

5.2. Prélèvement, préparation et analyse des anions et cations majeurs, du carbone organique dissous, des contaminants inorganiques et de la spéciation du mercure et de l'arsenic dans la fraction dissoute des échantillons ponctuels

5.2.1. Prélèvement

L'eau de surface est échantillonnée directement dans le cours d'eau, à la main depuis la rive à environ 20 cm de la surface à l'aide de plusieurs flacons : i) un flacon de 2 L en polyéthylène (PET) (Dutscher®) pour l'analyse des concentrations en matières en suspension (MES), des anions (chlorures Cl^- , nitrates NO_3^- , nitrites NO_2^- , phosphates PO_4^{3-} et sulfates SO_4^{2-}) et des cations (sodium Na^+ , potassium K^+ , magnésium Mg^{2+} , calcium Ca^{2+} et ammonium NH_4^+) majeurs, des contaminants inorganiques dissous (Li, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Tl, Pb, U) et de la spéciation de l'arsenic ; ii) une bouteille en verre de 250 mL pour l'analyse du carbone organique dissous (COD) ; iii) une bouteille en Téflon® de 500 mL pour l'analyse du mercure dissous. Tous ces échantillons sont conservés à l'abri de la lumière dans une glacière réfrigérées jusqu'au retour au laboratoire.

5.2.2. Filtration des échantillons

Au retour au laboratoire, maximum 48 h après leur prélèvement, les échantillons pour l'analyse des anions et cations majeurs et de la spéciation de l'arsenic sont filtrés à l'aide d'une seringue avec filtre 0.45 μm en PVDF (Polyvinylidene fluoride) (filtre seringue, Puradisc™ FP30, Whatman™) et conservés à l'abri de la lumière au réfrigérateur à 4°C dans des tubes de 50 mL en PP (Sarstedt®). Les échantillons pour l'analyse du COD sont également filtrés à l'aide d'une seringue avec filtre 0.45 μm en PVDF (filtre seringue, Millex-HV, Merck®), acidifiés (0.5 % v/v HCl 30 % Suprapur®, Merck®) puis conservés à 4°C. L'eau de surface pour l'analyse des contaminants inorganiques est filtrée à l'aide d'un porte-filtre avec filtre PVDF 0.45 μm (filtre seringue, Puradisc™ FP30, Whatman™) (permettant la récupération du filtre pour analyse ultérieure de la fraction particulaire) et acidifiés (0.5 % v/v HNO_3 65 % Suprapur®, Merck®) et conservés à 4°C dans des tubes en PP de 50 mL (Sarstedt®). Pour le mercure, les échantillons sont filtrés à l'aide d'un porte filtre avec filtre Téflon® 0.45 μm (Hydrophilic PTFE LCR membrane filter, Merck®) (permettant la récupération du filtre pour analyse ultérieure de la fraction particulaire), acidifiés (0.5 % v/v HCl 30 % Suprapur®, Merck®) et conservés dans des bouteilles en Téflon® soigneusement fermées et protégées de sacs zippés en PP.

5.2.3. Analyse de la fraction dissoute

5.2.3.1. Anions et cations majeurs

Les analyses des anions et cations majeurs dans les échantillons d'eau sont réalisées par chromatographie ionique (IC Flex 930, Metrohm) selon les normes NF EN ISO 10304-1 (AFNOR 2009b) et NF EN ISO 14911 (AFNOR 1999). Les anions et cations (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) dissous sont séparés dans la colonne par chromatographie d'échange d'ions, puis sont quantifiés par conductimétrie. Les incertitudes analytiques prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité sont calculées selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) et égales en moyenne à 7 % (min : 6 % pour Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- et PO_4^{3-} ; max : 10 % pour NH_4^+) (Annexe 1).

Les limites de quantification (LQ) sont déterminées à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) (Annexe 1).

5.2.3.2. Carbone organique dissous

Les concentrations de COD sont déterminées grâce à un analyseur C/N (Multi N/C® 3100, Analytikjena) selon la norme NF EN 1484 (AFNOR 1997). Le carbone organique présent dans l'eau est oxydé en dioxyde de carbone (CO₂) par combustion puis quantifié, soit directement, soit après réduction (sous forme de méthane par exemple (CH₄)) par spectrométrie infrarouge. L'incertitude analytique prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité est calculée selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) et est égale à 12 % (Annexe 1). La limite de quantification (LQ) est déterminée à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) et est égale à 0.2 mg.L⁻¹ (Annexe 1).

5.2.3.3. Contaminants inorganiques dissous

Les contaminants inorganiques sont mesurés dans les échantillons d'eau par ICP-MS (X Series II, Thermo Electron) selon la norme NF EN ISO 17294 (AFNOR 2016b) à l'aide d'une calibration externe (Multi-Element Standard, SCP33MS, SCP Science) et d'une correction de la dérive instrumentale par ajouts de standards internes (Y, Rh, Ho) dans une matrice HNO₃ 0.5 %. L'analyse de blancs (EUP + 0.5 % HNO₃ : 65 % Suprapur®, Merck®) permet de contrôler le bruit de fond analytique et les éventuelles contaminations. Les incertitudes analytiques prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité sont calculées selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) et égales en moyenne à 15 % (min : 12 % pour Co ; max : 20 % pour Zn) (Annexe 1). Les limites de quantification (LQ) sont déterminées à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) (Annexe 1).

La justesse de l'analyse est systématiquement vérifiée à l'aide de matériaux de référence certifiés (MRC : TMRain-04, eau de pluie filtrée ; TM27.3, eau lacustre filtrée ; SCP Science, Environnement Canada). Pour le TMRain-04, la justesse de l'analyse ainsi que sa reproductibilité sont respectivement comprises entre 98.5 (Mn) et 138 % (Zn) et entre 3.8 (Co) et 10 % (Pb). Pour le TM27.3, la justesse de l'analyse ainsi que sa reproductibilité sont respectivement comprises entre 96 (Pb) et 108 % (Zn) et entre 4.9 (Cd) et 7.7 % (As).

5.2.3.4. Spéciation de l'arsenic dissous

Les analyses de spéciation de l'arsenic dissous (As^{III} et As^V) dans les échantillons d'eau sont réalisées par HPLC-ICP-MS selon les conditions décrites pour les analyses des éluats de phases réceptrices FH détaillées au paragraphe 3.1.5.

5.2.3.5. Mercure dissous

L'analyse du mercure dissous est réalisée par spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (CV-AFS) après réduction des espèces du mercure (Cossa *et al.* (2004) et US-EPA standard Method 1631 (US-EPA 2002)). Tout d'abord, 0.5 % de BrCl sont ajoutés dans 30 mL d'échantillon d'eau afin d'oxyder tout le mercure en Hg^{II}. L'excès d'oxydant est ensuite réduit via l'ajout de 0.25 %

$\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Le mercure dissous est ensuite réduit à l'état gazeux sous forme d' Hg^0 par le chlorure d'étain (SnCl_2 , $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) en milieu acide puis entraîné à l'aide d'un gaz inerte vers un piège d'or où il sera amalgamé pour être pré-concentré. Le chauffage du piège d'or entraîne ensuite une relibération du mercure par destruction des amalgames or/mercure qui est ensuite analysé par spectroscopie de fluorescence atomique à vapeur froide (CV-AFS, Mercur[®], Analytikjena). La justesse de l'analyse est confirmée par l'analyse simultanée d'autocontrôles préparés au laboratoire à partir de standards certifiés (PlasmaCAL, SCP Science). L'incertitude analytique prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité est calculée selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) et égale à 8.8 % (Annexe 1). La limite de quantification (LQ) est déterminée à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) et égale à $0.25 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$ (Annexe 1).

5.2.3.6. Méthylmercure dissous

La totalité du matériel utilisé pour la mesure du méthylmercure est préalablement lavé selon le protocole suivant : 48 h dans un bain d' HNO_3 10 % puis 48 h dans un bain d' HCl 10 %, puis rincé 3 fois à l'eau déminéralisée, puis 3 fois à l'eau ultra-pure (EUP, Elga[®]).

L'analyse du méthylmercure est adaptée des méthodes de Monperrus *et al.* (2005) et Rodríguez Martín-Doimeadios *et al.* (2003).

Dans un flacon en verre ambré borosilicaté de 40 mL (Wheaton[®], Dutscher[®]), 25 mL d'échantillon d'eau sont dopés à l'aide d'une quantité appropriée de standard de MeHg enrichi avec l'isotope 201. La quantité de standard à ajouter est calculée à partir de la quantité de mercure total préalablement déterminée dans ces échantillons par CV-AFS et d'un pourcentage théorique de méthylmercure afin de modifier significativement le ratio isotopique entre le $^{201}\text{CH}_3\text{Hg}^+$ et le $^{202}\text{CH}_3\text{Hg}^+$ ($R_{\text{naturel}} = 0.44$; $R_{\text{modifié}} \sim 1$). Dans chaque tube, sont ensuite ajoutés 500 μL de tampon acétate 1 M (CH_3COONa , Suprapur[®], Merck[®] et CH_3COOH , Suprapur[®], Merck[®]) puis 100 μL d'ammoniaque (NH_3 , 25 %, Suprapur[®], Merck[®]). Le pH est ensuite vérifié (pH = 3.9) afin d'obtenir un rendement optimum de l'étape de dérivation des espèces du mercure. Enfin, sont ajoutés 300 μL d'isooctane (LiChrosolv[®], Merck[®]) puis 500 μL de tétra-n-propylborate de sodium (NaBPr_4 , 1 % m /v, Sigma-Aldrich[®]) pour réaliser l'étape de dérivation ainsi que l'extraction liquide-liquide. Les échantillons sont ensuite agités énergiquement à la main afin de maximiser le passage des espèces du mercure propylées de la phase aqueuse vers la phase organique et le rendement de l'extraction liquide-liquide. Enfin, la phase organique surnageante est récupérée ($\sim 200 \mu\text{L}$) et introduite dans un vial ambré (VWR[®]) avec insert (VWR[®]).

L'analyse est ensuite réalisée par dilution isotopique et chromatographie en phase gazeuse couplée à spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ID-GC-ICP-MS ; Colonne : Restek[®] MXT-1, 30 m ; GC : TRACE GC Ultra, Thermo Electron[®] ; ICP-MS : X Series II, Thermo Electron[®]) selon les mêmes paramètres que pour l'analyse du méthylmercure dans les DGT, définis au paragraphe 2.2.1.2. La justesse et la reproductibilité est confirmée par l'analyse simultanée d'au minimum un triplicat d'autocontrôles préparés au laboratoire à partir de standards certifiés (Alfa-Aesar[®]). L'analyse de blancs permet de contrôler le bruit de fond analytique et les éventuelles contaminations survenues lors de l'analyse. La limite de quantification (LQ) est déterminée à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) et égale à $0.05 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$.

5.3. Prélèvement, préparation et analyse des contaminants inorganiques et du mercure dans la fraction particulaire

5.3.1. Prélèvement et prétraitement

Les matières en suspension ont été recueillies au moyen de deux techniques différentes en fonction des contraintes environnementales (charge en MES par exemple) ou techniques : i) par filtration sur filtre pré-pesé et prélavé (utilisée sur le bassin versant du lac Rapel et sur la Deûle) ; ii) à l'aide d'un piège à particules (PAP) (utilisée sur le Gier).

5.3.1.1. Filtration

Pour les contaminants inorganiques, un échantillon d'eau est prélevé dans la rivière dans une bouteille de 2 L en PET comme indiqué ci-dessus (paragraphe 5.2.2). Au retour au laboratoire, cette eau est filtrée à l'aide d'un porte filtre (support de membrane de filtration Nalgene®, Dutscher®) et d'un filtre PVDF de porosité 0.45 µm (Durapore®, Merck®) préalablement lavé (48 h HNO₃ 10 %, 3 rinçages à l'eau déminéralisée puis 3 rinçage à l'EUP) puis séché à 40°C (étuve ULE 400, Memmert®), placé dans une boîte de pétri (Merck®) et pesé (balance LE244S, Sartorius®). Une fois les particules recueillies sur le filtre, celui-ci est remplacé dans une boîte de pétri puis séché à 40°C dans l'étuve. Ensuite, le filtre est pesé à nouveau afin de connaître la quantité de particules s'y étant accumulées, puis conservé dans une boîte de pétri dans un dessiccateur avant minéralisation.

5.3.1.2. Piège à particules

Le piège à particules permet, une fois installé dans la rivière, de collecter les particules pendant une période donnée (Masson *et al.* 2018). Le piège à particules est une boîte en acier inoxydable de haute qualité permettant à l'eau de passer à l'intérieur grâce à trois ouvertures positionnées à l'avant et à l'arrière de la boîte (Figure 38). A l'intérieur de cette boîte, la vitesse de l'eau est ralentie par deux plaques en acier inoxydables qui forcent le flux d'eau à passer en dessous de la première puis au-dessus de la deuxième plaque induisant également une sédimentation des particules dans deux collecteurs distincts. Ce piège à particules est installé ~20 cm sous la surface de l'eau afin qu'il reste complètement immergé durant toute la période d'exposition même en cas de baisse de la hauteur d'eau. Les MES sont ensuite récupérées dans les deux collecteurs à l'aide d'une spatule en Téflon® puis transférées dans une bouteille de 2 L en verre ambré. L'eau surnageante est ensuite enlevée par siphonage. Enfin, les MES récupérées sont congelées à -40°C, puis lyophilisées (lyophilisateur VirTis Benchtop® K) et broyées (broyeur planétaire à billes en agate, Retsch® PM 100).

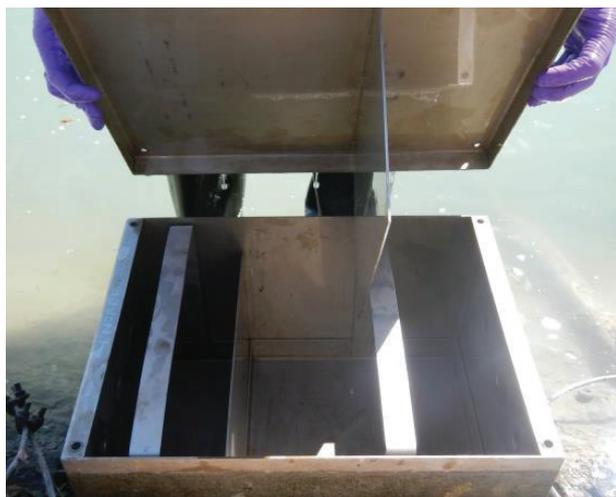
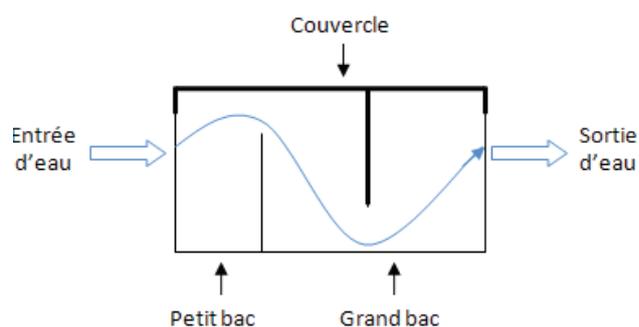


Figure 38 : Piège à particules



5.3.2. Analyse des matières en suspension

5.3.2.1. Contaminants inorganiques particulaires

- Minéralisation des matières en suspension

Les MES sont minéralisées à l'eau régale (mélange 3:1 d'acide chlorhydrique 30 % et d'acide nitrique 65 % de qualité Suprapur[®], Merck[®]) selon les normes NF EN 13346 (AFNOR 2000) et NF EN ISO 15587-1 (AFNOR 2002). Cette minéralisation permet de déterminer les métaux extractibles en milieu acide (adsorbés, liés aux carbonates, hydroxydes, matière organique, sulfure) mais pas les métaux inclus dans les silicates. Les éléments extractibles par l'eau régale ne peuvent donc pas être qualifiés de « totaux » ; ils ne peuvent pas non plus être considérés comme étant la partie « biodisponible » car la méthode d'extraction à l'eau régale est trop agressive pour être représentative d'un quelconque processus biologique. L'échantillon préparé et séché est soumis à l'action d'eau régale par chauffage dans un four micro-ondes (Système de minéralisation micro-ondes, Mars 6, CEM[®]) dans un réacteur fermé (MARSXpress Vessels).

Les MES obtenues par piège à particules sont homogénéisées par agitation avant prélèvement d'un aliquote de 300 mg introduit dans un réacteur micro-ondes Téflon[®] de 75 mL (MARSXpress Vessels). Ensuite 6 mL d'HCl 30 % Suprapur[®] (Merck[®]) puis 2 mL d'HNO₃ 65 % Suprapur[®] (Merck[®]) sont ajoutés dans le réacteur. L'ensemble est ensuite mélangé puis laissé au repos 1 h environ à température ambiante afin de permettre soit une décarbonatation, soit une oxydation lente de la matière organique de l'échantillon. L'échantillon est ensuite chauffé progressivement à 180°C (rampe de 10 min ; puissance = 1500 W), puis cette température est maintenue pendant 15 min.

Les filtres ayant recueilli des MES (masse minimale de MES = 5 mg) sont directement introduits dans un réacteur micro-ondes Téflon[®] de 10 mL (MARSXpress Vessels) dans lequel sont ensuite ajoutés 3 mL d'eau régale (i.e. 2.25 mL d'HCl 30 % Suprapur[®] (Merck[®]) puis 750 µL d'HNO₃ 65 % Suprapur[®] (Merck[®])). L'ensemble est ensuite mélangé puis laissé au repos 1 h environ à température ambiante. L'échantillon est ensuite chauffé progressivement à 50°C (rampe de 5 min ; puissance = 1500 W), puis cette température est maintenue pendant 5 min. Par la suite, l'échantillon est porté graduellement à 100°C (rampe de 5 min ; puissance = 1500 W) et gardé à cette température pendant 5 min pour finir

par être chauffé à 160°C (rampe de 15 min ; puissance = 1500 W) et conservé à cette température durant 40 min.

Le minéralisât est ensuite repris avec quelques millilitres d'eau ultra-pure et transvasé dans un tube en PP (Sarstedt®) de 15 mL (filtres) ou 50 mL (MES solides). Les réacteurs micro-ondes et leurs bouchons sont rincés à 3 reprises avec de l'EUP. La solution de rinçage est également introduite dans le tube en PP. Après refroidissement, le tube est complété jusqu'à 15 ou 50 mL avec de l'EUP. L'échantillon est ensuite agité manuellement puis conservé au réfrigérateur et à l'abri de la lumière avant analyse.

- **Analyse des contaminants inorganiques dans les matières en suspension**

Les contaminants inorganiques sont quantifiés dans les MES par ICP-MS (X Series II, Thermo Electron) selon la norme NF EN ISO 17294 (AFNOR 2016b) à l'aide d'une calibration externe (Multi-Element Standard, SCP33MS, SCP Science) et d'une correction par standards internes (Y, Rh, Ho). La matrice est une matrice Eau régale 2 %. Pour atteindre ce pourcentage d'acide dans les échantillons, ces derniers sont dilués au minimum d'un facteur 4. Pour certains éléments dont la concentration est plus importante, une dilution d'un facteur 10 est appliquée pour leur analyse par ICP-MS.

L'analyse de blancs minéralisation et de blancs analytiques (EUP + 2 % Eau régale) permet de contrôler les éventuelles contaminations survenues respectivement lors de la minéralisation ou lors de l'analyse ainsi que le bruit de fond analytique. Les incertitudes analytiques prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité sont calculées selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) et égales en moyenne à 28 % (min : 23 % pour Mn et Fe ; max : 32 % pour As, Co et Cr) (Annexe 1). Les limites de quantification (LQ) sont déterminées à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) (Annexe 1).

La justesse de l'analyse est systématiquement vérifiée à l'aide de matériaux de référence certifiés (MRC : LGC-6187, sédiment de rivière ; LGC Standards® certifié pour une minéralisation à l'eau régale et IAEA-158, sédiment marin, IAEA certifié pour une minéralisation totale). Pour le LGC6187, la justesse de la minéralisation et de l'analyse ainsi que sa reproductibilité sont respectivement comprises entre 94.1 (Ni) et 104 % (Cd) et entre 3.5 (Pb) et 9.5 % (Fe) en fonction des éléments considérés. Pour l'IAEA-158, la justesse de la minéralisation et de l'analyse ainsi que sa reproductibilité sont respectivement comprises entre 66.5 (Cr) et 101 % (Cu) et entre 5.6 (Cd) et 21.5 % (Cu) en fonction de l'élément considéré.

5.3.2.2. Mercure particulaire

Le mercure dans les MES est directement quantifié par spectroscopie d'absorption atomique (AAS, Direct Mercury Analyzer, DMA80, Milestone) via une calibration externe (Hg standard, Merck®) selon la méthode standardisée EPA 7473 (US-EPA 1998). Un matériel de référence certifié (IAEA-458, marine sediment, IAEA) permet de vérifier la justesse de l'analyse (99 %) ainsi que la reproductibilité de celles-ci (coefficient de variation = 4.1 %). L'incertitude analytique prenant en compte la reproductibilité de la méthode ainsi que la répétabilité est calculée selon la norme NF XP T90-220 (AFNOR 2003) et égale à 29 % (Annexe 1). La limite de quantification (LQ) est déterminée à partir de la norme française NF T90-210 (AFNOR 2009a) et égale à 0.01 mg.kg⁻¹ (Annexe 1).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

1. Développement en laboratoire d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces inorganiques de l'arsenic à partir d'une seule phase réceptrice DGT

L'ensemble des expérimentations menées dans le cadre des développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic par l'outil DGT ont été réalisées en collaboration avec l'équipe Spectrométries Plasma, Couplages et Spéciation de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) de Lyon (UMR 5280).

1.1. Contexte et objectifs

De façon générale, les études pour la mesure de l'arsenic à partir d'une DGT équipée d'une phase réceptrice ferrihydrite portent sur l'arsenic total et non sur sa spéciation (Panther *et al.* 2008a, Gontijo *et al.* 2016). De plus, l'extraction utilisée classiquement pour la phase réceptrice ferrihydrite modifie la spéciation des espèces, et n'est donc pas adaptée à l'étude des arsénites (As^{III}) et des arsénates (As^V). Fontanella *et al.* (2012) ont proposé une méthode d'extraction de As^{III} et de As^V d'une phase réceptrice ferrihydrite à l'aide d' HNO_3 0.28 M, adaptée d'une méthode développée par Huang *et al.* (2010) pour l'étude de la spéciation de l'arsenic dans le riz. Cependant, l'emploi de cette méthode n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants en raison de l'oxydation de As^{III} lors de l'extraction. Il est donc nécessaire de mettre en place une méthode d'extraction reproductible avec de bons rendements d'extraction de As^{III} et de As^V , tout en limitant l'oxydation de As^{III} en As^V .

Des études préliminaires ont permis d'écarter les extractants suivants : acide chlorhydrique (HCl), acide nitrique (HNO_3) et hydroxylamine ($NH_2OH \cdot HCl$) qui engendrent des changements de spéciation et dont les rendements d'extraction de As^{III} et de As^V sont inférieurs à 20 %.

La phase réceptrice ferrihydrite étant majoritairement composée d'oxydes de fer, les extractants que nous avons testés sont communément utilisés pour l'extraction de As^{III} et de As^V sur les phases porteuses de type oxydes de fer dans les sols et sédiments.

Ainsi, les trois extractants suivants ont été testés dans le cadre de cette thèse : le tampon oxalate (Demesmay-Guilhin 1992, Montperrus *et al.* 2002, Lock *et al.* 2016), l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) (Thomas *et al.* 1997a, Montperrus *et al.* 2002, Pizarro *et al.* 2003a, Iserte *et al.* 2004), et le dihydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$) (Lock *et al.* 2016).

D'autres facteurs ont également été pris en compte pour élaborer cette méthode d'extraction :

- ajout d'un agent réducteur dans la solution extractante pour limiter l'oxydation de As^{III} en As^V (Garcia-Manyes *et al.* 2002, Ruiz-Chancho *et al.* 2005, Giral *et al.* 2010) : acide ascorbique, acide oxalique ;
- purge préalable de la solution extractante à l'argon pour limiter l'oxydation de As^{III} en As^V par l'oxygène dissous (Garcia-Manyes *et al.* 2002, Ruiz-Chancho *et al.* 2005) ;
- extraction assistée par micro-ondes pour favoriser et accélérer l'extraction de As^{III} et de As^V (Thomas *et al.* 1997a, Garcia-Manyes *et al.* 2002, Montperrus *et al.* 2002, Ruiz-Chancho *et al.* 2005, Rahman *et al.* 2009, Giral *et al.* 2010).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Pour optimiser les différents facteurs identifiés pour l'extraction de l'As^{III} et de l'As^V, tout en limitant l'oxydation de l'As^{III} en As^V, des plans de criblage ont été mis en place. Ces plans, préliminaires aux plans d'expérience, permettent une sélection des facteurs influents sans tenir compte des interactions entre les facteurs. La symétrie des facteurs étant requise (mêmes bornes) et les concentrations des extractants testés étant différentes, deux plans de criblage distincts ont été réalisés : un plan de criblage pour le tampon oxalate et un second pour H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄. Ainsi, dans le 1^{er} plan de criblage, l'acide ascorbique était l'unique agent réducteur testé, l'extractant tampon oxalate étant composé d'acide oxalique.

L'interprétation du plan de criblage a été réalisée via 5 réponses distinctes. En effet, les comportements de l'As^{III} et de l'As^V peuvent différer lorsqu'ils sont seuls ou en mélange durant l'étape d'extraction. Toutefois, les étudier uniquement en mélange ne permet pas d'obtenir de données sur la conversion de l'As^{III} en As^V puisque l'As^{III} converti en As^V est mesuré conjointement à l'As^V extrait. Ainsi, suite à l'extraction de l'As^{III} et de l'As^V d'un triplicat de phases réceptrices, les 5 réponses suivantes ont été obtenues :

- Phases réceptrices dopées uniquement en As^{III}
 - Y₁ = rendement d'As^{III} non converti
 - Y₂ = rendement As^{III} converti en As^V
- Phases réceptrices dopées uniquement en As^V
 - Y₃ = rendement d'As^V
- Phases réceptrices dopées avec le mélange d'As^{III} et d'As^V
 - Y₄ = rendement d'As^{III} non converti
 - Y₅ = rendement d'As^V (extrait + converti)

1.2. Résultats du premier plan de criblage : Extractant – Tampon oxalate

Le premier plan de criblage comporte 8 expériences dont les conditions sont définies dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage spécifique au tampon oxalate

N° Exp	[Tampon oxalate] (M) (X1)	Température (°C) (X2)	Purge (X3)	Réducteur (X4)
1	0.3	40	Sans	Ac. Ascorbique 0.1 M
2	0.3	75	Sans	Ac. Ascorbique 0.1 M
3	0.3	75	Avec	Sans
4	0.3	40	Avec	Sans
5	0.1	75	Sans	Sans
6	0.1	40	Sans	Sans
7	0.1	40	Avec	Ac. Ascorbique 0.1 M
8	0.1	75	Avec	Ac. Ascorbique 0.1 M

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

1.2.1. Résultats bruts des rendements d'extraction

1.2.1.1. Phases réceptrices dopées uniquement en As^{III}

A l'issue de chaque expérience, les rendements d'As^{III} non converti (Y_1) et les rendements d'As^{III} converti en As^V (Y_2) ont été calculés pour les phases réceptrices dopées en As^{III} (Tableau 12).

Les rendements étudiés correspondent aux réponses Y_i sur lesquelles l'influence des facteurs est étudiée. Pour l'évaluation de la reproductibilité des triplicats de phases réceptrices DGT, les variances et les écarts types ont également été calculés.

Dans le cas des phases réceptrices dopées uniquement en As^{III}, pour répondre aux objectifs de ce plan de criblage, à savoir maximiser les rendements d'extraction de l'As^{III} et de l'As^V tout en limitant la conversion de l'As^{III} en As^V, la réponse Y_1 (rendement d'As^{III} non converti) doit être maximisée tandis que la réponse Y_2 (rendement As^{III} converti en As^V) doit être minimisée.

Pour les 8 expériences réalisées, les rendements d'As^{III} non converti (Y_1) sont compris entre 15 et 22 % tandis que les rendements d'As^{III} converti en As^V (Y_2) sont compris entre 29 et 43 %. Pour toutes les expériences, bien que les rendements soient faibles, ceux-ci sont reproductibles ($2.9 \leq \text{RSD} \leq 16\%$) sur les triplicats de phases réceptrices.

Tableau 12 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate pour les phases réceptrices dopées en As^{III}

N° Exp	Rendement As ^{III} non converti (%) Y_1	Rendement As ^{III} converti en As ^V (%) Y_2	Variance Rendement As ^{III} non converti	Variance Rendement As ^{III} converti	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As ^{III} non converti	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As ^{III} converti
1	18	35	7.8	3.4	2.8 (16 %)	1.8 (5.1 %)
2	22	35	4.8	7.3	2.2 (10 %)	2.7 (7.7 %)
3	15	38	3.8	1.2	1.9 (13 %)	1.1 (2.9 %)
4	17	43	2.3	2.2	1.5 (8.8 %)	1.5 (3.5 %)
5	16	32	1.0	4.7	1.0 (6.3 %)	2.2 (6.9 %)
6	16	30	1.4	2.0	1.2 (7.5 %)	1.4 (4.7 %)
7	16	33	1.8	1.8	1.3 (8.1 %)	1.3 (3.9 %)
8	20	29	1.3	5.4	1.1 (5.5 %)	2.3 (7.9 %)

1.2.1.2. Phases réceptrices dopées uniquement en As^V

De la même façon, les rendements d'extraction pour l'As^V (Y_3) ont été calculés ainsi que les variances et écarts types pour les phases réceptrices dopées en As^V (Tableau 13).

Dans le cas des phases réceptrices dopées uniquement en As^V, pour répondre aux objectifs de ce plan de criblage, à savoir maximiser les rendements d'extraction de l'As^{III} et de l'As^V tout en limitant la conversion de l'As^{III} en As^V, la réponse Y_3 (rendement d'As^V) doit être maximisée.

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Tableau 13 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate pour les phases réceptrices dopées en As^V

N° Exp	Rendement As ^V (%) Y ₃	Variance Rendement As ^V	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As ^V
1	34	0.61	0.8 (2.4 %)
2	35	28	5.3 (15 %)
3	33	4.8	2.2 (6.7 %)
4	30	3.2	1.8 (6.0 %)
5	28	3.6	1.9 (6.8 %)
6	19	5.0	2.2 (12 %)
7	24	0.38	0.6 (2.5 %)
8	31	12	3.5 (11 %)

Pour les 8 expériences réalisées, les rendements d'extraction pour l'As^V (Y₃) sont compris entre 19 et 35 %. Pour l'ensemble des expériences, bien que les rendements d'extraction de l'As^V (Y₃) soient faibles, ceux-ci sont reproductibles ($2.5 \leq RSD \leq 15\%$) sur les triplicats de phases réceptrices.

1.2.1.3. Phases réceptrices dopées avec le mélange d'As^{III} et d'As^V

Enfin, les rendements d'As^{III} non converti (Y₄) et d'As^V (extrait + converti) (Y₅) ont également été calculés pour les phases réceptrices dopées avec le mélange d'As^{III} et d'As^V (Tableau 14).

Dans le cas des phases réceptrices dopées avec le mélange d'As^{III} et d'As^V, pour répondre aux objectifs de ce plan de criblage, à savoir maximiser les rendements d'extraction de l'As^{III} et de l'As^V tout en limitant la conversion de l'As^{III} en As^V, les réponses Y₄ (rendement d'As^{III} non converti) et Y₅ (rendement d'As^V (extrait + converti)) doivent être maximisées. En effet, bien que l'As^{III} converti en As^V est mesuré conjointement à l'As^V extrait dans le cas de la réponse Y₅ (rendement d'As^V (extrait + converti)), la quantité d'As^V initialement dopée sur la phase réceptrice est trois fois supérieure à celle de l'As^{III}, la réponse Y₅ (rendement d'As^V (extrait + converti)) doit donc être maximisée, sans pouvoir contrôler la conversion.

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Tableau 14 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate pour les phases réceptrices dopées avec le mélange d'As^{III} et d'As^V

N° Exp	Rendement As ^{III} non converti (%) Y ₄	Rendement As ^V (extrait + converti) (%) Y ₅	Variance Rendement As ^{III}	Variance Rendement As ^V	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As ^{III}	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As ^V
1	16	43	1.0	22	1.0 (6.3 %)	4.7 (11 %)
2	18	37	3.6	81	1.9 (11 %)	9.0 (24 %)
3	13	36	12	12	3.4 (26 %)	3.4 (9.4 %)
4	13	54	8.5	116	2.9 (22 %)	10.8 (20 %)
5	13	34	6.8	132	2.6 (20 %)	11.5 (34 %)
6	12	33	4.3	104	2.1 (18 %)	10.2 (31 %)
7	13	38	2.0	47	1.4 (11 %)	6.9 (18 %)
8	16	31	2.5	0.16	1.6 (10 %)	0.4 (1.3 %)

Pour les 8 expériences réalisées, les rendements d'As^{III} non converti (Y₄) sont compris entre 12 et 18 % tandis que les rendements d'As^V (extrait + converti) (Y₅) sont compris entre 31 et 54 %. Ces rendements sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour phases réceptrices dopées uniquement en As^{III} et en As^V (rendements d'As^{III} non converti (Y₁) : 15 – 22 % ; rendements d'As^{III} converti en As^V (Y₂) : 29 – 43 % ; rendements d'extraction pour l'As^V (Y₃) : 19 – 35 %). Pour toutes les expériences, les rendements sont reproductibles (0.4 ≤ RSD ≤ 34 %) sur les triplicats de phases réceptrices. Cette reproductibilité est plus faible que lorsque les espèces sont étudiées seules (RSD ≤ 16 %) mais sont du même ordre de grandeur que la reproductibilité observée sur les triplicats de phases réceptrices exposés sur le terrain (Bretier *et al.* 2019).

1.2.1.4. Bilan pour l'ensemble des phases réceptrices

L'ensemble de ces résultats peut également être représenté sous forme de graphiques (Figure 39).

Les 8 expériences réalisées permettent d'obtenir des résultats relativement similaires qui ne permettent pas en tant que tel de conclure sur l'influence des facteurs (X₁ = Concentration du tampon oxalate ; X₂ = Température, X₃ = Purge et X₄ = Agent Réducteur) sur les réponses étudiées qui devront être déterminées à l'aide du logiciel NemrodW. Il est cependant important de relever la bonne reproductibilité des résultats avec des écarts types relatifs compris entre 1.3 et 34 % (11 % en moyenne).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

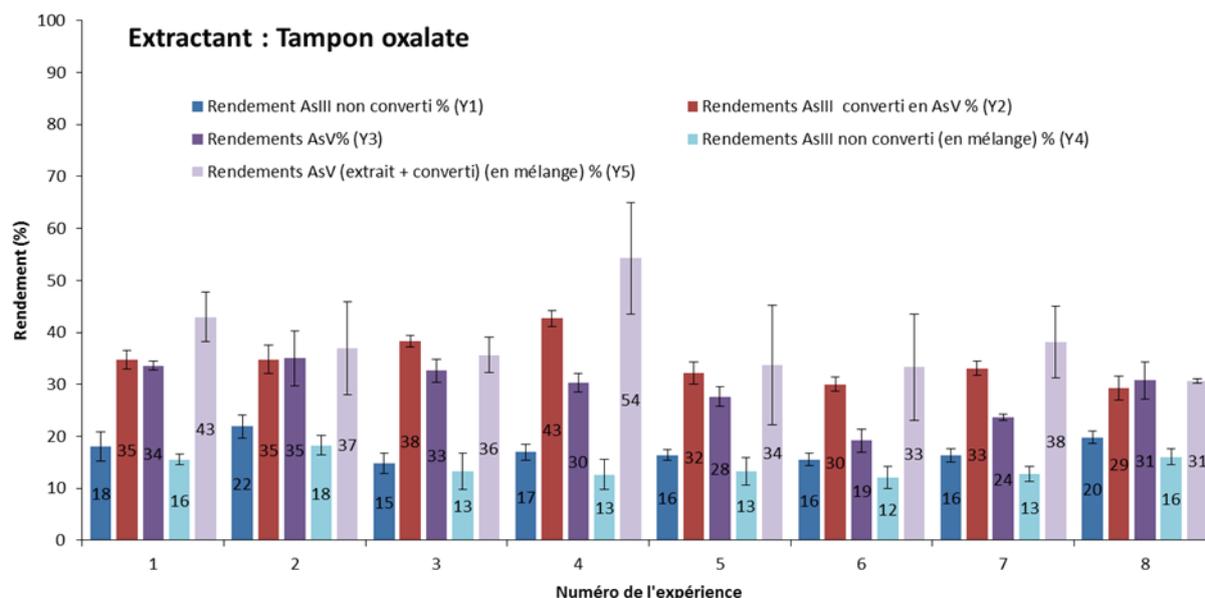


Figure 39 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant à l'extractant – Tampon oxalate

1.2.2. Résultats du plan de criblage obtenus à l'aide du logiciel NemrodW

Le poids d'un facteur X_i (X_1 = Concentration du tampon oxalate ; X_2 = Température, X_3 = Purge et X_4 = Agent Réducteur) est estimé à partir des valeurs du coefficient b_i qui lui est associé selon le modèle de ce plan de criblage indiqué dans l'Équation 11.

$$Y = b_0 + b_1 \times X_1 + b_2 \times X_2 + b_3 \times X_3 + b_4 \times X_4 \quad \text{Équation 14}$$

où Y représente la réponse, b_i les coefficients et X_i les facteurs étudiés. L'exploitation de ce plan donne accès aux coefficients b_i , qui correspondent aux poids des facteurs X_i .

Plus la valeur absolue du coefficient b_i est élevée, plus le facteur X_i est influent. Le coefficient b_i permet également de déterminer si les facteurs étudiés sont significatifs ou non. En effet, un intervalle de non significativité est déterminé pour b_i en fonction de l'écart type moyen des mesures. Ainsi, la valeur du coefficient b_i ne doit pas être comprise dans cet intervalle pour que le facteur X_i soit considéré comme significatif.

Ainsi, pour chaque réponse Y_i , des coefficients b_i ont été estimés par le logiciel NemrodW pour chacun des facteurs X_i permettant ensuite de déterminer si ces facteurs X_i ont une influence sur la réponse Y_i .

1.2.2.1. Phases réceptrices dopées uniquement en As^{III}

- Réponse Y_1 : Rendement d' As^{III} non converti

Le facteur le plus influent, à la limite de la significativité, pour améliorer le rendement de l' As^{III} non converti (Y_1) est l'ajout d'agent réducteur (X_4) (Figure 40).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

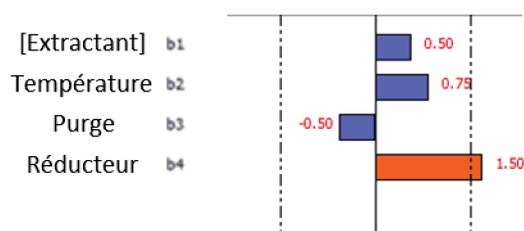


Figure 40 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_1 : Rendement d'As^{III} non converti ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues

Pour augmenter la réponse Y_1 (rendement de l'As^{III} non converti), il faut maximiser le produit $b_4 \times X_4$ qui devient le seul terme significatif du modèle de ce plan de criblage (Équation 11).

Le coefficient b_4 étant positif, X_4 (ajout d'agent réducteur) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à l'ajout de 0.1 M d'acide ascorbique. Cet ajout ferait gagner en moyenne 3 % de rendement ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 2$ et ici $b_4 = 1.5$) (Figure 40).

- Réponse Y_2 : Rendement d'As^{III} converti en As^V

Le seul facteur ayant une influence significative sur le rendement d'As^{III} converti en As^V (Y_2) est la concentration du tampon oxalate (X_1) (Figure 41). Pour diminuer la réponse Y_2 (rendement d'As^{III} converti en As^V), i.e. diminuer la conversion de l'As^{III} en As^V, il faut minimiser le produit $b_1 \times X_1$ qui devient le seul terme significatif de l'Équation 11. Le coefficient b_1 étant positif, X_1 (concentration du tampon oxalate) doit prendre sa valeur codée $X = -1$, soit 0.1 M. Ainsi, fixer la concentration du tampon oxalate (facteur X_1) à 0.1 M permet de diminuer en moyenne de 6.8 % la conversion d'As^{III} en As^V ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 2$ et ici $b_1 = 3.38$) (Figure 41).

L'ajout d'un agent réducteur (X_4), ici l'acide ascorbique, n'influe pas sur la conversion de l'As^{III} en As^V comme escompté.

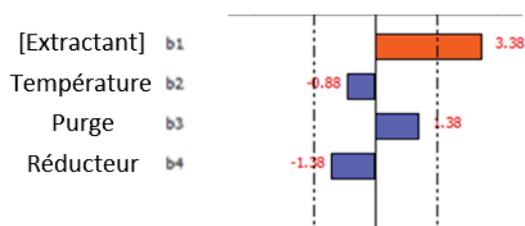


Figure 41 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_2 : Rendement d'As^{III} converti en As^V ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues

1.2.2.2. Phases réceptrices dopées uniquement en As^V ; Réponse Y_3 : Rendement d'As^V

Les facteurs X_1 (Concentration du tampon oxalate) et X_2 (Température) ont une influence significative sur le rendement d'As^V (Y_3) (Figure 42).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

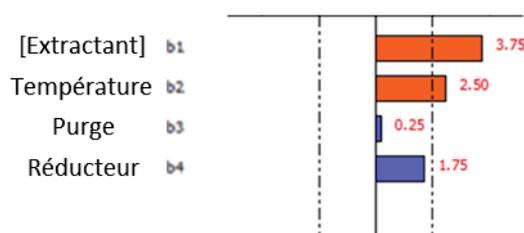


Figure 42 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_3 : Rendement d' As^V ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues

Pour augmenter la réponse Y_3 (rendement d' As^V), il faut maximiser les produits $b_1 \times X_1$ et $b_2 \times X_2$ qui devient les seuls termes significatifs du modèle de ce plan de criblage (Équation 11).

Le coefficient b_1 étant positif, X_1 (Concentration du tampon oxalate) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à 0.3 M. Ainsi, fixer la concentration du tampon oxalate (facteur X_1) à 0.3 M permet d'augmenter en moyenne de 7.5 % le rendement d' As^V ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 2$ et ici $b_1 = 3.75$) (Figure 42).

Ainsi, l'augmentation de la concentration du tampon oxalate (X_1) permet d'augmenter le rendement d'extraction de l' As^V (réponse Y_3) mais augmente également le rendement d' As^{III} converti en As^V (réponse Y_2). Un compromis doit donc être trouvé.

Le coefficient b_2 étant positif, X_2 (Température) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à 75°C. Ainsi, fixer la température (facteur X_2) à 75°C permet d'augmenter en moyenne de 5 % le rendement d' As^V ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 2$ et ici $b_2 = 2.5$) (Figure 42).

1.2.2.3. Phases réceptrices dopées avec le mélange d' As^{III} et d' As^V

- Réponse Y_4 : Rendement d' As^{III} non converti

Aucun facteur ne possède d'effet significatif sur la réponse Y_4 (rendement d' As^{III} non converti) dans le domaine expérimental choisi (Figure 43).

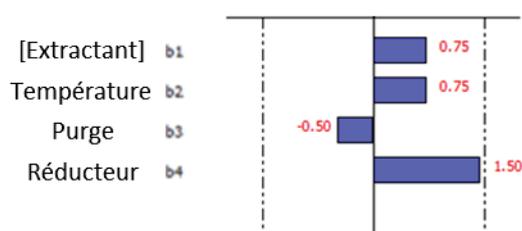


Figure 43 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_4 : Rendement d' As^{III} non converti ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour la réponse Y_1 (rendement d' As^{III} non converti dans le cas d'une phase réceptrice dopée uniquement en l' As^{III}). En effet, le facteur X_4 (ajout d'agent réducteur) est le plus influent sur cette réponse Y_1 , bien que son effet soit inférieur à la limite du domaine de significativité.

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

- Réponse Y_5 : Rendement d'As^V (extrait + converti)

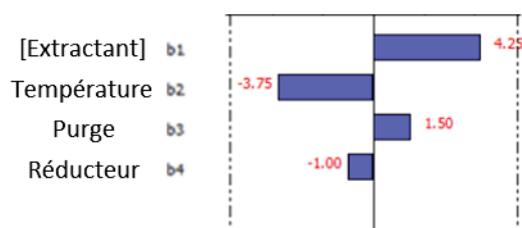


Figure 44 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_5 : Rendement d'As^V (extrait + converti) ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues

Aucun facteur ne possède d'effet significatif sur la réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)) dans le domaine expérimental choisi (Figure 44). Une nette augmentation de l'intervalle de significativité est observée pour l'étude des effets des facteurs X_i sur la réponse Y_5 . En effet, les écarts types relatifs sur cette réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)) sont égaux à 18.6 % en moyenne alors qu'ils sont égaux à 9.5 % en moyenne pour les autres réponses (Tableau 12, Tableau 13 et Tableau 14).

Ainsi, une réponse supplémentaire (Y_6) a été étudiée pour déterminer l'influence des facteurs X_i sur la variance de la réponse Y_5 , i.e. des rendements d'As^V (extrait + converti).

- Réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5

Les facteurs X_3 (Purge) et X_4 (Ajout d'un agent réducteur) ont une forte influence sur Y_6 , i.e. sur la variance de la réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)) (Figure 45).

Pour diminuer la réponse Y_6 , i.e. diminuer la variance de la réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)), il faut minimiser les produits $b_3 \times X_3$ et $b_4 \times X_4$ (Équation 11).

Le coefficient b_3 étant négatif, X_3 (Purge) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à la purge de l'extractant. Le coefficient b_4 étant également négatif, X_4 (Ajout d'un agent réducteur) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à l'ajout de 0.1 M d'acide ascorbique. Ainsi, l'ajout de l'acide ascorbique et la purge améliorent la reproductibilité de la réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)), i.e. la réponse Y_6 , à défaut d'avoir une influence sur les rendements.

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT



Figure 45 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5 ; plan de criblage pour l'extractant – Tampon oxalate ; le domaine de significativité ne peut pas être calculé car la réponse Y_6 (variance de la réponse Y_5) n'est pas donnée en triplicats

1.2.3. Conclusions du premier plan de criblage : Extractant – Tampon oxalate

L'interprétation de ce premier plan de criblage à l'aide du logiciel NemrodW permet de déterminer que le facteur X_1 (Concentration du tampon oxalate) a une influence que l'on peut considérer comme significative sur les réponses Y_2 (rendement d' As^{III} converti en As^V) et Y_3 (rendement d' As^V). En effet, l'augmentation de la concentration de l'extractant permet d'augmenter le rendement d'extraction de l' As^V pour les phases réceptrices dopées uniquement en As^V (réponse Y_3) mais engendre également une augmentation du rendement d' As^{III} converti en As^V (réponse Y_2) que l'on cherche à minimiser.

Le facteur X_2 (Température) a une influence sur la réponse Y_3 (rendement d' As^V). En effet, l'augmentation de la température favorise l'extraction de l' As^V pour les phases réceptrices dopées uniquement en As^V (réponse Y_3).

Le facteur X_3 (Purge) a une influence sur la réponse Y_6 , i.e. sur la reproductibilité de la réponse Y_5 (rendement d' As^V (extrait + converti)). En effet, la purge de l'extractant semble avoir une action positive puisqu'elle contribue à diminuer la variabilité de la réponse Y_5 (rendement d' As^V (extrait + converti)), i.e. la réponse Y_6 .

Le facteur X_4 (Ajout d'un agent réducteur) a une influence sur les réponses Y_1 (Rendement d' As^{III} non converti) et Y_6 , i.e. sur la reproductibilité de la réponse Y_5 (rendement d' As^V (extrait + converti)). En effet, l'ajout de 0.1 M d'acide ascorbique semble favoriser d'une part l'extraction de l' As^{III} pour les phases réceptrices dopées uniquement en As^{III} (réponse Y_1) mais également la diminution de la variabilité de la réponse Y_5 (rendement d' As^V (extrait + converti)), i.e. la réponse Y_6 .

L'expérience 8 rassemble les critères optimaux pour les facteurs X_2 (Température), X_3 (Purge) et X_4 (Ajout d'un agent réducteur), c'est-à-dire ceux qui maximisent les rendements d'extraction de l' As^{III} et de l' As^V tout en limitant la conversion de l' As^{III} en As^V . Le facteur X_1 (concentration de l'extractant) est fixé à 0.1 M pour cette expérience (Tableau 15).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Tableau 15 : Paramètres optimaux pour le plan de criblage : Extractant – Tampon oxalate (Expérience n°8)

N° Exp	[Extractant] (M) (X1)	Température (°C) (X2)	Purge (X3)	Réducteur (X4)
8	0.1	75	Avec	Ac. Ascorbique 0.1 M

1.3. Résultats du second plan de criblage : Extractants – Acide orthophosphorique (H_3PO_4) et dihydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$)

Le second plan de criblage comporte 8 expériences dont les conditions sont définies dans le Tableau 16.

Tableau 16: Matrice des conditions expérimentales des expériences du plan de criblage pour les extractants H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$

N° Exp	[Extractant] (X1)	Température (°C) (X2)	Purge (X3)	Extractant (X4)	Réducteur (X5)
1	0.5	40	Sans	H_3PO_4	Sans
2	0.5	75	Avec	H_3PO_4	Sans
3	0.5	75	Avec	H_3PO_4	Sans
4	0.1	75	Sans	H_3PO_4	Ac Oxalique 0.1 M
5	0.1	40	Sans	$NH_4H_2PO_4$	Sans
6	0.1	75	Avec	$NH_4H_2PO_4$	Sans
7	0.5	40	Avec	$NH_4H_2PO_4$	Ac Oxalique 0.1 M
8	0.5	75	Sans	$NH_4H_2PO_4$	Ac. Ascorbique 0.1 M

1.3.1. Résultats bruts des rendements d'extraction

1.3.1.1. Phases réceptrices dopées uniquement en As^{III}

A l'issue de chaque expérience, les rendements d' As^{III} non converti (Y_1) et les rendements d' As^{III} converti en As^V (Y_2) ont été calculés pour les phases réceptrices dopées en As^{III} (Tableau 17).

Pour rappel, la réponse Y_1 (rendement d' As^{III} non converti) doit être maximisée tandis que la réponse Y_2 (rendement As^{III} converti en As^V) doit être minimisée.

Pour les 8 expériences réalisées, les rendements d' As^{III} non converti (Y_1) sont compris entre 11 et 30 % tandis que les rendements d' As^{III} converti en As^V (Y_2) sont compris entre 20 et 42 %. Pour toutes les expériences, les rendements sont reproductibles ($0.0 \leq RSD \leq 24 \%$) sur les triplicats de phases réceptrices.

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Tableau 17 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$ pour les phases réceptrices dopées en As^{III}

N° Exp	Rendement As^{III} non converti (%) Y_1	Rendement As^{III} converti en As^V (%) Y_2	Variance Rendement As^{III} non converti	Variance Rendement As^{III} converti	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As^{III} non converti	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As^{III} converti
1	26	42	7.9	0.12	2.8 (11 %)	0.30 (0.7 %)
2	28	42	0.69	0.12	0.80 (2.9 %)	0.30 (0.7 %)
3	20	35	1.8	2.4	1.4 (7.0 %)	1.6 (4.6 %)
4	30	36	0.69	2.9	0.83 (2.8 %)	1.7 (4.7 %)
5	11	20	1	0	1.0 (9.1 %)	0.00 (0.0 %)
6	13	31	1.5	55	1.2 (9.2 %)	7.4 (24 %)
7	13	42	0.85	17	0.92 (7.1 %)	4.1 (10 %)
8	22	30	7.9	5.5	2.8 (13 %)	2.3 (7.7 %)

1.3.1.2. Phases réceptrices dopées uniquement en As^V

De la même façon, les rendements d'extraction pour l' As^V (Y_3) ont été calculés ainsi que les variances et écarts types pour les phases réceptrices dopées en As^V (Tableau 18).

Pour rappel, la réponse Y_3 (rendement d' As^V) doit être maximisée.

Tableau 18 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$ pour les phases réceptrices dopées en As^V

N° Exp	Rendement As^V (%) Y_3	Variance Rendement As^V	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As^V
1	31	8.8	3 (10 %)
2	25	28	5.2 (21 %)
3	21	1.2	1.1 (5.2 %)
4	24	8.1	2.9 (12 %)
5	26	39	6.2 (24 %)
6	39	36	6 (15 %)
7	26	22	4.7 (18 %)
8	32	10	3.1 (10 %)

Pour les 8 expériences réalisées, les rendements d'extraction pour l' As^V (Y_3) sont compris entre 21 et 39 %. Pour l'ensemble des expériences, les rendements d'extraction de l' As^V (Y_3) sont reproductibles ($5.2 \leq RSD \leq 24$ %) sur les triplicats de phases réceptrices.

1.3.1.3. Phases réceptrices dopées avec le mélange d' As^{III} et d' As^V

Enfin, les rendements d' As^{III} non converti (Y_4) et d' As^V (extrait + converti) (Y_5) ont également été calculés pour les phases réceptrices dopées avec le mélange d' As^{III} et d' As^V (Tableau 19).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Pour rappel, les réponses Y_4 (rendement d'As^{III} non converti) et Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)) doivent être maximisées.

Tableau 19 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄ pour les phases réceptrices dopées avec le mélange d'As^{III} et d'As^V

N° Exp	Rendement As ^{III} non converti (%) Y_4	Rendement As ^V (extrait + converti) (%) Y_5	Variance Rendement As ^{III}	Variance Rendement As ^V	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As ^{III}	Ecart type (et RSD (%)) Rendement As ^V
1	27	36	9.6	37	3.1 (11 %)	6.0 (17 %)
2	23	34	9.6	60	3.1 (13 %)	7.7 (23 %)
3	22	30	3.1	60	1.7 (7.7 %)	8.0 (27 %)
4	28	37	8.4	183	2.9 (10 %)	13 (35 %)
5	10	35	0	64	0.08 (0.8 %)	8.0 (23 %)
6	15	36	5.6	107	2.4 (16 %)	10 (29 %)
7	15	46	7.8	180	2.8 (19 %)	13 (28 %)
8	21	39	6.5	7.6	2.5 (12 %)	2.8 (7.2 %)

Pour les 8 expériences réalisées, les rendements d'As^{III} non converti (Y_4) sont compris entre 10 et 28 % tandis que les rendements d'As^V (extrait + converti) (Y_5) sont compris entre 30 et 46 %. Pour toutes les expériences, les rendements sont reproductibles ($7.2 \leq RSD \leq 35 \%$) sur les triplicats de phases réceptrices. Cette reproductibilité est du même ordre de grandeur que la reproductibilité observée sur les triplicats de phases réceptrices exposés sur le terrain (Bretier *et al.* 2019).

1.3.1.4. Bilan pour l'ensemble des phases réceptrices

L'ensemble de ces résultats peut être représenté sous forme de graphiques (Figure 46).

Les 8 expériences réalisées permettent d'obtenir des résultats relativement similaires qui ne permettent pas en tant que tel de conclure sur l'influence des facteurs (X_1 = Concentration de l'extractant ; X_2 = Température, X_3 = Purge, X_4 = Nature de l'extractant et X_5 = Agent Réducteur) sur les réponses étudiées qui devront être déterminées à l'aide du logiciel NemrodW. Il est cependant important de relever la bonne reproductibilité des résultats avec des écarts types relatifs compris entre 0.0 et 35 % (13 % en moyenne).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

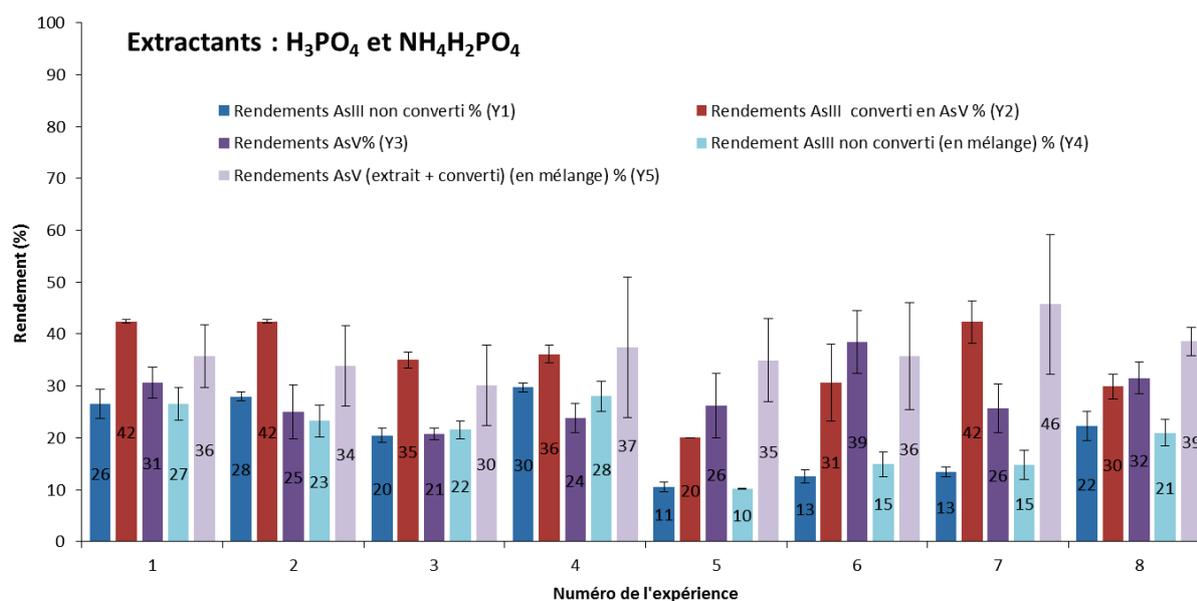


Figure 46 : Résultats des 8 expériences du plan de criblage correspondant aux extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$

1.3.2. Résultats du plan de criblage obtenus à l'aide du logiciel NemrodW

Dans ce plan de criblage, les coefficients b_i sont codifiés $b_i/Z-W$ (avec Z et W = 1, 2 ou 3) pour chaque facteur X_i (X_1 = Concentration de l'extractant ; X_2 = Température, X_3 = Purge X_4 = Nature de l'extractant et X_5 = Agent Réducteur). En effet, les coefficients comparent les niveaux des facteurs 2 à 2. Ainsi, dans le premier plan de criblage (Extractant – Tampon oxalate), les coefficients b_i auraient pu être notés $b_i/2-1$ puisque le coefficient b_i correspondait à la comparaison des niveaux 1 et 2 du facteur X_i . Pour ce second plan de criblage (Extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$), les coefficients b_i des facteurs X_1 à X_4 (X_1 = Concentration de l'extractant ; X_2 = Température, X_3 = Purge X_4 = Nature de l'extractant) seront notés $b_i/2-1$ comme pour le premier plan de criblage (Extractant – Tampon oxalate). Le facteur X_5 (Ajout d'un agent réducteur) quant à lui possède 3 niveaux (Sans, 0.1 M Acide ascorbique, 0.1 M Acide oxalique). En effet, l'agent réducteur Acide oxalique avait été écarté dans le 1^{er} plan de criblage puisque l'extractant tampon oxalate est lui-même composé d'acide oxalique. Ainsi, trois coefficients b_i seront associés à ce facteur permettant de comparer chacun des niveaux 2 à 2 :

- le coefficient $b_{5/2-1}$ permettra de comparer le niveau « Sans » et le niveau « 0.1 M Acide ascorbique » ;
- le coefficient $b_{5/3-1}$ permettra de comparer le niveau « Sans » et le niveau « 0.1 M Acide oxalique » ;
- le coefficient $b_{5/3-2}$ permettra de comparer le niveau « 0.1 M Acide ascorbique » et le niveau « 0.1 M Acide oxalique ».

Comme pour le premier plan de criblage, le poids d'un facteur X_i (X_1 = Concentration de l'extractant ; X_2 = Température, X_3 = Purge X_4 = Nature de l'extractant et X_5 = Agent Réducteur) est estimé à partir des valeurs du coefficient b_i qui lui est associé selon le modèle de ce plan de criblage indiqué dans l'Équation 12.

$$Y = b_0 + b_{1a} \times X_{1a} + b_{2a} \times X_{2a} + b_{3a} \times X_{3a} + b_{4a} \times X_{4a} + b_{5a} \times X_{5a} + b_{5b} \times X_{5b} \quad \text{Équation 15}$$

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

où Y représente la réponse, b_{ia} les coefficients et X_{ia} les facteurs étudiés pour les facteurs X_1 à X_4 (X_1 = Concentration de l'extractant ; X_2 = Température, X_3 = Purge X_4 = Nature de l'extractant) et b_{5a} et b_{5b} les coefficients et X_{5a} et X_{5b} les facteurs étudiées pour le facteur X_5 (Ajout d'un agent réducteur). L'exploitation de ce plan nous donne accès aux coefficients b_i , qui correspondent aux poids des facteurs X_i .

L'interprétation de ce second plan de criblage est réalisée comme pour le premier. En effet, plus la valeur absolue du coefficient b_i est élevée, plus le facteur X_i est influent. Le coefficient b_i permet également de déterminer si les facteurs étudiés sont significatifs ou non. En effet, un intervalle de non significativité est déterminé pour b_i en fonction de l'écart type moyen des mesures. Ainsi, la valeur du coefficient b_i ne doit pas être comprise dans cet intervalle pour que le facteur X_i soit considéré comme significatif. Ainsi, pour chaque réponse Y_i , des coefficients b_i ont été estimés par le logiciel NemrodW pour chacun des facteurs X_i permettant ensuite de déterminer si ces facteurs X_i ont une influence sur la réponse Y_i .

1.3.2.1. Phases réceptrices dopées uniquement en As^{III}

- Réponse Y_1 : Rendement d' As^{III} non converti

Les facteurs X_1 (concentration de l'extractant), X_2 (température), X_3 (purge) et X_4 (nature de l'extractant) ont une influence significative sur le rendement d' As^{III} non converti (Y_1), le facteur X_4 (nature de l'extractant) étant le plus influent (Figure 47(a)).

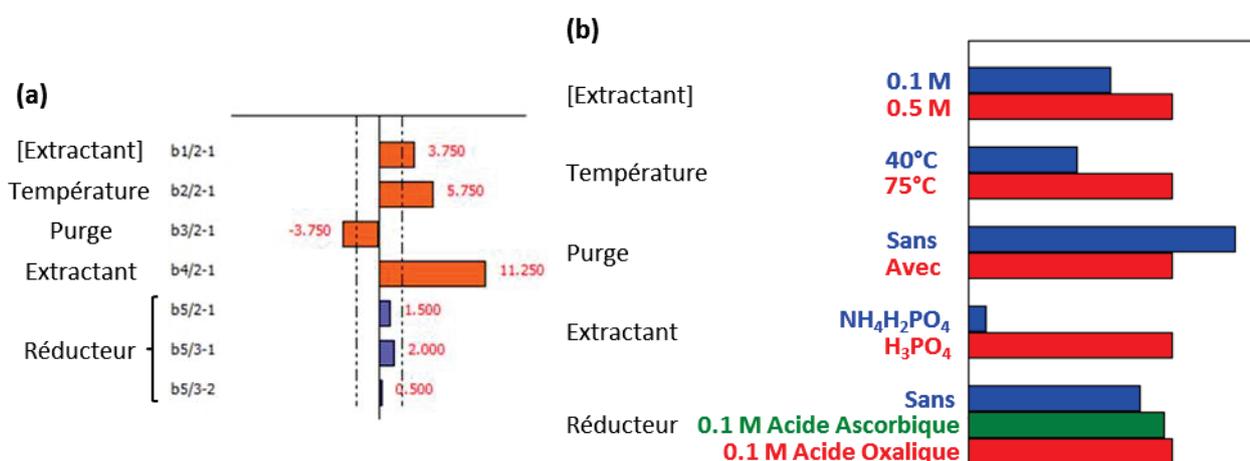


Figure 47 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_1 : Rendement d' As^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues (b) Représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 (X_1 = Concentration de l'extractant ; X_2 = Température, X_3 = Purge ; X_4 = Nature de l'extractant ; X_5 = Agent Réducteur) sur la réponse Y_1 : Rendement d' As^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$

Pour augmenter la réponse Y_1 (Rendement d' As^{III} non converti), il faut maximiser les produits $b_{1a} \times X_{1a}$ (concentration de l'extractant), $b_{2a} \times X_{2a}$ (température), $b_{3a} \times X_{3a}$ (purge) et $b_{4a} \times X_{4a}$ (nature de l'extractant) qui deviennent les seuls termes significatifs du modèle de ce plan de criblage (Équation 12).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Le coefficient b_1 étant positif, X_1 (concentration de l'extractant) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à 0.5 M. Ainsi, fixer la concentration de l'extractant (facteur X_1) à 0.5 M permet d'augmenter en moyenne de 3.75 % le rendement d'As^{III} non converti (Y_1) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_1 = 3.75$) (Figure 47(a)).

Le coefficient b_2 étant positif, X_2 (température) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à 75°C. Ainsi, fixer la température (facteur X_2) à 75°C permet d'augmenter en moyenne de 5.75 % le rendement d'As^{III} non converti (Y_1) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_2 = 5.75$).

Le coefficient b_3 étant négatif, X_3 (purge) doit prendre sa valeur codée $X = 0$, qui correspond à l'absence de purge de l'extractant. Ceci ferait gagner en moyenne 3.75 % de rendement d'As^{III} non converti (Y_1) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_3 = 3.75$).

Le coefficient b_4 étant positif, X_4 (nature de l'extractant) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, qui correspond à l'extractant H₃PO₄. Cet ajout ferait gagner en moyenne ~11 % de rendement d'As^{III} non converti (Y_1) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_4 = 11.25$).

La représentation graphique des effets des niveaux des facteurs permet de confirmer que l'utilisation d'H₃PO₄ à une concentration de 0.5 M, sans purge à une température de 75°C permet d'améliorer le rendement d' d'As^{III} non converti (Y_1) (Figure 47(b)).

- Réponse Y_2 : Rendement d'As^{III} converti en As^V

Les facteurs X_1 (concentration de l'extractant), X_3 (purge), à la limite de la significativité, et X_4 (nature de l'extractant) ont une influence significative sur le rendement d'As^{III} converti en As^V (Y_2) (Figure 48(a)).

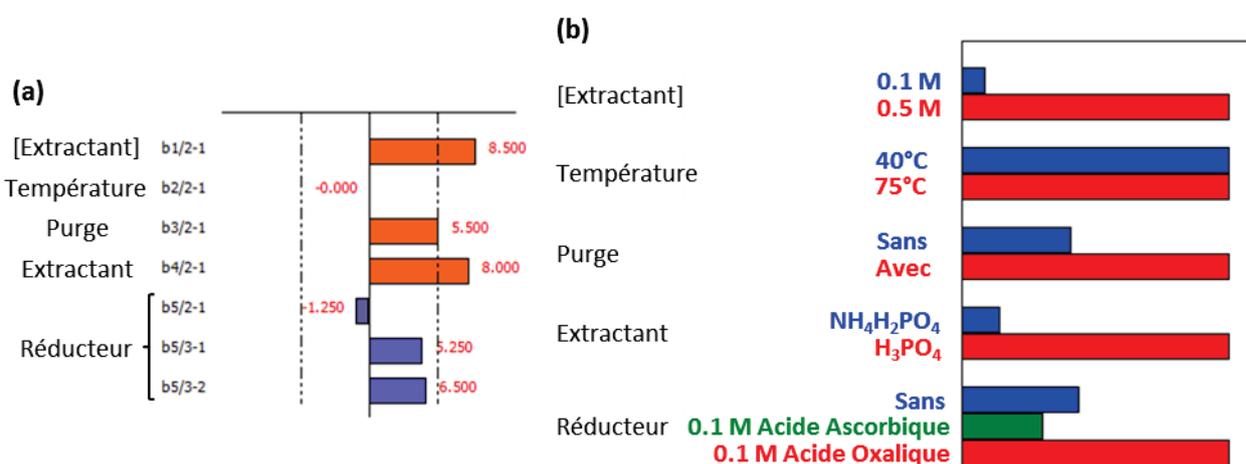


Figure 48 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_2 : Rendement d'As^{III} converti en As^V ; plan de criblage pour les extractants – H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄ ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres bleues tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres oranges ; (b) représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 sur la réponse Y_2 : Rendement d'As^{III} converti en As^V ; plan de criblage pour les extractants – H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄

Pour diminuer la réponse Y_2 (Rendement d'As^{III} converti en As^V), i.e. diminuer la conversion de l'As^{III} en As^V, il faut minimiser les produits $b_{1a} \times X_{1a}$ (concentration de l'extractant), $b_{3a} \times X_{3a}$ (purge) et

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

$b_{4a} \times X_{4a}$ (nature de l'extractant) qui deviennent les seuls termes significatifs du modèle de ce plan de criblage (Équation 12).

Le coefficient b_1 étant positif, X_1 (concentration de l'extractant) doit prendre sa valeur codée $X = 0$, qui correspond à 0.1 M. Ainsi, fixer la concentration de l'extractant (facteur X_1) à 0.1 M permet de diminuer en moyenne de 8.5 % la conversion de l' As^{III} en As^V , i.e. le rendement d' As^{III} converti en As^V (Y_2) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_1 = 8.5$) (Figure 48(a)).

Le coefficient b_3 étant positif, X_3 (purge) doit prendre sa valeur codée $X = 0$, qui correspond à l'absence de purge de l'extractant. Ceci ferait diminuer en moyenne de 5.5 % la conversion de l' As^{III} en As^V , i.e. le rendement d' As^{III} converti en As^V (Y_2) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_3 = 5.5$).

Le coefficient b_4 étant positif, X_4 (nature de l'extractant) doit prendre sa valeur codée $X = 0$, qui correspond à l'extractant $NH_4H_2PO_4$. Cet ajout ferait diminuer en moyenne de 8 % la conversion de l' As^{III} en As^V , i.e. le rendement d' As^{III} converti en As^V (Y_2) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_4 = 8.0$).

L'étude graphique des effets des facteurs permet de confirmer que l'utilisation d' $NH_4H_2PO_4$ à une concentration de 0.1 M et sans purge permet de diminuer la conversion de l' As^{III} en As^V , i.e. le rendement d' As^{III} converti en As^V (Y_2) (Figure 48(b)).

Ainsi, l'augmentation de la concentration de l'extractant (X_1) et l'utilisation d' H_3PO_4 comme extractant (X_4) permet d'augmenter le rendement d'extraction de l' As^{III} non converti (réponse Y_1) mais augmente également le rendement d' As^{III} converti en As^V (réponse Y_2). Un compromis doit donc être trouvé. L'absence de purge (X_3) quant à elle favorise d'une part l'augmentation du rendement d'extraction de l' As^{III} non converti (Y_1) et d'autre part la diminution de la conversion de l' As^{III} en As^V (Y_2).

L'ajout d'un agent réducteur (X_5), comme dans le cas du premier plan de criblage, n'influe pas sur la conversion de l' As^{III} en As^V comme escompté.

1.3.2.2. Phases réceptrices dopées uniquement en As^V ; Réponse Y_3 : Rendement d' As^V

Aucun facteur ne possède d'effet significatif sur la réponse Y_3 (rendement d' As^V) dans le domaine expérimental choisi malgré une bonne reproductibilité des résultats (écarts types relatifs : 5-24 % ; 14 % en moyenne) (Figure 49).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

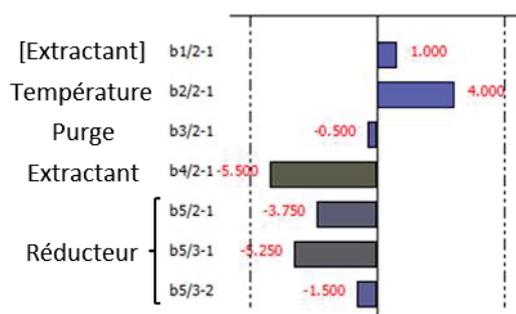


Figure 49 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_3 : Rendement d'As^V ; plan de criblage pour les extractants – H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄ ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues

1.3.2.3. Phases réceptrices dopées avec le mélange d'As^{III} et d'As^V

- Réponse Y_4 : Rendement d'As^{III} non converti

Le seul facteur ayant une influence significative sur le rendement d'As^{III} non converti (Y_4) est la nature de l'extractant (X_4) (Figure 50). Pour augmenter la réponse Y_4 (Rendement d'As^{III} non converti), il faut maximiser le produit $b_4 \times X_4$ (nature de l'extractant) qui devient le seul terme significatif du modèle de ce plan de criblage (Équation 12). Le coefficient b_4 étant positif, X_4 (nature de l'extractant) doit prendre sa valeur codée $X = +1$, correspondant à l'extractant H₃PO₄. Ainsi, choisir l'extractant H₃PO₄ en dépit de l'extractant NH₄H₂PO₄ permet d'augmenter en moyenne de ~10 % le rendement d'extraction de l'As^{III} non converti (Y_4) ($\Delta Y = \Delta X \times b_i$, avec $\Delta X = 1$ et ici $b_4 = 9.75$) (Figure 50(a)).

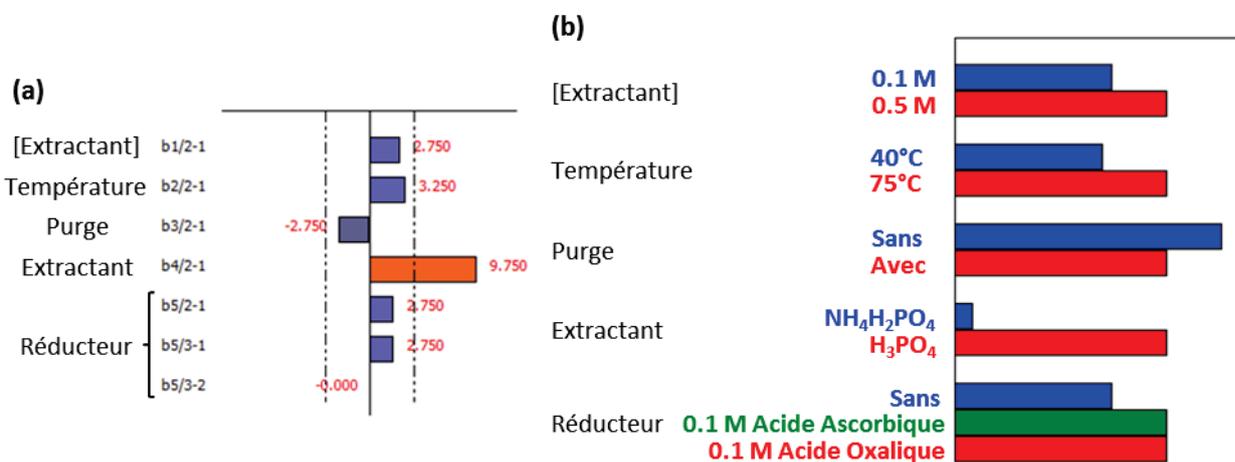


Figure 50 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_4 : Rendement d'As^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄ ; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues ; (b) représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 sur la réponse Y_4 : Rendement d'As^{III} non converti ; plan de criblage pour les extractants – H₃PO₄ et NH₄H₂PO₄

L'étude graphique des effets des niveaux des facteurs permet de confirmer que l'utilisation d'H₃PO₄ permet d'augmenter le rendement d'extraction de l'As^{III} non converti (Y_4) (Figure 50(b)).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

- Réponse Y_5 : Rendement d'As^V (extrait + converti)

Aucun facteur ne possède d'effet significatif sur la réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)) dans le domaine expérimental choisi (Figure 51). Une nette augmentation de l'intervalle de significativité est observée pour l'étude des effets des facteurs X_i sur la réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)). L'intervalle de significativité n'est d'ailleurs pas représenté (Figure 51). En effet, les écarts types relatifs sur cette réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)) sont égaux à 23.5 % en moyenne alors qu'ils sont égaux à 10 % en moyenne pour les autres réponses (Tableau 17, Tableau 18 et Tableau 19).

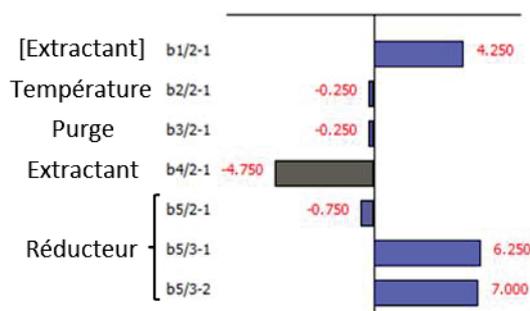


Figure 51 : Représentation graphique des effets de la réponse Y_5 : Rendement d'As^V (extrait + converti) ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues

Ainsi, une réponse supplémentaire (Y_6) a été étudiée pour déterminer l'influence des facteurs X_i sur la variance de la réponse Y_5 (rendement d'As^V (extrait + converti)).

- Réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5

Le seul facteur ayant une influence très légèrement significative sur la variance de la réponse Y_5 (Y_6) est l'ajout d'un agent réducteur (X_5) (Figure 52(a)).

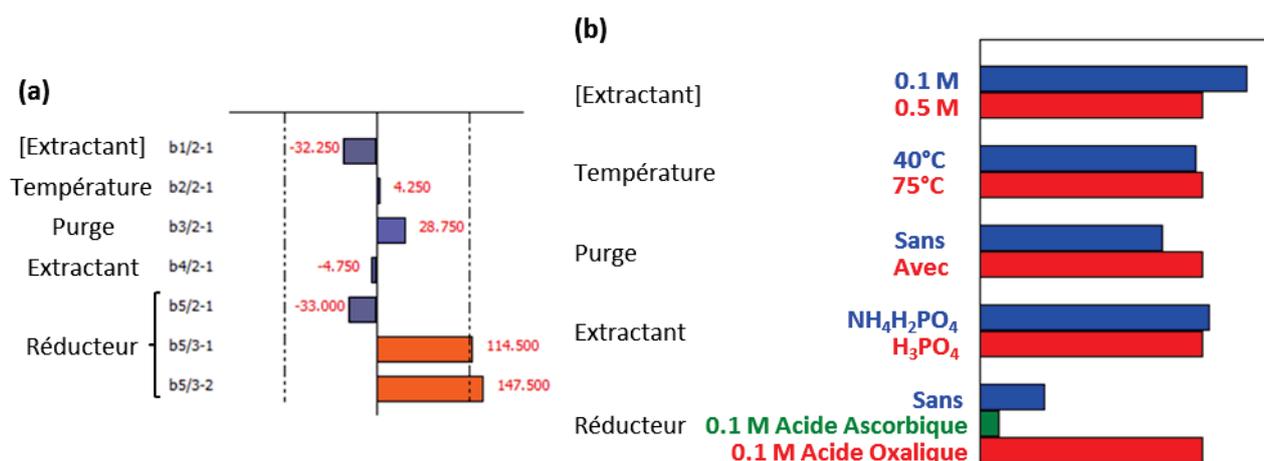


Figure 52 : (a) Représentation graphique des effets de la réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5 ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$; l'intervalle de non significativité des coefficients b_i est représenté par les lignes verticales pointillées ; les facteurs significatifs sont représentés par des barres orange tandis que les facteurs non significatifs sont représentés par des barres bleues (b) Représentation graphique des effets des niveaux des facteurs X_1 à X_5 sur la réponse Y_6 : Variance de la réponse Y_5 ; plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Les coefficients $b_5/3-1$ (comparaison entre l'influence de l'acide oxalique (3) et l'absence d'agent réducteur) et $b_5/3-2$ (comparaison entre l'influence de l'acide oxalique (3) et acide ascorbique) étant positifs, l'utilisation de l'acide oxalique semble augmenter significativement la variance de la réponse Y_5 par rapport à l'emploi d'acide ascorbique ou à l'absence d'agent réducteur. Ceci est confirmé par la représentation graphique des effets des niveaux des facteurs (Figure 52(b)).

1.3.3. Conclusions suite au second plan de criblage : Extractant – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$

L'augmentation de la concentration de l'extractant (facteur X_1) permet d'augmenter le rendement d'extraction de l' As^{III} pour les phases réceptrices dopées uniquement en As^{III} (réponse Y_1) mais engendre également une augmentation du rendement d' As^{III} converti en As^V (réponse Y_2) que l'on cherche à minimiser.

De plus, l'augmentation de la température (facteur X_2) favorise l'extraction de l' As^{III} pour les phases réceptrices dopées uniquement en As^{III} (réponse Y_1).

En outre, l'absence de purge de l'extractant (facteur X_3) favorise d'une part l'augmentation du rendement d'extraction de l' As^{III} non converti (Y_1) et la diminution de la conversion de l' As^{III} en As^V (Y_2).

D'autre part, privilégier l'extractant H_3PO_4 (facteur X_4) permet d'augmenter le rendement d'extraction de l' As^{III} non converti pour les phases réceptrices dopées uniquement en As^{III} (Y_1) et pour les phases réceptrices dopées avec le mélange d' As^{III} et d' As^V (Y_4). Cependant, ce choix engendre également une augmentation du rendement d' As^{III} converti en As^V (réponse Y_2) que l'on cherche à minimiser et pour lequel il serait plus judicieux de privilégier l'extractant $NH_4H_2PO_4$.

Finalement, l'ajout de 0.1 M d'acide oxalique (facteur X_5) engendre une augmentation de la variabilité de la réponse Y_5 (réponse Y_6).

L'expérience 8 rassemble les critères optimaux pour les facteurs X_2 (Température) et X_3 (Purge), c'est-à-dire ceux qui maximisent les rendements d'extraction de l' As^{III} et de l' As^V tout en limitant la conversion de l' As^{III} en As^V . Le facteur X_5 correspond dans cette expérience à l'ajout de 0.1 M d'acide ascorbique ce qui permet d'éviter l'emploi d'acide oxalique qui engendre une augmentation de la variabilité de la réponse Y_5 (rendement d' As^V (extrait + converti)) comme préconisé précédemment. Le facteur X_1 (concentration de l'extractant) est fixé à 0.5 M pour cette expérience tandis que le facteur X_4 correspond ici à l'extractant $NH_4H_2PO_4$ (Tableau 20).

Tableau 20 : Paramètres optimaux pour le plan de criblage pour les extractants – H_3PO_4 et $NH_4H_2PO_4$ (Expérience n°8)

N° Exp	[Extractant] (X1)	Température (°C) (X2)	Purge (X3)	Extractant (X4)	Réducteur (X5)
8	0.5	75	Sans	$NH_4H_2PO_4$	Ac. Ascorbique 0.1 M

1.4. Comparaison des deux plans de criblage

Les conditions opératoires optimales déterminées pour chaque plan de criblage donnent des résultats (rendements d'extraction) du même ordre de grandeur et reproductibles (Figure 53).

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

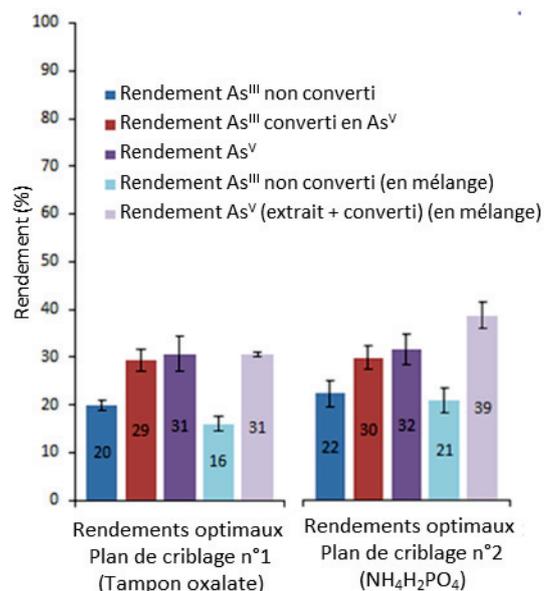


Figure 53 : Résultats des expériences reprenant les paramètres optimaux des deux plans de criblages

Toutefois, l'utilisation du tampon oxalate n'est pas optimale pour un dosage réalisé par ICP-MS. En effet, cet extractant cristallise en partie dans la torche de l'ICP-MS formant ainsi un dépôt blanc qui obstrue la torche au cours de son utilisation, ce qui limite la réalisation de longues séries d'analyse. Ainsi, les conditions optimales retenues seront celles du plan de criblage n°2 avec l'extractant NH₄H₂PO₄.

Le plan de criblage ayant déterminé que l'ajout de 0.1 M d'acide ascorbique comme agent réducteur n'influe pas sur la conversion de l'As^{III} en As^V, l'ajout d'un agent réducteur ne sera pas retenu dans les conditions optimales. Ainsi, les paramètres retenus suite aux plans de criblage sont répertoriés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Paramètres optimaux retenus à la suite des plans de criblage pour l'extraction de l'As^{III} et le l'As^V des phases réceptrices ferrihydrite

[Extractant] (X1)	Température (°C) (X2)	Purge (X3)	Extractant (X4)	Réducteur (X5)
0.5	75	Sans	NH ₄ H ₂ PO ₄	Sans

1.5. Domaine d'application de la méthode développée

Les rendements d'extraction obtenus avec les paramètres optimaux sont faibles : 22 % pour l'As^{III} et 32 % pour l'As^V (Figure 53). Ces rendements d'extraction sont très inférieurs à ceux reportés dans la littérature (Thomas *et al.* 1997b, Montperrus *et al.* 2002, Lock *et al.* 2016). En effet, suite à des extractions réalisées à l'aide de tampon oxalate 0.2 M, acide orthophosphorique 0.5 M et hydrogénophosphate d'ammonium 0.05 M, Lock *et al.* (2016) ont obtenu des rendements d'extraction > 75 % pour des sols et sédiments dopés en As^{III}. De plus, après extraction à l'acide orthophosphorique 0.25 M sur des sols et sédiments, Thomas *et al.* (1997b) ont extrait entre 60 et 80 % des quantités d'As^{III} et d'As^V préalablement dopées. En outre, Montperrus *et al.* (2002) ont obtenu pour l'arsenic total, des rendements d'extractions de 37 ± 3 %, 94 ± 3 % et 93 ± 4 % respectivement pour un sol, un sédiment et une boue à l'aide d'acide orthophosphorique 0.3 M tandis qu'ils ont mis en évidence des rendements d'extraction de 82 ± 3 % et 80 ± 2 % respectivement pour un sol et un sédiment à l'aide de tampon oxalate 0.2 M. Néanmoins, d'autres

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

études ont mis en évidence des difficultés d'extraction de l'As^{III} sur des sols, sédiments et boues que nous avons également pu mettre en évidence sur les phases réceptrices ferrihydrite (Montperrus *et al.* 2002, Pizarro *et al.* 2003a, Iserte *et al.* 2004). Montperrus *et al.* (2002) ont en effet mis en évidence des rendements d'extractions pour l'As^{III} de 5 %, 7 % et 22 % respectivement pour un sol, un sédiment et une boue à l'aide d'acide orthophosphorique 0.3 M tandis que pour l'As^V, ces rendements sont respectivement égaux à 95, 93 et 66 %. Ces auteurs ont également reporté des rendements d'extraction pour l'As^{III} égaux à 4 et 14 % respectivement pour un sol et un sédiment à l'aide d'acide orthophosphorique 0.3 M tandis que pour l'As^V, ces rendements sont respectivement égaux à 96 et 93 %. De plus, Pizarro *et al.* (2003a) ont mis en évidence sur un sol, matériau de référence certifié, des efficacités d'extraction par l'acide orthophosphorique 1 M égales à 98.6 ± 4.2 %, 3.1 ± 1.0 % et 80.0 ± 3.2 % respectivement pour l'arsenic total, l'As^{III} et l'As^V. Enfin, Iserte *et al.* (2004) ont reporté des efficacités d'extraction pour l'As^{III} égales à 39.1 et 14.6 % pour des sédiments dopés dont les concentrations sont respectivement égales à 0.073 et 0.298 mg.kg⁻¹. De la même façon, ces auteurs ont mis en évidence des rendements d'extraction pour l'As^V de 104.2 et 115.9 % pour des sédiments dopés dont les concentrations sont respectivement égales à 0.396 et 0.958 mg.kg⁻¹. Ces auteurs expliquent ces faibles rendements d'extraction de l'As^{III} par un processus de conversion de l'As^{III} en As^V provenant d'un mécanisme d'oxydation par l'oxygène de l'air durant l'étape de séchage. Cette conversion est également observée pour les phases réceptrices ferrihydrite puisque les paramètres optimaux retenus à la suite des plans de criblage favorisent également une conversion de 30 % de l'As^{III} dopé en As^V.

La reproductibilité de nos résultats permet cependant la mise en place de facteurs correctifs pour corriger ces rendements (Tableau 22).

Tableau 22 : Rendements et écarts-types relatifs (RSD) des rendements obtenus suite à l'expérience du plan de criblage n°2 reprenant la majorité des conditions optimales d'extraction de l'As^{III} et de l'As^V des phases réceptrices ferrihydrite

	As ^{III} non converti (%)	As ^{III} converti en As ^V (%)	As ^V (%)	As ^{III} non converti Mélange (%)	As ^V (extrait + converti) Mélange (%)
Rendement	22	30	32	21	39
RSD	12.7	7.7	9.7	11.9	7.2

Ces facteurs correctifs ne peuvent être appliqués que sur des concentrations d'arsenic quantifiées dans les éluats de DGT. Leur application engendre donc une augmentation des limites de quantification (LQ) de la méthode qu'il est nécessaire d'évaluer, notamment dans une perspective d'application de cette méthode dans les eaux de surfaces.

Les LQ analytiques pour l'As^{III} et l'As^V lors d'une analyse par HPLC-ICP-MS sont respectivement égales à 0.5 et 1 µg.L⁻¹. Ainsi, avec un volume d'extractant de 1 mL, il est nécessaire qu'au minimum 0.5 et 1 ng respectivement d'As^{III} et d'As^V soient extraits. Or, ces masses doivent représenter respectivement 22 et 32 % de l'As^{III} et de l'As^V fixés sur la phase réceptrice puisqu'uniquement 22 et 32 % d'As^{III} et d'As^V sont respectivement extraits de la phase réceptrice ferrihydrite en utilisant les conditions optimales déterminées suite à l'interprétation des plans de criblages. Ainsi, théoriquement, les masses d'As^{III} et d'As^V fixées sur la phase réceptrice pour pouvoir quantifier ces deux espèces dans l'éluat de DGT doivent donc être à minima de 2.27 (0.5 ng/22 %) et 3.13 ng (1 ng/32 %). Pour que ces masses soient respectivement fixées sur des phases réceptrices ferrihydrite, il est nécessaire que les

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

concentrations moyennes labiles en As^{III} et As^{V} aient été respectivement égales au minimum à 0.24 et 0.33 $\mu\text{g.L}^{-1}$ sur la période d'exposition des DGT exposées 7 jours dans un milieu aquatique à 20°C (épaisseur de gel (Δg) = 0.91 cm et surface d'exposition $A = 3.14 \text{ cm}^2$).

Ces concentrations sont inférieures à celles mesurées sur le Rhône dans le cadre des opérations de gestion sédimentaire (Bretier *et al.* 2019). De plus, ces concentrations sont similaires à celles retrouvées dans les eaux de surface non contaminées qui sont comprises entre 0.15 et 0.45 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Bissen et Frimmel 2003a, Bissen et Frimmel 2003b). En outre, les DGT peuvent également être exposées sur une durée de 15 jours, permettant alors une accumulation 2 fois plus importante des contaminants sur la phase réceptrice ferrihydrite que lors d'une exposition de 7 jours. Ainsi, dès lors que les concentrations en As^{III} et As^{V} sont respectivement supérieures à 0.12 et 0.17 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et pour une période d'exposition de 15 jours, cette méthode peut être appliquée pour mesurer l' As^{III} et l' As^{V} dans les milieux aquatiques à l'aide d'une DGT ferrihydrite via l'utilisation de facteurs correctifs permettant de corriger les rendements d'extraction et la conversion de l' As^{III} en As^{V} . Cette concentration d' As^{V} est inférieure à la plupart de ces concentrations retrouvées dans les eaux de surface puisqu'à l'échelle nationale 94 % des eaux de surface présentent des concentrations supérieures à 0.17 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Agence Française pour la Biodiversité et Bureau de Recherches Géologiques et Minières 2015). Néanmoins, cette concentration d' As^{III} minimale est plus importante que celles retrouvées dans les milieux naturels oxygénés puisqu'elle implique que la concentration d' As^{III} représente 41 % de la concentration minimale d'arsenic alors que cette espèce est très minoritaire dans ces milieux (Smedley et Kinniburgh 2002).

2. Développement en laboratoire d'une méthode permettant l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule phase réceptrice DGT

2.1. Contexte et objectifs

De façon générale, les études pour la mesure du mercure à partir d'une DGT équipée d'une phase réceptrice 3-mercaptopropyl portent sur le mercure total et non sur sa spéciation (Fernandez-Gomez *et al.* 2011, Pham *et al.* 2015, Wang *et al.* 2016, Díez et Giaggio 2018). Ces DGT ont néanmoins été caractérisées en laboratoire et appliquées sur le terrain pour l'étude du méthylmercure (Clarisse et Hintelmann 2006). Elles ont de plus été utilisées par Hong *et al.* (2011) pour la mesure simultanée du mercure et du méthylmercure en association avec un gel diffusif en agarose. L'extraction des espèces a été réalisée à l'aide d' HCl 0.1 M + 2 % de thiourée durant 24 h et a permis d'obtenir des rendements d'extraction de $94.6 \pm 4.2 \%$ et $101.2 \pm 7 \%$ respectivement pour le méthylmercure et pour le mercure inorganique et des limites de quantification respectivement égales à 0.15 et 1.05 ng.L^{-1} via une analyse par IC-ICP-MS pour 2 semaines de déploiement. Au laboratoire, cet outil DGT a été développé pour l'étude du mercure et du méthylmercure dans les eaux de surface via deux DGT distinctes fabriquées en laboratoire permettant d'obtenir des blancs donc les teneurs en mercure sont inférieures à la limite de quantification (0.03 ng) et des limites de quantification respectivement égales à 0.15 et 0.03 ng.L^{-1} pour 2 semaines de déploiement (Dabrin *et al.* 2016b). Ainsi, la méthode d'extraction du méthylmercure des phases réceptrices 3M et la technique d'analyse du méthylmercure dans les éluats de phases réceptrices par dilution isotopique GC-ICP-MS est maîtrisée au laboratoire. Cependant, cette méthode de dosage, dans sa configuration actuelle ne permet pas

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

d'évaluer simultanément les concentrations en mercure inorganique et en méthylmercure préalablement piégées sur la phase réceptrice de la DGT. Pour évaluer simultanément les deux concentrations, la technique de double dilution isotopique couplée à la technique d'analyse GC-ICP-MS a été mise en place et repose sur la modification simultanée de deux rapports isotopiques via deux dopages ($^{201}\text{MeHg}$ et ^{199}Hg) réalisés sur un échantillon.

Pour cela, dix phases réceptrices 3M ont tout d'abord été dopées avec 1 ng d' Hg^{II} et 0.1 ng de MeHg puis avec des quantités appropriées d'un standard d'Hg enrichi avec l'isotope 199 et d'un standard de MeHg enrichi avec l'isotope 201. Les phases réceptrices ont ensuite été éluées grâce à 4 mL d'une solution de thiourée à 1.3 mM dans HCl 0.1 M durant une nuit. Les espèces du mercure ont ensuite été dérivées à l'aide d'une solution de tétra-n-propylborate de sodium puis analysés par double dilution isotopique et chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif.

2.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus lors d'un premier test ne sont pas reproductibles puisque la détection du Hg^{II} est aléatoire (Figure 54). Ceci suggère une cinétique différente entre les deux espèces. Des soucis analytiques étant survenus lors de cette série d'analyse (arrêts intempestifs de l'appareil, analyse en plusieurs séries, échantillons analysés jusqu'à 48 h après leur extraction), une expérimentation identique a de nouveau été réalisée. Lors de cette seconde série, les échantillons ont été analysés à deux reprises, deux jours de suite (Figure 55 et Figure 56). Ce second test confirme la détection aléatoire du mercure inorganique Hg^{II} par DDI-GC-ICP-MS suite à son extraction de la phase réceptrice 3M et semble suggérer une cinétique plus lente de dérivation de cette espèce puisqu'elle est plus fréquemment quantifiée lors du 2^{ème} jour de dosage. Ainsi, le test a été conduit une nouvelle fois sur 10 phases réceptrices. Les extraits ont été analysés à divers temps, entre 1 et 36 h après leur extraction.

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

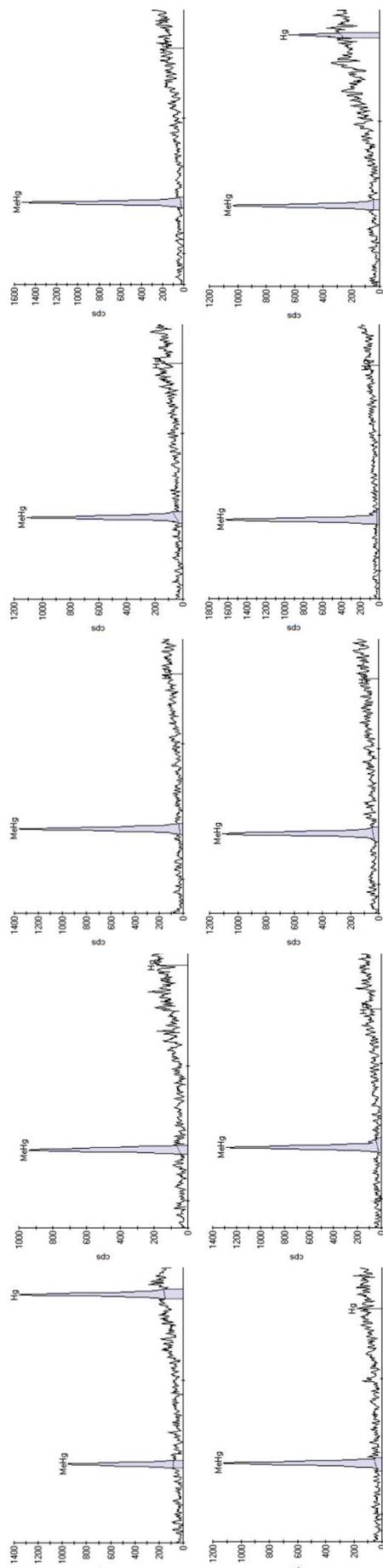


Figure 54 : Résultats obtenus lors d'un premier test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 10 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées

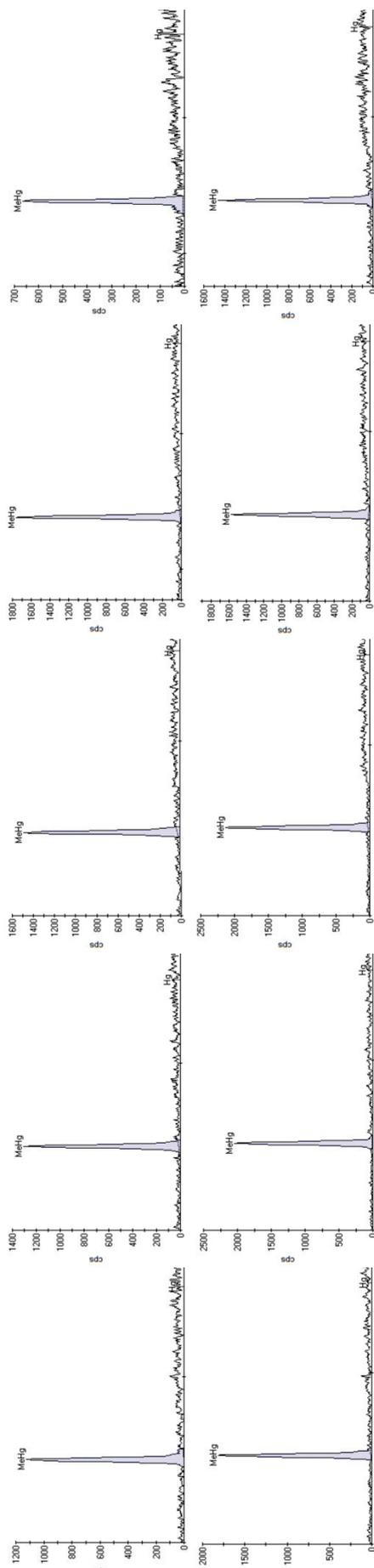


Figure 55 : Résultats obtenus suite au premier jour de dosage du second test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 10 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

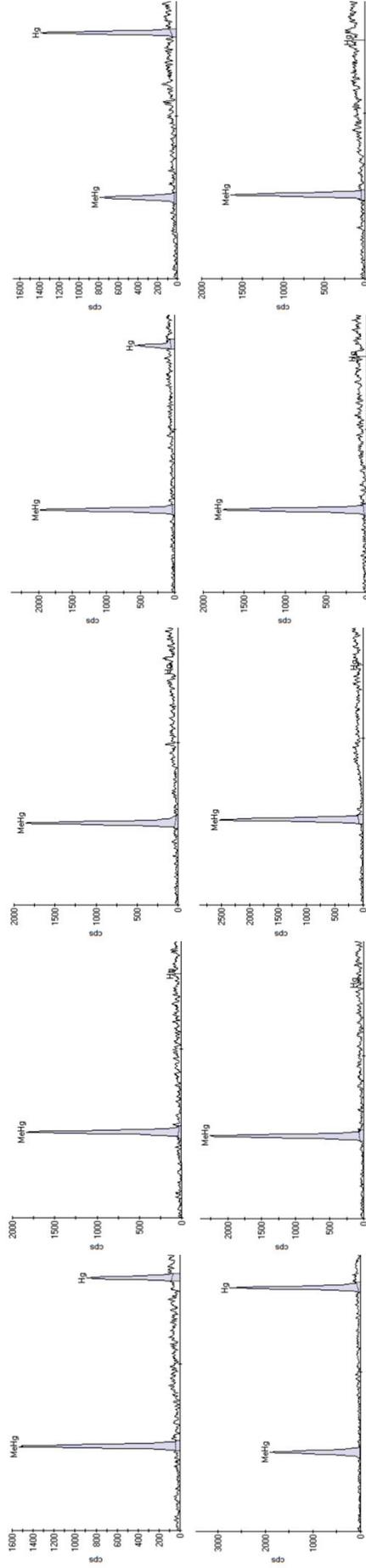
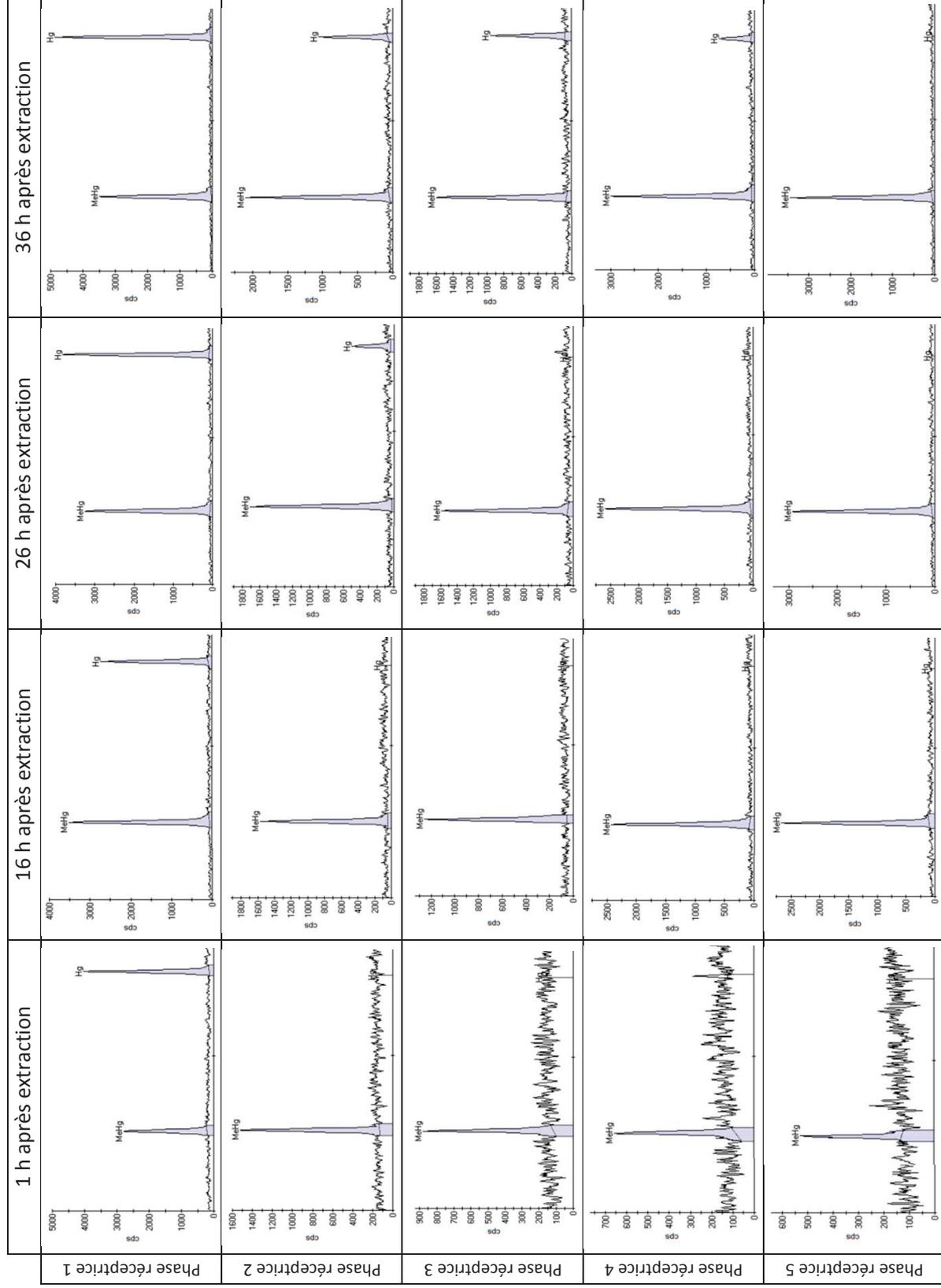


Figure 56 : Résultats obtenus suite au second jour de dosage du second test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 10 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT



Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

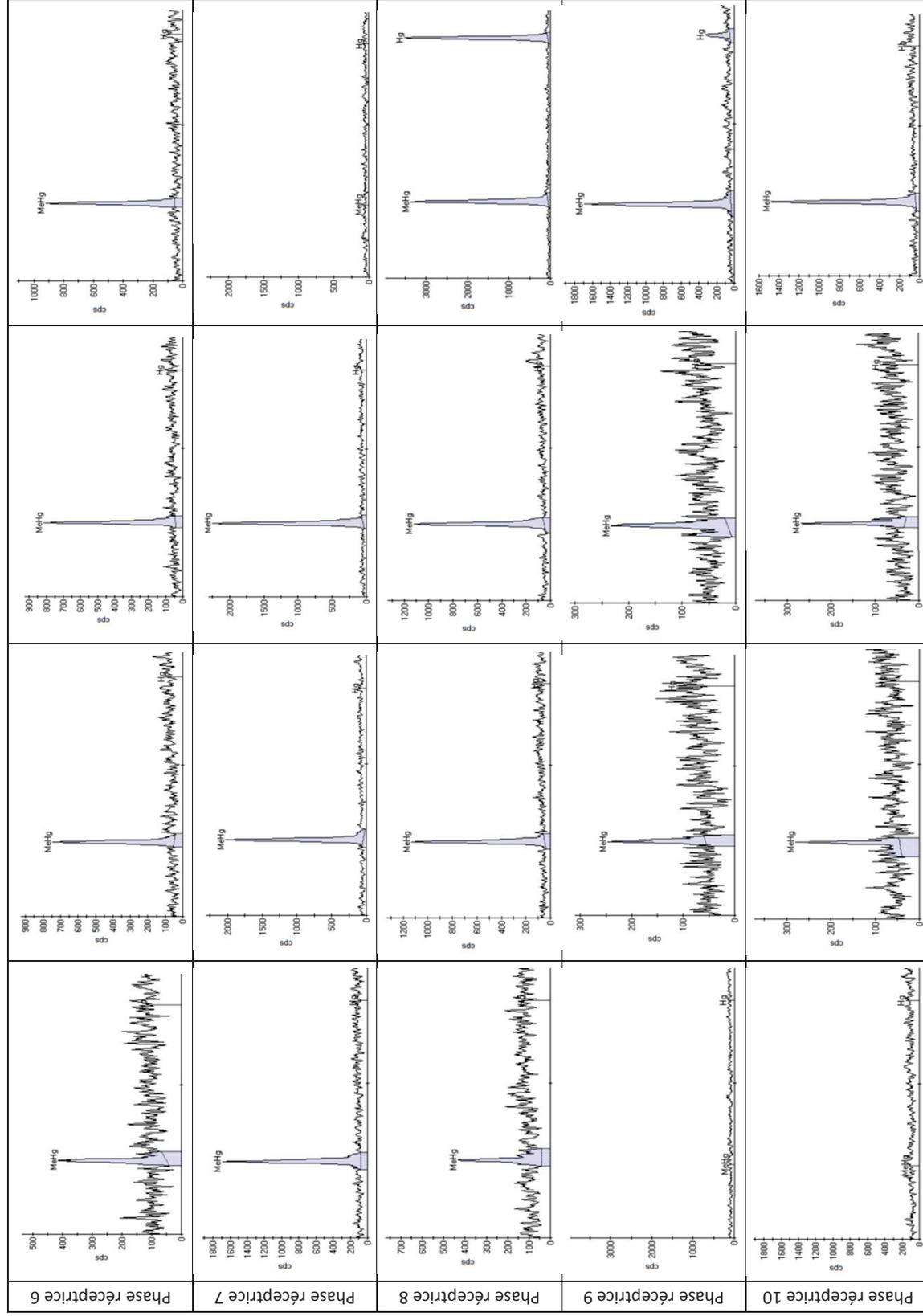


Figure 57 : Résultats obtenus suite au troisième test pour l'extraction et le dosage simultané des espèces du mercure à partir d'une seule DGT, les 40 chromatogrammes correspondent aux 10 phases réceptrices dopées analysées 1 h, 16 h 26 h et 36 h après extraction et dérivation des espèces mercurielles

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

Des différences sont observées entre les différents temps d'analyse et les différentes phases réceptrices sans qu'aucune tendance claire ne soit identifiée. En effet, Hg^{II} n'est jamais quantifié sur les phases réceptrices 5, 6, 7 et 10 alors qu'il est quantifié sur l'analyse 36 h après extraction pour les phases réceptrices 3, 4, 8 et 9. De plus, Hg^{II} est quantifié à partir de l'analyse effectuée 26 h après extraction pour la phase réceptrice 2 et à partir de la première analyse (1 h après extraction) pour la phase réceptrice 1. Enfin, MeHg est quantifié systématiquement sauf pour la phase réceptrice 7 sur l'analyse 36 h après extraction et pour les phases réceptrices 9 et 10, 1 h après extraction. Le problème est donc plus fréquent pour l'analyse de Hg^{II} que de MeHg. Il ne semble donc pas lié aux étapes de dopage ou d'extraction du Hg^{II} et du MeHg des phases réceptrices 3M. De plus, la cinétique de dérivation du Hg^{II} ne semble pas être à l'origine des difficultés rencontrées puisque le pic de Hg^{II} n'apparaît pas sur le chromatogramme au cours du temps. Ce problème n'étant pas rencontré lors de l'analyse des échantillons d'eau, cette difficulté d'analyse du mercure inorganique Hg^{II} semble être due à une propriété spécifique de la phase réceptrice DGT qui n'a jamais été mise en évidence dans la littérature. Par exemple, l'extraction de l' Hg^{II} de la phase réceptrice 3M peut-être plus aléatoire que celle du MeHg en raison des différences de propriétés d'adsorption entre ces deux espèces, le Hg^{II} pouvant être plus fortement adsorbé sur la phase réceptrice que le MeHg. Des microbilles de phase réceptrice 3M peuvent également rester fixées au Hg^{II} et être ainsi extraites puis éventuellement injectées et ne pas être détectées par GC-ICP-MS. L'analyse du Hg^{II} et du MeHg dans les DGT reste cependant possible via l'analyse de deux DGT différentes : 1 pour l'analyse du Hg_{Total} et 1 pour l'analyse du MeHg, le Hg^{II} étant obtenu par différence.

3. Conclusions

Les plans de criblage élaborés pour optimiser l'extraction de l' As^{III} et de l' As^{V} des phases réceptrices ferrihydrite ont permis d'obtenir des rendements respectifs de 22 et 32 % avec une conversion de l' As^{III} en As^{V} de 30 %. Ces rendements sont faibles, mais étant reproductibles, ils permettent l'application de facteurs correctifs et une quantification de l' As^{III} et de l' As^{V} à partir de 2.27 et 3.13 ng fixés sur la phase réceptrice, correspondant à l'exposition d'une DGT ($\Delta g = 0.91 \text{ cm}$ et $A = 3.14 \text{ cm}^2$) durant 7 jours à 20°C dans un milieu aquatique dont les concentrations labiles en As^{III} et As^{V} sont respectivement égales à 0.24 et 0.33 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sur la période d'exposition.

Les tests de mesure simultanée du Hg^{II} et du MeHg par DGT équipée d'une phase réceptrice 3M ont mis en évidence des difficultés de mesure du Hg^{II} qui ne semblent pas provenir de l'étape de dopage et/ou de l'étape d'extraction puisqu'elles sont uniquement identifiées pour le Hg^{II} et non pour le MeHg. Ces difficultés qui ne sont pas non plus liées à la cinétique de dérivation du Hg^{II} , semblent donc provenir d'une propriété de la phase réceptrice 3M en elle-même qui n'a pas été identifiée à ce jour (adsorption du Hg^{II} différente du MeHg ou micro-billes de phase réceptrice 3M extraites avec le Hg^{II}). Ainsi, la mesure de la spéciation du mercure est actuellement possible uniquement en utilisant 2 DGT distinctes au laboratoire de chimie des milieux aquatiques.

Ces deux études en laboratoire permettent de mettre en évidence les difficultés de la mesure des différentes formes chimiques d'une espèce par un seul et même outil. Actuellement, les études de différentes formes chimiques d'une même espèce sur un seul outil ont pu être conduites pour l'antimoine (Fontanella et Beone 2016) et le chrome (Devillers *et al.* 2016, Gao *et al.* 2019) mais semblent être difficiles à mettre en place puisque les études actuelles sont réalisées à l'aide de deux outils distincts pour le mercure (Bratkič *et al.* 2019) et l'arsenic (Liu *et al.* 2019). Pour l'étude de la

Chapitre III : Développements méthodologiques pour l'extraction et l'analyse de la spéciation de l'arsenic et du mercure par l'outil DGT

spéciation du chrome, Devillers *et al.* (2016) utilisent deux extractions successives permettant d'extraire tout d'abord spécifiquement le Cr^{VI} grâce au NaOH puis le Cr^{III} grâce à un mélange d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'eau oxygénée. Néanmoins, cette étude a mis en évidence que la mesure de la spéciation du chrome via une unique DGT n'est possible que dans une gamme restreinte de pH comprise entre 4 et 6 en raison d'une sensibilité de la phase réceptrice (ZrO) au pH du milieu d'exposition mettant une nouvelle fois en évidence la difficulté de l'étude de la spéciation des contaminants inorganiques par un seul et même outil DGT. Gao *et al.* (2019) ont récemment extrait simultanément le Cr^{III} et le Cr^{VI} d'une phase réceptrice ZrO à l'aide d'EDTA-2Na à 50 mM à un pH de 9.5 durant 1.5 h suite à de nombreuses expérimentations permettant d'étudier la stabilité du Cr^{III} et du Cr^{VI} ainsi que l'interconversion entre ces deux espèces sous diverses conditions de pH indiquant que les conditions d'extraction doivent être très contrôlées afin de garantir la conservation de la spéciation du contaminant étudié durant l'étape d'extraction.

**Chapitre IV : Intégration de la
dynamique temporelle de la spéciation
de l'arsenic dissous à large échelle
spatiale lors d'un évènement
hydrosédimentaire majeur d'une durée
de quelques jours**

1. Préambule

1.1. Contexte et objectifs

Les études menées sur la pertinence de l'utilisation des DGT pour intégrer les pics de contamination en métaux dans les eaux de surface sont généralement réalisées en laboratoire sous conditions contrôlées (Meylan *et al.* 2004, Allan *et al.* 2007). En effet, l'évaluation de la pertinence des échantillonneurs passifs pour intégrer les pics de contamination sur le terrain n'est pas aisée puisqu'il est très difficile de prévoir à l'avance les éventuels pics de contamination qui pourraient survenir dans le milieu naturel. Ces changements brusques de concentrations en contaminants peuvent notamment être la conséquence d'évènements hydrologiques particulièrement délicats à prédire sur les petits cours d'eau (Rabiet *et al.* 2015). Les études existantes montrant l'efficacité des DGT pour intégrer des fluctuations de concentrations sur le terrain ont généralement été réalisées à large échelle temporelle (i.e. à l'échelle annuelle) pour identifier des variations saisonnières de concentrations (Priadi *et al.* 2011). Effectivement, Priadi *et al.* (2011) ont étudié les concentrations labiles et dissoutes en Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn sur la Seine sur 3 sites situés en amont et en aval de la région parisienne durant une année via l'exposition de DGT et la réalisation de prélèvement ponctuels tous les mois.

Ainsi, les opérations de gestion sédimentaires sur le Haut-Rhône prévues au printemps 2016 représentaient une opportunité dans le cadre de ma thèse pour démontrer la pertinence de mettre en œuvre une stratégie intégrative en exposant des DGT pour intégrer des variations temporelles de concentrations en contaminants inorganiques dissous sur une durée de quelques jours/semaines.

En effet, les opérations de gestion sédimentaire consistent en l'ouverture totale ou partielle des vannes de fond des barrages pour permettre une évacuation des sédiments stockés dans les réservoirs vers l'aval. Ces évènements engendrent des augmentations importantes des concentrations en MES (typiquement > 10 g/L) qui peuvent entraîner des augmentations des concentrations en contaminants inorganiques dans la fraction dissoute, représentant une source potentielle de contamination pour l'écosystème aquatique en aval. Le relargage des sédiments durant les opérations de gestion sédimentaires engendre effectivement une remobilisation des sédiments préalablement stockés dans des conditions anoxiques dans la colonne d'eau oxygénée favorisant le passage des éléments sensibles aux changements redox (Mn, Co, ...) dans la fraction dissoute (Brugmann *et al.* 1997, Huang *et al.* 2008), ou modifiant leur spéciation comme pour l'arsenic (Smedley et Kinniburgh 2002).

Ainsi, dans le cadre des opérations de gestion sédimentaires sur le Rhône prévues entre le 20 et le 31 mai 2016, nous avons mis en place une stratégie d'échantillonnage rigoureuse couplant échantillonnage ponctuel et échantillonnage passif pour répondre aux deux objectifs suivants :

- évaluer l'impact de ces opérations sur la dynamique des contaminants inorganiques dissous (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Hg) et sur la spéciation de l'arsenic (As^{III} et As^V),
- mettre en évidence la pertinence des DGT pour intégrer les pics transitoires de contamination à l'échelle d'un grand fleuve.

1.2. Présentation des sites d'étude et stratégie expérimentale

Une stratégie d'échantillonnage originale a été déployée sur le Haut-Rhône (depuis le lac Léman jusqu'à Lyon) sur une durée de 34 jours, sur trois stations d'échantillonnage (Pougny, Seyssel et Jons) et réparties entre 10 et 160 km en aval du barrage de Verbois (Chapitre 3 – Paragraphe 5.2.3. et Figure 14). Cette stratégie a couvert 3 périodes distinctes permettant de définir un état initial, de mesurer les éventuels changements durant les opérations de gestion sédimentaire et d'évaluer la rémanence des contaminants inorganiques après l'évènement.

Pour répondre à ces deux objectifs, 14 prélèvements ponctuels ont été effectués sur les 3 sites pour l'analyse des contaminants inorganiques dissous (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As et Hg) et de la spéciation de l'arsenic (arsénite As^{III} et arséniate As^V).

Quatre types de DGT ont été déployées en triplicat aux trois stations et pour les 3 périodes : DGT-CH pour l'échantillonnage des contaminants inorganiques cationiques, DGT-FH pour l'échantillonnage de l'arsenic, DGT-3M pour l'échantillonnage du mercure et DGT-3M* pour l'échantillonnage des arsénites (As^{III}) (Chapitre 2 – Paragraphe 2.2 et Chapitre 3 – Paragraphe 1).

1.3. Résultats majeurs et conclusions

Durant les opérations de gestion sédimentaire sur le Haut-Rhône, les concentrations en MES ont très fortement augmenté aux stations de Pougny, Seyssel et Jons, atteignant respectivement 12, 16 et 0.64 g.L^{-1} (de l'amont vers l'aval). Lors de cette augmentation de la charge en MES, nous avons mis en évidence une augmentation simultanée des concentrations dissoutes en Mn, Ni, Co et As sur les trois sites de prélèvements avec, par exemple, des concentrations en As multipliées respectivement par 4.7, 6.7 et 6.0 à Pougny, Seyssel et Jons (Figure 58). Cette augmentation des concentrations dissoutes durant les opérations de gestion sédimentaires peut provenir de 3 origines différentes : (i) de l'eau interstitielle, (ii) d'une désorption des particules, (iii) d'une dissolution des phases porteuses de ces contaminants. Un calcul d'un bilan de masse a permis d'estimer la contribution maximale de l'eau interstitielle à l'augmentation des concentrations dissoutes en Mn, Ni, Co et As qui est estimée à 6 % pour les 4 contaminants inorganiques considérés. Ces calculs ont donc montré que l'augmentation des concentrations dissoutes en Mn, Ni, Co et As durant l'évènement proviendrait principalement d'une désorption des particules ou d'une dissolution des phases porteuses. Cependant, l'hypothèse d'une oxydation des sulfures métalliques a pu être écartée car les concentrations dissoutes en ions sulfates étaient faibles et constantes durant l'évènement ($20\text{-}38 \text{ mg.L}^{-1}$). Les augmentations des concentrations étant observées uniquement pour Mn, As, Ni et Co, la désorption des particules semble être le principal processus expliquant cette augmentation en lien avec une possible modification du pH, par exemple, entre l'eau interstitielle et la colonne d'eau. Néanmoins, des études complémentaires sont nécessaires pour identifier de façon robuste les processus à l'origine de ces augmentations des concentrations dissoutes en Mn, Ni, Co et As.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

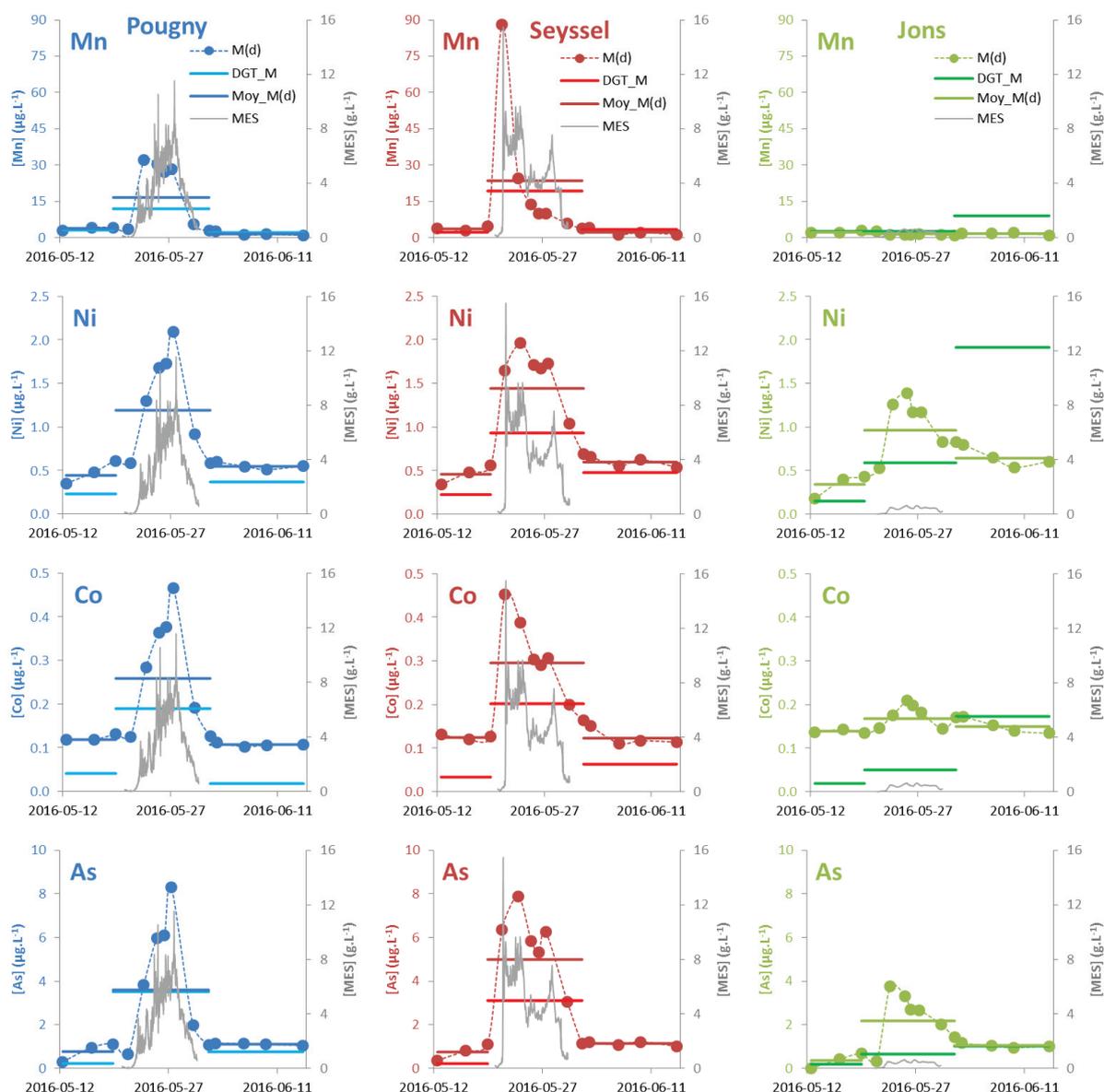


Figure 58 : Concentrations dissoutes obtenues par prélèvement ponctuels ($M_{(d)}$) et concentrations DGT (DGT_M) pour Mn, Ni, Co et As avant, pendant et après les opérations de gestion sédimentaires à Pougny, Seyssel et Jons. Les concentrations moyennes dissoutes ($Moy_M_{(d)}$) ont été calculées pour chaque période (7, 14 et 13 jours) et pour chaque station à partir des concentrations dissoutes obtenues par prélèvements ponctuels pondérées par le temps. Les résultats inférieurs à la limite de quantification (LQ) sont représentés comme égaux à la moitié de la LQ.

De plus, durant l'évènement, des changements de spéciation de l'arsenic ont également été observés (Figure 59). Ainsi, à Pougny et Seyssel, deux augmentations rapides et successives des concentrations en As^{III} ont été observées, concomitantes aux augmentations de MES et représentant respectivement 28 et 100 % de l'augmentation des concentrations en arsenic dissous. Ce changement de spéciation suggère un apport d' As^{III} par l'eau interstitielle du sédiment anoxique remis en suspension durant l'évènement (Shuvaeva *et al.* 2000). Une augmentation d' As^V est observée entre ces deux augmentations d' As^{III} .

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

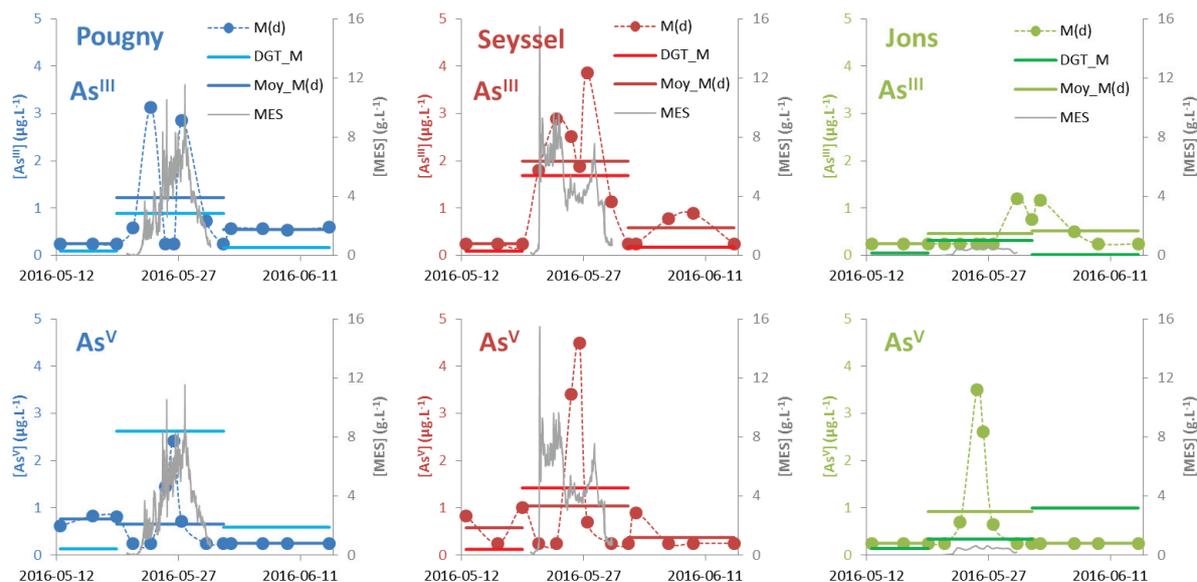


Figure 59 : Concentrations dissoutes obtenues par prélèvement ponctuels ($M(d)$) et concentrations DGT (DGT_M) pour As^{III} et As^V avant, pendant et après les opérations de gestion sédimentaires à Pougny, Seyssel et Jons. Les concentrations moyennes dissoutes ($Moy_M(d)$) ont été calculées pour chaque période (7, 14 et 13 jours) et pour chaque station à partir des concentrations dissoutes obtenues par prélèvements ponctuels pondérées par le temps. Les résultats inférieurs à la LQ sont représentés comme égaux à la moitié de la LQ.

Pour l'ensemble des contaminants inorganiques étudiés, la reproductibilité des résultats DGT durant l'évènement est inférieure à celles des résultats avant et après l'évènement suggérant que de fortes concentrations de MES peuvent altérer de façon différente les DGT exposées. Cette réduction des performances de la DGT pourrait être due à : (i) l'abrasion de la membrane de la DGT par des particules, induisant une augmentation de la taille des pores du filtre ; (ii) l'introduction de particules à l'intérieur de la DGT qui pourraient rester attachées à la phase réceptrice malgré l'étape de lavage. Cette hypothèse a été corroborée par : (i) les résultats obtenus pour le Fe (un constituant majeur des particules fines : limons et argiles) dont les données sont les plus dispersées (RSD = 121 % en moyenne) ; (ii) les concentrations labiles de fer élevées et erratiques à la station de Seyssel pendant l'évènement ($77 \mu\text{g.L}^{-1}$) et à la station de Jons après l'évènement ($134 \mu\text{g.L}^{-1}$), 12 à 13 fois supérieures aux concentrations de Fe dissous mesurées dans des échantillons ponctuels. Par conséquent, suite à cette étude, nous conseillons de déployer plus de 3 DGT sur le terrain durant de tels évènements puisque des concentrations en MES élevées semblent mener à une moins bonne reproductibilité des résultats DGT.

Concernant Mn, As, Ni et Co, les mesures par DGT reflètent l'augmentation des concentrations dissoutes identifiées par les prélèvements ponctuels. Pour Mn et Ni, les ratios d'augmentation des mesures DGT et des concentrations moyennes dissoutes obtenues par les prélèvements ponctuels durant les opérations de gestion sédimentaires sont similaires pour Pougny et Seyssel. Au contraire, pour Co et As, les ratios d'augmentation des mesures DGT sont 2 à 3 fois supérieurs à ceux des concentrations moyennes dissoutes obtenues par les prélèvements ponctuels durant l'évènement à Pougny et Seyssel. Par conséquent, pour As et Co, les DGT permettent d'intégrer les variations des concentrations dissoutes. Néanmoins, l'échantillonnage passif met en évidence une augmentation plus élevée que les prélèvements ponctuels, représentative des formes les plus labiles d'As et Co, potentiellement plus biodisponibles.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

Les concentrations en As^{III} obtenues par les DGT durant l'évènement sont respectivement 9, 18 et 6 fois supérieures à celles observées avant l'évènement à Pougny, Seyssel et Jons, atteignant 0.890, 1.69 and 0.319 $\mu g.L^{-1}$ et représentant 25, 54 and 48 % des concentrations labiles en As total. Les concentrations labiles en As^V durant l'évènement sont multipliées respectivement par 20 et 12 à Pougny et Seyssel ; tandis que celles à Jons sont multipliées par 7 après l'évènement et représentent 98 % des concentrations labiles en As.

La mesure de la spéciation de l'As par DGT montre que la comparaison des résultats de concentrations labiles en As avec celles en As^{III} et en As^V est difficile. En effet, la détermination des concentrations labiles en As suggère l'utilisation d'un coefficient de diffusion moyen entre les deux espèces qui suppose donc que la spéciation de l'As soit la même pour toutes les mesures, ce qui n'est pas notre cas. Ainsi, cette étude montre qu'il est nécessaire d'avoir des connaissances sur la spéciation de l'As dans l'environnement pour déterminer les dynamiques spatio-temporelles des concentrations labiles en As. En effet, l'utilisation d'un coefficient de diffusion unique pour la détermination des concentrations labiles en As peut mener à des sur- ou sous-estimations des concentrations labiles en As. Par conséquent, si des modifications de la spéciation de l'arsenic sont suspectées au cours du temps ou entre les stations, les concentrations labiles en As doivent être utilisées avec précaution pour déterminer la dynamique spatio-temporelle des concentrations en As.

A ces échelles spatiales (160 km de continuum fluvial) et temporelles (plusieurs semaines), l'échantillonnage passif se révèle être la technique la plus facile d'utilisation (4 jours de déplacement terrain contre 14 pour un échantillonnage ponctuel). D'après les résultats de cette étude, la technique d'échantillonnage passif s'avère de plus pertinente comme alternative à une surveillance par échantillonnage ponctuel à une fréquence élevée puisque les augmentations de concentrations relevées par DGT sont fidèles à celles mesurées par échantillonnage ponctuel.

2. Article n°1 – Publié dans *Science of the Total Environment* : « L'impact des opérations de gestions sédimentaire sur les concentrations dissoutes en éléments traces : couplage de l'échantillonnage intégratif passif et de l'échantillonnage ponctuel »

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

Bretier M.¹; Dabrin, A.¹; Barbier-Bessueille, F.²; Coquery, M.¹

¹ Irstea, UR RiverLy, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, CS 20244, F-69625 Villeurbanne Cedex, France

² 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

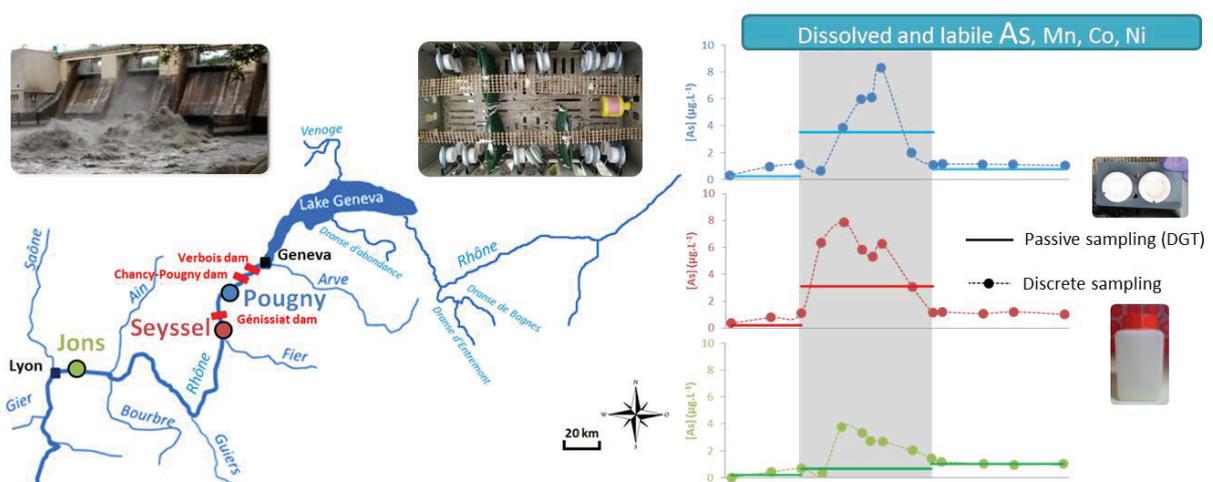
Dissolved Mn, Ni, Co, As were released from SPM during the 2016 dam flushing event

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



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.

Keywords: metals, reservoir sluicing management, passive samplers, arsenic speciation, DGT

Introduction

The management of rivers is a huge challenge nowadays due to the construction of many navigation and electric production facilities including dams. These infrastructures largely impact sediment and water transport (Poulos et Collins 2002) and the morphology of the rivers and could also affect aquatic biota (Ward et Stanford 1995). In some configurations, sediment accumulation in dam reservoirs induces reduction of water storage capacities and increases flood risks for cities (Fauvain *et al.* 2006). For these reasons, dam flushing events must be carried out regularly on these dams to limit bed elevation in rivers. These events consist of opening partially or totally the bottom valves of the dams to flush the deposited sediment downstream. These events lead to great increases of suspended particulate matter (SPM) concentrations in the river that need to be controlled in order to limit the risks for aquatic biota and in particular fish. Consequences of dam flushing events on physico-chemical parameters of rivers (such as the decrease of dissolved oxygen together with an increase of ammonia) and on aquatic biota (such as benthic macroinvertebrates and trout) have been reported in the literature (Collier 2002, Rayan et Iguacel 2006, Khakzad et Elfimov 2015, Espa *et al.* 2016). Moreover, a number of contaminants, including major and trace elements, are associated to deposited sediment due to their high sorption capacity (Combest 1991, Young *et al.* 1992, Huang *et al.* 2015). With long term sediment storage, anoxic conditions could develop in dam reservoirs deposited sediment. As soon as sediments are released following dam flushing, they are exposed to oxic conditions and the distribution of elements between the dissolved and the particulate fractions may be modified (Brugmann *et al.* 1997, Huang *et al.* 2008). For instance, the chemical speciation of redox sensitive elements such as As could be affected (Smedley et Kinniburgh 2002). Thus, the release of a huge quantity of sediments stored in dam reservoirs represents a potential source of pollution for downstream aquatic system, both in the particulate and the dissolved fractions. Although dissolved trace elements are more easily bioavailable for aquatic organisms than

particulate trace elements, only few recent studies dealt with the influence of such events on trace elements concentrations in the dissolved fraction (Peter *et al.* 2014, Fremion *et al.* 2016). For instance, Fremion *et al.* (2016) studied the impact of a 24-hours sluicing event on the evolution of several major and trace elements dissolved concentrations on a small watershed (Rhue River, France, 900 km²). During this short period, using discrete sampling (every hour) over about 8 km long, that study showed a strong increase of dissolved As, Fe, Mn and Ni concentrations.

Nevertheless, the monitoring of these hydrological events on large watersheds requires a lot of resources since distant stations have to be sampled at high frequency to assess the rapid changes of dissolved trace elements concentrations. Some alternatives to water discrete sampling, such as automatic time or flow-controlled samplers, have been developed to collect water at high frequency more efficiently (Smith 1986, Gebhart *et al.* 1998). However, they require power supply and are subjected to vandalism. Mainly, the conservation of water samples for trace elements analysis is generally not optimal; although recent more sophisticated designs allow on-line filtration, acidification and storage at 4°C (Duncan *et al.* 2007, Chapin 2015). To avoid conservation issues for water samples, “on-line” and *in-situ* techniques were developed like voltammetry, which allows direct measurements of selected trace elements for instance every 90 min (Braungardt *et al.* 1998). Nevertheless, these quick and efficient field techniques require to be installed at a strategic point equipped with power supply. As an alternative, passive sampling techniques were developed about 25 years ago. They require no specific equipment and, typically, only two field campaigns are necessary for the installation and the retrieving of the devices during the period of exposure. For trace elements, the most common passive sampling technique used is the Diffusive Gradient in Thin Films (DGT) (Zhang et Davison 1995, Davison et Zhang 2012). The DGTs are composed of a chelating resin and a diffusive gel in which equilibrium between water and the resin is established. DGT are exposed *in-situ* and accumulate the labile fraction of trace elements (i.e. free trace elements, inorganic complexes and small organic complexes) over time allowing to assess mean concentrations during the exposure period (Allan *et al.* 2007). For instance, Priadi *et al.* (2011) showed that DGT can be easily applied to integrate seasonal fluctuations of several trace elements concentrations. Nevertheless, detailed studies on DGT relevance to integrate transient concentrations peaks were generally performed in the laboratory under controlled conditions (Meylan *et al.* 2004, Allan *et al.* 2007).

Thus, the passive sampling approach seems to be a good choice to highlight the influence of dam flushing events on dissolved trace elements concentrations on a large watershed. Even if some studies have reported the impact of dam flushing events on dissolved trace elements concentrations (Peter *et al.* 2014, Fremion *et al.* 2016), only one has used DGT to characterize the impacts of such events and to integrate contamination peaks caused by the release of such a huge quantity of sediment (Peter *et al.* 2014). In another context of sediment resuspension, i.e. dam dredging, Lebrun *et al.* (2017) also used DGT to characterize its impacts. Those authors studied the local influence of the Marckolsheim dam dredging which occurred in 2013 during 5 weeks on the Rhine River, highlighting a significant increase of Co and Mn DGT concentrations during the dredging event. On the Rhône River in France, Peter *et al.* (2014) highlighted the increase of Al, Co, Mn, Ni, Cr, Fe and Pb DGT concentrations and the stability of Cu DGT concentrations during the flushing of Verbois dam over 80 km downstream. However, to date no information was obtained on the spatio-temporal dynamic of trace elements and As inorganic forms in the dissolved fraction during this kind of event on the Upper Rhône River. Moreover, no studies dealt with the comparison of passive and discrete

sampling methods to monitor such events. Finally, no information is available on the remanence and on the spatial dispersion of dissolved elements after dam flushing events.

Taking into account these shortcomings, a thorough sampling strategy was designed on the Upper Rhône River (from downstream Lake Geneva in Switzerland to Lyon in France) to assess the impact of dam flushing event on the dynamics of dissolved trace elements (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Hg) concentrations, including the speciation of As inorganic species. Moreover, this study aimed to assess the relevance of DGTs to integrate transient peaks of contamination at a large scale by comparing discrete and passive sampling measurements in water. This methodology was applied during the dam flushing event in May 2016 on the Upper section of the Rhône River. The experimentation lasted for 34 days on 3 different sampling stations over 160 km downstream the Verbois dam with continuous monitoring and covered 3 main periods in order to define an initial state, to measure changes during the flushing event and to assess the remanence of trace elements in the river.

Material and methods

Study area and management of dam flushing events

The Rhône River is one of the largest rivers in France with a length of 812 km, a mean annual flow at its mouth of $1690 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and watershed of $95\,590 \text{ km}^2$ (Figure 1). Many infrastructures, including locks (14), dams (19), hydropower plants (19) and nuclear power plants (4) are settled along the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea (Malaterre *et al.* 2015). The Arve River is a torrential tributary of the Rhône River (Figure 1) which transports annually about 1 to 3 million m^3 of SPM, thus contributing to the filling of the Swiss dams reservoirs of Verbois and Chancy-Pougny (Diouf et Nawratil de Bono 2015). This accumulation leads with time to a decrease of water storage capacities, an elevation of the river bed and an increase of flood risks for Geneva. Due to this rapid sedimentation, the Services Industriels de la ville de Genève (SIG) and the Compagnie Nationale du Rhône (CNR) need to conduct regular dam flushing events, in order to transfer the sediments downstream. For the last 70 years, 21 events have been performed with variable frequencies (between 2 and 9 years, every 3 years in average) (CNR 2014). In 2012, 9 years after the last dam flushing event, the most intensive event was conducted, with complete dam valves opening. As a result, SPM concentration in the river reached up to $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ between Swiss dams and Genissiat dam (Figure 1). In comparison, in natural conditions, SPM concentrations are around $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during low flow periods and around some hundreds of $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ during floods (Thollet *et al.* 2018). Further to the impact of the 2012-flushing event on the ecosystem, including fish, mainly due to the sharp increase of SPM concentrations (Mollard *et al.* 2016), the SIG and CNR decided to adopt a new way to handle sediments in the river. Hence, from 2016, dam flushing events will be carried out every three to four years, with partial lowering of dam valves allowing to respect two thresholds for SPM concentrations ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ for the mean SPM concentration during the entire event; $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ maximum concentration reached during less than 30 min) (Diouf et Nawratil de Bono 2015).

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

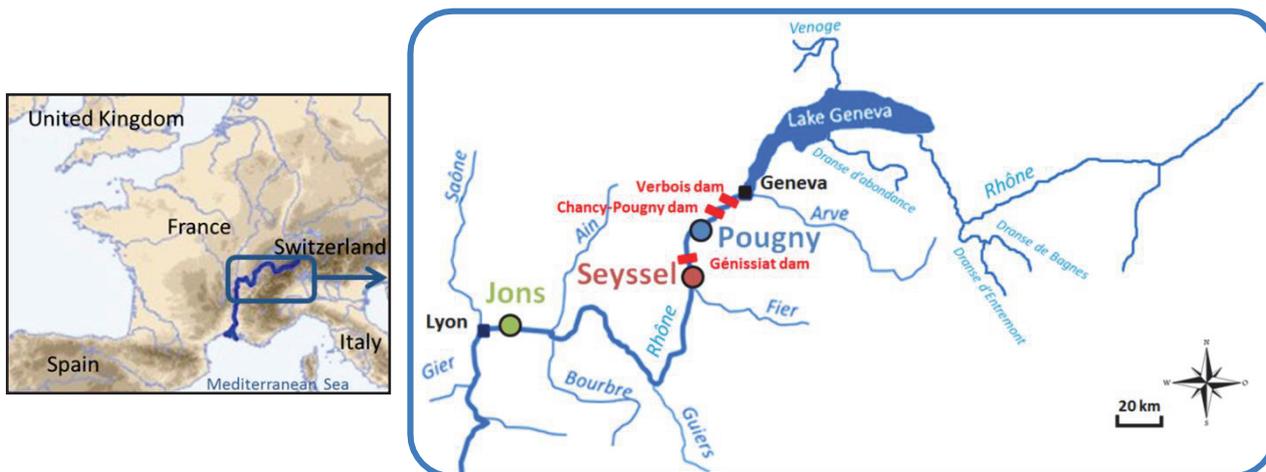


Figure 1: Study area of the Upper Rhône River (France) from Lake Geneva to the city of Lyon and location of the three sampling stations: Pougny, Seyssel and Jons.

Sampling strategy

The dam flushing event was carried out in the Upper Rhône River over a 12 days period from 20th to 31st of May 2016. Our sampling strategy was based on three distinctive periods (before: 7 days; during: 14 days; after: 13 days) in order to establish an initial state, to measure changes during the flushing event and to identify a return to initial conditions (Figure 2).

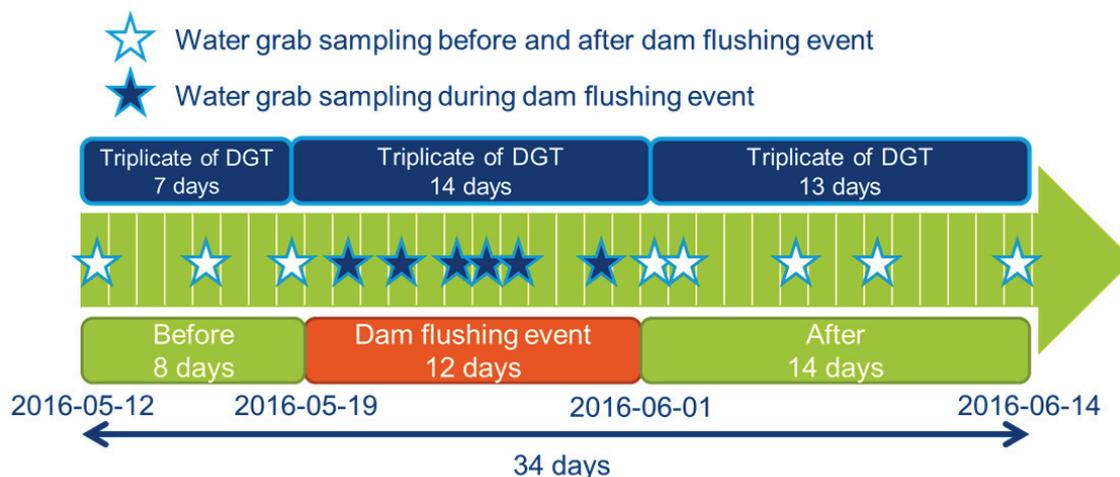


Figure 2: Schematic representation of the sampling strategy implemented at Pougny, Seyssel and Jons stations from 12th May to 14th June 2016, before, during and after the dam flushing event.

Three stations were monitored in the Rhône River, located respectively at 10 km (Pougny), 45 km (Seyssel) and 160 km (Jons) downstream the Verbois dam (Figure 1). Discrete water samples were collected at each station 14 times during the entire field campaign (34 days): 3 samples before, 6 samples during and 5 samples after the dam flushing event (Figure 2). Surface water samples were directly collected by hand approximately 20 cm below the surface from the riverbank with a 2 L polyethylene (PET) bottle for measurements of SPM, major anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- and PO_4^{3-}) and cations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+), dissolved trace elements (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb and As) and As speciation (arsenite, As^{III} and arsenate As^{V}). Additional surface water samples were collected with a 250 mL glass bottle for the analysis of dissolved organic carbon (DOC); and with a

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

500 mL Teflon® bottle for Hg analysis. All samples were kept in the dark in an ice box before returning to the laboratory.

Four types of DGT (for cationic trace elements, total As, Hg and As^{III}) were deployed in triplicates at the 3 stations and for each period. The DGT were deployed in a 40×30×17 cm polypropylene (PP) box with holes distributed on all faces representing 9% of the surface of the box allowing the water to pass through it. The box was fixed to the riverbank with a rope and installed approximately 50 cm below the water surface, with a system designed to guarantee that the passive samplers remain under water even in case of water level drop. Before and after field deployment, the DGTs were stored in plastic bags with a few drops of ultra-pure water (Elga®) in order to prevent external contamination and dehydration of binding and diffusive layers.

At each sampling station, the temperature was registered every 5 min by deploying a sensor (Tinytag®, Aquatic 2) in each PP box. This temperature monitoring allowed to check that the DGTs remained under water during the whole exposure period. The following physico-chemical parameters were systematically measured on each sampling day: water height (scale already installed on the field), temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen (Multiline® Multi 3430 IDS, WTW®) and turbidity (Neotek-Ponsel®, Odeon, PNEPA sensor). Turbidity was also monitored, by the CNR, every two min and signal intensities were converted to SPM concentrations thanks to a pycnometer and filtration-weighing adjustments.

Sample treatment and analysis

Water samples pretreatment

The SPM concentrations in discrete water samples were determined after filtration on glass fiber filters (0.7 µm, AP40, Millipore, Merck®) according to the NF EN 872 standard method (AFNOR 2005). For major anions and cations, water samples were filtered with a 0.45 µm PVDF (Polyvinylidene fluoride) filter (syringe filter, Puradisc® FP30, Whatman®) and kept in the dark in a 50 mL PP tube (Sarstedt®) at 4°C. Water samples were filtered with a 0.45 µm PVDF filter (syringe filter, Millex-HV, Merck®), acidified with 0.5% v/v HCl (30% Suprapur®, Merck®) and kept at 4°C for DOC analyses. For dissolved trace elements (except Hg), water samples were filtered with a 0.45 µm PVDF filter (syringe filter, Puradisc® FP30, Whatman®), acidified with HNO₃ 0.5% v/v (65% Suprapur®, Merck®) and kept at 4°C in a 50 mL PP tube (Sarstedt®). For As speciation, water samples were filtered with a 0.2 µm PVDF (Polyvinylidene fluoride) filter (syringe filter, Puradisc® FP30, Whatman®) and kept in the dark in a 50 mL PP tube (Sarstedt®) at 4°C. For mercury, water samples were filtered with a 0.45 µm Teflon® filter (Hydrophilic PTFE LCR membrane filter, Merck®), acidified with 0.5% v/v HCl (30% Suprapur®, Merck®) and kept in a 250 mL Teflon bottle tightly closed and protected by plastics bags.

DGT preparation and treatment

The DGT were all home-made prepared and assembled in a cleanroom (ISO 6, AFNOR (2016a))) and under a laminar flow hood (ISO 5, AFNOR (2016a))) of our laboratory and kept at 4°C in plastic bags before exposure. The Chelex DGT (DGT-CH) were composed of a 0.45 µm nitrocellulose filter (MF-Millipore Membrane Filter, mixed cellulose esters, thickness: 0.13 mm, Merck®), a Chelex resin (binding layer) and a polyacrylamide gel (diffusive layer), which were both made according to the

procedure of Zhang et Davison (1999)). The ferrihydrite-DGT (DGT-FH) for As were also made up of a polyacrylamide diffusive gel and assembled with a ferrihydrite resin produced according to Luo *et al.* (2010)). The 3-mercaptopropyl-DGT for Hg (3M-A) was the combination of an agarose diffusive gel with a 3-mercaptopropyl functionalized silica gel resin prepared according to Clarisse et Hintelmann (2006)). Finally, the 3-mercaptopropyl-DGT for As^{III} (3M-P) was composed by a polyacrylamide diffusive gel and a 3-mercaptopropyl functionalized silica gel resin. The thickness of the diffusive gel (0.75 mm for agarose and 0.8 mm for polyacrylamide) was controlled during the making steps in the laboratory with known-thickness Teflon[®] strips. Just after the making, a triplicate of each type of DGT was conserved in the fridge until the elution and analysis steps (DGT blanks).

After exposure, blanks (non-exposed) and exposed DGT were cleaned and disassembled to retrieve the resins. If some particles remained attached to the resin, a careful washing was realized with ultra-pure water (Elga[®]). The Chelex and ferrihydrite resins were transferred into 5 mL PP tubes (Dutscher[®]) and eluted with 2.5 mL of 1 M HNO₃ (65% Suprapur[®], Merck[®]) during at least 24 h before analysis. The resins from 3M-P DGT for As^{III} measurements were transferred into 5 mL PP tubes (Dutscher[®]) and eluted with 2.5 mL of 1 M HNO₃ (65% Suprapur[®], Merck[®]) + 0.01 M KIO₃ (RPE, Carlo-Erba[®]) according to Bennett *et al.* (2011)) during at least 24 h before analysis. The resins from 3M-A DGT for Hg measurements were transferred into 5 mL PP tubes (Dutscher[®]) and stored at 4°C before analysis.

Analytical procedures

The analyses of major anions and cations in filtered water samples were performed with ionic chromatography (IC Flex 930, Metrohm[®]). Concentrations of DOC were determined with Multi N/C[®] 3100, Analytikjena[®]. Trace elements (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As) were measured by ICP-MS (X Series II, Thermo Electron[®]) according to NF EN ISO 17294 standard method (AFNOR 2016b) in water samples and DGT eluates. Concentrations were determined by using an external calibration (Multi-Element Standard, SCP33MS, SCP Science[®]) and analytical drift was corrected by using internal standards (Y, Rh, Ho). The accuracy of the analyses was routinely checked by the systematic use of certified reference materials (CRM: TM Rain-04, filtered rainwater; TM 27.3, filtered lake water; SCP Science[®], Environment Canada[®]) and varied between 96 and 172% depending on the metal. The uncertainty of analytical results was assessed according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) and averaged 15% (from 12% to 20% according to the metal, Table S1). The limits of quantification (LQ) were determined according to the NF T90-210 standard method (AFNOR 2009a). Arsenic speciation analysis in water samples was carried out by HPLC-ICP-MS (Mobile phase: Phosphate buffer 25 mM + 2.5% acetonitrile; Column: Hamilton PRPX-100 15 cm; HPLC: 1100 Series HPLC, Agilent[®]; ICP-MS: X Series II, Thermo Electron[®]) according to the NF XP T90-140 standard method (AFNOR 2013). Mercury analyses in filtered water samples were performed by cold vapor atomic fluorescence spectroscopy (Mercur[®], Analytikjena[®]) according to the US-EPA Standard Method 1631 (US-EPA 2002). The accuracy of the analyses (98%) was routinely checked by using certified standards (5 ng.L⁻¹, PlasmaCAL, SCP Science[®]). The analytical uncertainty according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) was 9%. Mercury in DGT was directly measured by atomic absorption spectroscopy (AAS, Direct Mercury Analyzer, DMA80, Milestone[®]) with an external calibration (Hg standard, Merck[®]). The analytical uncertainty according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) was 29%. The accuracy of the analyses (113%) was confirmed by

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

systematic analyses of a CRM (SRM[®]2976, mussel tissue, NIST). The LQ for all the elements determined according to the NF T90-210 standard method (AFNOR 2009a) are reported in Table 1 (for DGT) and Table S1 (for dissolved metals and As speciation).

The absence of contamination for water samples was systematically confirmed by the analysis of blanks of the same matrix as the samples (Ultra-pure water [Elga[®]] and if needed the appropriate acid) and by the analysis of filtration blanks in the same matrix as the samples as well. For DGT, non-exposed DGT blanks and the eluents were analyzed to check any kind of contamination that may occur during the preparation of binding and diffusive layers, the assembling, the storage, the disassembling and the elution steps (Dabrin *et al.* 2016a).

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

Table 1: DGT blank controls, LQ_{DGT} and DGT concentrations for Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As, Hg and As^{III} at Pougny, Seyssel and Jons before, during and after the dam flushing event. (DGT concentrations for As^V are not reported because they correspond to the difference between As and As^{III} DGT concentrations). LQ_{Eluate} was calculated using the analytical LQ and the eluate dilution (x3.5). LQ_{DGT} was calculated from LQ_{Eluate} , by applying the diffusive gel thickness (0.8 cm), the respective coefficient diffusion of each trace element at 13 °C, a DGT surface area of 3.14 cm² and a mean exposure period of 11 days. Means and dispersion (RSD or RPD) were calculated from DGT replicates (n = 3 or 2) (after elimination of aberrant values if needed). Numbers in grey correspond to a dispersion higher than 50%.

Site	Exposure period	-	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb	As	As^{III}	Hg	
	Unit		$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$											
	LQ_{Eluate}		0.18	0.035	3.5	0.035	0.35	1.75	1.75	0.070	0.035	0.175	0.350	-	
	LQ_{DGT}		0.008	0.11	0.49	0.003	0.014	0.12	0.42	0.003	0.004	0.008	0.005	0.26	
	Analytical precision (%)		7	9	12	8	9	15	17	8	8	11		29	
	Blanks eluate (in mean; n = 3)		< LQ	< LQ	9.6	< LQ	-								
	DGT blanks (in mean; n = 3)		< LQ	2.94	13.3	0.083	< LQ	3.36	11.3	< LQ	0.134	< LQ	-	0.022 ng	
	Ratio between DGT blanks and the lowest concentration in samples (%)		-	6.7	28	16	-	74	51	-	33	-	-	49	
	Aberrant DGT measurements (%)		0	0	33	0	11	11	0	11	22	11	0	0	
Pougny	Before	Mean	0.028	3.17	6.33	0.041	0.232	0.10	0.63	< LQ	-	0.231	0.099	1.19	
		RSD (%)	21	32	9.8	23	17	47	28	28	-	121	36	7.8	32
	During	Mean	0.017	12.0	-	0.190	-	0.06	0.43	0.43	-	0.022	3.52	0.886	1.35
		RSD (%)	33	41	136	24	90	48	28	28	88	33	13	19	50
	After	Mean	0.007	2.13	1.52	0.018	0.368	0.10	0.43	0.43	0.002	-	0.760	0.169	0.61
		RSD (%)	20	38	43	0.62	49	2.1	13	13	2.2	162	28	18	17
Before	Mean	0.019	2.29	-	0.034	0.225	0.07	0.64	0.64	< LQ	0.011	0.217	0.096	1.37	
	RSD (%)	29	19	92	22	12	34	12	12	-	25	14	16	47	
During	Mean	0.064	19.3	76.8	0.202	0.931	-	0.49	0.004	0.004	0.094	3.11	1.69	0.80	
	RSD (%)	3.3	27	21	15	8.7	65	39	40	15	22	22	26	26	
After	Mean	0.014	3.48	15.8	0.063	0.477	0.21	0.54	0.003	0.100	-	-	0.177	0.89	
	RSD (%)	1.7	27	15	35	18	34	26	45	13	67	7.3	12	12	
Before	Mean	0.022	2.64	2.60	0.019	0.150	0.05	0.47	< LQ	< LQ	0.019	0.195	0.054	1.40	
	RSD (%)	20	34	30	12	2.4	31	20	-	8.0	37	13	13	37	
During	Mean	0.026	2.60	-	0.050	0.590	0.15	0.36	0.002	0.024	0.024	0.658	0.319	0.78	
	RSD (%)	50	34	147	26	6.2	21	27	14	10	10	3.1	18	44	
After	Mean	0.075	9.08	134	0.173	1.91	0.81	1.73	0.015	0.173	1.02	0.022	0.41	0.41	
	RSD (%)	28	33	28	48	4.5	19	29	30	29	1.1	21	21	9.1	

Data treatment for DGT

The mean concentration obtained for DGT blanks was compared to the lowest concentration measured for the exposed DGT samples. For ratios below 10%, it was considered that the level of contamination was within the analytical uncertainty (Table 1). For higher ratios, the mean concentration obtained for DGT blanks was subtracted to concentrations obtained in exposed DGT.

Calculations of DGT concentrations (except Hg) were performed according to the procedure of Zhang et Davison (1995)). First, trace elements concentrations measured by ICP-MS have to be multiplied by the dilution factor (x 3.5). Then, trace element concentrations were converted to a mass of trace element per DGT by taking into account the elution volume (resin volume + 2.5 mL of HNO₃) and the elution factor which commonly equals to 0.8 (Zhang et Davison 1995).

Finally, the equation derived from Fick's law was applied:

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad \text{Eq. 1}$$

where C is the DGT concentration of the trace element in the river ($\mu\text{g.L}^{-1}$), M is the mass of the trace element in the DGT tool (ng), Δg is the thickness of the diffusion membrane (filter + diffusive layer) (cm), D is the diffusion coefficient of the trace element at the temperature of exposure ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), A is the exposure surface area of the membrane (3.14 cm^2), and t is the exposure period (s).

For Hg, Eq. 1 was directly applied to the mass of Hg determined in the resins after analysis by AAS.

The reproducibility of the measurements was appreciated for all trace elements, since DGTs were systematically exposed in triplicates. Results for DGT were expressed as the mean of the three individual values. We considered that results were not aberrant when the dispersion (i.e. relative standard deviation of the mean, RSD) was below 50%.

The Student t test was used to determine if the mean DGT concentrations calculated from the triplicates for each period (before, during and after the dam flushing event) were significantly different.

Results

SPM concentrations during the dam flushing event

The SPM concentrations measured from discrete water samples were relatively low before opening the dam ranging from 0.005 to 0.020 g.L^{-1} for Pougny, Seyssel and Jons stations. During the flushing event, the SPM concentrations drastically increased at Pougny, Seyssel and Jons stations reaching up to 3.62, 3.61 and 0.64 g.L^{-1} , respectively (Figure 3). After the flushing event, SPM concentrations quickly dropped, ranging from 0.051 to 0.117 g.L^{-1} at Pougny, from 0.024 to 0.171 g.L^{-1} at Seyssel and from 0.046 to 0.163 g.L^{-1} at Jons. The SPM concentrations recorded from high frequency turbidity measurements during the flushing event showed similar trends than those observed for discrete samples on the three sampling stations (Figure 3). The SPM concentrations recorded from high frequency turbidity were generally higher than those observed for discrete samples by a factor of 2

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

to 3. These differences could be explained by the distinctive sampling positions for the two methods since turbidity measurements were recorded in the middle of the river whereas discrete samples were collected from the riverbank near the DGT box where SPM concentrations could be lower. The high frequency acquisition of turbidity measurements estimated SPM concentrations up to 12, 15 g.L⁻¹ and 1 g.L⁻¹ at Pougny, Seyssel and Jons stations. More precisely, two distinctive peaks of SPM concentrations (15 and 8 g.L⁻¹) were recorded at Seyssel station, corresponding to two successive opening events of the Genissiat Dam.

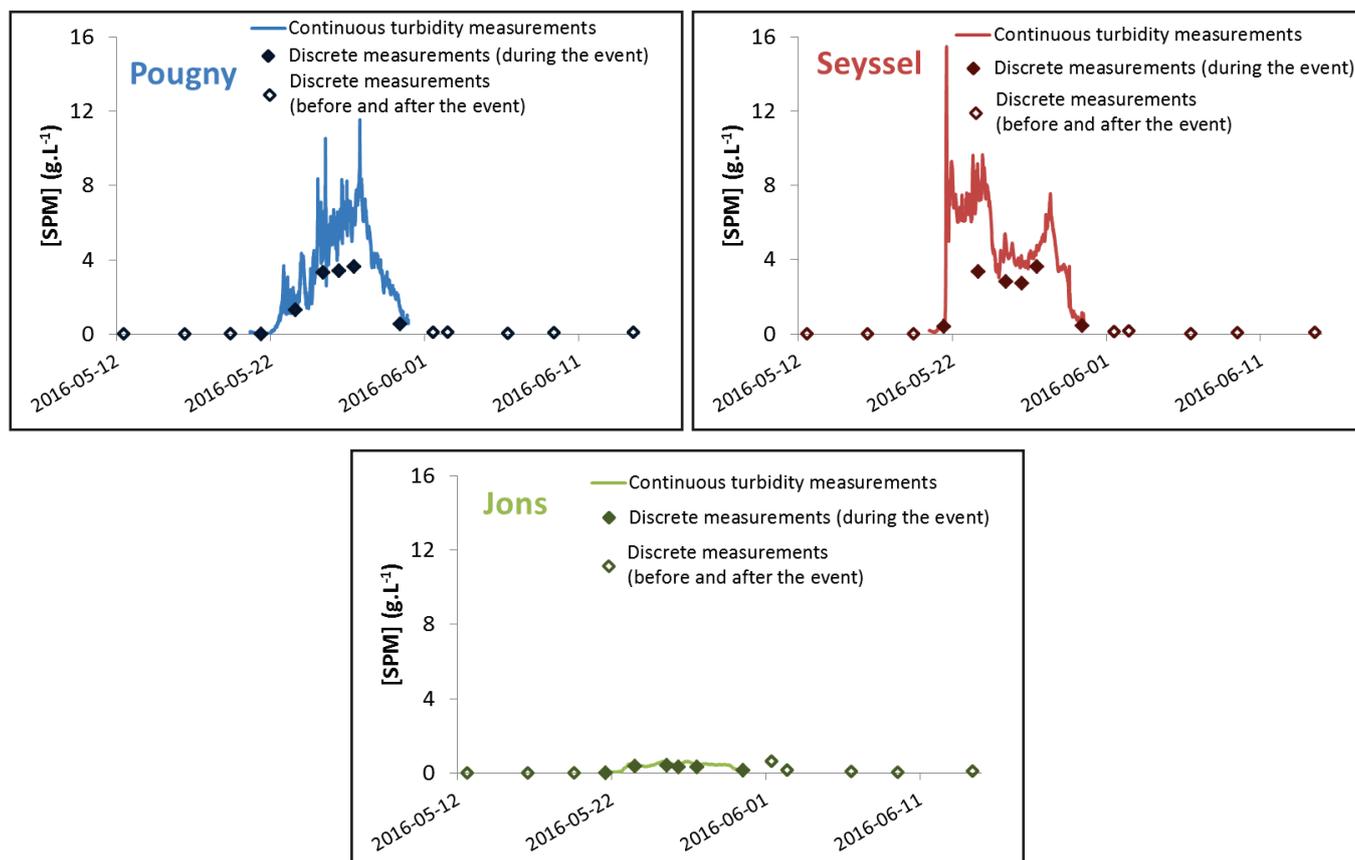


Figure 3: Suspended particulate matter (SPM) concentrations before, during and after the dam flushing event at Pougny, Seyssel and Jons stations.

Physico-chemical parameters and major elements concentrations

Conductivity, pH, temperature, dissolved oxygen, DOC and concentrations of major anions and cations (Cl⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ and PO₄³⁻) were not significantly different before, during and after the flushing event (Table S2). Sulfate ion concentrations were not modified during the flushing event and averaged 38.1 ± 4.2, 35.2 ± 4.3 and 20.2 ± 4.7 mg.L⁻¹ at Pougny, Seyssel and Jons stations, respectively. This parameter was apparently not influenced by the dam flushing event. Oxygen saturation during the flushing event remained close to 100% and equaled 109, 110 and 78% at Pougny, Seyssel and Jons, respectively. In contrast, NH₄⁺ concentrations at all stations were 3-6 times higher during the flushing event (0.46 µg.L⁻¹ at Pougny; 0.41 µg.L⁻¹ at Seyssel and 0.17 µg.L⁻¹ at Jons) than before (0.14 µg.L⁻¹ at Pougny; 0.07 µg.L⁻¹ at Seyssel and 0.03 µg.L⁻¹ at Jons) and after the flushing event (0.04 µg.L⁻¹ at Pougny; 0.04 µg.L⁻¹ at Seyssel and 0.03 µg.L⁻¹ at Jons).

Dissolved trace elements concentrations in discrete water samples

Dissolved Cd concentrations from discrete samples were always below the LQ whatever the sampling stations or periods (LQ = 0.010 $\mu\text{g.L}^{-1}$). The other trace elements displayed two main temporal distributions (Figures 4 and 5). The first group including Hg, Zn, Cr, Pb, Cu and Fe, showed similar dissolved concentrations during the 3 distinctive periods considering their analytical uncertainty (Table S1), so no change occurred during the flushing event (Figure 4). Dissolved concentrations of Hg, Zn, Cr and Pb were below or close to the LQ, with quantification frequency which equaled 36, 38, 45 and 86%, respectively (Table S1). Although dissolved Cu and Fe concentrations were more than 5 times higher than the LQ (Cu: $0.94 \pm 0.8 \mu\text{g.L}^{-1}$; Fe: $8.0 \pm 2.7 \mu\text{g.L}^{-1}$), no trends were observed either between the 3 periods.

The second group of elements, including Mn, Ni, Co and As, displayed higher dissolved concentrations during the flushing event than before and after (Figure 5). At Pougny and Seyssel stations, these 4 elements showed a drastic increase of dissolved concentrations up to 4 to 22 times higher than mean concentrations observed before the flushing event, depending on the element, reaching up to 88 $\mu\text{g.L}^{-1}$ for Mn at Seyssel station and 8.3, 2.1 and 0.47 $\mu\text{g.L}^{-1}$ for As, Ni and Co at Pougny station. At Jons station, despite a strong decrease of SPM concentrations, dissolved As, Ni and Co concentrations were also elevated during the flushing event, with concentrations reaching up to 3.8, 1.4 and 0.21 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectively. On the contrary, dissolved Mn concentrations did not increase at Jons station (mean concentration = 1.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

During the flushing event, at Pougny and Seyssel stations, two successive and rapid increases of As^{III} (first increase up to 3.1 and 2.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ and second increase up to 2.9 and 3.9 $\mu\text{g.L}^{-1}$ at Pougny and Seyssel, respectively) interspersed with a transient increase of the oxidized form of As (As^{V}) (up to 2.4 and 4.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ at Pougny and Seyssel, respectively) (Figure 6). A varying proportion of the dissolved As concentration increase during the flushing event at the three stations (from 28 to 100%, 55% in average) was due to a transient increase of As^{III} , that is the reduced form of As. At Jons station, the increase of dissolved As concentrations during the flushing event was mainly due to a transient increase of As^{V} (up to 3.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) which was followed by an increase of As^{III} (up to 1.2 $\mu\text{g.L}^{-1}$) that persisted for 5 days after the flushing event.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

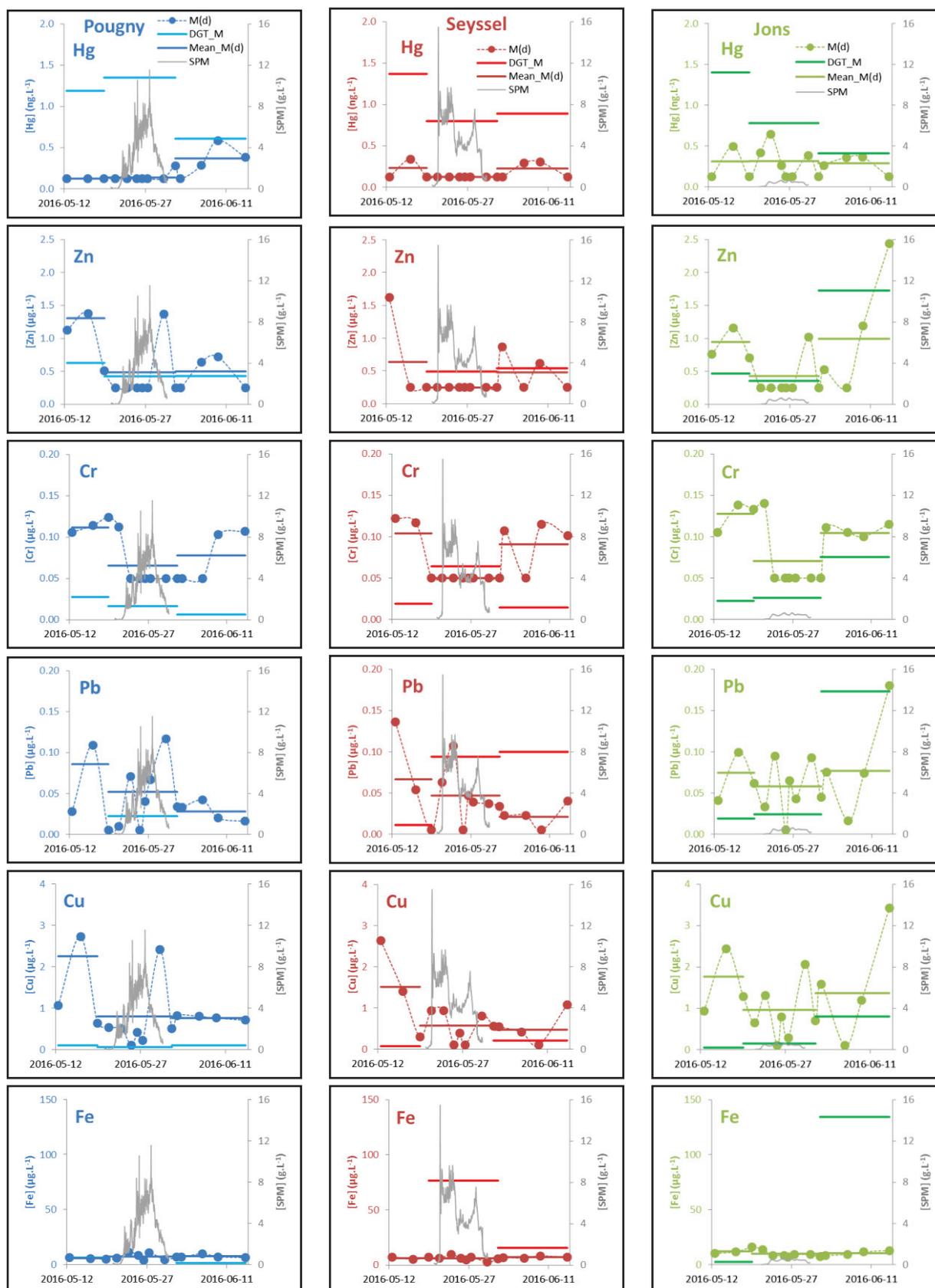


Figure 4: Dissolved concentrations from discrete water samples ($M(d)$) and DGT concentrations for Hg, Zn, Cr, Pb, Fe and Cu before, during and after the dam flushing event at Pougny, Seyssel and Jons stations. The mean dissolved concentrations were calculated for each period (7, 14 and 13 days) and for each station using dissolved concentrations obtained for discrete water samples weighted by the time. Results below the LQ are represented as LQ/2.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

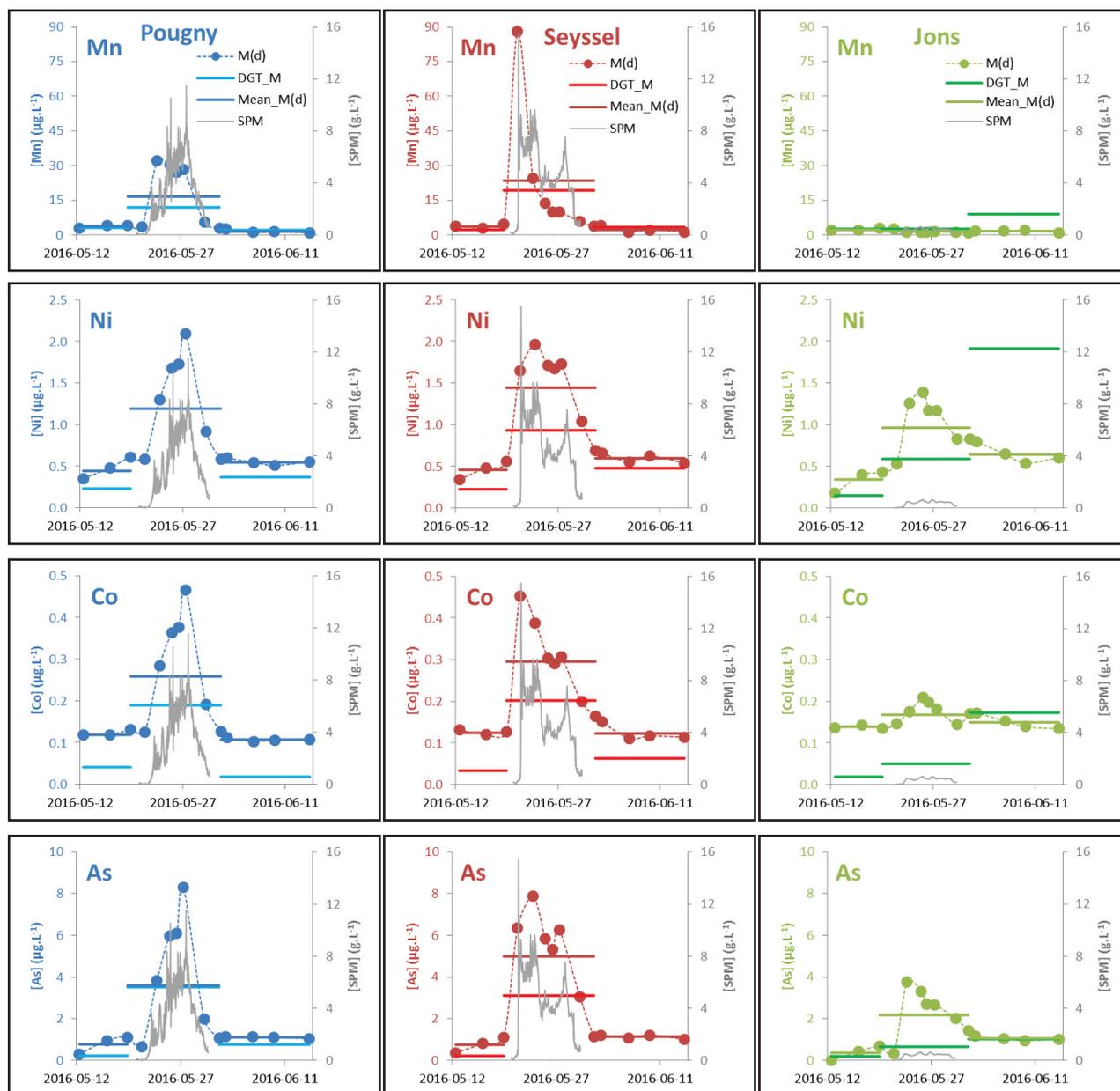


Figure 5: Dissolved concentrations from discrete water samples (M(d)) and DGT concentrations for Mn, Ni, Co and As before, during and after the dam flushing event at Pougny, Seyssel and Jons stations. The mean dissolved concentrations were calculated for each period (7, 14 and 13 days) and for each station using dissolved concentrations obtained for discrete water samples weighted by the time. Results below the LQ are represented as LQ/2.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

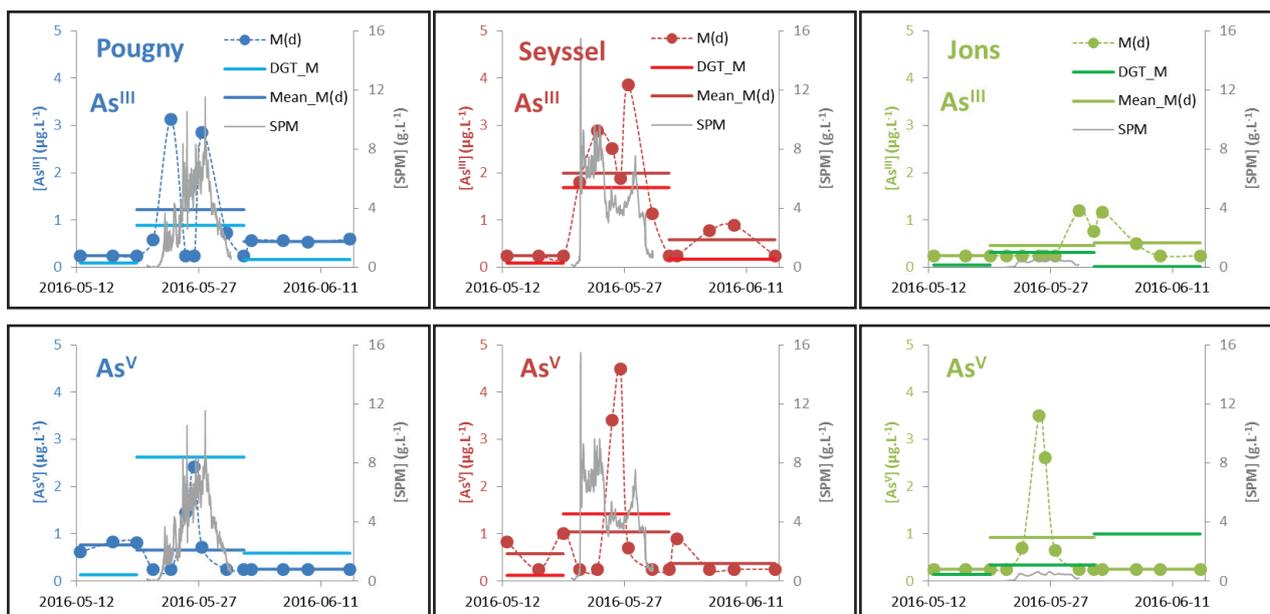


Figure 6: Dissolved As^{III} and As^V concentrations from discrete water samples ($M(d)$) and DGT concentrations before, during and after the dam flushing event at Pougny, Seyssel and Jons stations. The mean dissolved concentrations were calculated for each period (7, 14 and 13 days) and for each station using dissolved concentrations obtained for discrete water samples weighted by the time. Results below the LQ are represented as LQ/2.

Integrated dissolved concentrations of trace elements measured by DGT

Quality of DGT measurements

Concentrations of Cr, Ni, Cd and As in DGT blanks were below the LQ (Table 1). On the contrary, some contaminations were identified in DGT blanks for Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Pb and Hg. For Mn, DGT blanks levels accounted to less than 10% of Mn concentrations measured in exposed DGT. For Fe, Co, Cu, Zn, Pb and Hg, relatively high but reproducible DGT-blanks levels were measured (between 16 and up to 74% of exposed DGT) and were subtracted from concentrations measured in exposed DGT (Table 1).

Then, according to the reproducibility of DGT measurements ($n = 3$ at each station/period) for each trace element, we determined the proportion of acceptable DGT results (dispersion – RSD below 50%; Table 1). The dispersion of DGT measurements for Cr, Mn, Co, Zn, Hg and As^{III} was systematically below 50%. Nevertheless, two triplicates of DGT measurements for Pb and one triplicate for Ni, Cu, Cd and As presented a higher dispersion (RSD >50%, from 65 to 162%, 99% in average). For Fe, more than 30% of exposed DGT data displayed a dispersion above 50% (RSD from 10 to 147%, 58% in average), highlighting a poor reproducibility of the results for this element.

Concentrations of trace elements assessed by DGT

For Cd, DGT concentrations were never quantified before the flushing event whatever the sampling station ($LQ_{DGT} = 0.003 \mu g.L^{-1}$). For the two other periods, Cd DGT concentrations were close to the LQ (from 0.002 to 0.004 $\mu g.L^{-1}$), excepted for Jons after the flushing event with DGT concentrations multiplied by 7 compared to those during the flushing event.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

Fe DGT concentrations were close to $7 \mu\text{g.L}^{-1}$ except at Seyssel during the flushing event ($77 \mu\text{g.L}^{-1}$) and at Jons after the flushing event ($134 \mu\text{g.L}^{-1}$). No trends could be highlighted for this element owing to the low reproducibility of the results.

For Zn, Cr and Pb, DGT concentrations were systematically higher than LQ_{DGT} but they remained very low and did not highlight any clear trends during the flushing event (Figure 4 and Table 1). Nevertheless, DGT concentrations, integrated over each of the 3 periods, showed some increase at Jons after the flushing event and were multiplied by 3, 5 and 7 for Cr, Zn and Pb respectively.

For Hg, even if DGT concentrations remained very low, a maximum (1.4 ng.L^{-1}) was recorded before the flushing event at Seyssel and Jons and also during the flushing event at Pougny. Then, a small decrease of Hg DGT concentrations was observed over time (0.61 , 0.89 and 0.41 ng.L^{-1} at Pougny, Seyssel and Jons respectively) but it was not significant according to the dispersion of DGT measurements which ranged from 9 to 50% (Table 1).

For Cu, DGT concentrations were not modified during the flushing event at Pougny and Seyssel, while concentrations were multiplied by 15 after the flushing event at Jons (from 0.05 to $0.81 \mu\text{g.L}^{-1}$).

A strong increase of dissolved Mn, Ni, Co and As concentrations during the flushing event was highlighted by DGT measurements (Figure 5). First, for Mn, DGT concentrations at Pougny during the flushing event ($12.0 \mu\text{g.L}^{-1}$) were 4 times higher than before ($3.17 \mu\text{g.L}^{-1}$); whereas at Seyssel, DGT concentrations were multiplied by 8 reaching ($19.3 \mu\text{g.L}^{-1}$). At Jons station, Mn DGT concentration increased after the flushing event up to $9.08 \mu\text{g.L}^{-1}$ and was multiplied by 3.5. For Ni, DGT concentrations at Seyssel and Jons increased by about 4 during the flushing event (0.931 and $0.590 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively), while they were multiplied by 13 after the flushing event at Jons reaching $1.91 \mu\text{g.L}^{-1}$. Regarding Co, DGT concentrations during the flushing event at Pougny, Seyssel and Jons (0.190 , 0.202 and $0.050 \mu\text{g.L}^{-1}$) were 5, 6 and 3 times higher than before the flushing event (0.041 , 0.034 and $0.019 \mu\text{g.L}^{-1}$), respectively. At Jons, Co DGT concentration was multiplied by 9 after the flushing event up to $0.173 \mu\text{g.L}^{-1}$. For As, DGT concentrations during the flushing event were multiplied by 15, 14 and 3 at Pougny, Seyssel and Jons reaching 3.52 , 3.11 and $0.658 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively. At Jons station, As DGT concentration also increased after the flushing event up to $1.02 \mu\text{g.L}^{-1}$ and was multiplied by 5.

Concerning As inorganic speciation, As^{III} DGT concentrations during the flushing event were respectively 9, 18 and 6 times higher than As^{III} DGT concentrations before the flushing event at Pougny, Seyssel and Jons reaching 0.890 , 1.69 and $0.319 \mu\text{g.L}^{-1}$ and representing 25, 54 and 48% of As DGT concentrations, respectively (Figure 6). As^{V} DGT concentrations also increased by a factor of 20 and 12 during the flushing event at Pougny and Seyssel stations, respectively. At Jons station, As^{V} DGT concentration increased by a factor of 7 up to $0.999 \mu\text{g.L}^{-1}$ after the flushing event, representing 98% of As DGT concentrations.

Globally, the increase of DGT concentrations after the flushing event at Jons was monitored for Cd, Zn, Cr, Pb, Cu, Mn, Ni, Co and As.

Discussion

Behavior of trace elements during the dam flushing event

The spatio-temporal dynamic of SPM concentrations obtained from discrete sampling were highly representative of that of SPM concentrations recorded from high frequency turbidity measurements (Figure 3), so we assumed that our discrete sampling strategy was relevant to monitor the temporal dynamic of trace element concentrations during the flushing event.

Despite the remobilization of a huge quantity of sediments in the river during the dam flushing operations, pH values remained constant for the 3 sites during the flushing event and after as well (Table S2). Dissolved oxygen saturation remained close to 100% for the three sites indicating that there were no anoxic conditions during the flushing event. This also indicates a rapid reoxygenation of the environment due to the water falls behind the dam which provokes efficient mixing of water and SPM. Nonetheless, the sharp increase of NH_4^+ concentrations highlighted for the three sites during the flushing event reflects a change in redox conditions which most certainly results from the remobilization of anoxic sediments stored in upstream dam reservoirs (Fremion *et al.* 2016). Indeed, it is well known that mineralization of organic matter in deposited sediments could produce and release ammonium ions to interstitial waters (Bowden 1984, Williams *et al.* 1985, Xianbiao *et al.* 2017).

Dissolved Ni, Pb and Hg concentrations in surface water were at least 10 times lower than the maximum allowable concentration environmental quality standard (MAC-EQS) which equals 34, 14 and $0.07 \mu\text{g.L}^{-1}$, respectively (Directive 2013/39/EU). Dissolved Cd concentrations were always below the quantification limit of $0.01 \mu\text{g.L}^{-1}$ and consequently also below the MAC-EQS of $0.45 \mu\text{g.L}^{-1}$. Dissolved Cr concentrations were at least 10 times lower than the annual average environmental quality standard (AA-EQS) which equals $3.4 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Arrêté du 27 juillet 2015). Dissolved Zn concentrations were at least 3 times lower than the AA-EQS ($7.8 \mu\text{g.L}^{-1}$). In contrast, dissolved Cu concentrations reached values about 3 times higher than the AA-EQS ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$) and were higher than the AA-EQS for about 30% of samples. Dissolved As concentrations were in average 2 times higher than the AA-EQS of $0.83 \mu\text{g.L}^{-1}$ and higher than the AA-EQS for more than 80% of the samples. The maximum concentration reached at Pougny during the dam flushing operations (8.3g.L^{-1}) was 10 times higher than the AA-EQS causing a potential risk for aquatic ecosystems.

The dissolved concentrations of Hg, Zn, Cr, Pb, Cu and Fe were not modified during the flushing event (Figure 4 and Table S1). Previous studies conducted in anoxic sediments showed that the partition of Hg, Zn, Cr, Pb and Cu between the dissolved and the particulate fractions was not affected by changes in redox conditions (Guo *et al.* 1997, Huang *et al.* 2008, Gu *et al.* 2011, Weiner 2013). For example, Guo *et al.* (1997) showed that dissolved Pb concentrations in interstitial waters (from 1.5 to $3 \mu\text{g.L}^{-1}$) were not affected by changes in redox conditions (430 to -170 mV). Moreover, Huang *et al.* (2008) showed through laboratory experiment that Cu partition from lake sediments was not modified with changing redox conditions. Our results are also consistent with a previous study conducted during reservoir sluicing event on the Rhue watershed (Fremion *et al.* 2016) and which showed that dissolved Zn, Cr, Pb and Cu concentrations were not affected by this event. However, in the present study, dissolved Fe concentrations remained constant during the flushing event, while an increase of dissolved Fe concentrations is commonly reported in the literature during such events

(Fremion *et al.* 2016). Indeed, in anoxic sediment stored in a dam reservoir, the microbial activity induces the reduction of Fe and Mn oxides and the simultaneous oxidation of organic matter (Burdige 1993, Thamdrup 2000) causing the solubilization of Fe^{2+} and Mn^{2+} in interstitial waters (Graillat 1987, Zakharova *et al.* 2010). When returning to oxic conditions, some bacteria could reoxidize Fe^{2+} to Fe oxides, insolubilized forms of Fe: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ or $\text{FeO}(\text{OH})$ (Nealson 1983). In the present study, despite the remobilization of a huge quantity of sediments in the river during the flushing event (SPM concentrations up to 15 g.L^{-1}), dissolved oxygen saturation was around 100% for the 3 sampling stations during the flushing event (Table S2). These results differed from observations reported by (Fremion *et al.* 2016), which showed a strong decrease of dissolved oxygen concentrations during a dam flushing event on the Rhue watershed, despite lower SPM concentrations (1.2 g.L^{-1}). The dissolved oxygen concentrations stability observed in the Rhône River suggests that a rapid reoxygenation of the environment occurred, probably resulting from an efficient mixing of water due to the water falls behind the Verbois and Genissiat dams. Moreover, Wildi et Loizeau (2009) showed that particulate organic carbon (POC) concentrations measured in deposited sediments behind the Verbois dam in 2009 were very low (<1%), limiting oxygen depletion through POC oxidation. Thus, good mixing conditions probably favoured the fast reoxidation and precipitation of dissolved Fe in surface waters during the flushing event, explaining the stability of dissolved Fe concentrations at the three sampling stations.

In contrast, the increase of dissolved Mn, Ni, Co and As concentrations during the flushing event suggests a release of these elements induced by the flushing event (Figure 5), as already reported in recent studies (Peter *et al.* 2014, Fremion *et al.* 2016, Lebrun *et al.* 2017). During a dam flushing event on the Rhue River, Fremion *et al.* (2016) also showed an increase of dissolved Mn, As and Ni concentrations. During dredging activities on the Marckolsheim dam, Lebrun *et al.* (2017) monitored an increase of dissolved Co and Mn concentrations. Despite only three sampling dates (1 before and 2 during the flushing event), Peter *et al.* (2014) also showed an increase of dissolved Co, Mn and Ni concentrations on the Upper Rhône River during the flushing of the Verbois Dam in 2012. In deposited sediments, the organic matter oxidation sequence begins with the consumption of dissolved oxygen followed by (i) the reduction of nitrate ions, manganic oxides, hydrous ferric oxides and sulfate ions, (ii) methanogenesis and finally (iii) reduction of N_2 . This sequence is associated to a concomitant release of Mn^{2+} and Fe^{2+} , a production of FeS_2 and NH_4^+ (Stumm et Morgan 1995). For instance, Zhang *et al.* (2002) and Pradit *et al.* (2013) studied the association between the reduction of Fe and Mn oxides and the release of the most redox sensitive elements (Co, Ni and As) from the particulate fraction to the interstitial water. In fact, in the sediment of a Scottish sea-loch, Zhang *et al.* (2002) showed that the remobilization of Co and As was concomitant with the remobilization of Fe and Mn and that the release of Co was also associated with the remobilization of Ni which probably came from mineral dissolution. In the same way, Pradit *et al.* (2013) showed that remobilization of Fe and As in Songkhla Lake (Southern Thailand) were concomitant, while the release of Mn was associated with the remobilization of Ni and Co. During sediment remobilization, trace elements could be released to the water column by three main processes (i) interstitial water incorporation (ii) desorption from particulate fraction and (iii) metal bearing phases dissolution. Calculations were done to assess the maximum contribution of interstitial water incorporation to the increase of dissolved Mn, Ni, Co and As concentrations during the flushing event. Considering that the sediment stored behind the Verbois dam contained at the most 80% of water (Loizeau et Wildi 2007, Fremion *et al.* 2016) and that maximum concentration of SPM in the river was 15 g.L^{-1} (at

Seyssel), we estimated the theoretical concentration of the resuspended sediment interstitial water released to the water column, at about 60 mL.L^{-1} . By applying this dilution of the interstitial water into the river to the increase of dissolved Mn, Ni, Co and As concentrations during the flushing event, we could estimate theoretical dissolved Mn, Ni, Co and As concentrations in the interstitial water: 501, 29.5, 6.3 and $134 \mu\text{g.L}^{-1}$. These dissolved concentrations are in the same order of magnitude than those reported in interstitial waters from sediments stored in the reservoirs (Fremion *et al.* 2016). By applying the mean partition coefficient (K_D ; ratio of trace element concentrations in sediment and dissolved fraction) of As (316 L.kg^{-1}) and Ni ($10\,000 \text{ L.kg}^{-1}$) according to Allison et Allison (2005)), we estimated theoretical concentrations of As (42.3 mg.kg^{-1}) and Ni (295 mg.kg^{-1}) in the sediment from Verbois dam. These theoretical concentrations of As and Ni in the sediment were 4 and 15 times higher than concentrations of As (10 mg.kg^{-1}) and Ni (20 mg.kg^{-1}) measured in sediment cores sampled at 5 different locations in Verbois dam (Wildi et Loizeau 2009). These findings suggest that the increase of dissolved As and Ni concentrations during the flushing event can not only be explained by the trace elements inputs from interstitial water. More precisely, considering the volume of sediment flushed during the flushing event (1.6 million m^3) and the theoretical Mn, Ni, Co and As concentrations in the interstitial water, we estimated that interstitial water inputs contributed to only 6% to the observed increase of these trace element concentrations. These results corroborate those found by Saulnier et Mucci (2000) and Fremion *et al.* (2016)), which showed that the contribution of interstitial water to the increase of trace elements concentrations were below 5% during sediment remobilization. These calculations confirmed that Mn, Ni, Co and As should originate from a desorption from particulate fraction or from a dissolution of metal bearing phases. Indeed, the drastic change from anoxic to oxic conditions when sediments were remobilized can lead to transformation of metal enriched phases such as Mn and Fe (hydr)-oxides, metal sulfides or metal-rich mineral phases which are known to be carrier-phases for Ni, Co and As. The hypothesis of metal sulfides oxidation can be refuted since dissolved sulfates concentrations remained low and constant during the flushing event (37.9, 35.1 and 19.5 mg/L) (Table S2). In our case study, since these elements were the only elements increasing during the flushing event, desorption from sediment was probably the main process controlling trace element release, from the exchangeable fraction due to pH and/or conductivity modifications.

While a strong increase of dissolved Mn concentrations was monitored close to the dams (Pougny and Seyssel stations), concentrations remained constant downstream at Jons station (Figure 5), suggesting a fast oxidation and precipitation of Mn^{2+} to MnO_2 (< 1 day, according to SPM transport delay, Figure 3). In comparison with the constant dissolved Fe concentrations monitored at the 3 sampling stations (Figure 4), we assumed a slower oxidation kinetic of Mn^{2+} than for Fe^{2+} . These findings are supported by kinetics data obtained in controlled conditions by Katsoyiannis et Zouboulis (2004)), who showed that the half-life constant of Mn^{2+} reoxygenation was 4.5 times higher than for Fe^{2+} .

Between Pougny and Jons, dissolved concentrations were only divided by 4 for Co and by 2 for Ni and As, highlighting the remanence of these elements over at least 160 km downstream. Due to tributaries inputs (Fier, Guiers, Bourbre and Ain rivers), the mean water discharge was 2 times higher at Jons station ($950 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) than at Pougny station ($437 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) during the flushing event. However, since the mitigation of dissolved Co concentrations cannot be only explained by water dilution from tributaries, a fraction of dissolved Co may have co-precipitated during Fe and Mn reoxidation (Shaheen *et al.* 2016). Even if dissolved Ni and As are known to easily co-precipitate with re-oxidised

Fe and Mn (hydr)oxides (Smedley et Kinniburgh 2002, Antić-Mladenović *et al.* 2017), the mitigation of dissolved Ni and As concentrations between Pougny and Jons stations was only due to tributaries inputs as their concentrations were divided by two just as the mean water discharge between Pougny and Jons.. For As, these results are somewhat surprising, since As is known to have great affinity and to co-precipitate with Fe in oxygenated conditions (Smedley et Kinniburgh 2002). But the dissolved As increase was mainly due to an increase of the reduced inorganic form of As (As^{III} ; Figure 6). Indeed, two successive increases of dissolved As^{III} concentrations were highlighted for Pougny and Seyssel stations during the flushing event and were concomitant to the two successive SPM concentrations increases. This As^{III} input reflects the remobilization of anoxic sediments stored in the dam reservoir which contained As^{III} -enriched interstitial water and sediment (Shuvaeva *et al.* 2000). The remanence of As^{III} at Jons station indicated that the oxygenation of As^{III} to As^V is a slow process as demonstrated by Johnson et Pilson (1975)) who calculated half-lives for the oxidation of As^{III} in seawater from several months to a year.

Temporal and spatial integration of labile dissolved trace elements concentrations by DGT during the dam flushing event

To our knowledge, only few studies reported results on DGT previously exposed during this kind of flushing or dredging event (Peter *et al.* 2014, Lebrun *et al.* 2017). In those studies, no information was given concerning the validity of DGT measurements during an exposure period characterized by high SPM concentrations ($> 5 \text{ g.L}^{-1}$). In the present study, before elimination of aberrant values, the dispersion of DGT triplicates during the flushing event was higher than before. For example, at Pougny station the mean reproducibility of DGT results ($n = 3$) was 2 times higher during dam flushing (Dispersion = 78%) than before (Dispersion = 43%, data not shown). Despite the elimination of aberrant values, dispersion of DGT results remained generally higher during the flushing event than before and after (Table 1), suggesting that high SPM concentrations could differentially alter DGT triplicate measurements. This reduction of DGT performance could be due to an abrasion of the DGT membrane by particles, inducing an increase of the pore size of the filter. Alternatively, higher data dispersion could be due to the penetration of particles within the DGT that could remain attached to the resin despite the careful washing step. This hypothesis was supported by the results obtained for Fe (a major constituent of fine particles: silts and clays), which showed the highest data dispersion before aberrant values elimination (mean RSD: 121%). This assumption is corroborated by high and erratic Fe DGT concentrations at Seyssel station during the flushing event ($77 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) and at Jons station after the flushing event ($134 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) (Figure 4) which were 12 and 13 times higher than dissolved Fe concentrations measured in discrete samples.

Furthermore, DGTs allowed to pre-concentrate trace elements and to lower the LQ (e.g. Cd, $LQ = 0.010 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ and $LQ_{DGT} = 0.002 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) as reported by Zhang et Davison (1995)).

The flushing event had no influence on Cd concentrations since DGT concentrations were in the same order of magnitude during the three periods (from 0.002 to $0.015 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$; $0.005 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ in average) (Table 1). This result agrees with the study of Lebrun *et al.* (2017)), which showed that Cd DGT concentrations remained constant during dredging of more Cd-contaminated sediments ($\sim 25 \text{ mg.kg}^{-1}$) than resuspended sediment in our study ($< 0.5 \text{ mg.kg}^{-1}$, according to Thollet *et al.*

(2018))). DGT measurements allowed to precisely monitor the behavior of Cd during the flushing event whereas dissolved Cd was never quantified in discrete water samples (LQ = 0.010 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

For Zn, Cr and Pb, DGT concentrations were in the same order of magnitude as dissolved metal concentrations, although the comparison is difficult due to excessive values below the LQ for water samples. However, taking into account that dissolved concentrations for these elements were close to the LQ and that dispersion of Zn, Cr and Pb DGT concentrations was high (43, 61 and 73% in average, respectively), no conclusion could be assessed to confirm the relevance of DGT tools to monitor the temporal variability of Zn, Cr and Pb in surface waters during such events on the Rhône River.

To assess more precisely the relevance of DGTs to integrate temporal variations of Cu, Hg Mn, Ni, Co and As concentrations, we calculated mean dissolved concentrations from discrete water samples which were weighted by the time for each period and for each station (Figure 4 and 5 and Table S3).

Concerning Cu, DGT concentrations were lower than mean dissolved concentrations, representing from 3 to 59% of mean dissolved Cu concentrations, indicating a spatio-temporal variability of Cu lability (Figure 4). Indeed, Cu is well known for its strong affinity to organic matter. Labile Cu fractions of the present study were in agreement with previous studies with similar DOC concentrations (ranging mainly from 1 to 2 mg.L^{-1} , Table S1). For example, Allan *et al.* (2008) reported that labile species of Cu measured by DGT accounted for 50% in the Meuse River with DOC values ranging from 2 to 4 mg.L^{-1} . In natural surface freshwaters, Meylan *et al.* (2004) evidenced a lability percentage for Cu of $66 \pm 17\%$ with DOC values ranging from 3.6 to 4.3 mg.L^{-1} .

At the 3 sampling stations, the labile species of Cu accounted for less than 5% of mean dissolved concentrations before the flushing event. This contribution was similar during the flushing event (8% to 16%) according to the dispersion of DGT measurements (48 and 21% at Pougny and Jons, respectively; measurement at Seyssel during the flushing event was aberrant). In contrast, after the flushing event, the contribution of Cu labile species reached up to 45% at Seyssel and 59% at Jons, indicating that less Cu was complexed by organic matter, although DOC concentrations remained constant during the 3 periods at the 3 sampling stations. A postponed influence of the flushing event on dissolved Cu partition is highlighted and strengthened by results from Fremion *et al.* (2016) who showed that in addition to the release of trace elements free forms, a dam flushing event could induce a decrease of the trace element complexation with organic matter.

On the contrary, Hg DGT concentrations were 1.4 to 9.8 times higher than mean dissolved concentrations. All the DGT-3M-A, including blanks, were made, assembled and disassembled in a cleanroom at the same time allowing to discard a potential contamination of some batches compared to the others. The Hg mass in DGT-3M-A blanks was controlled routinely in the lab and remained mainly below the instrumental LQ (0.025 ng). The quantification frequency for Hg in discrete samples (36%) could also indicate that mean dissolved concentrations were misestimated for this element. Finally, taking into account the analytical uncertainties (29% for Hg DGT measurements and 9% for dissolved Hg in discrete samples), the dispersion of Hg DGT concentrations (RSD = 30% in average) and the low quantification frequency for dissolved Hg, it is difficult to explain the concentrations differences between the two methods.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

Increase ratios were calculated for mean dissolved Mn, Ni, Co and As concentrations in discrete samples and for Mn, Ni, Co and As DGT concentrations between the first two periods of measurements (Table 2). At Jons station, a ratio was also calculated between the first and the last period of measurement. For Mn and Ni, increase ratios were similar between mean dissolved and DGT concentrations at Pougny and Seyssel stations indicating that the partition of dissolved Mn and Ni between labile and complexed species was similar in the Rhône River and in the input from the flushing event. This result was corroborated by previous studies which showed that the lability of Mn and Ni equaled 90-95% in surface waters (Dupré *et al.* 1999, Díaz *et al.* 2012) and in sediment interstitial waters (Dabrin *et al.* 2013). Indeed, Dupré *et al.* (1999) showed that less than 5% of dissolved Mn was complexed with organic matter in natural rich-organic waters (DOC : 30-40 mg.L⁻¹) sampled in a wetland area of Cameroon. Díaz *et al.* (2012) also found lability of around 95% for Mn and Ni in a river and a drinking water from a drinking water treatment plant located in Spain. Although few studies were conducted to assess trace element colloidal partition in sediment interstitial water, Dabrin *et al.* (2013) showed that the colloidal fraction represented at most 10% of dissolved Mn in interstitial waters of five contrasted surface sediments. Consequently, our results demonstrated that DGTs were efficient to integrate dissolved Mn and Ni concentrations and to reflect their increase during such events.

Table 2: Increase ratios (concentration during the flushing event/concentration before the flushing event) of mean metal concentrations calculated for discrete water samples and for DGT concentrations. For Jons, increase ratios (concentrations after the flushing event/concentrations before the flushing event) were also calculated.

		Ratio for average dissolved water concentrations				Ratio for DGT concentrations			
		As	Mn	Co	Ni	As	Mn	Co	Ni
Pougny	During/Before	4.7	4.3	2.2	2.7	15	3.8	4.6	-
Seyssel	During/Before	6.7	6.4	2.4	3.1	14	8.4	6.0	4.1
Jons	During/Before	6.0	0.7	1.2	2.8	3.4	1.0	2.6	3.9
	After/Before	2.9	0.7	1.1	1.9	5.2	3.4	9.0	13

On the contrary, for Co and As, increase ratios for DGT concentrations were 2-3 times higher than increase ratios for mean dissolved concentrations at Pougny and Seyssel stations, indicating a higher proportion of labile As and Co in the input from the flushing event than in the Rhône River (Table 2). The percentages of labile As and Co averaged 30 and 35% at Pougny and 29 and 27% at Seyssel before the flushing event, whereas they increased up to 98 and 73% at Pougny and 62 and 68% at Seyssel during the flushing event, respectively. These results are corroborated by previous studies which showed that the lability of As and Co equaled 70 and 25%, respectively in ocean and surface freshwaters (Gontijo *et al.* 2016, Saito 2016) and reached up to 80-90% in interstitial pore waters (Dabrin *et al.* 2013). In fact, in ocean and surface freshwater, Saito (2016) showed that at least 75% of dissolved Co was under colloidal form; and Gontijo *et al.* (2016) found that colloidal As could represent up to 30% of dissolved As. Conversely, in sediment interstitial waters displaying similar organic contents as Verbois dam sediments (8 %), Dabrin *et al.* (2013) evidenced that colloidal As and Co represented at most between 10 and 20% of total dissolved Co and As. As a consequence, regarding As and Co, DGTs were suitable to integrate labile concentrations but highlighted higher increases of concentrations than discrete sampling. However, the DGT increases were representative of the more labile species of As and Co, which are potentially the most bioavailable fractions for aquatic organisms.

For As, the increase ratio for DGT concentrations at Pougny and Seyssel were 2-3 times higher than increase ratios for mean dissolved concentrations. Nonetheless, the increase ratios at Jons did not follow the same tendency, as the increase ratios for DGT concentrations was 2 times lower than for dissolved concentrations, which could be explained by As speciation. As DGT concentrations from DGT-FH were calculated with a unique diffusion coefficient according to usual practice (Panther *et al.* 2008a). As a consequence, the comparison of DGT-FH concentrations during the flushing event between the three stations could lead to a misinterpretation, since As concentrations were mainly represented by As^{III} at Pougny and Seyssel stations, while As^V was the main form at Jons station. Panther *et al.* (2008a) recommended the use of a mean diffusive coefficient between that of As^{III} ($5.95 \pm 0.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) and As^V ($4.90 \pm 0.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Using this mean diffusion coefficient (at 25°C, pH = 5), they considered that As DGT concentrations will be underestimated by 10% for DGT exposed in waters containing only As^V, whereas DGT concentrations will be overestimated by 10% for DGT exposed in waters containing only As^{III}. Price *et al.* (2013) also calculated diffusive coefficient for As^{III} ($7.58 \pm 0.17 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) and As^V ($6.08 \pm 0.08 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) at 25°C and pH 6; whereas Moreno-Jiménez *et al.* (2013) reported diffusive coefficients at 21°C and pH 5-6 for As^{III} ($10.1 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) and As^V ($6.28 \pm 0.32 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). As a consequence, DGT concentrations at Pougny and Seyssel could be overestimated, whereas concentrations at Jons could be underestimated by around 10%. Nonetheless, this hypothesis could not explain the differences in the increase factors for DGT and those for mean dissolved concentrations between Pougny and Seyssel on the one hand and Jons on the other hand.

Moreover, the precipitation of As with Fe under colloidal forms is easier for As^V than for As^{III} (Garnier *et al.* 2011). Once precipitated, As^V could not diffuse into the DGT and consequently was not measured by these tools. The proportion of As^{III} in the DGT was therefore higher, increasing the error made when using a diffusive coefficient for total As. Thus, the underestimation of As DGT concentrations increased with the increase of As precipitation (decreasing its lability) between Pougny and Jons.

As a consequence, if a modification in As speciation is suspected over time and/or between stations, DGT-FH concentrations should be used carefully to assess spatio-temporal As concentration dynamic.

DGT concentrations of Cd, Zn, Pb, Mn, Ni, Co and As at Jons were higher after the flushing event than before and during the flushing event (Figure 4 and 5 and Table 1), highlighting either a later impact of the flushing event at this station and/or punctual inputs from tributaries which were not detected with discrete sampling approach. The monitoring of these elements in the tributaries could allow to validate or reject the hypothesis of punctual inputs from these sources.

Finally, similar information on the spatio-temporal variability of trace element concentrations was obtained by passive sampling with 4 days of field work, whereas discrete sampling required at least 14 field trips during a 34 days-study.

Conclusion

The 2016-dam flushing event on the Upper Rhône River lead to the resuspension of a huge quantity of sediment inducing an increase of SPM concentrations ranging from 0.5 to 15 g.L⁻¹ at 160 and 10 km downstream the Verbois dam, respectively. Our discrete sampling strategy allowed to

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

differentiate two groups of elements according to their specific behavior during this major hydrological event. The first group, including Cd, Hg, Zn, Cr, Pb, Cu and Fe, was characterized by steady dissolved concentrations during the flushing event. The second group includes Mn, Ni, Co and As, which showed a sharp increase of dissolved concentrations during the flushing event. This increase mainly resulted from a release of these elements from the resuspended sediment. The increase of dissolved As concentrations was mainly due to the release of As^{III}.

This study was original as it compared passive and high frequency discrete sampling approaches for the monitoring of dam flushing event impacts on trace elements concentrations over 160 km of river. We advise to deploy more than 3 DGT at each station/exposure time during such events since we highlighted that high SPM concentrations lead to higher DGT data dispersion. Although DGT labile concentrations differed from the dissolved fraction, the increasing factors for DGT concentrations during the flushing event were similar to those of discrete water samples for Mn and Ni. For Co and As, the increasing factor for DGT were higher than for discrete samples and reflected an increase of As and Co labile species during the dam flushing event.

The As measurements with DGT showed that knowledge on As speciation is required in the environment to assess spatio-temporal As concentration dynamic. Indeed, the use of a unique diffusion coefficient for both As species (As^{III} and As^V) could lead to over/underestimation of As DGT concentrations. The comparison of DGT with discrete samples lead to additional information on the lability of the elements released during such event. Moreover, the LQ improvement with passive sampling method allowed to compare the concentrations of all the studied trace elements during the 3 periods to give a complete diagnosis on their behavior during the flushing event. Finally, to obtain similar information, the monitoring of the spatio-temporal variability of trace element concentrations is less time-consuming with passive sampling than with discrete sampling.

Acknowledgements

This study was supported by the Rhône Sediment Observatory (OSR), a multi-partner research program partly funded by the Plan Rhône and by the European Regional Development Fund (ERDF) allocated by the European Union. We gratefully acknowledge the following Irstea colleagues for sampling, field campaigns, sample treatment, chemical analysis and data analysis: Lysiane Dherret, Josiane Gahou, Ghislaine Grisot, Chloé Le Bescond, Josselin Panay, Matthieu Masson, Gaëlle Poulrier, Cécile Miège, Laurent Colonnelle, Adrien Rabaud and Sébastien Viennot. We gratefully acknowledge Thomas Pollin from the Compagnie Nationale du Rhône for sharing their data concerning SPM concentrations, pH and O_{2(d)}.

References

- AFNOR. Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques. XP T90-220. AFNOR, Paris, 2003
- AFNOR. Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters. NF EN 872. AFNOR, Paris, 2005
- AFNOR. Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. NF T90-210. AFNOR, Paris, 2009

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

- AFNOR. Qualité de l'eau - Détermination de quatre formes chimiques de l'arsenic - Méthode par chromatographie liquide à haute pression (CLHP) couplée à un spectromètre de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS). XP T90-140. AFNOR, Paris, 2013
- AFNOR. Cleanrooms and associated controlled environments -- Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration. NF EN ISO 14644-1. AFNOR, Paris, 2016a
- AFNOR. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. NF EN ISO 17294-2. AFNOR, Paris, 2016b
- Allan IJ, Knutsson J, Guigues N, Mills GA, Fouillac AM, Greenwood R. Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *Journal of Environmental Monitoring* 2007; 9: 672-681.
- Allan IJ, Knutsson J, Guigues N, Mills GA, Fouillac AM, Greenwood R. Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water. *Journal of Environmental Monitoring* 2008; 10: 821-829.
- Allison JD, Allison TL. Partition Coefficients For Metals In Surface Water, Soil, And Waste. U.S. Environmental Protection Agency, 2005, pp. 1-93.
- Antić-Mladenović S, Frohne T, Kresović M, Stärk H-J, Tomić Z, Ličina V, et al. Biogeochemistry of Ni and Pb in a periodically flooded arable soil: Fractionation and redox-induced (im)mobilization. *Journal of Environmental Management* 2017; 186: 141-150.
- Bennett WW, Teasdale PR, Panther JG, Welsh DT, Jolley DF. Speciation of Dissolved Inorganic Arsenic by Diffusive Gradients in Thin Films: Selective Binding of As-III by 3-Mercaptopropyl-Functionalized Silica Gel. *Analytical Chemistry* 2011; 83: 8293-8299.
- Bowden WB. A nitrogen-15 isotope dilution study of ammonium production and consumption in a marsh sediment. *Limnology and Oceanography* 1984; 29: 1004-1015.
- Braungardt C, Achterberg EP, Nimmo M. On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain. *Analytica Chimica Acta* 1998; 377: 205-215.
- Brugmann L, Hallberg R, Larsson C, Löffler A. Changing redox conditions in the Baltic Sea deep basins: Impacts on the concentration and speciation of trace metals. *Ambio* 1997; 26: 107-112.
- Burdige DJ. The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments. *Earth-Science Reviews* 1993; 35: 249-284.
- Chapin TP. High-frequency, long-duration water sampling in acid mine drainage studies: A short review of current methods and recent advances in automated water samplers. *Applied Geochemistry* 2015; 59: 118-124.
- Clarisse O, Hintelmann H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). *Journal of Environmental Monitoring* 2006; 8: 1242-1247.
- CNR. Comité Technique Franco-Suisse Sur La Gestion Sédimentaire Du Rhône Genevois Et Du Haut-Rhône Français 2014, pp. 294.
- Collier KJ. Effects of flow regulation and sediment flushing on instream habitat and benthic invertebrates in a New Zealand river influenced by a volcanic eruption. *River Research and Applications* 2002; 18: 213-226.
- Combest KB. Trace-Metals In Sediment - Spatial Trends And Sorption Processes. *Water Resources Bulletin* 1991; 27: 19-28.
- Dabrin A, Ghestem JP, Uher E, Gonzalez JL, Allan IJ, Schintu M, et al. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution* 2016; 208: 299-308.
- Dabrin A, Roulier JL, Coquery M. Colloidal and truly dissolved metal(oid) fractionation in sediment pore waters using tangential flow filtration. *Applied Geochemistry* 2013; 31: 25-34.
- Davison W, Zhang H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) - back to basics. *Environmental Chemistry* 2012; 9: 1-13.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

- Díaz A, Arnedo R, Céspedes-Sánchez R, Devesa R, Martín-Alonso J. Monitoring of (bio)available labile metal fraction in a drinking water treatment plant by diffusive gradients in thin films. *Environmental Monitoring and Assessment* 2012; 184: 539-548.
- Diouf S, Nawratil de Bono C. 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), 2015
- Duncan D, Walker M, Harvey F, Authority SAEP, Centre AWQ. Regulatory Monitoring and Testing: Water and Wastewater Sampling: Environment Protection Authority, 2007.
- Dupré B, Viers J, Dandurand J-L, Polve M, Bénézech P, Vervier P, et al. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology* 1999; 160: 63-80.
- Espa P, Brignoli ML, Crosa G, Gentili G, Quadroni S. Controlled sediment flushing at the Cancano Reservoir (Italian Alps): Management of the operation and downstream environmental impact. *Journal of Environmental Management* 2016; 182: 1-12.
- Fauvain H, Lepeu A, Vermeulen J. Management of Arve River sediment transport: the search for a reference profile between Chamonix and Geneva. *Archives Des Sciences* 2006; 59: 185-192.
- Fremion F, Courtin-Nomade A, Bordas F, Lenain JF, Juge P, Kestens T, et al. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Science of the Total Environment* 2016; 562: 201-215.
- Garnier JM, Hurel C, Garnier J, Lenoble V, Garnier C, Ahmed KM, et al. Strong chemical evidence for high Fe(II)-colloids and low As-bearing colloids (200nm–10kDa) contents in groundwater and flooded paddy fields in Bangladesh: A size fractionation approach. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 1665-1672.
- Gebhart E, Mnich U, Schroeder F, Knauth HD. Application of a new automatic event-controlled sampler for heavy metals: Studies on the behaviour of particle bound heavy metals in the Elbe estuary. *Analytica Chimica Acta* 1998; 377: 263-273.
- Gontijo ESJ, Watanabe CH, Monteiro ASC, Tonello PS, da Silva GA, Friese K, et al. Distribution and bioavailability of arsenic in natural waters of a mining area studied by ultrafiltration and diffusive gradients in thin films. *Chemosphere* 2016; 164: 290-298.
- Graillat A. Étude du fer et du manganèse dans les nappes alluviales du bassin Rhône-Méditerranée-Corse, enquête sur quatre tronçons de vallées du bassin. Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Ministère Délégué à l'environnement - Agence Financière De Bassin Rhône-Méditerranée-Corse, 1987, pp. 68.
- Gu B, Bian Y, Miller CL, Dong W, Jiang X, Liang L. Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2011; 108: 1479-83.
- Guo T, Delaune RD, Patrick WH. The effect of sediment redox chemistry on solubility/chemically active forms of selected metals in bottom sediment receiving produced water discharge. *Spill Science & Technology Bulletin* 1997; 4: 165-175.
- Huang TL, Zhu WH, Chai BB, Zhang YZ, Lu JS. Influence of redox conditions on speciation and assessment of potential ecological risk of heavy metals in the sediment of Fenhe reservoir. Xi An: Shaanxi Sci & Tech Publ House, 2008.
- Huang YX, Zhang DF, Li YH, Xu ZH, Yuan SJ, Wang L. Heavy Metals Sorption On River Sediments: Kinetics, Equilibria And Relative Selectivities. *Fresenius Environmental Bulletin* 2015; 24: 2792-2799.
- Johnson DL, Pilson MEQ. The Oxidation of Arsenite in Seawater. *Environmental Letters* 1975; 8: 157-171.
- Katsoyiannis IA, Zouboulis AI. Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization. *Water Research* 2004; 38: 1922-1932.
- Khakzad H, Elfimov VI. A Review of Environmental Characteristics and Effects of Dez Dam Flushing Operation on Downstream. *Environmental Practice* 2015; 17: 211-232.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

- Lebrun JD, Dufour M, Uher E, Faburé J, Mons R, Charlatchka R, et al. To what extent the dam dredging can influence the background level of metals in the Rhine River: using chemical and biological long-term monitoring to answer. *Knowl. Manag. Aquat. Ecosyst.* 2017; 54.
- Loizeau J-L, Wildi W. Aspects sédimentaires de la gestion du barrage de Verbois. Institut F.-A. Forel, Université de Genève 2007. At: https://www.researchgate.net/profile/Jean-Luc_Loizeau/publication/267375942_Aspects_sedimentaires_de_la_gestion_du_barrage_de_Verbois/links/547304b20cf216f8cfae9576/Aspects-sedimentaires-de-la-gestion-du-barrage-de-Verbois.pdf?origin=publication_detail
- Luo J, Zhang H, Santner J, Davison W. Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). *Analytical Chemistry* 2010; 82: 8903-8909.
- Malaterre P-O, Jean-Baptiste N, Dorée C. Data Assimilation to Improve Models used for the Automatic Control of Rivers or Canals. Vol 58, 2015.
- Meylan S, Odzak N, Behra R, Sigg L. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta* 2004; 510: 91-100.
- Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie. Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement, Journal officiel de la République française n°0198 du 28 août 2015
- Mollard D, Pons Y, Faure J-P. Suivi technique et biologique de la passe à poissons de Jons - Année 2016. Fédération du Rhône et de la Métropole de Lyon pour la Pêche et la Protection du Milieu Aquatique, 2016, pp. 66.
- Moreno-Jiménez E, Six L, Williams PN, Smolders E. Inorganic species of arsenic in soil solution determined by microcartridges and ferrihydrite-based diffusive gradient in thin films (DGT). *Talanta* 2013; 104: 83-89.
- Nealson KH. Microbial Oxidation and Reduction of Manganese and Iron. In: Westbroek P, de Jong EW, editors. *Biomining and Biological Metal Accumulation: Biological and Geological Perspectives* Papers presented at the Fourth International Symposium on Biomining, Renesse, The Netherlands, June 2–5, 1982. Springer Netherlands, Dordrecht, 1983, pp. 459-479.
- Panther JG, Stillwell KP, Powell KJ, Downard AJ. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters. *Analytica Chimica Acta* 2008; 622: 133-142.
- Peter DH, Castella E, Slaveykova VI. Effects of a reservoir flushing on trace metal partitioning, speciation and benthic invertebrates in the floodplain. *Environmental Science: Processes & Impacts* 2014; 16: 2692-2702.
- Poulos SE, Collins MB. Fluvial sediment fluxes to the Mediterranean Sea: a quantitative approach and the influence of dams. In: Jones SJ, Frostick LE, editors. *Sediment Flux to Basins: Causes, Control and Consequences*. 191. Geological Soc Publishing House, Bath, 2002, pp. 227-245.
- Pradit S, Gao Y, Faiboon A, De Galan S, Baeyens W, Leermakers M. Application of DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques in the study of the mobility of sediment-bound metals in the outer section of Songkhla Lake, Southern Thailand. *Environmental Monitoring and Assessment* 2013; 185: 4207-4220.
- Priadi C, Bourgeault A, Ayrault S, Gourlay-Francé C, Tusseau-Vuillemin MH, Bonté P, et al. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: Passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 2011; 13: 1470-1479.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

- Price HL, Teasdale PR, Jolley DF. An evaluation of ferrihydrite- and Metsorb (TM)-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients. *Analytica Chimica Acta* 2013; 803: 56-65.
- Rayan RC, Iguacel CM. Effects of flushing of two reservoirs in Spain. In: Ferreira RML, Alves CTL, Leal GAB, Cardoso AH, editors. *River Flow 2006*, Vols 1 and 2. Taylor & Francis Ltd, London, 2006, pp. 1633-1636.
- [dataset] Saito M. Cobalt Total and Labile Dissolved. Projects: U.S. GEOTRACES East Pacific Zonal Transect (U.S. GEOTRACES EPZT) and US GEOTRACES Pacific Section: Measurement of the organic complexation of dissolved iron, copper and cobalt, and total dissolved cobalt (EPZT Fe Cu Co) At: <https://www.bco-dmo.org/dataset-deployment/642978/data>, 01 July 2016, 2016
- Saulnier I, Mucci A. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* 2000; 15: 191-210.
- Shaheen SM, Rinklebe J, Frohne T, White JR, DeLaune RD. Redox effects on release kinetics of arsenic, cadmium, cobalt, and vanadium in Wax Lake Deltaic freshwater marsh soils. *Chemosphere* 2016; 150: 740-748.
- Shuvaeva OV, Bortnikova SB, Korda TM, Lazareva EV. Arsenic Speciation in a Contaminated Gold Processing Tailings Dam. *Geostandards Newsletter* 2000; 24: 247-252.
- Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 2002; 17: 517-568.
- Smith P. *Automatic Sampling Design And Practise*. Control and Instrumentation 1986; 18.
- Stumm W, Morgan J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd Edition, 1995.
- Talebbeydokhti N, Naghshineh A. Flushing sediment through reservoirs. *Iranian Journal of Science and Technology* 2004; 28: 119-136.
- Thamdrup B. *Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments*. Vol 16, 2000.
- The European Parliament And The Council Of The European Union. Directive 2013/39/EU Of The European Parliament And The Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, *Journal officiel de l'Union européenne* n° L 226 du 24 août 2013
- [dataset] Thollet F, Le Bescond C, Le Coz J, Coquery M, Panay J, Lagouy M, et al. *Observatoire des Sédiments du Rhône*, Irstea. 2015. At: <https://bdoh.irstea.fr/OBSERVATOIRE-DES-SEDIMENTS-DU-RHONE/>
- US-EPA USEPA-. *Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry Method 1631*, Revision E. US-EPA, Washington, 2002, pp. 45.
- Ward JV, Stanford JA. *Ecological Connectivity In Alluvial River Ecosystems And Its Disruption By Flow Regulation*. *Regulated Rivers-Research & Management* 1995; 11: 105-119.
- Weiner E. *Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide*, 2013.
- Wildi W, Loizeau J-L. *Echantillonnage et analyse des sédiments du réservoir de Verbois*. Rapport Institut F.-A. Forel pour SIG, 2009, pp. 12 p. + annexes. At: http://www.rhone-geneve.ch/uploads/5/5/4/2/5542234/18-chasse_2010_analyses_pcb_2009.pdf.
- Williams SL, Yarish SM, Gill IP. Ammonium distributions, production, and efflux from backreef sediments, St. Croix, US Virgin Islands. *Marine Ecology Progress Series* 1985; 24: 57-64.
- Xianbiao L, Xiaofei L, Dengzhou G, Min L, Lv C. Ammonium Production and Removal in the Sediments of Shanghai River Networks: Spatiotemporal Variations, Controlling Factors, and Environmental Implications. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 2017; 122: 2461-2478.
- Young TC, Waltman MR, Theis TL, Depinto JV. *Studies Of Heavy-Metal Sorption By Trenton Channel (Detroit River) Sediments*. *Hydrobiologia* 1992; 235: 649-660.
- Zakharova YR, Parfenova VV, Granina LZ, Kravchenko OS, Zenskaya TI. Distribution of iron- and manganese-oxidizing bacteria in the bottom sediments of Lake Baikal. *Inland Water Biology* 2010; 3: 313-321.

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur d'une durée de quelques jours

- Zhang H, Davison W. Performance-Characteristics Of Diffusion Gradients In Thin-Films For The In-Situ Measurement Of Trace-Metals In Aqueous-Solution. *Analytical Chemistry* 1995; 67: 3391-3400.
- Zhang H, Davison W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta* 1999; 398: 329-340.
- Zhang H, Davison W, Mortimer RJG, Krom MD, Hayes PJ, Davies IM. Localised remobilization of metals in a marine sediment. *Science of the Total Environment* 2002; 296: 175-187.

Supplementary material

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire
majeur d'une durée de quelques jours

Table S1: Dissolved Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As, As speciation [As^{III} and As^V] and Hg concentrations in discrete samples at Pougny, Seyssel and Jons before, during and after dam flushing operations.

Site	Sampling date	[Cr]	[Mn]	[Fe]	[Co]	[Ni]	[Cu]	[Zn]	[Pb]	[As]	[As ^{III}]	[As ^V]	[Hg]
Analysis method		ICP-MS	HPLC-ICP-MS	HPLC-ICP-MS	CV-AFS								
Unit		µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	ng.L ⁻¹									
LQ (µg.L ⁻¹)		0.10	0.020	1.0	0.010	0.10	0.20	0.50	0.010	0.020	0.50	0.50	0.25
Analytical uncertainty (%) (k = 2)		13	14	16	12	15	13	20	16	17			9
Quantification frequency (%)		45	100	100	100	100	86	38	86	98	48	38	36
Pougny	12/05/2016	0.11	3.04	6.2	0.118	0.35	1.06	1.13	0.028	0.308	< LQ	0.62	< LQ
	16/05/2016	0.11	4.21	5.7	0.119	0.48	2.73	1.38	0.109	0.960	< LQ	0.82	< LQ
	19/05/2016	0.12	4.25	4.9	0.131	0.61	0.64	0.51	< LQ	1.12	< LQ	0.82	< LQ
	21/05/2016	0.11	3.68	5.8	0.125	0.59	0.53	< LQ	0.010	0.654	0.59	< LQ	< LQ
	23/05/2016	< LQ	32.0	11.1	0.284	1.30	0.50	< LQ	0.071	3.83	3.12	< LQ	< LQ
	25/05/2016	< LQ	30.3	8.6	0.363	1.68	< LQ	< LQ	< LQ	5.97	< LQ	1.45	< LQ
	26/05/2016	< LQ	27.1	4.2	0.377	1.73	0.41	< LQ	0.040	6.09	< LQ	2.42	< LQ
	27/05/2016	< LQ	28.2	11.0	0.466	2.09	0.23	< LQ	0.067	8.30	2.86	0.72	< LQ
	30/05/2016	< LQ	5.49	4.6	0.192	0.92	2.41	2.41	1.37	0.117	1.99	< LQ	< LQ
	01/06/2016	< LQ	3.04	7.0	0.127	0.59	0.51	< LQ	0.034	1.09	< LQ	< LQ	0.28
	02/06/2016	< LQ	2.65	6.7	0.112	0.60	0.82	0.82	0.033	1.15	0.56	< LQ	< LQ
	06/06/2016	< LQ	1.08	9.9	0.103	0.55	0.80	0.80	0.65	0.042	1.14	< LQ	0.29
	09/06/2016	0.10	1.41	7.1	0.106	0.51	0.76	0.76	0.72	0.020	1.11	< LQ	0.59
	14/06/2016	0.11	1.05	6.4	0.108	0.55	0.71	0.71	< LQ	0.016	1.05	< LQ	0.38
Seyssel	12/05/2016	0.12	3.97	7.6	0.131	0.34	2.63	1.62	0.136	0.373	< LQ	0.83	< LQ
	16/05/2016	0.12	3.11	5.6	0.120	0.48	1.40	< LQ	0.054	0.808	< LQ	< LQ	0.34
	19/05/2016	< LQ	4.68	7.1	0.126	0.56	0.30	< LQ	< LQ	1.12	< LQ	1.01	< LQ
	21/05/2016	< LQ	88.0	6.2	0.452	1.65	0.94	< LQ	0.063	6.35	1.80	< LQ	< LQ
	23/05/2016	< LQ	24.5	10.0	0.388	1.96	0.94	< LQ	0.107	7.87	2.89	< LQ	< LQ

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un événement hydrosédimentaire
majeur d'une durée de quelques jours

	25/05/2016	< LQ	13.7	6.2	0.304	1.71	< LQ	< LQ	5.83	2.51	3.40	< LQ
	26/05/2016	< LQ	10.1	5.0	0.291	1.67	0.39	< LQ	5.31	1.88	4.49	< LQ
	27/05/2016	< LQ	10.1	7.6	0.306	1.73	< LQ	< LQ	6.26	3.86	0.70	< LQ
	30/05/2016	< LQ	5.84	2.9	0.199	1.04	0.80	< LQ	3.06	1.13	< LQ	< LQ
	01/06/2016	< LQ	3.80	5.8	0.164	0.69	0.55	< LQ	1.15	< LQ	< LQ	< LQ
	02/06/2016	0.11	4.25	7.1	0.151	0.66	0.54	0.87	1.20	< LQ	0.90	< LQ
	06/06/2016	< LQ	1.36	6.6	0.111	0.55	0.41	< LQ	1.09	0.78	< LQ	0.30
	09/06/2016	0.16	2.16	8.5	0.117	0.63	< LQ	0.62	1.22	0.89	< LQ	0.30
	14/06/2016	0.10	1.32	7.3	0.114	0.54	1.08	< LQ	1.02	< LQ	< LQ	< LQ
	12/05/2016	0.11	2.03	10.2	0.136	0.18	0.94	0.76	0.041	< LQ	< LQ	< LQ
	16/05/2016	0.14	2.16	11.7	0.143	0.40	2.44	1.16	0.099	0.424	< LQ	0.50
	19/05/2016	0.13	2.93	15.9	0.134	0.43	1.29	0.71	0.062	0.685	< LQ	< LQ
	21/05/2016	0.14	2.69	13.7	0.146	0.53	0.66	< LQ	0.033	0.327	< LQ	0.42
	23/05/2016	< LQ	1.26	8.5	0.176	1.26	1.31	< LQ	0.095	3.75	< LQ	0.64
	25/05/2016	< LQ	1.26	8.6	0.209	1.39	< LQ	< LQ	3.32	< LQ	3.50	0.26
	26/05/2016	< LQ	1.26	7.1	0.198	1.17	0.80	< LQ	0.065	2.70	2.61	< LQ
	27/05/2016	< LQ	1.46	9.2	0.181	1.17	0.29	< LQ	0.043	2.67	0.64	< LQ
	30/05/2016	< LQ	1.25	9.1	0.144	0.83	2.06	1.02	0.093	2.01	< LQ	0.39
	01/06/2016	< LQ	1.02	7.3	0.170	0.83	0.71	< LQ	0.045	1.43	< LQ	< LQ
	02/06/2016	0.11	1.87	8.2	0.172	0.80	1.58	0.53	0.075	1.18	< LQ	0.26
	06/06/2016	0.11	1.85	9.4	0.153	0.65	< LQ	< LQ	1.03	0.50	< LQ	0.36
	09/06/2016	0.10	1.99	11.7	0.139	0.54	1.20	1.19	0.074	0.959	< LQ	0.36
	14/06/2016	0.12	1.02	12.9	0.134	0.61	3.43	2.44	0.180	1.02	< LQ	< LQ
ions												

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un événement hydrosédimentaire
majeur d'une durée de quelques jours

Table S2: Average ± standard deviation of physico-chemical parameters and major elements concentrations at Pougny, Seyssel and Jons before, during and after dam flushing operations.

Site	Analysis	LQ	Analytical precision (k = 2)	Pougny			Seyssel			Jons		
				Before (n = 3)	During (n = 8)	After (n = 5)	Before (n = 3)	During (n = 8)	After (n = 5)	Before (n = 3)	During (n = 8)	After (n = 5)
Flow	m ³ .s ⁻¹			308 ± 71	444 ± 98	651 ± 68				821 ± 276	981 ± 142	1112 ± 122
T	°C			11.6 ± 0.4	11.0 ± 0.8	12.2 ± 2.8	12.0 ± 1.3	11.6 ± 0.9	12.7 ± 2.5	13.9 ± 0.9	13.5 ± 1.0	14.3 ± 1.9
pH				8.07 ± 0.10	8.02 ± 0.20	8.20 ± 0.15	8.04 ± 0.05	7.90 ± 0.17	8.22 ± 0.10	8.06 ± 0.07	7.97 ± 0.09	7.99 ± 0.04
X	µS.cm ⁻¹			316 ± 19	314 ± 21	297 ± 14	320 ± 12	324 ± 18	300 ± 13	360 ± 10	358 ± 6	337 ± 10
O ₂ (d)	%			109%			110%			78%		
	mg.L ⁻¹			11.6			11.8			8.0		
DOC	mg.L ⁻¹	0.20	12%	2.05 ± 1.65	1.14 ± 0.09	1.05 ± 0.08	1.08 ± 0.23	1.22 ± 0.21	1.11 ± 0.15	1.65 ± 0.35	1.69 ± 0.20	1.60 ± 0.36
[Cl ⁻]	mg.L ⁻¹	1.0	6%	8.5 ± 0.9	10.4 ± 4.0	8.1 ± 0.5	8.0 ± 0.9	7.7 ± 1.0	7.7 ± 0.8	6.1 ± 1.0	6.2 ± 0.7	6.5 ± 0.8
[SO ₄ ²⁻]	mg.L ⁻¹	1.0	6%	38.3 ± 3.9	37.9 ± 5.4	38.6 ± 2.5	35.3 ± 6.1	35.1 ± 5.0	35.2 ± 3.9	16.9 ± 5.4	19.5 ± 3.7	22.4 ± 4.7
[Na ⁺]	mg.L ⁻¹	1.0	7%	6.1 ± 0.7	9.2 ± 5.5	5.8 ± 0.3	5.7 ± 0.6	6.6 ± 1.1	5.6 ± 0.5	4.4 ± 0.7	5.2 ± 0.7	4.9 ± 0.4
[K ⁺]	mg.L ⁻¹	1.0	8%	1.6 ± 0.2	1.7 ± 0.4	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.3 ± 0.1
[Mg ²⁺]	mg.L ⁻¹	1.0	8%	5.4 ± 0.4	5.2 ± 0.6	5.3 ± 0.2	5.3 ± 0.4	5.1 ± 0.4	5.2 ± 0.3	4.2 ± 0.6	4.3 ± 0.3	4.5 ± 0.4
[Ca ²⁺]	mg.L ⁻¹	4	7%	47.8 ± 2.8	45.3 ± 3.6	45.1 ± 1.2	49.8 ± 2.2	47.4 ± 3.9	47.1 ± 2.1	64.2 ± 3.9	60.5 ± 2.0	58.3 ± 2.5
[NH ₄ ⁺]	mg.L ⁻¹	0.020	10%	0.137 ± 0.049	0.455 ± 0.623	0.037 ± 0.010	0.070 ± 0.026	0.411 ± 0.311	0.038 ± 0.009	0.030 ± 0.010	0.170 ± 0.121	0.033 ± 0.012
[NO ₂ ⁻]	mg.L ⁻¹	0.050	7%	< 0.050	< 0.050	< 0.050	< 0.050	< 0.050	< 0.050	< 0.050	0.05 ± 0.04	< 0.050
[NO ₃ ⁻]	mg.L ⁻¹	1.0	6%	3.0 ± 0.1	2.9 ± 0.7	2.4 ± 0.4	3.0 ± 0.1	2.6 ± 0.3	2.5 ± 0.2	3.4 ± 0.1	3.2 ± 0.2	2.9 ± 0.2
[PO ₄ ³⁻]	mg.L ⁻¹	0.10	6%	< 0.100	0.18 ± 0.19	< 0.100	< 0.100	< 0.100	< 0.100	< 0.100	< 0.100	< 0.100

Chapitre IV : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation de l'arsenic dissous à large échelle spatiale lors d'un évènement hydrosédimentaire
majeur d'une durée de quelques jours

Table S3: Time-weighted average dissolved Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, As and Hg concentrations (obtained from discrete samples) at Pougny, Seyssel and Jons before, during and after dam flushing operations; data < LQ were taken into account for the calculations by replacing them with LQ/2.

Site	Exposure period	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	Hg
	Unit	$\mu\text{g.L}^{-1}$	ng.L^{-1}								
Pougny	Before	0.11	3.88	5.8	0.119	0.45	2.25	1.31	0.086	0.774	0.25
	During	0.07	16.6	7.4	0.259	1.19	0.80	0.49	0.052	3.60	0.25
	After	0.08	1.54	7.6	0.107	0.55	0.76	0.50	0.028	1.11	0.39
Seyssel	Before	0.10	3.69	6.5	0.124	0.46	1.51	0.64	0.067	0.752	0.30
	During	< LQ	23.6	6.3	0.295	1.44	0.57	0.25	0.047	4.99	0.25
	After	0.09	2.24	7.4	0.123	0.60	0.48	0.48	0.021	1.14	0.28
Jons	Before	0.13	2.29	12.2	0.139	0.34	1.77	0.95	0.075	0.363	0.37
	During	0.07	1.63	9.9	0.168	0.96	0.96	0.43	0.058	2.18	0.36
	After	0.10	1.71	10.4	0.150	0.64	1.37	1.00	0.077	1.05	0.32

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

1. Préambule

1.1. Contexte et objectifs

Après avoir étudié les capacités de la DGT pour l'étude de la spéciation de l'arsenic et du mercure en laboratoire et démontré ses capacités sur le terrain, notamment pour l'arsenic et sa spéciation (As^{III} et As^{V}) lors d'un évènement hydrosédimentaire majeur sur le Haut Rhône, nous souhaitons évaluer la pertinence de la DGT pour intégrer les variations temporelles des concentrations en mercure et méthylmercure à différentes échelles temporelles.

Les échantillonneurs passifs de type DGT sont présentés comme une alternative aux prélèvements ponctuels puisque la DGT « classique » permet de prendre en compte la variabilité temporelle des concentrations en métaux (Davison et Zhang 1994, Zhang et Davison 1995, Allan *et al.* 2007). Davison et Zhang (1994) et Zhang et Davison (1995) ont en effet montré que la DGT avait un temps de réponse rapide, de l'ordre d'une heure, aux changements de concentrations des métaux en milieu marin, ce qui permet de l'utiliser *in-situ* pour intégrer les variations des concentrations en métaux et ainsi mesurer quantitativement une concentration moyennée sur une période d'exposition. Enfin, Allan *et al.* (2007) ont clairement démontré la capacité des DGT à réagir de façon fiable aux pics transitoires de concentration de Cd, Cu, Ni, Pb et Zn dans l'eau de la Meuse (Pays-Bas). Plusieurs études en laboratoire ont montré les capacités des DGT pour le suivi de Hg^{II} et MeHg dans les eaux (Fernandez-Gomez *et al.* 2011, Fernandez-Gomez *et al.* 2015, Pelcova *et al.* 2015) mais, à date, très peu d'études ont démontré les performances de la DGT pour mesurer Hg^{II} et MeHg sur le terrain (Dommergue *et al.* 2010, Hong *et al.* 2011). Dommergue *et al.* (2010) ont montré *in-situ* que la DGT pouvait être utilisée pour la mesure des concentrations en MeHg labile moyennée sur une période d'exposition de 5 jours dans de l'eau de mer. Hong *et al.* (2011) ont estimé *in-situ* par DGT les concentrations de Hg^{2+} et CH_3Hg^+ labiles moyennées sur des périodes d'exposition de 5, 13 et 24 jours respectivement dans des eaux marine, douce et estuarienne. La comparaison minutieuse de l'échantillonnage ponctuel et passif *in-situ* a été rarement effectuée pour les concentrations de Hg^{II} et MeHg (Turull *et al.* 2018, Bretier *et al.* 2019). Ainsi, la capacité des DGT à réagir de façon fiable aux variations de ces concentrations n'a pas pu être mise en évidence comme pour d'autres métaux (Priadi *et al.* 2011, Vrana *et al.* 2014a, Bretier *et al.* 2019).

Néanmoins, des variations temporelles des concentrations en Hg dissous dans les eaux de surface ont été mises en évidence à différentes échelles temporelles, de l'échelle saisonnière dans la lagune de Venise (Bloom *et al.* 2004), à l'échelle diurne (Nimick *et al.* 2007) dans le ruisseau Silver drainant un district minier aurifère (Montana) et la rivière Madison drainant le système géothermique du parc national Yellowstone. Ces variations des concentrations en Hg dissous peuvent être liées i) aux variations des conditions hydrologiques, ii) à des apports ponctuels ou diffus (rejets de stations d'épuration ou déversoirs d'orage par exemple) et également iii) à des processus physico-chimiques liés aux propriétés du mercure, tels que son adsorption ou sa désorption sur les particules, ou à la réduction du Hg^{II} en Hg^0 , forme gazeuse du mercure. Plusieurs auteurs ont observé que l'augmentation des concentrations de mercure gazeux dissous dans les eaux de surface est positivement corrélées aux radiations solaires et négativement corrélées à la concentration en MES, au débit du cours d'eau et à la hauteur d'eau (O'Driscoll *et al.* 2007, Castelle *et al.* 2009, da Silva *et al.* 2009). La photoréduction abiotique du Hg^{II} via l'absorption d'une partie du rayonnement solaire par

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

les composés de Hg^{II} peut avoir lieu aussi bien à partir du Hg^{II} dissous que du Hg^{II} particulaire des MES ou des sédiments (Canário et Vale 2004).

Dans ce contexte, les travaux présentés ci-après visaient à mettre en évidence la capacité des DGT à intégrer les variations temporelles des concentrations en Hg dissous à différentes échelles temporelles, grâce à des stratégies d'échantillonnage adaptées. Pour cela, nous avons appliqué deux stratégies d'échantillonnage différentes sur deux rivières, le Gier et la Deûle, permettant de répondre à cet objectif à deux échelles temporelles distinctes. En effet, sur le Gier, une stratégie d'échantillonnage annuelle a été mise en œuvre avec des échantillons ponctuels prélevés tous les 15 jours et des échantillonneurs passifs exposés durant les 15 jours séparant ces deux prélèvements, ce qui permet d'étudier l'évolution des concentrations en Hg dissous et labile à l'échelle annuelle. Sur la Deûle, les DGT ont été exposées deux fois une semaine, et des échantillons ponctuels ont été prélevés durant la 1^{ère} semaine avec une fréquence élevée (toutes les 2 à 3 heures) afin d'étudier l'évolution des concentrations en Hg dissous à l'échelle journalière et l'intégration de ces cycles journaliers par la DGT sur une semaine. Sur la Deûle, les concentrations en méthylmercure labile et dissous ont également été mesurées respectivement par DGT et échantillonnage ponctuel.

1.2. Présentation des sites d'étude et stratégie expérimentale

Le Gier est un affluent du Rhône situé au sud de Lyon d'une longueur de 40 km et possédant un bassin versant de 406 km². Son bassin versant est soumis à diverses pressions anthropiques puisque 53 % du bassin versant est utilisé pour l'agriculture, 11 % par les aires urbaines et industrielles. Aucune donnée n'est disponible sur ce cours d'eau concernant les concentrations en mercure dissous. Néanmoins, sur le bassin versant du Rhône, le Gier est la rivière possédant les concentrations les plus élevées en Hg particulaire (Thollet *et al.* 2018, Poulier *et al.* 2019).

Les concentrations de mercure dissous et labile ont été suivies sur cette station du 24 mai 2017 au 28 mai 2018 via le prélèvement de 27 échantillons ponctuels (tous les 15 jours) et l'exposition de triplicats de DGT durant 15 jours, entre 2 échantillons ponctuels (cf. Chapitre 3 – § 5.4.3. et Figure 19).

La Deûle est une rivière en partie canalisée du Nord de la France qui a été fortement impactée depuis la fin du 19^{ème} siècle par les activités industrielles de métallurgie entraînant une pollution des sols, sédiments et cours d'eaux. Le trafic fluvial en journée engendre une remobilisation des sédiments de surface contaminés en raison de la faible profondeur de cette rivière canalisée. La station d'échantillonnage est située à Auby, quelques centaines de mètres en aval de deux usines métallurgiques (VM Building Solutions (ex-Umicore) et Nyrstar). Les concentrations en mercure dissous étaient comprises entre 7,29 et 21,6 ng.L⁻¹ quelques centaines de mètres en aval de notre point d'échantillonnage en mars 2010 (Daye *et al.* 2015). Les concentrations de mercure dissous et labile ont été suivies sur cette station du 6 au 20 juillet 2017 (cf. Chapitre 3 – § 5.3.3. et Figure 17). Durant la première semaine, des échantillons ponctuels ont été prélevés toutes les 2 à 3 heures, tandis qu'un échantillon unique a été prélevé à la fin de la deuxième semaine. Trois triplicats de DGT ont été déployés : i) la 1^{ère} semaine, ii) la 2^{ème} semaine, iii) durant les 2 semaines. En raison de travaux effectués sur les écluses depuis le 12 juin 2017, le trafic fluvial était interrompu durant les 5 premiers jours de notre suivi. Ainsi, au cours de la première semaine d'expérimentation, le trafic fluvial a eu lieu uniquement sur les 2.5 derniers jours.

1.3. Résultats majeurs et conclusions

1.3.1. La DGT : un outil pertinent pour évaluer les concentrations de mercure dissous dans les eaux de surface dynamiques

Sur le Gier, la concordance des concentrations en mercure dissous obtenues par échantillonnage ponctuel, des concentrations en mercure labile obtenues par échantillonnage passif et des conditions hydrologiques ont permis de diviser l'année de suivi en 5 périodes (Figure 60).

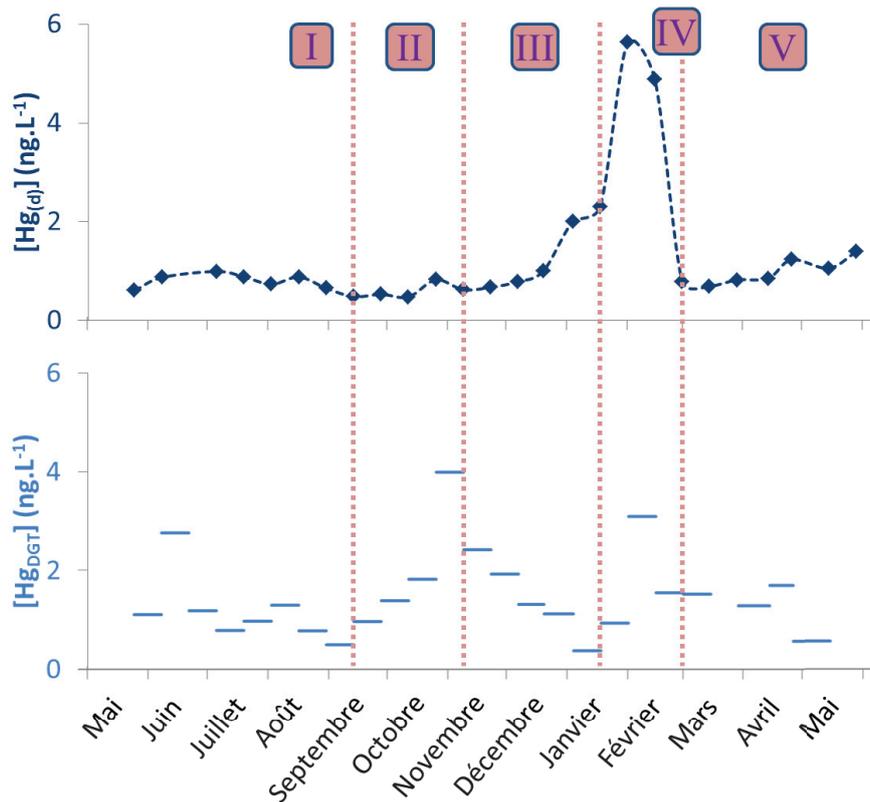


Figure 60 : Concentrations en mercure dissous ($Hg_{(d)}$) déterminées à partir des échantillons ponctuels et en mercure labile (Hg_{DGT}), déterminées à partir des DGT exposées 2 semaines, à Givors sur le Gier (mai 2017 – mai 2018)

Durant les périodes I, IV et V, les concentrations en Hg dissous (0.76 ng.L^{-1}) et labiles (1.17 ng.L^{-1}) sont similaires et suivent la même tendance. Durant la période I, caractérisée par un faible débit ($0.71 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) et des concentrations en MES relativement élevées (27 mg.L^{-1}), la concordance des concentrations en Hg dissous et labile est en accord avec les résultats préalablement obtenus par Turull *et al.* (2018) et Bretier *et al.* (2019).

Durant la période IV, les concentrations labiles obtenues par DGT ($1.86 \pm 1.11 \text{ ng.L}^{-1}$) ont bien intégré l'augmentation des concentrations dissoutes ($3.4 \pm 2.2 \text{ ng.L}^{-1}$) simultanée à une augmentation du débit ($2.88 \pm 0.07 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), bien que l'augmentation des concentrations labiles ($\times 2.2$) soit moins prononcée que l'augmentation des concentrations dissoutes ($\times 4.6$). Cette diminution du facteur d'augmentation relevée pour l'échantillonnage passif lors de ce pic de contamination reflète la capacité d'intégration temporelle de ces outils. De telles augmentations simultanées du débit et des concentrations en Hg dissous ont précédemment été recensées par Selin (2009) ; cela a aussi été mis en évidence par Feng *et al.* (2011) dans le lac Aha en Chine drainant un bassin versant de 190 km^2 contaminé par des activités minières artisanales ou à petite échelle pendant de nombreuses années ;

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

et également par Riscassi *et al.* (2015) dans la rivière East Fork Poplar drainant un bassin versant de 50 km² dont l'occupation des sols est répartie équitablement entre les paysages industriels/développés et forestiers. Dans ces différents bassins versants similaires à celui du Gier (460 km² ; 53 % surface agricole, 11 % surfaces urbaines et industries, et 36 % forêt), ces auteurs expliquent ce phénomène par un transfert du Hg particulaire vers la phase dissoute ou par un lessivage des dépôts atmosphériques de Hg sur le bassin versant via le ruissellement.

Durant la période V, le débit reste élevé (2.98 m³.s⁻¹) mais les concentrations moyennes en Hg dissous (0.90 ± 0.20 ng.L⁻¹) et labile (1.26 ± 0.50 ng.L⁻¹) diminuent recouvrant des concentrations similaires à celles de la période I (0.76 ± 0.17 et 1.17 ± 0.69 ng.L⁻¹, respectivement). Cette augmentation éphémère des concentrations en Hg dissous et labile corrobore ainsi l'hypothèse du lessivage des dépôts atmosphériques de Hg via une première crue représentant un apport ponctuel et non continu des apports de Hg.

Ainsi, durant ces 3 périodes (I, IV et V) caractérisées soit par un débit important, soit par des concentrations en MES relativement élevées, les mesures de Hg labile par DGT reflètent correctement la dynamique saisonnière des concentrations en Hg dissous de l'échelle de quelques semaines à l'échelle annuelle. **La DGT est donc un outil pertinent pour la surveillance du mercure dans les eaux de surface dynamiques (débit, hauteur d'eau et/ou concentrations en MES relativement élevées).**

1.3.2. Nécessité de prendre en compte les conditions environnementales pour la mesure du Hg par DGT

Dans le Gier, les concentrations en Hg labile mesurées par DGT augmentent jusqu'à 4.0 ng.L⁻¹ durant la période II, puis diminuent durant la période III, alors que les concentrations en Hg dissous restent relativement constantes (0.97 ± 0.65 ng.L⁻¹). Ces résultats reflètent une possible intégration d'augmentations diurnes des concentrations en Hg dissous. De telles variations diurnes des concentrations en Hg dissous dans des cours d'eau ont été précédemment montrées par Nimick *et al.* (2007) et Fu *et al.* (2013b). Néanmoins, dans notre cas, ces variations n'ont pas pu être identifiées par les prélèvements ponctuels puisqu'ils ont systématiquement été effectués autour de 10h00 le matin. La stratégie d'échantillonnage à fréquence élevée (horaire et journalière) implémentée sur la Deûle devrait permettre de mieux comprendre quelle peut être l'origine de telles différences entre les concentrations en Hg dissous et Hg labile.

En effet, sur la Deûle, une augmentation des concentrations en Hg dissous (0.48 à 1.58 ng.L⁻¹) entre 10h00 et 20h00 a été mise en évidence grâce à l'échantillonnage ponctuel très resserré durant la 1^{ère} semaine d'étude en lien avec le cycle diurne du Hg dissous. Des augmentations des concentrations en Hg dissous (0.50 à 2.70 ng.L⁻¹) ont également été démontrées sur la Deûle simultanément à des augmentations des concentrations en MES en lien avec le trafic fluvial (6 à 34 mg.L⁻¹) comme cela avait pu être souligné pour Cd, Zn et Pb dissous par Superville *et al.* (2015). Toutefois, ces augmentations (x5.4 au maximum) ne sont pas assez importantes pour expliquer les concentrations en Hg labile mesurées par DGT (16.4 ng.L⁻¹), puisque celles-ci sont 16 fois plus élevées que la moyenne des concentrations en Hg dissous.

Nous avons cherché quels facteurs seraient à l'origine de cette surestimation des concentrations en Hg labile mesurées par la DGT sur une période de 16 semaines, du 13 septembre 2017 au 17 janvier

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

2018, sur le Gier (périodes II et III) et sur les deux semaines de mesure sur la Deûle. Les données de qualité associées aux DGT ont permis d'éliminer la première hypothèse d'un dysfonctionnement provenant de l'outil en lui-même (i.e. contamination des DGT avant exposition ou dégradation du gel diffusif agarose durant l'exposition). La seconde hypothèse concerne l'influence du cycle biogéochimique du mercure sur les mesures DGT sous certaines conditions environnementales. En effet, dans les eaux de surface et dans les sédiments, Hg^{II} peut être réduit en Hg^0 via des réactions de photoréduction entrant en jeu durant la photopériode (entre 11h00 et 18h00) (da Silva *et al.* 2009). Cette forme gazeuse du mercure n'est pas mesurée dans les échantillons ponctuels. En effet, la mesure du Hg^0 gazeux dissous nécessite la mise en œuvre de techniques d'échantillonnage et de prétraitement spécifiques, sans agitation ou filtration préalable de l'échantillon qui favorisent sa volatilisation, ainsi qu'une analyse immédiate après prélèvement (Lindberg *et al.* 2000, O'Driscoll *et al.* 2007, da Silva *et al.* 2009). En outre, la production de Hg^0 via la photoréduction du Hg^{II} est favorisée dans certaines conditions environnementales : débit et hauteur d'eau faible (da Silva *et al.* 2009), fortes radiations solaires (O'Driscoll *et al.* 2007), faibles concentrations de MES (Castelle *et al.* 2009). De plus, le vent et le mélange des eaux sont favorables à la volatilisation immédiate du Hg^0 en raison de sa faible solubilité dans l'eau ($60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C) et de sa volatilité élevée (constante de Henry < 0.3) (Fantozzi *et al.* 2007).

Sur le Gier, la période II, caractérisée par une augmentation des concentrations en Hg labile et des concentrations en Hg dissous stables, présente tous les facteurs favorables à la production de Hg^0 : faible hauteur d'eau, faible débit ($0.61 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), photopériode importante (6.13 h) et faibles concentrations en MES ($6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Au contraire, la période III, caractérisée par une diminution des concentrations en Hg labile et des concentrations en Hg dissous stables, présente des conditions environnementales moins favorables à la production d' Hg^0 : augmentation de la hauteur d'eau et du débit (0.41 à $1.16 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), ainsi qu'une diminution de la photopériode (2.09 à 1.28 h). Sur la Deûle, durant la 1^{ère} semaine, toutes les conditions étaient favorables à une réduction du Hg^{II} en Hg^0 : faible débit ($4.88 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), photopériode importante (7.6 h) et faibles concentrations en MES ($9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Ainsi, les conditions environnementales sont favorables à une production de Hg^0 durant les périodes II et III sur le Gier et sur la Deûle durant la 1^{ère} semaine. Néanmoins, la surestimation des concentrations en Hg labile par DGT suggère que le Hg^0 puisse diffuser à travers le gel agarose et qu'il puisse ensuite se fixer sur la phase réceptrice 3M. Cette hypothèse semble réaliste puisque Kuss (2014) a montré que le Hg^0 diffuse à travers le gel agarose avec un coefficient de diffusion égal à $1.81 \pm 0.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ à 24.8°C , soit 4 fois plus que le coefficient de diffusion de Hg^{II} ($5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ à 25°C). De plus, Zheng *et al.* (2013) ont montré qu' Hg^0 est oxydé en Hg^{II} en présence de composés thiols, principaux composants de la phase réceptrice 3M. Ces résultats suggèrent que **le Hg^0 , formé de façon transitoire dans la colonne d'eau dans les conditions environnementales favorables, peut rapidement être échantillonné par la DGT-3M.**

Ces interprétations ont été confirmées par deux résultats complémentaires. Premièrement, les concentrations en Hg labile durant la 2^{ème} semaine d'exposition sur la Deûle ($3.22 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) sont inférieures à celles de la 1^{ère} semaine ($16.4 \text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$), alors que les concentrations en Hg dissous, la photopériode et le vent étaient similaires pour les 2 semaines. Néanmoins, l'intensification du trafic fluvial durant la 2^{ème} semaine a induit : i) une agitation plus importante des eaux de la Deûle favorisant probablement la volatilisation du Hg^0 vers l'atmosphère et ainsi la diminution des concentrations en Hg dissous ; ii) une augmentation des concentrations de MES par remobilisation

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

des sédiments qui a limité la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau, ce qui est défavorable à la production de Hg^0 . La modification de ces deux conditions environnementales, suite à l'intensification du trafic fluvial, aurait engendré ainsi une diminution des concentrations de Hg^0 dans la colonne d'eau et pourrait expliquer les différences de concentrations DGT entre les 2 semaines de suivi. Deuxièmement, en considérant les incertitudes de mesure ainsi que la capacité d'intégration temporelle de la DGT, les concentrations en MeHg labile mesurées par DGT (0.145 à 0.188 ng.L^{-1}) sont similaires aux concentrations en MeHg dissous des prélèvements ponctuels (0.039 à 0.069 ng.L^{-1}) (Figure 61).

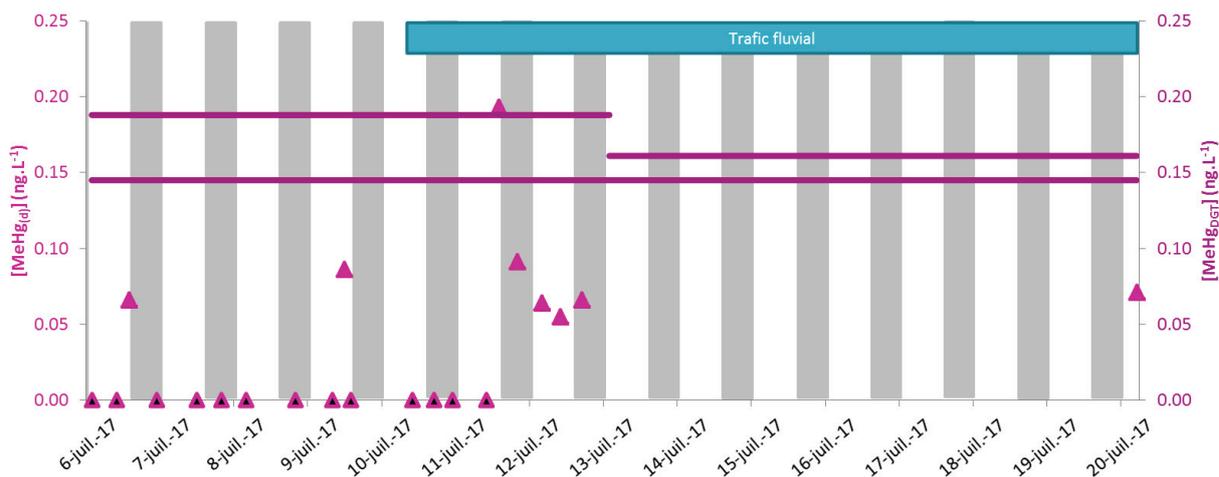


Figure 61 : Concentrations en méthylmercure dissous $[\text{MeHg}_{(d)}]$ déterminées à partir des échantillons ponctuels (triangles) et labile $[\text{MeHg}_{\text{DGT}}]$ (ligne), déterminées à partir des DGT à Aubry sur la Deûle ; les triangles remplis de noir représentent les mesures de $[\text{MeHg}_{(d)}]$ inférieures à la LQ (0.05 ng.L^{-1})

Ces résultats nous permettent d'éliminer l'hypothèse d'un dysfonctionnement de l'outil DGT pour la mesure du Hg et du MeHg. Ainsi, les techniques de mesure de la spéciation chimique permettent de s'affranchir des erreurs potentielles liées aux techniques d'échantillonnage *in-situ* qui considèrent la quantité totale d'un contaminant sans considérer sa spéciation.

De plus, les mesures de MeHg sur la Deûle permettent également de démontrer les avantages de l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour mesurer le MeHg en comparaison avec des prélèvements ponctuels : i) prise en compte de la variabilité temporelle des concentrations en MeHg ; ii) facilité de déploiement de la DGT, par rapport à l'important effort d'échantillonnage ponctuel nécessaire pour obtenir des résultats similaires ; iii) quantification systématique du MeHg par DGT alors que le MeHg n'est quantifié que dans 38 % des échantillons ponctuels ; iv) moins d'analyses du MeHg pour les DGT (3 triplicats = 9) que pour les échantillons ponctuels (21 sans réaliser de triplicats de mesure) engendrant des moindres coûts.

Ainsi, l'interprétation des mesures de Hg labile par DGT dans des eaux de surface où la production de Hg^0 est favorisée requiert une attention particulière. Des études complémentaires en conditions contrôlées seraient notamment nécessaires pour caractériser la capacité de la DGT à piéger le Hg^0 et pour déterminer les vitesses de diffusion du Hg^0 dans la DGT.

2. Article n°2 – En cours de finalisation pour soumission dans *Chemosphere*: « Comment le cycle biogéochimique du mercure peut-il être évalué par échantillonnage passif dans les eaux de surface ? »

How biogeochemical cycling of mercury can be assessed by passive sampling measurement in surface freshwaters?

Bretier, M.¹; Dabrin, A.¹; Billon, G.²; Mathon, B.¹; Miège, C.¹; Coquery, M.¹

¹ Irstea, UR RiverLy, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, CS 20244, F-69625 Villeurbanne Cedex, France

² 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 concentrations might be overestimated by DGT passive sampling

The overestimation was attributed to Hg⁰ capture produced under favorable conditions

Measurements of methylmercury by DGT corroborated the hypothesis of Hg⁰ uptake by DGT

Combined Hg and MeHg DGT measurements allowed to understand chemical forms of mercury

Abstract

Mercury (Hg) is a pollutant of global concern owing to its great toxicity even at very low concentrations (Predicted No Effect Concentration (PNEC) = 47 ng.L⁻¹). Monitoring of dissolved Hg (Hg_(d)) in surface freshwaters represents a challenge because of its very low concentrations. The temporal variability of its concentrations and its chemical speciation at different timescales is also an issue for this monitoring. Hg_(d) temporal variability is function of environmental conditions like the photocycle, the hydrology, water temperature, the seasons, etc. In this context, passive samplers represent an alternative to improve the assessment of Hg_(d) and dissolved methylmercury (MeHg_(d)) concentrations in surface freshwaters. An original sampling strategy was designed to assess DGT relevance to integrate *in situ* the temporal variations of dissolved and labile Hg (Hg_{DGT}) and MeHg (MeHg_{DGT}) concentrations. This strategy was implemented on two rivers to study the dynamic of Hg_(d), Hg_{DGT}, MeHg_(d) and MeHg_{DGT} (only on the Deûle River) at diurnal and annual timescales. We evidenced that Hg_{DGT} concentrations were consistent with discrete sampling measurements of Hg_(d) in dynamic surface freshwaters. However, Hg_{DGT} concentrations were overestimated because of dissolved gaseous mercury (DGM) uptake by DGT in case of low flow or water depth with low suspended particulate matter (SPM) concentrations and a high mean daily photoperiod, promoting DGM production. This result was corroborated by MeHg_{DGT} measurements, since MeHg_{DGT} concentrations were consistent with MeHg_(d) concentrations measured in discrete water samples. Thus, attention should be paid when interpreting Hg_{DGT} concentrations after deployment in rivers that could promote DGM production.

Keywords: DGT, Speciation, Methylmercury, Dissolved Gaseous Mercury, Rivers, Photoreduction

Introduction

Mercury (Hg) is one of the most toxic trace elements in the environment (Sakamoto *et al.* 2011) and also one of the most volatile at room temperature. In fact, in contaminated freshwaters, mercury 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 et Shenker 2000). Moreover, mercury is generally present in two main forms in natural freshwaters: inorganic mercury (Hg^{II}) and methylmercury (MeHg), the most toxic form of dissolved mercury resulting from the methylation of inorganic mercury by microorganisms (Sakamoto *et al.* 2011). Indeed, Hg is well known to form complexes with organic matter and to be involved in metabolic processes particularly under its mono-methylated form (MeHg) (Mazrui *et al.* 2016). MeHg is bioaccumulable and bioamplifiable along the food chain and is thereby found at very high concentrations (up to 10 million times higher than dissolved concentrations in freshwaters) in high trophic-level fishes like pikes and also in fish-eating birds like heron and kingfisher (Engstrom 2007).

Mercury is classified by the European Water Framework Directive (WFD) (2013/39/EU) as a priority hazardous substance in the field of water policy, and is taken into account in the evaluation of the chemical status of surface freshwaters. The global objective to reduce Hg emissions to zero is well defined in the context of the WFD (Arrêté du 08 juillet 2010) and in the context of the Minamata convention (United Nations Environment Programme 2013) which involved 128 countries. Thus, Hg concentrations in surface freshwaters have to be monitored for the evaluation of their quality – along with biota - and to evaluate the efficiency of these emission reduction objectives. Nevertheless, this evaluation is often problematical due to the high risk of sample contamination during sampling and analyses steps (US-EPA 2002). Moreover, Hg concentrations in the dissolved phase are usually very low (sub- $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ levels) in natural freshwaters owing to Hg great affinities for the particulate phase (Babiarz *et al.* 2001, Feng *et al.* 2017).

As an alternative for discrete sampling, passive samplers were developed around 20 years ago. They are exposed *in-situ*, without disrupting the environment and allow to reduce the limits of quantification (LQ), reduce matrix effects during chemical analyses and facilitate the conservation of the samples (Mazzella *et al.* 2011). For Hg, the common passive sampling technique is the Diffusive Gradient in Thin films (DGT) (Davison et Zhang 1994). The DGT is composed of a chelating resin and a diffusive gel in which a concentration gradient between water and the resin is established according to Fick's law. The DGT is exposed *in situ* and accumulate the labile fraction of trace elements (i.e. free trace elements, small inorganic and organic complexes) over time allowing to assess mean concentrations during the exposure period (Allan *et al.* 2007). Thus, in contrast with discrete water sampling, DGT allows to integrate temporal variations. Such variations at different time scales from daily to seasonal cycles were previously highlighted for $\text{Hg}_{(\text{d})}$ and $\text{MeHg}_{(\text{d})}$ (Bloom *et al.* 2004, Nimick *et al.* 2007, Castelle *et al.* 2009). For instance, at a diurnal scale with a high sampling frequency, Nimick *et al.* (2007) showed daily variations (factor 1.5) of dissolved Hg^{II} and MeHg concentrations ($[\text{Hg}_{(\text{d})}^{\text{II}}]$ and $[\text{MeHg}_{(\text{d})}]$) in Silver Creek and Madison River, two streams which drain mineralized areas. More precisely, those authors evidenced that $[\text{Hg}_{(\text{d})}^{\text{II}}]$ and $[\text{MeHg}_{(\text{d})}]$ were higher in the early afternoon and in the evening than during the morning, highlighting a link between the variations of $[\text{Hg}_{(\text{d})}^{\text{II}}]$ and $[\text{MeHg}_{(\text{d})}]$ and the solar photoperiod. Actually, in that study, the variations of $\text{Hg}_{(\text{d})}^{\text{II}}$ and $\text{MeHg}_{(\text{d})}$ were related to methylation processes which are dependent of redox conditions, the

presence of sulfate reducing bacteria, Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations, sunlight and temperature. Moreover, Bloom *et al.* (2004) showed that MeHg concentrations were approximately 3 times higher during spring and summer than during winter in the Venice Lagoon. They evidenced that the increase of temperature during the summer period was responsible for an increase of microbial activity and therefore of methylmercury production in the water column.

The variations of $Hg_{(d)}$ could also be related to Hg^{II} adsorption and desorption phenomena on particles or to the reduction of Hg^{II} to Hg^0 , which is under gaseous form and consequently emitted to the atmosphere. Several studies highlighted that the emissions of dissolved gaseous mercury (DGM) were positively correlated to the solar radiation and negatively correlated to SPM concentrations, water depth and flow (O'Driscoll *et al.* 2007, Castelle *et al.* 2009, da Silva *et al.* 2009). Canário et Vale (2004) showed that the photoreduction of Hg^{II} could take place within the water column and also in the sediment and that most Hg released from solids to pore waters were photochemically reduced in short periods of time and escaped rapidly to the atmosphere.

Although multiple laboratory studies have demonstrated the DGT capacity to monitor separately Hg^{II} and MeHg in water (Fernandez-Gomez *et al.* 2011, Fernandez-Gomez *et al.* 2015, Pelcova *et al.* 2015), only a few field studies have been conducted in the laboratory to determine simultaneously Hg^{II} and MeHg concentrations by using DGT (Dommergue *et al.* 2010, Hong *et al.* 2011), whereas it allows to better interpret the different chemical states and forms of Hg notably for future *in-situ* applications. Moreover, the integration capacity of DGT regarding temporal variations of Hg^{II} and MeHg concentrations in rivers has not been assessed yet as the thorough comparison of passive and discrete sampling of mercury has rarely been done in previous studies (Turull *et al.* 2018, Bretier *et al.* 2019). Nevertheless, DGT could be more representative of temporal variations of labile concentrations than discrete sampling as demonstrated in previous studies with seasonal fluctuations of several trace elements concentrations in the Danube, the Rhône and the Seine Rivers (Priadi *et al.* 2011, Vrana *et al.* 2014b, Bretier *et al.* 2019).

Taking into account these shortcomings, the present study aims to highlight DGT capacity to integrate Hg and MeHg concentrations variations at different time scales. On the Gier River (France), the sampling strategy covered an entire year with discrete sampling every 2 weeks and a 2-weeks-exposure period for DGT, i.e. between two discrete samples allowing to monitor seasonal variations of Hg concentrations. On the Deûle River (France), a specific sampling strategy was implemented for a 2 weeks-exposure period, with high frequency discrete sampling every 2 or 3 hours during the first week to evidence the diurnal cycle of Hg concentrations.

Material and methods

Study sites

The Gier River is a tributary of the Rhône River located at the South of the city of Lyon (France) (Figure 1). It has a length of 40 km, a watershed area of 406 km² and a mean annual flow in 2017-2018 at Givors of 1.6 m³.s⁻¹. The sampling site is located upstream the city of Givors, ~3 km upstream the Gier confluence with the Rhône River (GPS coordinates in Lambert93: X= 835601.98; Y= 6499186.43). The Gier watershed is subject to various anthropogenic contamination pressures since agriculture covers about 53% of the area, urban and industrial uses account for 11% of the

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

surface, and 36% being occupied by forest (Union européenne – SOeS 2006). To date, few studies were conducted on this river even though its ecological status was considered weak to moderate according to the WFD in 2017-2018 (Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse 2019a). Coulaud *et al.* (2011) identified an important inhibition of feeding in *Gammarus Fossarum* on the Gier River linked with toxic effects due to chemical contamination. Furthermore, Hg concentrations in SPM varied between 0.12 and 1.13 mg.kg⁻¹ (average 0.39 mg.kg⁻¹) between 2015 and 2017 (Thollet *et al.* 2018). These concentrations are mainly higher than the Consensus-based SEC (Sediment Effect Concentration) (0.23 mg.kg⁻¹) assessed by de Deckere *et al.* (2011) and calculated as the average of LEL (Lowest Effect Level) and TEL (Threshold Effect Level) km and can be described as a long term objective or good ecological sediment status. However, no data are currently available on dissolved Hg or MeHg concentrations ([Hg_(d)] or [MeHg_(d)]) in this river.

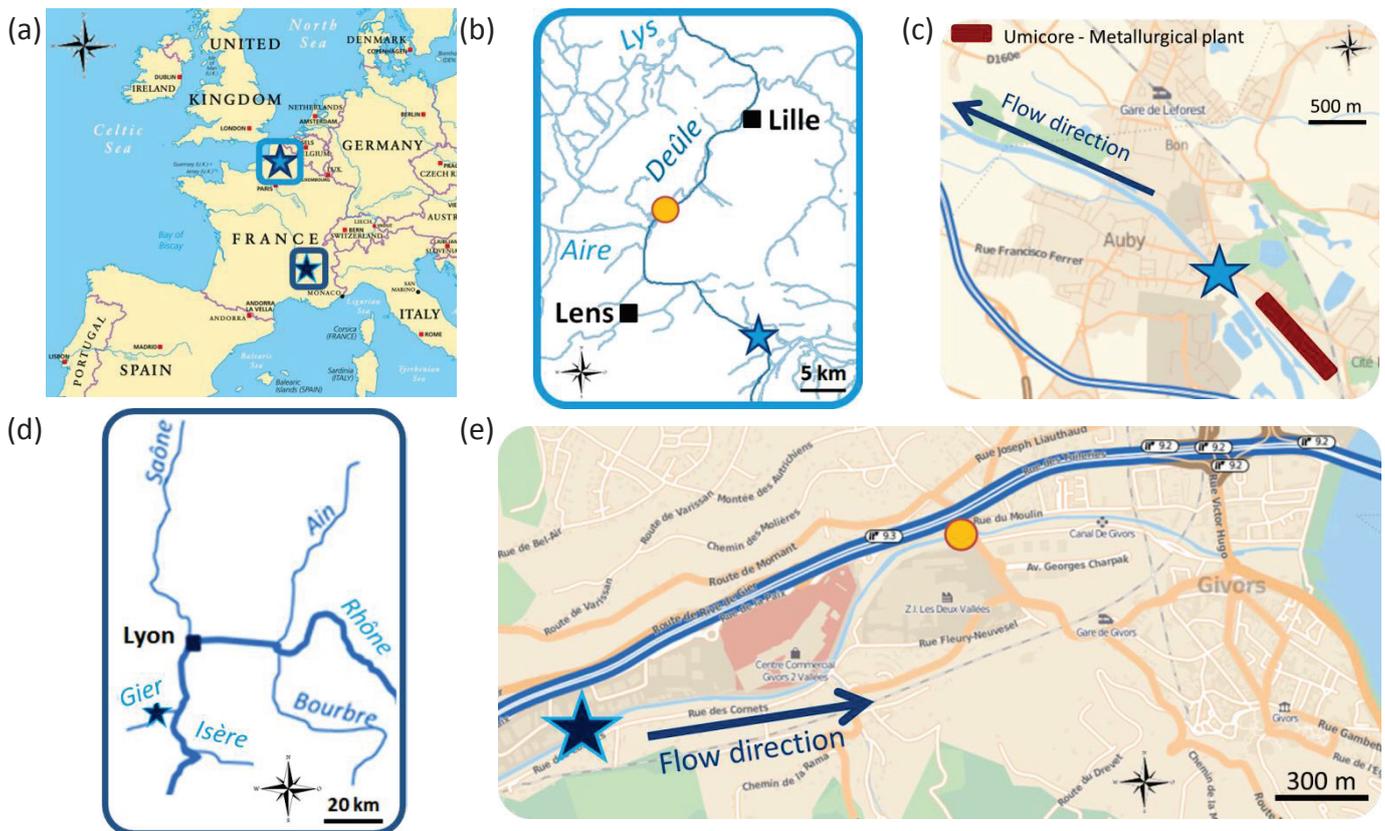


Figure 1: (a) General map of the two sampling stations represented by two blue stars; Intermediate (b) and detailed (c) maps of the Deûle River sampling station; Intermediate (d) and detailed (e) maps of the Gier River sampling station; orange circle represented the flow measurements stations.

The Deûle watershed, located in the North of France (Figure 1), has been strongly impacted since the end of the 19th century by metallurgical and smelting activities, causing soil and sediments but also water contamination (Vdovic *et al.* 2006, Lesven *et al.* 2009) resulting in, for example, high particulate Hg concentrations (19.67 ± 1.02 mg.kg⁻¹ according to Kadlecová *et al.* (2012)) in comparison with the local geochemical background (61 µg.kg⁻¹ according to Sterckeman *et al.* (2006)). This river is one of the main tributaries of the Lys River and consequently a sub-tributary of the Scheldt River; it has a length of 60 km and a mean annual flow in 2017-2018 at Don (24 km downstream the sampling site) of 6.8 m³.s⁻¹. The sampling site is located at Auby, a few hundred meters downstream two zinc smelting plants (Umicore and Nyrstar). Furthermore, Hg_(d) concentrations in the Deûle River (some hundreds meters downstream our sampling point) was

between 7.29 and 21.6 ng.L⁻¹ in March 2010 (Daye *et al.* 2015). This river is a navigated watercourse. Navigation occurs only during the day since the Deûle River is equipped with many locks which operate only during working hours. Considerable remobilization of particles occurs in relation with fluvial traffic as the depth of the river is less than 3-4 m and the surface bed sediment is composed of fine particles (Vdovic *et al.* 2006, Superville *et al.* 2015). During nighttime, day off and between barges passages, particles settle down again (Superville *et al.* 2015).

Sampling strategy and methods

Sampling strategy on the Gier River

Discrete water sampling and DGT deployment were realized during one year from 24th May 2017 to 28th May 2018 on the Gier River (Figure 2a). Discrete water samples for the measurement of Hg_(d) were collected every two weeks at approximately 10 a.m., corresponding to a total of 27 water samples. The DGT for the measurement of labile Hg concentrations ([Hg_{DGT}]) were deployed in triplicates during two weeks, between two discrete water sampling, corresponding to a total of 26 DGT triplicates. SPM concentrations were calculated from turbidity measurements which were recorded thanks to a Hach Lange SC200 turbidity probe every 10 minutes during the entire year.

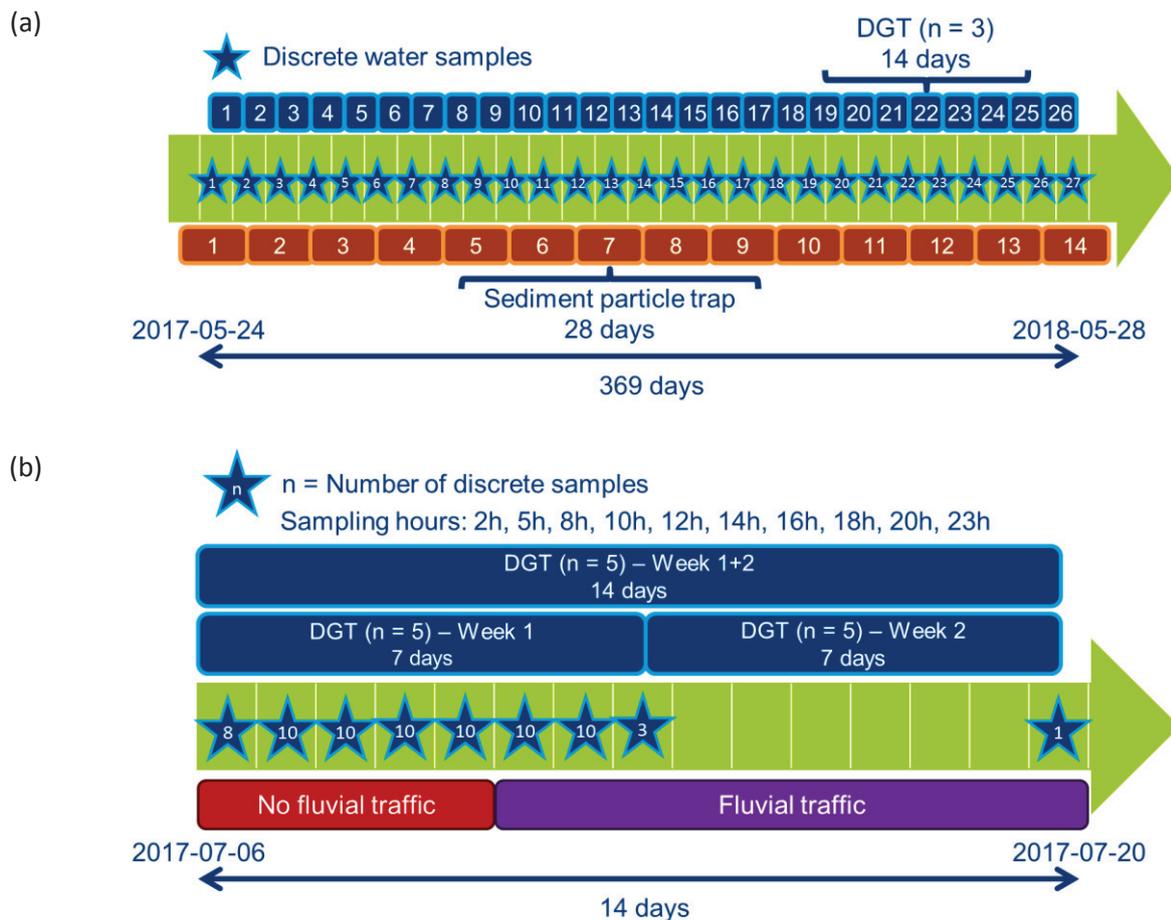


Figure 2: Schematic representation of the sampling strategy implemented at: (a) Givors station on the Gier River from 24th May 2017 to 28th May 2018 for the measurement of mercury; (b) Aubry station on the Deûle River from 6th to 20th July 2017 for the measurement of mercury and methylmercury

Sampling strategy on the Deûle River

The station of Auby on the Deûle River was monitored during two weeks from 6th to 20th July 2017 (Figure 2b). During the first week, discrete water samples for the measurement of $Hg_{(d)}$ and $MeHg_{(d)}$ were recovered every 2 hours between 8:00 a.m. and 8:00 p.m. and every 3 hours between 8:00 p.m. and 8:00 a.m.; while one discrete water sample was collected at the end of the second week, resulting in 72 samples in total. For the measurement of $[Hg_{DGT}]$ and $[MeHg_{DGT}]$, 5 DGT were deployed on 3 main periods (with a total of 15 DGT): the first week (7 days), the second week (7 days) and the entire field campaign (14 days), as illustrated in Figure 2b.

At the beginning of our field campaign (i.e. from the 6th of July 2017 at 8 a.m. to the 10th of July 2017 at 2 p.m.), the fluvial traffic was interrupted due to work on the locks since the 12th of June 2017. Thus, during the first week of measurement, fluvial traffic only occurred the 2.5 last days (Figure 2b).

Sampling methods

At both sampling sites, discrete water samples were directly collected by hand or with a pole approximately 20 cm below the surface, from the riverbank with a 1 L Teflon[®] bottle for Hg^{II} and MeHg analysis. All samples were kept in the dark in an ice box before returning to the laboratory.

The DGT were deployed in a polypropylene (PP) box with holes distributed on all faces representing at least 9% of the surface of the box allowing the water to pass through it (Figure S1). The box was fixed to the riverbank with a rope and installed approximately 50 cm below the water surface in order to guarantee that DGT remained under water even in case of a drop of the water level. Before and after field deployment, the DGT were stored in plastic bags with a few drops of ultra-pure water (Elga[®]) in order to prevent external contamination and dehydration of binding and diffusive layers.

The temperature was registered every 5 minutes by deploying a sensor (Tinytag[®], Aquatic 2) in the PP box. The following physico-chemical parameters were systematically measured for each discrete sample: temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen (Multiline[®] Multi 3430 IDS, WTW[®]).

Meteorological data (minimum and maximum temperatures, rainfall and mean daily photoperiod) were obtained from the Meteociel.fr site at Lille for the Deûle station and at Lyon-Bron for the Gier station.

The water flow and water level measurement were obtained from the BanqueHydro database. The water level is expressed in cm in relation with a relative scale installed in the field. As some data were negative, we calculated corrected relative water levels considering that the lowest water level of the studied year corresponds to 0 cm.

Sample treatment and analysis

Water samples pretreatment

For the Deûle River, the SPM concentrations were determined in discrete water samples after filtration on glass fiber filters (0.7 μm , AP40, Millipore, Merck[®]) according to the NF EN 872 standard method (AFNOR 2005). The glass filters were previously put in aluminum foil and cleaned in an oven

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

(Volca[®] MC 25) at 500°C during 1 hour. Then, the filters were weighted to determine SPM concentrations.

Concerning the dissolved fraction of Hg and MeHg, the water samples were filtered using 0.45 µm Teflon[®] filters (Hydrophilic PTFE LCR membrane filter, Merck[®]), acidified with 0.5% v/v HCl (30% Suprapur[®], Merck[®]) and kept in a 500 mL Teflon bottle tightly closed and protected by plastics bags until analysis.

DGT preparation and treatment

The DGT were home-made prepared and assembled in a cleanroom (ISO 6, AFNOR (2016a)) and under a laminar flow hood (ISO 5, AFNOR (2016a)) and kept at 4°C in plastic bags before exposure with a drop of water in order to prevent its dehydration. The 3-mercaptopropyl-DGT (3M) for Hg and MeHg was the combination of an agarose diffusive gel with a 3-mercaptopropyl functionalized silica gel resin prepared according to Clarisse et Hintelmann (2006) method. The thickness of the agarose was controlled during the preparation steps with known-thickness Teflon[®] strips. Just after the preparation, a triplicate of DGT was stored in the fridge until analysis (DGT blanks, n = 45 in total, 42 for the Gier study and 3 for the Deûle study). Those DGT blanks were then analyzed to check for contamination that may occur during the preparation of binding and diffusive layers, the assembling, the storage, the disassembling and the analysis steps (Dabrin *et al.* 2016a).

After exposure, blanks and exposed DGT were cleaned, i.e. rinsed with ultra-pure water (Elga[®]) and disassembled to retrieve the resins. If some particles remained attached to the resin, a careful washing step was realized with ultra-pure water (Elga[®]). The resins were transferred into 5 mL PP tubes (Dutscher[®]) and stored at 4°C before analysis.

Analytical procedures

The absence of contamination was systematically confirmed by the analysis of blanks of the same matrix than samples [Ultra-pure water (Elga[®]) and the appropriate acid] and by the analysis of filtration blanks in the same matrix as the samples as well. For water samples and DGT analyses, analytical uncertainties were defined according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) whereas LQ were determined in accordance with the NF T90-210 standard method (AFNOR 2009a) (Table 1).

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Table 1: Limits of quantification (LQ), blanks levels (n=42 on the Gier River; n=3 on the Deûle River), and relative standard deviation (RSD, n=3) of discrete and passive sampling measurements; the LQs for DGT measurements were calculated for 15 days of deployment and an exposure temperature of 20°C.

	Hg		MeHg	
	Discrete sampling	Passive sampling: DGT	Discrete sampling	Passive sampling: DGT
LQ (ng.L ⁻¹)	0.25	0.15	0.05	0.04
Mean of DGT blanks (ng)	< LQ	0.05 (Gier River) 0.09 (Deûle River)	< LQ	< LQ
Concentration range on the Deûle River (ng.L ⁻¹)	0.48 – 2.70	3.22 – 16.4	< 0.05 - 0.193	0.145 – 0.188
Concentration range on the Gier River (ng.L ⁻¹)	0.48 – 5.63	0.37 – 3.99	-	-
Range and (Mean) of RSD (%)	2 - 43 (20)	2 - 64 (28)	0 - 89 (25)	1 - 46 (14)

Mercury analyses in filtered water samples were performed by cold vapor atomic fluorescence spectroscopy (Mercur®, Analytikjena®) according to the US-EPA Standard Method 1631 (US-EPA 2002). The analytical uncertainty was 9% and the LQ was 0.25 ng.L⁻¹. The accuracy of the analyses (95%) was routinely checked by using certified standards (5 ng.L⁻¹, PlasmaCAL, SCP Science®).

Mercury in DGT was directly measured by atomic absorption spectroscopy (AAS, Direct Mercury Analyzer, DMA80, Milestone®) with an external calibration (Hg standard, Merck®) according to the US-EPA standard method 7473 (US-EPA 1998). The LQ determined for DGT was 0.25 ng.L⁻¹ (15 days of deployment and an exposure temperature of 20°C) (Table 1).

Methylmercury analyses in filtered water samples and in DGT were performed by Isotopic Dilution coupled with an analysis by Gaz Chromatography and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ID-GC-ICP-MS; GC: TRACE GC Ultra, ICP-MS: X Series II, Thermo Electron®) according to the methods developed by Rodríguez Martin-Doimeadios *et al.* (2003). For filtered water samples, the LQ was 0.05 ng.L⁻¹ and the accuracy of the analyses (80%) was routinely checked by using certified standards (1 ng.L⁻¹, Alfa Aesar®).

Data treatment and quality for DGT measurements

To calculate the final concentrations, Eq. 1 was directly applied using the mass of Hg and MeHg determined in the resins after analysis by AAS or ID-GC-ICP-MS.

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad \text{Eq. 1}$$

where C is the DGT concentration of Hg^{II} or MeHg in the river (µg.L⁻¹), M is the mass of Hg^{II} or MeHg in the DGT (ng), Δg is the thickness of the diffusion membrane (filter (0.013 cm) + diffusive layer (0.075 cm)) (cm), D is the diffusion coefficient of Hg^{II} and MeHg (5.1*10⁻⁶ cm².s⁻¹ at 25°C) (Clarisse et

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Hintelmann 2006) at the temperature of exposure ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), A is the exposure surface area of the membrane (3.14 cm^2), and t is the exposure period (s).

The reproducibility of the measurements was appreciated calculating the dispersion of DGTs measurements as they were systematically exposed at least in triplicates. The results for Hg^{II} and MeHg in DGT were expressed as the mean of the individual values. We considered that results were valid when the dispersion (i.e. relative standard deviation of the mean, RSD) was $< 50\%$. The dispersion of DGT Hg measurements was systematically $< 50\%$ for the Deûle River; and only one DGT triplicate (over 25) had a dispersion $> 50\%$ and was considered as non-acceptable for the Gier River. The mean RSD considering all DGT measurements equaled 28 and 14% for $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ and $[\text{MeHg}_{\text{DGT}}]$, respectively (ranging from 2 to 64% for $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ and from 1 to 46% for $[\text{MeHg}_{\text{DGT}}]$) (Table 1). These RSD were similar with those previously reported by Turull *et al.* (2017) in the Ebro River (triplicates with RSD from 15 to 102% for $[\text{Hg}_{(d)}]$ ranging from 0.59 to $10.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) and by Liu *et al.* (2011) in a rice paddy near Wanshan and in the Hongjiadong Reservoir, in China (duplicates with RSD from < 10 to 100% for $[\text{Hg}_{(d)}]$ ranging from < 0.5 to $15 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$).

Results and discussion

Relevance of DGT to estimate $\text{Hg}_{(d)}$ in surface freshwater – case study on the Gier River

On the Gier River, the monitoring period was separated in five distinctive periods depending on the correspondence between $[\text{Hg}_{(d)}]$ and $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ (Figure 3, Table S1).

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

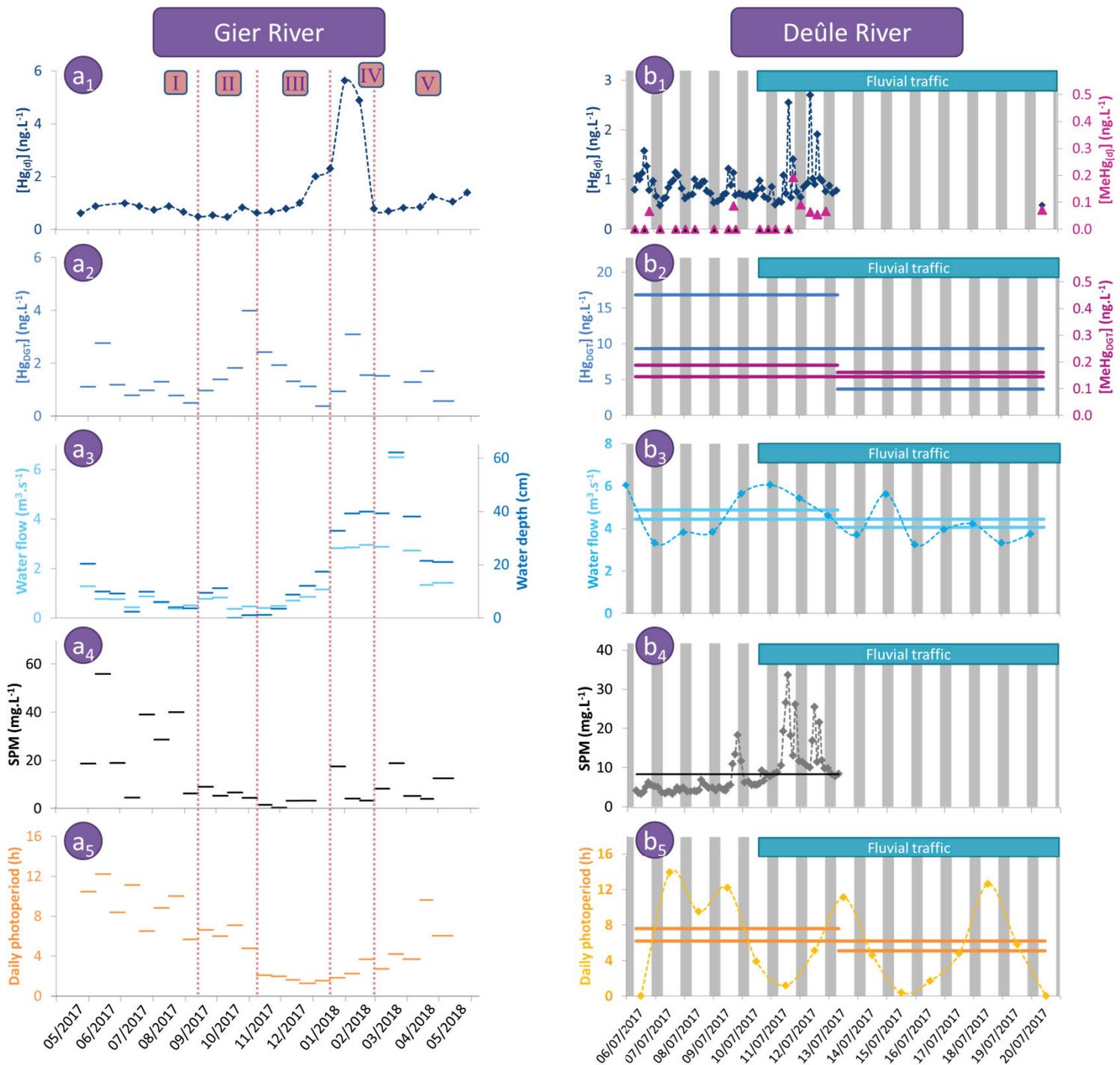


Figure 3: Dissolved (from discrete water samples) (1) and DGT (2) Hg and CH₃Hg⁺ concentrations, water flow and water depth for the Gier River only (3), SPM concentrations (4) and daily sunshine (5) at Givors station on the Gier River (a) and at Auby station on the Deûle River (b); for b1 to b6 graphs, grey bars represent the night and white bars represent the day; the straight lines on water flow, water depth, SPM concentrations and daily photoperiod graphs represent averages of these parameters on the DGT exposure period

Constant $[Hg_{(d)}]$ were monitored (0.90 ng.L^{-1} in average) during low flow conditions ($0.69 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ in average) (Periods I, II and III), while a fast increase (up to 5.6 ng.L^{-1}) was recorded during the increase of water flow (up to $6.5 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, period IV) (Figure 3, Table S1). Such simultaneous increases of $Hg_{(d)}$ and water flow were previously observed by Riscassi *et al.* (2015) on the East Fork Poplar Creek watershed (Oak Ridge, TN, USA), with $Hg_{(d)}$ increasing from 10 to 96 ng.L^{-1} while the water flow

increased from 0.68 to 112 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Also, Feng *et al.* (2011) identified that $\text{Hg}_{(d)}$ concentrations were significantly higher in the wet season compared with the dry season because of runoff inputs and Hg diffusion from the sediments in Aha Reservoir located in Guiyang, Southwestern China. We assume that such behavior on the Gier watershed could result from a washout of atmospheric Hg deposition or from combined sewer overflows which could occur during rainfall events (Bodaly *et al.* 1998, Selin 2009). Indeed, Selin (2009) showed in areas away from point sources that atmospheric Hg reached surface freshwaters thanks to direct deposition or via runoff from watersheds. Bodaly *et al.* (1998) highlighted that combined sewer overflows could result in increasing of $[\text{Hg}_{(d)}]$ as well as $[\text{MeHg}_{(d)}]$ concentrations in the Red and Assiniboin Rivers.

Despite remaining high water flow ($3.0 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) from the 14th of February, $[\text{Hg}_{(d)}]$ showed a strong decrease, reaching $0.98 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in average (period V), similar to those recorded during low flow conditions. This fast decrease corroborated the hypothesis of a transient increase linked to a washout of atmospheric Hg deposition or to combined sewer overflows as evidenced by Selin (2009) and Bodaly *et al.* (1998).

The period I (from 24th of May to 13th of September) was characterized by constant and similar $[\text{Hg}_{(d)}]$ ($0.76 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in average) and $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ ($1.17 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in average), low flow ($0.71 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in average) and relatively high SPM concentrations (from 5 to 56 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in average) in comparison with the other periods ($7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ in average) (Figure 3 and Table S1). Although few studies compared $[\text{Hg}_{(d)}]$ and $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$, these results are in agreement with those of Turull *et al.* (2018) who showed similar $[\text{Hg}_{(d)}]$ (ranging from 53 to 85 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) and $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ (ranging from 23 to 65 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) on the Tully River (Queensland, Australia). Similar assessments were previously made by Bretier *et al.* (2019) who showed low and comparable $[\text{Hg}_{(d)}]$ (from <0.25 to $0.64 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) and $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ (from 0.41 to $1.40 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) during a dam flushing event on the Rhône River with a water flow ranging from 237 to $1234 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ and SPM concentrations ranging from ($<2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ to $15.4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). During period IV (from the 17th of January to the 28th of February), $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ ($1.86 \pm 1.11 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in average) well integrated the increase of $[\text{Hg}_{(d)}]$ ($3.4 \pm 2.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ in average; $n = 4$) although the increase for DGT measurements ($\times 2.2$) was less pronounced than for discrete sampling measurements ($\times 4.6$), due to the time-integrative property of passive sampling. Then, period V (from the 28th of February to the 14th of May) was characterized by a decrease of $[\text{Hg}_{(d)}]$ ($0.90 \pm 0.20 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, in average) which were similar to $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ ($1.26 \pm 0.50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, in average) as previously highlighted during period I (Table S1). During these three periods characterized either by high flow (periods IV and V: from 1.42 to $6.5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) or relatively high SPM concentrations (period I: $27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, in average), DGT measurements were consistent with the annual dynamic of $[\text{Hg}_{(d)}]$. This result makes the DGT a relevant tool for the integration of changing concentrations of mercury in surface freshwaters characterized either by high flow and/or relatively high SPM concentrations ($> \sim 15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). In the following part, we track the explanation of the differences between $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ and $[\text{Hg}_{(d)}]$, during periods II and III.

How explain the overestimation of Hg by DGT ?

Influence of the DGT method

It is well-known that the analysis of Hg is arduous owing to its very low concentrations in the dissolved phase (Babiarz *et al.* 2001, Feng *et al.* 2017) and the ease to contaminate the samples (US-

EPA 2002). Thus, careful washing steps of the equipment are critical both for discrete and for passive sampling (Dabrin *et al.* 2016a, Bretier *et al.* 2019). During the one year campaign on the Gier River, the mass of Hg in DGT-blanks averaged 0.09 ± 0.08 ng ($n=42$); while for the Deûle 2 weeks campaign, it averaged 0.05 ± 0.01 ng ($n=3$) (Table 1). These blanks levels for our home-made 3M resins were similar to that of Fernandez-Gomez *et al.* (2011) (0.02 ng; $n=1$), and by far lower than those usually reported, for instance by Turull *et al.* (2017) (1.09 ± 0.27 ng; $n = 6$) or by Wang *et al.* (2016) (0.37 ± 0.11 ng; $n = 15$) for home-made 3M resins also. Quantifiable and relatively reproducible DGT-blanks levels were measured representing from 2 to 78% of Hg mass measured in exposed DGT (from 0.03 to 0.59 ng, average: 0.21 ± 0.12 ng, on the Gier River and from 0.26 to 3.18 ng, average: 1.30 ± 0.87 ng, on the Deûle River). Thus, the blank mass was subtracted from Hg mass measured in exposed DGT ruling out the hypothesis of contamination issues to explain an overestimation of $[Hg_{DGT}]$.

Alternatively, an overestimation of mercury by DGT could derive from the agarose gel degradation over the exposure time, since agarose is one of the most used substrate to feed bacteria (Moffitt *et al.* 2012). Indeed, a thinning of the agarose diffusive gel could induce a larger uptake of mercury by DGT and consequently an overestimation of $[Hg_{DGT}]$. Nevertheless, this diffusive gel was selected to overcome the adsorption of Hg in the polyacrylamide diffusive gel, which is the most commonly used diffusive gel in DGT for the measurements of labile metals concentrations (Docekalova et Divis 2005, Divis *et al.* 2009, Gao *et al.* 2011). The diffusive gel condition was carefully checked after DGT exposure. We observed that the agarose gels for both studies on the Gier and on the Deûle Rivers and for all the exposure periods were not damaged. In addition, the simultaneous exposition of two DGT batches with different deployment times on the Deûle River allowed us to reject this hypothesis (Figure 3). Actually, if bacteria had degraded the agarose diffusive gel over time, 14-days DGT measurements would be higher than the average of the two successive 7-days DGT measurements whereas this average (9.8 ng.L^{-1}) was similar to the 14-days DGT measurements (9.1 ng.L^{-1}) (Figure 3). Moreover, these similar results obtained with two different exposure time allow to discard the hypothesis of an impact of biofouling on Hg measurement with DGT as highlighted for metals by Uher *et al.* (2012).

Influence of daily Hg cycle

The sampling strategy implemented on the Deûle River aimed at highlighting diurnal dynamic of Hg concentrations since high frequency discrete samples were collected during the exposure period of the DGT unlike on the Gier River where samples were collected at 10 a.m. every 2 weeks. Actually, an increase of $[Hg_{(d)}]$ (from 0.48 to 1.58 ng.L^{-1} at the most) during the day was highlighted by discrete sampling on the Deûle River, corroborating the results of Nimick *et al.* (2007) who showed by high frequency discrete sampling that $[Hg_{(d)}]$ increased (+7%) up to 6.87 ng.L^{-1} at 9 p.m. and decreased to a minimum (6.40 ng.L^{-1}) at 6 a.m. during July in Silver Creek, Montana (USA). On the Deûle River, $[Hg_{DGT}]$ for the first week were 16 times higher than the mean $[Hg_{(d)}]$ obtained by discrete sampling on the same period. Thus, diurnal variations of $[Hg_{(d)}]$ were too weak to explain such differences between $[Hg_{(d)}]$ and $[Hg_{DGT}]$. On the contrary, on the Deûle River, $[MeHg_{DGT}]$ (from 0.145 to 0.188 ng.L^{-1}) were similar to $[MeHg_{(d)}]$ (0.039 to 0.069 ng.L^{-1}) when taking into account the uncertainty of each sampling method and the time-integrative property of DGT (Figure 3b). These results highlighted the advantage of speciation techniques which allowed to discard the potential errors linked to the *in-situ* sampling techniques that consider the total amount of one contaminant

whatever its chemical forms. Hence, these great differences observed on the Deûle River and also, as seen previously, for the periods II and III on the Gier River, might be explained by an influence of other forms of Hg, in its biogeochemical cycling, whose speciation depends on environmental conditions.

Influence of Hg biogeochemical cycling

Our last hypothesis to explain an overestimation of Hg_{DGT} measurement is that Hg^0 production occurring under some environmental conditions was measured by DGT but not with discrete sampling. Indeed, in surface freshwaters and in sediment, Hg^{II} could be reduced to Hg^0 by photo- or enzymatic-reduction (da Silva *et al.* 2009), mainly contributing to DGM concentrations. Several studies showed that the production of Hg^0 is favored in specific environmental conditions. Indeed, da Silva *et al.* (2009) showed that the production of Hg^0 at the sediment-water interface was favored during low flow period because of low water depth. Moreover, in the Upper St. Lawrence River, O'Driscoll *et al.* (2007) identified a fast kinetics of photo-reduction since the solar radiation induced instantaneously the increase of DGM concentration. Those authors also pointed out a lag-time comprised between 1 and 3 hours between the formation of DGM and the volatilization of Hg^0 and indicated that 76% of produced DGM was volatilized over a 24h-period. Finally, Castelle *et al.* (2009) evidenced that high SPM concentrations could significantly limit Hg^0 production in surface water by reducing light penetration. Moreover, da Silva *et al.* (2009) highlighted that the production of DGM was prevalent during the sunlight period (from 11 a.m. to 6 p.m.) in surface waters with pH values around 7 and low DOC, which is close to what we found on the Gier River (pH: 7.57 ± 0.39 ; DOC: $4.4 \pm 0.7 \text{ mg.L}^{-1}$; Table S2), or on the Deûle River (pH: 8.39 ± 0.45 ; DOC: 3.05 mg.L^{-1} ; Table S3).

Unfortunately, for Gier and Deûle rivers, the strategy of sampling and analysis of $Hg_{(d)}$ for discrete samples was not adapted for the analysis of Hg^0 . Indeed, to assess DGM concentrations in surface freshwater, surface freshwater have to be sampled carefully in order to limit the degassing of DGM (Lindberg *et al.* 2000, O'Driscoll *et al.* 2007). Moreover, DGM analysis have to be realized immediately after sampling, without any filtration step, as DGM is not stable due to rapid oxidation, adsorption or degassing.

On the Gier River, period II was characterized by increasing $[Hg_{DGT}]$ simultaneously with steady $[Hg_{(d)}]$ (Figure 3 and Table S1). During this period, all factors were favorable for Hg^0 production with a thin water depth (5.5 cm in average), a low water flow ($0.61 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in average), mean daily photoperiod (6.13 h in average) and low SPM concentrations (6 mg.L^{-1} in average) (Figure 3 and Table S1).

On the contrary, the third period (III) (from the 8th of November to the 17th of January) was characterized by decreasing $[Hg_{DGT}]$ simultaneous with steady $[Hg_{(d)}]$. During this period, environmental conditions were not favorable to Hg^0 production, since we observed an increase of water depth (from 1.2 to 17.4 cm) and of water flow (from 0.41 to $1.16 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) and a decrease of mean daily photoperiod (from 2.09 to 1.28 h) (Figure 3 and Table S1).

On the Deûle River, all conditions were favorable for Hg^0 production during the first week with a low water flow ($4.88 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ in average), mean daily photoperiod (7.6 h in average) and low SPM concentrations (9 mg.L^{-1} in average) (Figure 3 and Table S1).

However, the previous explanation related to DGM supposes that Hg^0 could diffuse through the agarose diffusive gel and bind to the 3M resin. No previous studies reported the efficiency of DGT for Hg^0 uptake. The diffusion of Hg^0 through an agarose diffusive gel was evidenced by Kuss (2014) with a diffusive coefficient in freshwaters of $1.81 \pm 0.08 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 24.8°C , which is four times higher than the diffusion coefficient for Hg^{II} ($5.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ at 25°C) (Dabrin *et al.* 2016b). Moreover, Zheng *et al.* (2013) showed that Hg^0 is oxidized to Hg^{II} in the presence of thiol compounds which are the main components of the 3-mercaptopropyl functionalized silica gel binding gel. These findings suggest that our DGT-3M could indeed quickly trap Hg^0 transiently formed in the water column in favorable conditions.

A complementary result helped us to confirm our hypothesis of an uptake of dissolved Hg^0 by DGT. Actually, on the Deûle River, $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ were higher during the first week ($16.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) than during the second week ($3.22 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) although $[\text{Hg}_{(d)}]$ (0.87 and $0.63 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) were similar. For those two weeks, environmental factors which influence $[\text{Hg}^0]$, i.e., the photoperiod (46 and 41h (Canda 2018)) and wind conditions [$14 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ ($25 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ for gusts) and $13 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ ($23 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$ for gusts) (Canda 2018)] (Figure 3) were also similar. Nonetheless, intense fluvial traffic during the second week induced: i) a strong mixing of the surface water layer favoring the volatilization of Hg^0 ; ii) an increase of SPM concentrations; which favored the decrease of Hg^0 concentrations. Thus, these conditions could explain why $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ were lower during the second week than during the first one.

Conclusion

The complementary sampling strategies implemented in this study on two distinctive rivers highlighted different interpretations of DGT measurements depending on environmental conditions. Indeed, in surface freshwaters characterized either by high flow and/or relatively high SPM concentrations ($> \sim 15 \text{ mg/L}$), $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ were highly representative of $[\text{Hg}_{(d)}]$ dynamics, even during the period of a sharp $[\text{Hg}_{(d)}]$ increase due to flood event like observed on the Gier River. Nevertheless, when environmental conditions favored the photoreduction of Hg^{II} to Hg^0 (i.e. low flow, low water depth, low SPM concentrations and a long photoperiod), we evidenced that DGT was probably able to trap Hg^0 produced in the water column inducing a significant overestimation of $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ in comparison to $[\text{Hg}_{(d)}]$. Hence, caution should be paid when exposing DGT for Hg measurements in environments where the production of Hg^0 is probable like shallow surface freshwaters. We also highlighted that Hg speciation analysis has the advantage to remove the potential errors linked to *in-situ* sampling considering total mercury only. Actually, $[\text{MeHg}_{\text{DGT}}]$ were in agreement with $[\text{MeHg}_{(d)}]$ measured in discrete water samples. Further studies are needed in laboratory controlled conditions to characterize the uptake of Hg^0 by DGT, particularly for determining its diffusion coefficient in the agarose diffusive gel.

Acknowledgements

The authors thank the French National Agency for Biodiversity (AFB, via AQUAREF) for providing financial support. The authors gratefully acknowledge the following colleagues from Irstea and from Lille University for sampling, field campaigns, sample treatment, chemical analysis and data analysis:

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Gabriel Billon, Ghislaine Grisot, Josselin Panay, Ludovic Lesven, Pierre-Jean Superville, Lysiane Dherret, Matthieu Masson and Corinne Brosse.

References

- AFNOR. Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques. XP T90-220, 2003
- AFNOR. Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters. NF EN 872, 2005
- AFNOR. Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. NF T90-210. AFNOR, Paris, 2009
- AFNOR. Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration. NF EN ISO 14644-1, 2016
- [dataset] Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse. Données brutes : Gier à Givors. Projects: <http://sierm.eaurmc.fr/surveillance/eaux-superficielles/etat-qualitatif.php?station=06097000&codeRegion=84&codeDept=69&codeCommune=69091&assin=3&sousBassinVersant=Gier&coursdeau=GIER&fichier=eau-sup-06097000-2010-2019-sandre.zip>, 2019
- Allan IJ, Knutsson J, Guigues N, Mills GA, Fouillac AM, Greenwood R. Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *Journal of Environmental Monitoring* 2007; 9: 672-681.
- Babiarz CL, Hurley JP, Hoffmann SR, Andren AW, Shafer MM, Armstrong DE. Partitioning of total mercury and methylmercury to the colloidal phase in freshwaters. *Environmental Science and Technology* 2001; 35: 4773-4782.
- Bloom NS, Moretto LM, Scopece P, Ugo P. Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy). *Marine Chemistry* 2004; 91: 85-99.
- Bodaly RA, John WMR, Flett RJ. Effect of Urban Sewage Treatment on Total and Methyl Mercury Concentrations in Effluents. *Biogeochemistry* 1998; 40: 279-291.
- Bretier M, Dabrin A, Bessueille-Barbier F, Coquery M. The impact of dam flushing event on dissolved trace elements concentrations: Coupling integrative passive sampling and discrete monitoring. *Science of The Total Environment* 2019; 656: 433-446.
- Canário J, Vale C. Rapid release of mercury from intertidal sediments exposed to solar radiation: a field experiment. *Environmental Science & Technology* 2004; 38: 3901-3907.
- Canda T. *Meteociel - Climatologie mensuelle de Lille* (59), 2018
- Castelle S, Schäfer J, Blanc G, Dabrin A, Lancelot L, Masson M. Gaseous mercury at the air-water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France). *Marine Chemistry* 2009; 117: 42-51.
- Clarisse O, Hintelmann H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). *Journal of Environmental Monitoring* 2006; 8: 1242-1247.
- Coulaud R, Geffard O, Xuereb B, Lacaze E, Quéau H, Garric J, et al. In situ feeding assay with *Gammarus fossarum* (Crustacea): Modelling the influence of confounding factors to improve water quality biomonitoring. *Water Research* 2011; 45: 6417-6429.
- da Silva GS, Jardim WF, Fadini PS. Photochemical dissolved gaseous mercury (DGM) formation/consumption in the Negro River Basin, Brazilian Amazon. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2009; 20: 1549-1555.
- Dabrin A, Ghestem JP, Uher E, Gonzalez JL, Allan IJ, Schintu M, et al. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution* 2016a; 208: 299-308.

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

- Dabrin A, Magnier A, Bretier M, Grisot G, Coquery M. Determination of mercury and methylmercury concentrations at low levels in rivers by passive sampling method and isotopic dilution GC-ICP-MS SETAC Europe 26th Annual Meeting, 2016b
- Davison W, Zhang H. In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels. *Nature* 1994; 367: 546-548.
- Daye M, Kadlecova M, Ouddane B. Biogeochemical factors affecting the distribution, speciation, and transport of Hg species in the Deule and Lys Rivers (Northern France). *Environmental Science and Pollution Research* 2015; 22: 2708-2720.
- de Deckere, E., De Cooman, W., Leloup, V., Meire, P., Schmitt, C. and von der Ohe, P. C. Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Journal of Soils and Sediments* 2011; 11 (3): 504-517.
- Divis P, Szkandera R, Brulik L, Docekalova H, Matus P, Bujdos M. Application of New Resin Gels for Measuring Mercury by Diffusive Gradients in a Thin-films Technique. *Analytical Sciences* 2009; 25: 575-578.
- Docekalova H, Divis P. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* 2005; 65: 1174-1178.
- Dommergue A, Larose C, Faïn X, Clarisse O, Foucher D, Hintelmann H, et al. Deposition of mercury species in the Ny-Ålesund area (79°N) and their transfer during snowmelt. *Environmental Science and Technology* 2010; 44: 901-907.
- Engstrom DR. Fish respond when the mercury rises. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2007; 104: 16394-16395.
- Feng C, Guo X, Yin S, Tian C, Li Y, Shen Z. Heavy metal partitioning of suspended particulate matter–water and sediment–water in the Yangtze Estuary. *Chemosphere* 2017; 185: 717-725.
- Feng X, Bai W, Shang L, He T, Qiu G, Yan H. Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China. *Applied Geochemistry* 2011; 26: 213-221.
- Fernandez-Gomez C, Bayona JM, Diez S. Diffusive gradients in thin films for predicting methylmercury bioavailability in freshwaters after photodegradation. *Chemosphere* 2015; 131: 184-191.
- Fernandez-Gomez C, Dimock B, Hintelmann H, Diez S. Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays. *Chemosphere* 2011; 85: 1452-1457.
- Gao Y, De Canck E, Leermakers M, Baeyens W, Van Der Voort P. Synthesized mercaptopropyl nanoporous resins in DGT probes for determining dissolved mercury concentrations. *Talanta* 2011; 87: 262-267.
- Hong YS, Rifkin E, Bouwer EJ. Combination of diffusive gradient in a thin film probe and IC-ICP-MS for the simultaneous determination of CH₃Hg⁺ and Hg²⁺ in oxic water. *Environmental Science & Technology* 2011; 45: 6429-6436.
- Kadlecová, M., Ouddane, B. and Dočekalová, H. Speciation of mercury in the strongly polluted sediments of the Deûle River (France). *Journal of Environmental Monitoring* 2012; 14(3): 961-967.
- Kuss J. Water–air gas exchange of elemental mercury: An experimentally determined mercury diffusion coefficient for Hg⁰ water–air flux calculations. *Limnology and Oceanography* 2014; 59: 1461-1467.
- Lesven L, Lourino-Cabana B, Billon G, Proix N, Recourt P, Ouddane B, et al. Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deule River (Northern France). *Water Air and Soil Pollution* 2009; 198: 31-44.
- Lindberg SE, Vette A, Miles C, Schaedlich F. Mercury speciation in natural waters: Measurement of dissolved gaseous mercury with a field analyzer. *Biogeochemistry* 2000; 48.
- Liu J, Feng X, Qiu G, Yao H, Shang L, Yan H. Intercomparison and applicability of some dynamic and equilibrium approaches to determine methylated mercury species in pore water. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2011; 30: 1739-1744.

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

- Mazrui NM, Jonsson S, Thota S, Zhao J, Mason RP. Enhanced availability of mercury bound to dissolved organic matter for methylation in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2016; 194: 153-162.
- Mazzella N, Berho C, Coquery M, Ghestem J, Gonzalez J, Lardy-Fontan S, et al. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. 2011: 80, (in French).
- Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, en charge des technologies vertes et des négociations sur le climat. Arrêté du 08 juillet 2010 établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects respectivement des substances prioritaires et des substances dangereuses visées à l'article R. 212-9 du code de l'environnement. *Journal officiel de la République française* n°0194 du 22 août 2010.
- Moffitt JR, Lee JB, Cluzel P. The single-cell chemostat: An agarose-based, microfluidic device for high-throughput, single-cell studies of bacteria and bacterial communities. *Lab on a Chip* 2012; 12: 1487-1494.
- Nimick DA, McCleskey BR, Gammons CH, Cleasby TE, Parker SR. Diel mercury-concentration variations in streams affected by mining and geothermal discharge. *Science of The Total Environment* 2007; 373: 344-355.
- O'Driscoll NJ, Poissant L, Canário J, Ridal J, Lean DRS. 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* 2007; 41: 5342-5348.
- Pelcova P, Docekalova H, Kleckerova A. Determination of mercury species by the diffusive gradient in thin film technique and liquid chromatography - atomic fluorescence spectrometry after microwave extraction. *Analytica Chimica Acta* 2015; 866: 21-26.
- Priadi C, Bourgeault A, Ayrault S, Gourlay-Francé C, Tusseau-Vuillemin MH, Bonté P, et al. Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: Passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 2011; 13: 1470-1479.
- Riscassi A, Miller C, Brooks S. Seasonal and flow-driven dynamics of particulate and dissolved mercury and methylmercury in a stream impacted by an industrial mercury source. *Environmental Chemistry* 2015; 35: 1386-1400.
- Rodríguez Martín-Doimeadios RC, Monperrus M, Krupp E, Amouroux D, Donard OFX. Using speciated isotope dilution with GC-inductively coupled plasma MS to determine and unravel the artificial formation of monomethylmercury in certified reference sediments. *Analytical Chemistry* 2003; 75: 3202-3211.
- Sakamoto M, Murata K, Kakita A, Sasaki M. A Review of Mercury Toxicity with Special Reference to Methylmercury. *Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury*, 2011, pp. 501-516.
- Samson JC, Shenker J. The teratogenic effects of methylmercury on early development of the zebrafish, *Danio rerio*. *Aquatic Toxicology* 2000; 48: 343-354.
- Selin NE. Global biogeochemical cycling of mercury: A review. *Annual Review of Environment and Resources*. 34, 2009, pp. 43-63.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., Schwartz, C. and Carignan, J. Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France. *European Journal of Soil Science*, 2006, 57(3): 392-410.
- Superville PJ, Prygiel E, Mikkelsen O, Billon G. 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* 2015; 506: 585-593.
- The European Parliament and the Council of the European Union. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, *Official Journal of the European Union*, L 226, 2013

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

- [dataset] Thollet F, Le Bescond C, Lagouy M, Gruat A, Grisot G, Le Coz J, et al. BDOH, Observatoire des Sédiments du Rhône, Irstea. 2018. At: <https://bdoh.irstea.fr/OBSERVATOIRE-DES-SEDIMENTS-DU-RHONE/>
- Turull M, Elias G, Fontàs C, Díez S. Exploring new DGT samplers containing a polymer inclusion membrane for mercury monitoring. *Environmental Science and Pollution Research* 2017; 24: 10919-10928.
- Turull M, Komarova T, Noller B, Fontàs C, Díez S. Evaluation of mercury in a freshwater environment impacted by an organomercury fungicide using diffusive gradient in thin films. *Science of the Total Environment* 2018; 621: 1475-1484.
- Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H. and Gourlay-Francé, C. Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water. *Analytical Chemistry*, 2012; 84(7): 3111-3118.
- Union européenne – SOeS. CORINE Land Cover. 2006.
- United Nations Environment Programme. Minamata Convention on Mercury, 2013, pp. 64.
- US-EPA. Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. Method 7473 (SW-846), 1998, pp. 17.
- US-EPA. Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry Method 1631, Revision E, 2002, pp. 45.
- Vdovic N, Billon G, Gabelle C, Potdevin JL. Remobilization of metals from slag and polluted sediments (Case Study: The canal of the Deule River, northern France). *Environmental Pollution* 2006; 141: 359-369.
- Vrana B, Klučárová V, Benická E, Abou-Mrad N, Amdany R, Horáková S, et al. Passive sampling: An effective method for monitoring seasonal and spatial variability of dissolved hydrophobic organic contaminants and metals in the Danube river. *Environmental Pollution* 2014; 184: 101-112.
- Wang C, Yao Y, Wang P, Hou J, Qian J, Yuan Y, et al. In situ high-resolution evaluation of labile arsenic and mercury in sediment of a large shallow lake. *The Science of the total environment* 2016; 541: 83-91.
- Zheng W, Lin H, Mann BF, Liang L, Gu B. Oxidation of Dissolved Elemental Mercury by Thiol Compounds under Anoxic Conditions. *Environmental Science & Technology* 2013; 47: 12827-12834.

Supplementary material

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Figure S1: Exposure systems for DGT deployed on the Gier River (a) and on the Deûle River (b)

(a)



(b)



Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Table S1: Min, max, mean \pm standard deviation (sd) of water depth (cm), flow ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (flow station GPS coordinates in Lambert 93: X = 835662.39; Y = 6499279.55), daily photoperiod (h), SPM concentrations ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), water temperature measured on each sampling day ($^{\circ}\text{C}$), $[\text{Hg}_{(\text{d})}]$ and $[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$) for each period (from I to V) of the year on the Gier River at Givors

Dates (2017-2018)	Period I		Period II		Period III		Period IV		Period V	
	From	To	24 th May	13 th September	8 th November	17 th January	8 th November	17 th January	28 th February	28 th February
Water depth (cm)	Min		0.44	0	1.2	32.8	1.2	32.8	21.1	21.1
	Max		20.4	11.2	17.4	40.0	17.4	40.0	62.2	62.2
	Mean \pm sd		7.8 \pm 6.2	5.4 \pm 5.7	8.6 \pm 6.5	37.4 \pm 4.0	8.6 \pm 6.5	37.4 \pm 4.0	37.0 \pm 16.8	37.0 \pm 16.8
Flow ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	Min		0.39	0.37	0.41	2.83	0.41	2.83	1.34	1.34
	Max		1.29	0.83	1.16	2.96	1.16	2.96	6.50	6.50
	Mean \pm sd		0.71 \pm 0.29	0.61 \pm 0.23	0.72 \pm 0.30	2.88 \pm 0.07	0.72 \pm 0.30	2.88 \pm 0.07	2.98 \pm 2.10	2.98 \pm 2.10
Daily photoperiod (h)	Min		5.68	4.79	1.28	1.83	1.28	1.83	2.72	2.72
	Max		12.2	7.09	2.09	3.69	2.09	3.69	9.62	9.62
	Mean \pm sd		9.15 \pm 2.25	6.13 \pm 1.00	1.70 \pm 0.33	2.59 \pm 0.97	1.70 \pm 0.33	2.59 \pm 0.97	5.26 \pm 2.72	5.26 \pm 2.72
SPM concentrations ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Min		5	4	< LQ (2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3	< LQ (2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3	4	4
	Max		56	9	3	18	3	18	19	19
	Mean \pm sd		27 \pm 18	6 \pm 2	2 \pm 1	8 \pm 8	2 \pm 1	8 \pm 8	10 \pm 6	10 \pm 6
Water temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Min		14.8	9.5	5.5	0.0	5.5	0.0	0.0	0.0
	Max		22.2	18.0	9.5	8.0	9.5	8.0	15.2	15.2
	Mean \pm sd		18.6 \pm 2.7	13.0 \pm 3.2	7.1 \pm 1.5	5.1 \pm 3.7	7.1 \pm 1.5	5.1 \pm 3.7	8.7 \pm 5.1	8.7 \pm 5.1
$[\text{Hg}_{(\text{d})}]$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	Min		0.49	0.48	0.63	0.80	0.63	0.80	0.70	0.70
	Max		1.0	0.83	2.3	5.6	2.3	5.6	1.2	1.2
	Mean \pm sd		0.76 \pm 0.17	0.59 \pm 0.15	1.2 \pm 0.7	3.4 \pm 2.2	1.2 \pm 0.7	3.4 \pm 2.2	0.90 \pm 0.20	0.90 \pm 0.20
	Tendency		\rightarrow	\rightarrow	\rightarrow	\nearrow then \searrow	\rightarrow	\nearrow then \searrow	\rightarrow	\rightarrow
$[\text{Hg}_{\text{DGT}}]$ ($\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$)	Min		0.49	0.96	0.37	0.93	0.37	0.93	0.56	0.56
	Max		2.76	3.99	2.42	3.09	2.42	3.09	1.70	1.70
	Mean \pm sd		1.17 \pm 0.69	2.04 \pm 1.35	1.43 \pm 0.78	1.86 \pm 1.11	1.43 \pm 0.78	1.86 \pm 1.11	1.26 \pm 0.50	1.26 \pm 0.50
	Tendency		\rightarrow	\nearrow	\searrow	\nearrow then \searrow	\searrow	\nearrow then \searrow	\rightarrow	\rightarrow

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Table S2: Physico-chemical parameters measured punctually on each sampling day on the Gier River between the 24th of May 2017 to the 28th of May 2018 (water temperature: T in °C; pH; conductivity: χ in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; dissolved oxygen: $\text{O}_{2(d)}$ in % of saturation and in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Parameter		T	pH	χ	$\text{O}_{2(d)}$	
Unit		°C		$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	%	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Site	Sampling date					
Gier	24/05/2017	16.3	8.0	349	98.5	9.70
Gier	07/06/2017	14.8	8.0	296	95.5	9.30
Gier	21/06/2017	14.8	8.0	527	84.0	8.46
Gier	05/07/2017	19.6	6.8	280	96.7	8.88
Gier	19/07/2017	20.4	7.1	516	105	9.31
Gier	02/08/2017	22.2	8.2	488	104	8.60
Gier	16/08/2017	20.1	7.5	528	102	9.23
Gier	30/08/2017	21.0	7.5	484	99.4	8.70
Gier	13/09/2017	18.0	7.9	463	98.5	8.30
Gier	27/09/2017	14.1	7.3	322	97.6	9.87
Gier	11/10/2017	11.4	8.3	513	96.1	10.4
Gier	25/10/2017	12.2	7.2	592	94.3	9.95
Gier	08/11/2017	9.5	7.6	542	95.7	10.7
Gier	22/11/2017	5.5	7.2	610	104	13.0
Gier	06/12/2017	6.3	7.3	631	100	12.4
Gier	19/12/2017	6.0	7.3	617	93.0	11.6
Gier	03/01/2018	7.7	7.3	535	92.3	10.8
Gier	17/01/2018	7.6	7.8	543	95.7	11.4
Gier	31/01/2018	8.0	7.4	395	97.6	11.4
Gier	14/02/2018	4.8	7.5	399	99.4	12.6
Gier	28/02/2018	0.0	7.1	371	105	15.0
Gier	14/03/2018	6.8	-	333	107	12.8
Gier	28/03/2018	8.7	-	330	99.0	11.3
Gier	13/04/2018	10.8	-	332	107	11.5
Gier	25/04/2018	15.2	7.9	389	101	10.0
Gier	14/05/2018	10.5	7.8	299	96.5	10.5
Gier	28/05/2018	16.1	7.7	317	92.2	8.91
Mean		12.2	7.6	444	98.4	10.5
Standard deviation		5.8	0.4	113	5.1	1.7
RSD		48%	5%	25%	5%	16%

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Table S3: Physico-chemical parameters in the Deûle River between the 6th and the 13th of July 2017 (water temperature: T in °C; pH; conductivity: χ in $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; dissolved oxygen: $\text{O}_{2(d)}$ in % of saturation and in $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Parameter		T	pH	χ	$\text{O}_{2(d)}$	
Unit		°C		$\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	%	$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
Site	Sampling date					
Deûle	06/07/2017 08:00	21.5	8.4	653	117	10.3
Deûle	06/07/2017 10:00	21.8	8.4	644	116	10.2
Deûle	06/07/2017 12:00	21.8	8.4	643	118	10.3
Deûle	06/07/2017 14:00	22.3	8.4	638	126	11.0
Deûle	06/07/2017 16:00	22.7	8.5	645	132	11.2
Deûle	06/07/2017 18:00	22.8	8.6	654	131	11.3
Deûle	06/07/2017 20:00	22.7	8.6	656	129	11.2
Deûle	06/07/2017 23:00	22.6	8.6	652	123	10.6
Deûle	07/07/2017 02:00	22.3	8.4	654	119	9.62
Deûle	07/07/2017 05:00	22.0	7.6	652	100	8.75
Deûle	07/07/2017 08:00	22.0	8.2	651	100	8.62
Deûle	07/07/2017 10:00	22.5	8.1	650	103	8.91
Deûle	07/07/2017 12:00	23.5	8.2	649	111	9.47
Deûle	07/07/2017 14:00	23.2	8.7	654	113	9.68
Deûle	07/07/2017 16:00	23.8	8.6	650	125	10.6
Deûle	07/07/2017 18:00	23.8	8.7	652	137	11.6
Deûle	07/07/2017 20:00	23.3	8.9	661	133	11.3
Deûle	07/07/2017 23:00	23.1	9.2	659	125	10.8
Deûle	08/07/2017 02:00	22.7	8.8	663	116	9.95
Deûle	08/07/2017 05:00	22.5	8.5	655	115	9.97
Deûle	08/07/2017 08:00	22.5	9.3	650	113	9.87
Deûle	08/07/2017 10:00	22.9	9.3	644	119	10.1
Deûle	08/07/2017 12:00	23.4	9.5	645	127	10.8
Deûle	08/07/2017 14:00	23.2	9.4	644	130	11.1
Deûle	08/07/2017 16:00	23.3	9.3	660	126	10.8
Deûle	08/07/2017 18:00	23.4	10.1	669	130	11.1
Deûle	08/07/2017 20:00	23.4	8.3	672	128	11.0
Deûle	08/07/2017 23:00	23.2	8.2	675	130	11.1
Deûle	09/07/2017 02:00	23.0	8.2	667	120	10.4
Deûle	09/07/2017 05:00	22.7	8.2	656	119	10.2
Deûle	09/07/2017 08:00	22.5	8.2	658	115	9.94
Deûle	09/07/2017 10:00	23.1	8.3	658	121	10.4
Deûle	09/07/2017 12:00	23.3	8.4	639	147	12.6
Deûle	09/07/2017 14:00	24.0	8.5	634	172	14.5
Deûle	09/07/2017 16:00	23.8	8.5	629	180	15.1
Deûle	09/07/2017 18:00	24.4	8.6	616	> 200	17.6

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Deûle	09/07/2017 20:00	24.2	8.1	624	> 200	17.3
Deûle	09/07/2017 23:00	23.7	8.2	616	191	16.2
Deûle	10/07/2017 02:00	23.1	8.2	642	139	11.8
Deûle	10/07/2017 05:00	22.8	8.2	651	137	11.7
Deûle	10/07/2017 08:00	22.8	8.2	653	131	11.8
Deûle	10/07/2017 10:00	22.7	8.3	645	142	12.1
Deûle	10/07/2017 12:00	22.5	8.4	649	136	11.7
Deûle	10/07/2017 14:00	22.6	8.3	651	136	11.7
Deûle	10/07/2017 16:00	22.7	8.4	652	139	11.9
Deûle	10/07/2017 18:00	22.9	8.5	661	149	12.7
Deûle	10/07/2017 20:00	22.8	8.4	654	158	13.5
Deûle	10/07/2017 23:00	22.5	8.4	646	155	13.3
Deûle	11/07/2017 02:00	22.3	8.4	638	149	12.8
Deûle	11/07/2017 05:00	22.1	8.3	653	145	12.6
Deûle	11/07/2017 08:00	22.0	8.2	660	137	11.9
Deûle	11/07/2017 10:00	22.2	8.2	668	139	12.0
Deûle	11/07/2017 12:00	22.2	8.3	658	140	12.1
Deûle	11/07/2017 14:00	22.2	8.1	650	136	11.8
Deûle	11/07/2017 16:00	22.2	8.2	643	135	11.7
Deûle	11/07/2017 18:00	22.4	8.2	642	143	12.3
Deûle	11/07/2017 20:00	22.3	8.1	647	125	10.8
Deûle	11/07/2017 23:00	22.1	8.0	651	110	9.54
Deûle	12/07/2017 02:00	22.0	8.0	641	102	8.84
Deûle	12/07/2017 05:00	21.8	7.9	641	91.4	7.94
Deûle	12/07/2017 08:00	21.6	7.8	647	80.6	7.03
Deûle	12/07/2017 10:00	21.7	7.9	642	77.4	6.74
Deûle	12/07/2017 12:00	21.7	7.9	647	79.2	6.70
Deûle	12/07/2017 14:00	21.7	8.0	658	85.2	7.53
Deûle	12/07/2017 16:00	21.8	8.0	661	89.1	7.90
Deûle	12/07/2017 18:00	21.8	8.0	660	96.6	8.45
Deûle	12/07/2017 20:00	21.8	8.0	661	98.6	8.68
Deûle	12/07/2017 23:00	21.5	8.0	662	97.1	8.63
Deûle	13/07/2017 02:00	21.3	7.9	662	93.2	8.32
Deûle	13/07/2017 05:00	21.2	7.9	650	88.3	7.88
Deûle	13/07/2017 08:00	21.2	7.9	653	88.2	7.90
Mean		22.6	8.38	651	123	10.8
Standard deviation		0.7	0.44	11	23	2.2
RSD		3%	5%	2%	19%	20%

Hg measurement in the particulate fraction, i.e. in suspended particulate matter (SPM)

SPM sampling methods

On the Gier River, the SPM for the measurement of particulate Hg concentrations ($[Hg_{(p)}]$) were collected every 28 days using a high-quality stainless steel sediment particle trap as described by Masson *et al.* (2018) corresponding to a total of 14 SPM samples.

On the Deûle River, SPM were collected on filters during filtration step of discrete water samples which were collected every 2 hours between 8:00 a.m. and 8:00 p.m. and every 3 hours between 8:00 p.m. and 8:00 a.m. during the first week and at the end of the second week, resulting in 72 samples in total.

SPM samples pretreatment

For the Deûle River, $[Hg_{(p)}]$ were determined in discrete water samples after filtration on glass fiber filters (0.7 μm , AP40, Millipore, Merck®) and on Teflon® filters (0.45 μm , Hydrophilic PTFE LCR membrane filter, Merck®). The glass filters were previously put in aluminum foil and cleaned in an oven (Volca® MC 25) at 500°C during 1 hour whereas Teflon® filters were previously put in 47 mm aseptic petri dishes (Merck®) in an oven (UFB400, Memmert®) at 40°C during 24 hours. Filters were pre-weighed and placed in petri dishes until filtration. After filtration, filters were placed in an oven (UFB400, Memmert®) at 40°C again to dry them, re-weighed and kept in 47 mm aseptic petri dishes (Merck®) before Hg analysis.

For the Gier River, the SPM samples retrieved with particle trap on the Gier River were freeze-dried (VirTis Benchtop® K), potentially sieved to 2 mm, if necessary, then ground (Retsch® PM 100), and stored in amber glass bottles at room temperature until analysis.

SPM analysis

For SPM analyses, analytical uncertainties were defined according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) whereas LQ were determined in accordance with the NF T90-210 standard method (AFNOR 2009a) (Table 1).

Mercury in SPM was directly measured by atomic absorption spectroscopy (AAS, Direct Mercury Analyzer, DMA80, Milestone®) with an external calibration (Hg standard, Merck®) according to the US-EPA standard method 7473 (US-EPA 1998). The analytical uncertainties for SPM collected via the particle trap and after filtration averaged 29 and 43%, respectively. The LQ determined for SPM collected via the particle trap or after filtration was 0.01 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. The accuracy of SPM analyses (99% in average) was confirmed by systematic analyses of a Certified Reference Material (CRM; IAEA-458, marine sediment, IAEA).

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

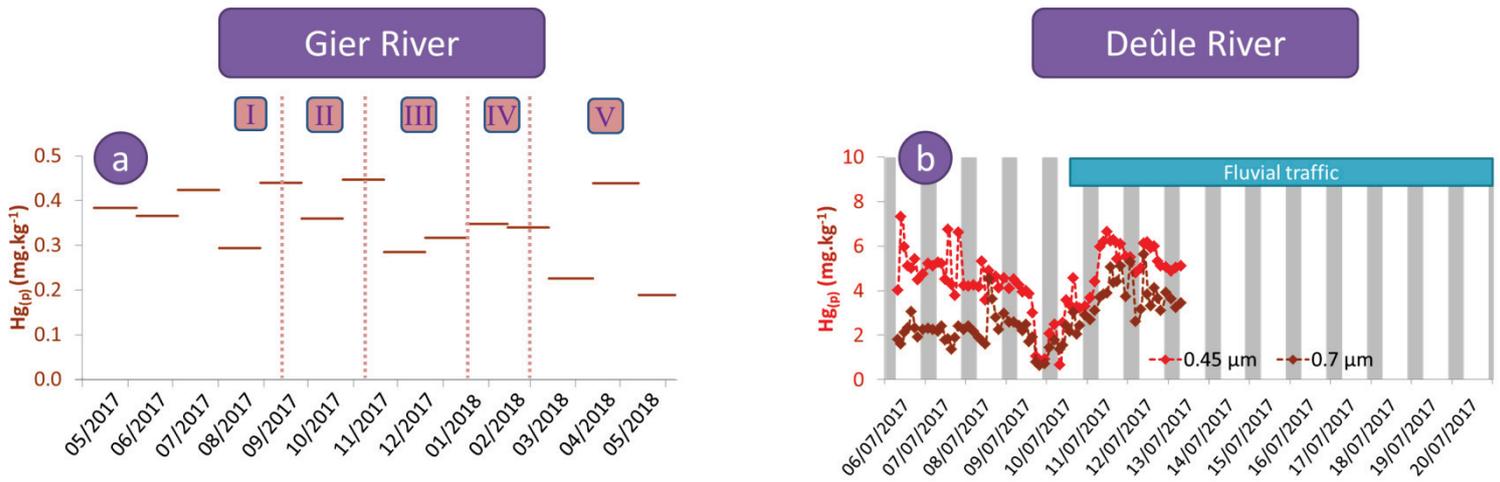


Figure S2: Particulate Hg and CH_3Hg^+ concentrations at Givors station on the Gier River (a) and at Auby station on the Deûle River (b); for graph b, grey bars represent the night and white bars represent the day.

References

- AFNOR (2003). Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques. **XP T90-220**.
- AFNOR (2009). Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. Paris, AFNOR. **NF T90-210**.
- Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J. and 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.
- US-EPA (1998). Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. **Method 7473 (SW-846)**: 17.

Chapitre V : Intégration de la dynamique temporelle de la spéciation du mercure dissous à l'échelle annuelle et diurne sur le Gier et la Deûle

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

1. Préambule

1.1. Contexte et objectifs

Nous avons précédemment démontré les capacités de la DGT (i) pour l'étude de la spéciation de l'arsenic et du mercure en laboratoire, (ii) pour intégrer les variations temporelles des concentrations en arsenic et de sa spéciation (As^{III} et As^{V}) durant les opérations de gestion sédimentaire du Haut Rhône en 2016 et (iii) pour intégrer les variations temporelles des concentrations en mercure et de sa spéciation (Hg^{II} et MeHg) à l'échelle annuelle et hebdomadaire sur le Gier et la Deûle. Nous souhaitons désormais évaluer la pertinence de la DGT pour identifier les variations spatiales des concentrations en arsenic, mercure mais également d'autres métaux.

En effet, bien que les échantillonneurs passifs de type DGT soient classiquement présentés comme une alternative aux prélèvements ponctuels pour prendre en compte la variabilité temporelle des concentrations en métaux (Davison et Zhang 1994, Zhang et Davison 1995, Allan *et al.* 2007), ces techniques permettent également d'identifier les variations spatiales des concentrations labiles en métaux (Costa et Wallner-Kersanach 2013, Shi et Guéguen 2017). A titre d'exemple, Shi et Guéguen (2017) ont étudié les variabilités spatiales des concentrations labiles en vanadium sur 12 sites répartis sur les 1738 km de long de la rivière Mackenzie au Canada. De plus, les DGT permettent également de façon plus aisée sur les prélèvements ponctuels de mesurer des différences de concentrations à différentes profondeurs comme mis en évidence par Saeed *et al.* (2018) qui ont étudié les profils de Fe et P dans le lac Ngapouri en Nouvelle-Zélande.

Ainsi, les DGT se présentent comme une alternative intéressante aux prélèvements ponctuels pour l'étude spatiale des contaminations métalliques à large échelle. Ainsi, le bassin versant du lac Rapel au Chili représente un bassin versant adapté pour évaluer la pertinence des DGT pour identifier les variations spatiales des concentrations en métaux et notamment en mercure et arsenic. En effet, ce lac de 700 millions de m^3 est un lac artificiel créé en 1968 suite à la construction de la centrale hydroélectrique Rapel. L'hydrodynamique de ce lac eutrophe est principalement dépendante de l'exploitation de la centrale hydroélectrique qui peut générer une importante stratification ou au contraire d'importants courants engendrant un mélange des eaux (Silva *et al.* 1977, Vila *et al.* 2000, Ibarra Sánchez *et al.* 2015, Rossel et de la Fuente 2015). Néanmoins, le bassin versant de ce lac est influencé par des activités domestiques, agricoles, industrielles et minières dont résultent d'importantes contamination des phases dissoutes et particulaires mais également du biote (Pizarro *et al.* 2003b, Lacassie *et al.* 2010, Pizarro *et al.* 2010b, Copaja *et al.* 2016a). L'exploitation de la centrale hydroélectrique influence le mélange des eaux du lac et peut également engendrer la stratification spatiale des métaux sur le lac et en aval sur la rivière Rapel.

Dans ce contexte, les travaux présentés ci-après visaient à évaluer la contamination métallique du bassin versant du lac Rapel ainsi que ses variations spatio-temporelles par échantillonnage passif et ponctuel. Ces travaux avaient également pour but d'évaluer l'impact de la centrale hydroélectrique sur cette contamination en étudiant la stratification potentielle du lac Rapel. Pour cela, nous avons réalisé des prélèvements ponctuels et exposé des DGT sur 10 sites (6 affluents, 3 sur le lac Rapel et 1 sur la rivière Rapel en aval) durant une semaine pour étudier les concentrations de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As et Hg labile, dissous et particulaire sur le bassin versant.

1.2. Présentation des sites d'étude et stratégie expérimentale

Le bassin versant du lac Rapel est situé dans la région Libertador General Bernardo O'Higgins, 150 km au sud de Santiago au Chili. Le lac Rapel possède 6 affluents principaux : rivières Cachapoal, Tinguiririca, Estero Las Palmas, Estero Las Cadenas, Estero Quilicura et Estero Caren ; et donne naissance en aval à la rivière Rapel (Figure 62). Le bassin versant du lac Rapel est impacté par diverses activités : domestiques, agricoles, industrielles et minières (66 mines d'or, de cuivre et de molybdène principalement localisées sur la rivière Cachapoal et sur l'Estero Caren).

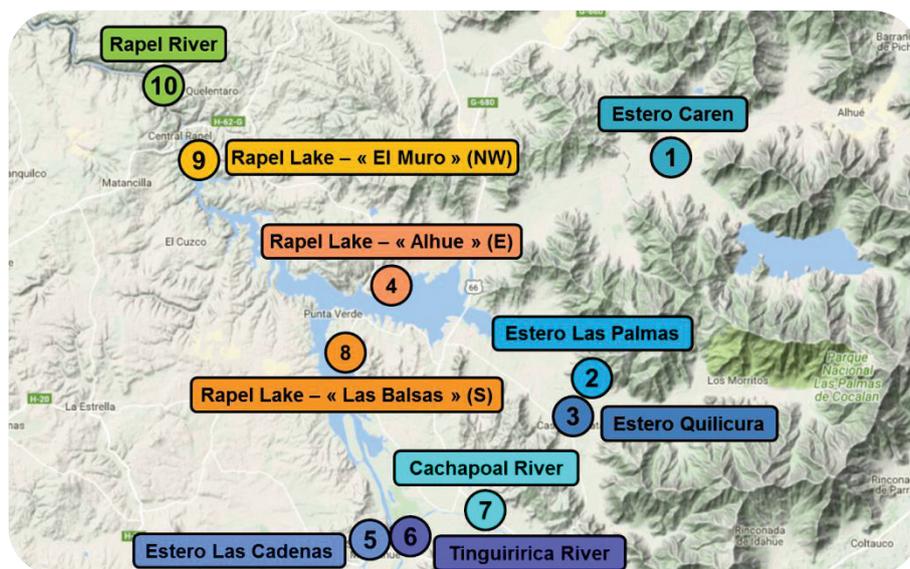


Figure 62 : Localisation des 10 sites d'échantillonnage sur le bassin versant du lac Rapel

La stratégie d'échantillonnage a été mise en place sur 10 sites : les 6 principaux affluents du lac Rapel, 3 sites sur le lac Rapel et sur la rivière Rapel en aval du barrage ; entre le 13 et le 17 mars 2017. Les échantillons ponctuels ont été prélevés les 13, 15 et 17 mars sur les rivières et les 14 et 16 mars sur les 3 sites d'échantillonnage du lac Rapel. Les triplicats des 3 types de DGT (DGT-CH pour les métaux cationiques, DGT-FH pour l'arsenic et DGT-3M pour le mercure) ont été exposés durant 48 h entre deux prélèvements ponctuels. Des échantillons ponctuels ont été prélevés au fond du lac sur deux sites d'échantillonnage le 16 mars. Des DGT ont été exposées à 3 profondeurs sur le troisième site d'échantillonnage du lac Rapel.

1.3. Résultats majeurs et conclusions

1.3.1. Evaluation de la contamination sur le bassin versant du lac Rapel dans les fractions dissoutes et particulières par échantillonnage ponctuel

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une **influence des activités minières sur les concentrations métalliques obtenues sur l'Estero Caren (1)** et plus particulièrement sur ses concentrations en Mn, Fe, Ni, Co et Cd dissous et en Cd particulaire. L'influence de ces mines de cuivre, or et molybdène confirme les résultats précédemment obtenues par (Bonnelye 2015). Certainement en raison d'une dilution importante, les concentrations de ces éléments dans le lac Rapel sont comparables à celles des autres sites d'échantillonnage.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

Nous avons également pu souligner l'influence des importants orages et évènements pluvieux survenus la semaine précédant nos mesures sur les concentrations en Ni particulaire et Cu et Pb dissous sur l'Estero Quilicura (3) et la rivière Tinguiririca (6) qui présentent d'importantes variations temporelles durant la semaine de suivi.

Les résultats mettent également en évidence de **fortes variations spatiales et temporelles des concentrations en As total** qui sont en moyenne 7 fois plus élevées sur le sud du Lac Rapel (8) ($49.0 \mu\text{g.L}^{-1}$) et 2 fois plus élevées sur la rivière Rapel (10) ($11.3 \mu\text{g.L}^{-1}$) que sur les autres sites d'échantillonnage ($6.24 \mu\text{g.L}^{-1}$, en moyenne). Ces observations indiquent un probable apport d'eau et de particules enrichies en arsenic durant la semaine de suivi qui ne provient pas des affluents que nous avons suivi.

Le calcul des coefficients de partition K_D suggère un transfert du manganèse de la phase dissoute vers la phase particulaire entre les rivières affluentes ($\log K_D = 4.13 \pm 0.28$, en moyenne) **et le lac Rapel** ($\log K_D = 6.0 \pm 0.15$, en moyenne). Les concentrations en Mn particulaire évoluent également entre le lac Rapel ($2.40 \pm 0.92 \text{ g.kg}^{-1}$) et la rivière Rapel (10) en aval (14.6 g.kg^{-1}). En effet, **puisque les particules du lac Rapel sont majoritairement retenues dans le barrage, la composition des particules dans la rivière Rapel (10) est principalement déterminée par la géologie de son lit** comme précédemment démontré en aval d'autres réservoirs artificiels (Birch *et al.* 2001, Hudson-Edwards 2003, Delistraty et Yokel 2007, Papastergios *et al.* 2009).

1.3.2. Echantillonnage ponctuel et passif : Deux techniques complémentaires pour évaluer la contamination métallique et sa variation spatio-temporelle sur le bassin versant du lac Rapel

Tout d'abord, cette étude a permis de mettre en évidence **l'avantage de l'échantillonnage passif en termes de logistique** puisqu'elle permet de s'affranchir des étapes de filtration des échantillons et des problèmes de conservation propres aux échantillons ponctuels pour les mesures de métaux.

En raison d'un temps de déploiement court (48 h), **les limites de quantification (LQ) des DGT sont équivalentes à celles de l'échantillonnage ponctuel**. La LQ pour le mercure est même supérieure pour les DGT (1.1 ng.L^{-1}) que pour les échantillons ponctuels (0.25 ng.L^{-1}). Ce court temps de déploiement avait été choisi à l'origine pour éviter la saturation des phases réceptrices des DGT en raison des concentrations métalliques élevées précédemment reportées dans la littérature. En raison des concentrations relativement faibles que nous avons mesurées sur ce bassin versant, **nous recommandons un temps d'exposition plus long des échantillonneurs passifs pour de futures études sur ce bassin versant**. Néanmoins, bien que les LQ soient équivalentes entre les deux techniques d'échantillonnage, **les DGT ont permis une meilleure quantification du Cr et du Cu notamment en raison de leur capacité d'intégration des variations temporelles**.

Les quelques petites différences qui ont été identifiées entre les concentrations mesurées par les deux techniques d'échantillonnage peuvent la plupart du temps s'expliquer par : (i) la capacité d'intégration des variations temporelles par l'échantillonnage passif et non par l'échantillonnage ponctuel ; (ii) la différence de fraction échantillonnée par les deux techniques puisque la DGT permet l'échantillonnage de la fraction labile des métaux alors que l'échantillonnage ponctuel mesure leur fraction dissoute.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

Globalement, les informations sur la distribution spatiale des contaminations données par les deux méthodes sont similaires puisqu'elles permettent notamment toutes les deux d'identifier l'Estero Caren (1) comme la station la plus contaminée (Figure 63).

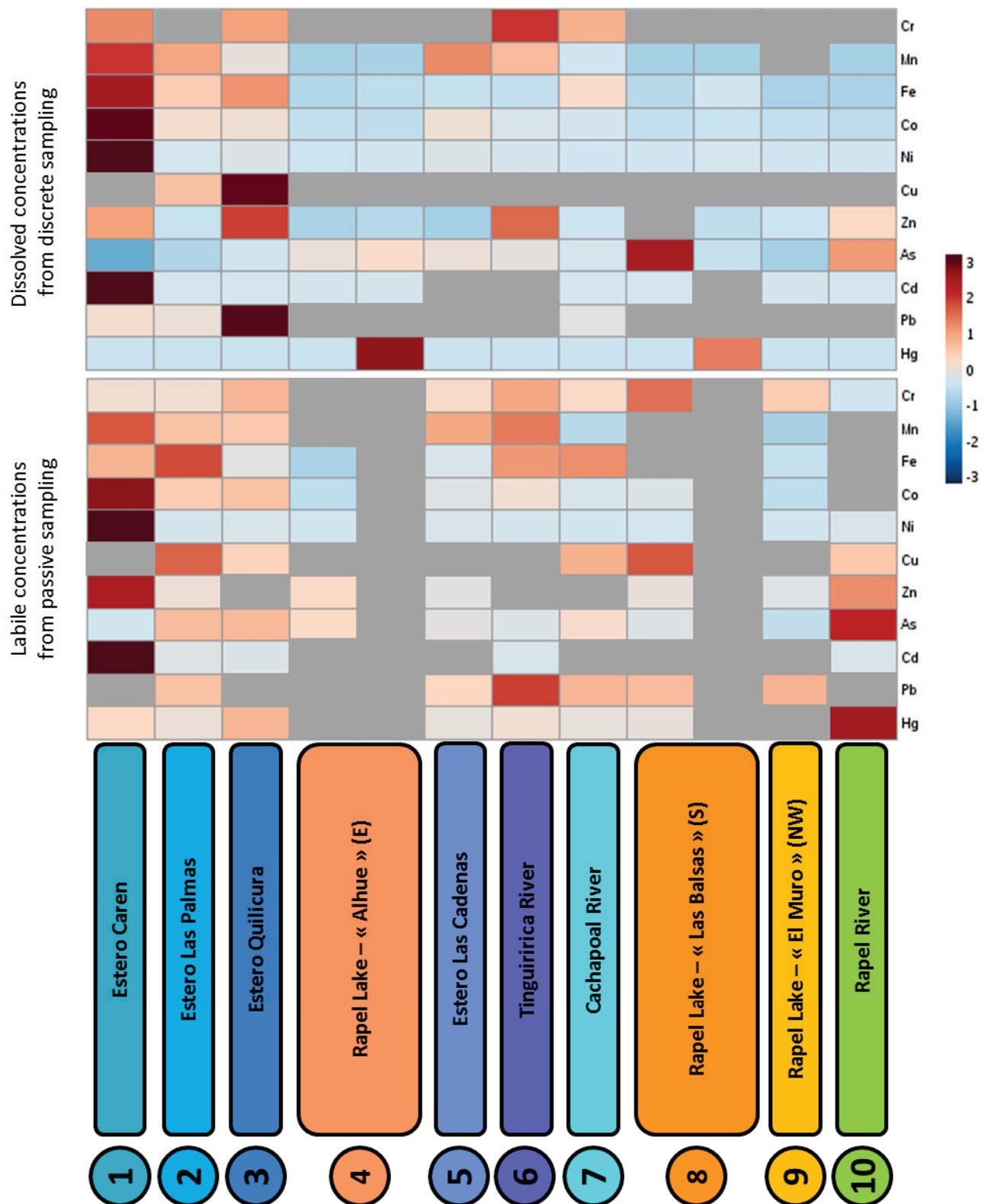


Figure 63 : Carte de chaleur représentant les concentrations en Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb et Hg dissous et labile obtenues respectivement par échantillonnage ponctuel et passif ; les mesures inférieures à la limite de quantification ou pour lesquelles la dispersion des triplicats DGT est supérieure à 50 % sont grisées.

1.3.3. La pertinence des DGT pour évaluer les profils de contamination métalliques dans les lacs

Une nette différence a été observée entre les résultats obtenus par les deux méthodes d'échantillonnage pour le mercure (Figure 63). Cette différence est due au fait que les deux méthodes n'ont pas pu être appliquées simultanément sur les 3 sites d'échantillonnage du lac Rapel en raison de problèmes logistiques liés au courant qui n'ont pas permis d'effectuer d'échantillonnage ponctuel sur le site le plus proche du barrage (9). Les DGT ont cependant permis de mesurer les concentrations en mercure à diverses profondeurs sur ce site d'échantillonnage.

Une diminution des concentrations en oxygène dissous a été notée pour 2 sites (4 et 8) le 14 mars et pour les 3 sites (4, 8 et 9) le 16 mars. Les échantillons ponctuels prélevés au fond du lac ont également permis de mettre en évidence **une extrême augmentation des concentrations en mercure avec la profondeur** (Figure 64) comme cela a pu être démontré précédemment dans d'autres lacs stratifiés par Sando *et al.* (2003) et Peretyazhko *et al.* (2005).

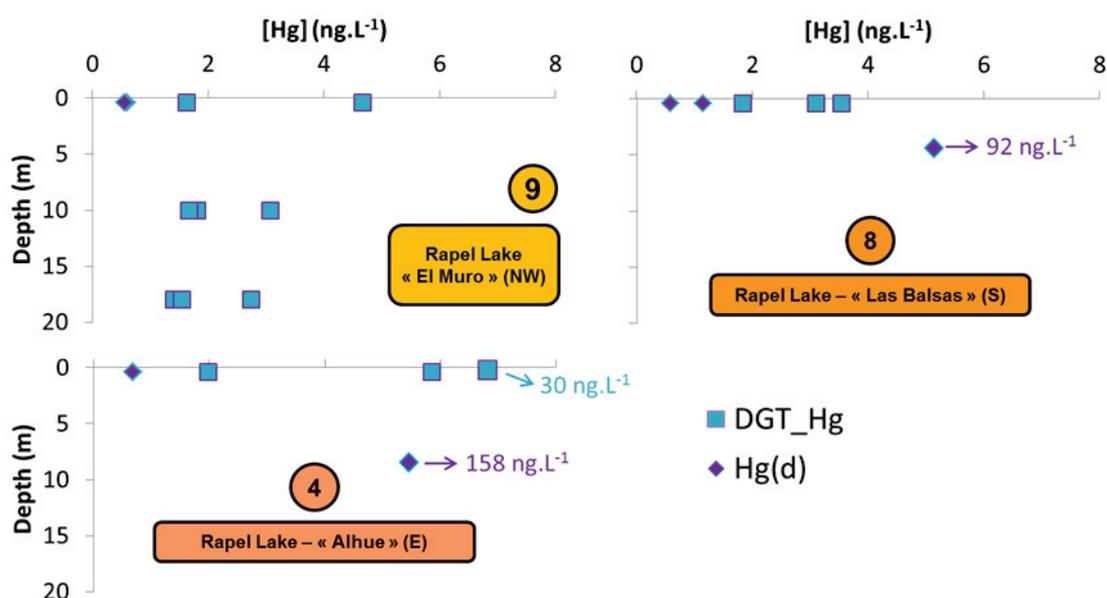


Figure 64 : Concentrations en mercure dissous (losanges) et labile (carrés) sur le lac Rapel ; sur chaque site, les échantillons les plus profonds ont été prélevés 50 cm à 1 m au-dessus de l'interface eau-sédiment située donc à 19 m pour le site 9, à 5 m pour le site 8 et à 8 m pour le site 4.

Au contraire sur le troisième site (9), les concentrations de mercure labile sont similaires en surface et à 10 et 18 m et respectivement égales à 3.2 ± 2.1 , 2.2 ± 0.8 et 1.9 ± 0.7 ng.L⁻¹. Néanmoins, à ce site d'échantillonnage, la décroissance des concentrations en oxygène dissous n'a été observée que le 16 mars en raison de forts courants observés le 14 mars qui ont certainement entraîné un mélange des eaux et une disparition de la stratification du lac. Ces courants sont probablement dus à l'exploitation de la centrale hydroélectrique.

Les augmentations extrêmes concentration en profondeur ne sont pas relevées pour le méthylmercure qui présente peu de variations de ses concentrations dans le lac Rapel.

Enfin, nous avons mesuré des concentrations en mercure labile supérieures aux concentrations de mercure dissous pouvant être expliquées par un piégeage de Hg⁰ comme mis précédemment en

évidence sur le Gier et la Deûle. Néanmoins, cette surestimation est bien plus importante sur la rivière Rapel (10) où les concentrations en mercure labile (10.23 ng.L^{-1}) sont 11 fois supérieures à la moyenne des concentrations en mercure dissous (0.912 ng.L^{-1}). Dans ce cas, ces différences peuvent également être expliquées par l'influence de l'exploitation de la centrale hydroélectrique. En effet, pour répondre à des variations rapides de la demande en électricité, le débit de la rivière en aval peut subir des variations intenses de l'échelle de quelques min à l'échelle journalière (Carpentier *et al.* 2017). Ces opérations de gestion du barrage ont également des conséquences en amont et peuvent notamment engendrer un mélange vertical des eaux influençant le cycle géochimique du mercure via une augmentation de ses concentrations dans la phase dissoute. Ainsi, **nous avons montré que l'exploitation de la centrale hydroélectrique influence les concentrations en mercure dissous en aval et leurs variations temporelles.**

2. Article n°3 – En cours de préparation pour soumission dans *Environmental Science: Processes & Impacts* : « Impacts du barrage Rapel sur la variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux sur son bassin versant déterminés par échantillonnage ponctuel et passif »

Impacts of the Rapel dam on the spatio-temporal variability of metals concentrations on its catchment assessed by discrete and passive sampling

Bretier, M.¹; Dabrin, A.¹; Pastén, P.^{2,3}; Coquery, M.¹

¹ Irstea, UR RiverLy, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua, CS 20244, F-69625 Villeurbanne Cedex, France

² Department of Hydraulic and Environmental Engineering, Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago, Chile

³ Centro de Desarrollo Urbano Sustentable (CEDEUS), Santiago, Chile

Abstract

Owing to its particular location between a subduction zone in the Pacific Ocean and the Andes, Chile has an original geological context which is interesting for mining activities. This context caused contaminations which could be problematic especially for anthropic activities such as hydropower production for instance. The Rapel Lake (Chile) is artificial, eutrophic and characterized by metal contamination owing to gold, copper and molybdenum mining activities. This lake has 6 main tributaries and gave rise to the Rapel River downstream the dam. This lake has different uses such as fishing, leisure and tourism which could be affected by this expected contamination. Nevertheless, the contamination of the tributaries and within the Lake was little studied and documented. To track easily the metal concentrations on the entire Rapel watershed, we used DGTs as an ideal complementary method to discrete sampling on a few days scale. Thus, we have done discrete and passive sampling measurements on 10 sites (6 on the tributaries, 3 on the Rapel Lake and 1 on the Rapel River) during 5 days in March 2017. An impact of mining activities on Estero Caren was highlighted with high concentrations of Cd ($1.34 \mu\text{g.L}^{-1}$ in the dissolved phase and 6.22 mg.kg^{-1} in the particulate phase). On the Rapel Lake, a fluctuating stratification was highlighted due to hydropower operations, resulting in temporary decreasing dissolved oxygen concentrations and increasing dissolved Hg concentrations with depth. Downstream, in the Rapel River, DGT Hg concentrations were 11 times higher than dissolved Hg concentrations certainly highlighting a high temporal variability of Hg concentrations as an impact of hydropower plant operations. This study also helps to bring to light the advantages of passive samplers for easily characterizing metals contamination in large and dynamic watersheds.

Keywords: DGT, trace elements, mercury, arsenic, mining activities

Introduction

Chile is a country of 4,300 km long and 180 km wide on average, bordered on its eastern part by the Andes and on its western part by the Pacific Ocean and an important subduction zone, at the origin of the formation of the Andes but also of important deposits of metallic ore and recurrent earthquakes. In this geological context, many sites are affected by metallic contaminations which could be problematic in some watershed particularly when building and managing hydropower plants and their reservoirs. As an example, the Rapel Lake is an artificial reservoir located 150 km at the South of the city of Santiago in Chile. This lake with a capacity of 700 million of m³ was created further to the building of Rapel hydropower plant in 1968. This lake is eutrophic since the 1970s when abnormal deaths of fish and algae blooms were highlighted (Silva *et al.* 1977, Vila *et al.* 1987, Vila *et al.* 2000). Moreover, previous studies showed that the hydrodynamic of the Rapel lake was influenced by the operation of Rapel hydropower plant (Rossel et de la Fuente 2015). Indeed, the hydraulic management of the dam generates deeper stratification (de la Fuente et Niño 2008) or strong vertical mixing, decreases of horizontal dispersion (Ibarra Sánchez 2013, Ibarra Sánchez *et al.* 2015) and temperature modifications of the Rapel River downstream (Guzmán Arce 2013). In addition to the power production, the Rapel Lake has different uses such as fishing, leisure and tourism that could be affected by its metal contamination in the dissolved and the particulate phase and also in the biota (Pizarro *et al.* 2003b, Lacassie *et al.* 2010, Pizarro *et al.* 2010b, Copaja *et al.* 2016a). Indeed, Pizarro *et al.* (2010b) highlighted that the Rapel lake suffers from a contamination in the dissolved fraction for As, Cr, Hg, Mo and Pb with concentrations which equaled 119.3±5.2 (n = 851), 215 ± 32 (n = 86), 281±110 (n = 11), 215 ± 32 (n = 86) and 281±110 (n = 11) µg.L⁻¹, respectively. Moreover, Pizarro *et al.* (2003b) also evidenced that sediments of the Rapel Lake contained high concentrations of Fe (from 19.9 to 43.9 g.kg⁻¹), Mn (from 752 to 1269 mg.kg⁻¹), Cu (from 149 to 478 mg.kg⁻¹) and Zn (from 224 to 596 mg.kg⁻¹). Furthermore, Copaja *et al.* (2016a) studied As and Hg concentrations in catfishes and silversides during high and low flow conditions. Those authors showed that As concentrations were comprised between 0.5 and 12.7 mg.kg⁻¹ during the winter 2010 and between 23.4 and 48.0 mg.kg⁻¹ during the summer 2011. Copaja *et al.* (2016a) also highlighted that Hg concentrations in those fishes varied between 6.3 and 24.7 mg.kg⁻¹ during the winter 2010 and between < 0.74 and 33.5 mg.kg⁻¹ during the summer 2011. These contaminations of the different compartments of the lake could come from: (i) distinct sources in the Rapel Lake watershed linked to the different uses (ii) the hydraulic management of the dam which impacts the stratification of the Rapel Lake. Indeed, Vila *et al.* (2000) highlighted that the Rapel Lake received discharges of domestic, agro-industrial and mining wastewaters also from the tributaries of the Rapel Lake which could bring to the lake high rates of sediments, nutrients and metals. For instance, the Rapel Lake received wastewaters from 66 mines mainly from Estero Caren and Cachapoal River tributaries (3 large ones, 2 medium ones and 61 small ones): 4 of them are copper mines and 62 of them are gold mines (Pizarro *et al.* 2010b).

In this context, the monitoring of this huge watershed (13 695 km²) requires a lot of resources since distant stations have to be sampled several times to be representative of some potential spatio-temporal variations of the contamination. Moreover, in the Rapel Lake, the modifications in the stratification conditions must be taken into account in the sampling strategy. Thus, it

appears to be necessary to employ alternatives to discrete water sampling on this watershed. Automatic time or flow-controlled samplers have been developed to collect water at high frequency more efficiently (Smith 1986, Gebhart *et al.* 1998). Furthermore, “on-line” and *in situ* techniques were developed like voltammetry, which allows direct measurements of selected trace elements for instance every 90 minutes (Braungardt *et al.* 1998). Nevertheless, these techniques require power supply, are expensive and are not appropriate for simultaneous deployment on multiple sites or at multiple depths. Thereby, passive sampling techniques seem to be appropriate since they require no specific equipment, are inexpensive and, typically, only two field campaigns are necessary for the installation and the retrieving of the devices during the period of exposure. For metals, the most common passive sampling technique used is the Diffusive Gradient in Thin Films (DGT) (Zhang et Davison 1995, Davison et Zhang 2012). The DGTs are composed of a chelating resin and a diffusive gel in which equilibrium between water and the resin is established. DGT are exposed *in situ* and accumulate the labile fraction of trace elements (i.e. free trace elements, inorganic complexes and small organic complexes) over time allowing to assess mean concentrations during the exposure period (Allan *et al.* 2007). DGT were also used to monitor the spatial variations of labile metals concentrations on 12 sites on the Mackenzie River Basin in Canada by Shi et Guéguen (2017)) and also on 7 sites in marinas and port areas in Southern Brazil by Costa et Wallner-Kersanach (2013)). These tools are able to assess metals at different depths as highlighted by Saeed *et al.* (2018)) who studied Fe and P profiles in Lake Ngapouri (New-Zeland). Even if DGT characterization in the laboratory is often done with high concentrations of metals (250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of As for (Moreno-Jimenez *et al.* 2013) or 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ of Hg for (Fernandez-Gomez *et al.* 2011)), DGT saturation by metals was not studied on very contaminated sites where competition between species in their accumulation on the DGT can alter the measurements.

Taking into account the lack of data on the contamination of the Rapel watershed and the available sampling techniques for assessing it, this study aimed to track the metal contamination and its spatio-temporal variability on this huge watershed with discrete and passive sampling. The purpose of this study was also to assess the impact of the Rapel hydropower plant on this contamination studying the potential stratification of the Rapel Lake. For assessing that, 10 sites, i.e. 6 on the tributaries of the Rapel Lake, 3 on the Lake and 1 downstream the Rapel Lake on the Rapel River, were monitored during a week by discrete and passive sampling allowing to assess the dissolved and labile concentrations of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As and Hg on Rapel watershed.

Material and methods

Study area

The Rapel watershed is located in the Libertador General Bernardo O'Higgins Region, Central Chile, 150 km at the South of the city of Santiago (Figure 1). This watershed is mainly composed by the Rapel Lake itself which receives waters from 6 tributaries, the Cachapoal and Tinguiririca rivers being the most important ones (Figure 1). This lake is also at the origin of the Rapel River downstream. This artificial lake of 700 million of m^3 has been studied since the 80s, firstly for its

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

biology (Irma *et al.* 1981, Montecino et Cabrera 1982, Soto *et al.* 1984, Reynolds *et al.* 1986, Andrew *et al.* 1989) and secondly more recently for its hydrology (Ibarra Sánchez *et al.* 2015, Rossel et de la Fuente 2015, Carpentier *et al.* 2017). Some other studies examined the contamination of the watershed in different compartments such as sediments, interstitial waters, surface waters and fishes (Pizarro *et al.* 2003b, Lacassie *et al.* 2010, Pizarro *et al.* 2010b, Copaja *et al.* 2016a, Copaja *et al.* 2016b). Pizarro *et al.* (2010a) studied the nutrient dynamics in the Rapel Lake and identified high rates of dissolved nitrate–nitrogen likely resulting from the large population density, the tourism in the Rapel reservoir and particularly the intensive industrial–agricultural activities (Li *et al.* 2008, Li *et al.* 2009). A unique geochemical study on sediments from the Rapel watershed was conducted by Lacassie *et al.* (2010) considering the Rapel lake, its two main tributaries in terms of water flow (Cachapoal and Tinguiririca Rivers) and the Rapel River downstream the dam but omitting to include Estero Caren River which drains mining wastewaters to the lake (Figure 1). This study identified various chemical signatures linked with the geology of the catchment and with anthropogenic factors like mining, agro-industry and urbanization. More specifically, they showed that sediments from the Cachapoal River were characterized by high Cu, Mo, As and Sb concentrations resulting from inputs of mining derived material, whereas sediments from the Tinguiririca River displayed low concentrations of metals but high phosphorus pentoxide, reflecting the extensive use of phosphate in this watershed. Those authors concluded that as a result of the influence of the Rapel Lake and its dam, the Rapel River sediments contents were mainly controlled by natural factors like the lithology of the watershed and the hydrology of this river.

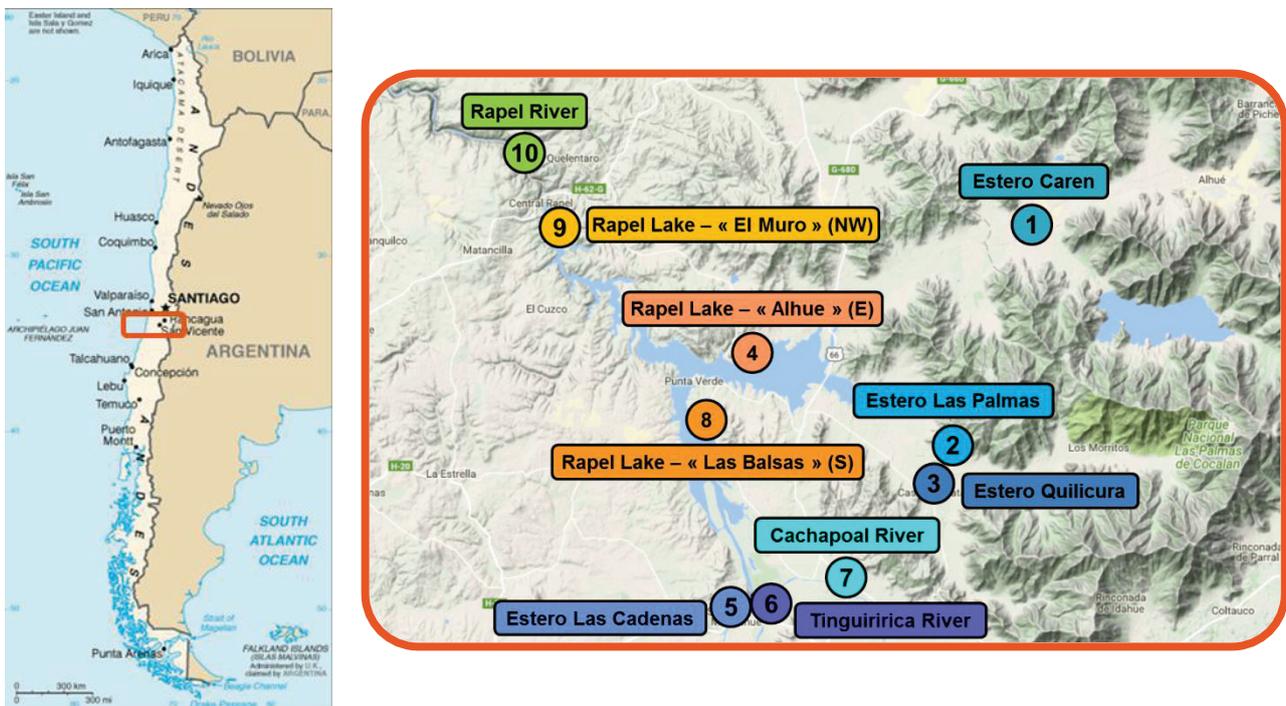


Figure 1: Study area on the Rapel Lake watershed (Chile) and location of the ten sampling stations: the six tributaries of the Rapel Lake (Estero Caren (1), Estero Las Palmas (2), Estero Quilicura (3), Cachapoal River (7), Tinguiririca River (6) and Estero Las Cadenas (5)), the three sampling stations on the Rapel Lake (Rapel Lake – “Alhue” (E) (4), Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8), Rapel Lake – “El Muro” (NW) (9)) and the Rapel River (10)

Sampling strategy

The sampling strategy was implemented on 10 sites of the Rapel watershed: 6 tributaries (Estero Caren, Estero Las Palmas, Estero Quilicura, Cachapoal River, Tinguiririca River, Estero Las Cadenas), 3 sites on the Rapel Lake (El Muro [NW], Alhue [E], Las Balsas [S]) and the Rapel River downstream the dam (Figure 1). Sampling campaigns took place from 13th to 17th of March 2017 (Figure 2). The 7 stations on the rivers (upstream and downstream the lake) were monitored thrice whereas the 3 stations on the Rapel Lake were monitored twice. Surface water samples were directly collected by hand approximately 20 cm below the water surface from the riverbank with a 2 L polyethylene (PET) bottle for measurements of SPM, major anions (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} and SO_4^{2-}) and dissolved trace elements (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb and As). Additional surface water samples were collected with a 250 mL glass bottle for the analysis of dissolved organic carbon (DOC) and total organic carbon (TOC); and with a 250 mL Teflon[®] bottle for Hg and MeHg analysis. Samples were collected at the bottom of the Rapel Lake on the 16th of March on two sites (Alhue [E], Las Balsas [S]) with a Kemmerer[®] bottle and then transferred to PET, glass and Teflon[®] bottle for further analysis as mentioned above for surface water samples. All samples were kept in the dark in an icebox before sample treatments which were done on the field at the end of each sampling day.

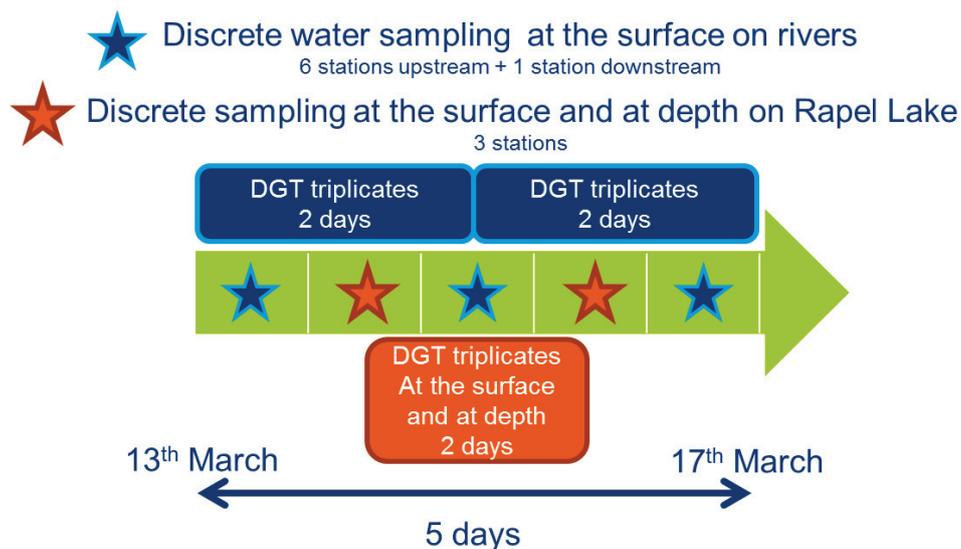


Figure 2: Schematic representation of the discrete and passive sampling strategy implemented on the Rapel watershed between the 13th and the 17th of March 2017

Three types of DGT (for cationic trace elements, total As and Hg + MeHg) were deployed during 48 hours in triplicates twice at the seven stations on the rivers and once at the three sites on the Rapel Lake (Figure 2). At the 7 sites on the rivers, the DGT were deployed in a Plexiglas box opened on two faces allowing the water to pass through it. The box was fixed to the riverbank with a rope and installed below the water surface, with a system designed to guarantee that the passive samplers remain under water even in case of water level drop. At the 3 sites on the Rapel Lake, the DGT were fixed on a rope between a buoy and a weight allowing the system to stay at the same position during the deployment time. Before and after field deployment, the

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

DGTs were stored in plastic bags with a few drops of ultra-pure water (Elga®) in order to prevent dehydration of binding and diffusive layers.

The following physico-chemical parameters were systematically measured in situ on each sampling day: temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen, redox potential and turbidity (Hach HQ40d portable meter, Hach Company, USA).

Sample treatment and analysis

Water samples pretreatment

The SPM concentrations were determined after filtration of discrete water samples on glass fiber filters (0.7 µm, AP40, Millipore, Merck®) according to the NF EN 872 standard method (AFNOR 2005). For major anions, water samples were filtered with a 0.45 µm PVDF (Polyvinylidene fluoride) filter (Durapore® Membrane Filter, 47 mm, Merck®) and kept in the dark in a 50 mL PP tube (Sarstedt®) at 4°C. Water samples were filtered with a 0.45 µm glass filter (AP40, Millipore, Merck®), acidified with 0.5% v/v HCl (30% Suprapur®, Merck®) and kept at 4°C for DOC analyses. For dissolved trace elements (except Hg), water samples were filtered with a 0.45 µm PVDF filter (Durapore® Membrane Filter, 47 mm, Merck®), acidified with HNO₃ 0.5% v/v (65% Suprapur®, Merck®) and kept at 4°C in a 50 mL PP tube (Sarstedt®). For mercury and methylmercury, water samples were filtered with a 0.45 µm Teflon® filter (Hydrophilic PTFE LCR membrane filter, Merck®), acidified with 0.5% v/v HCl (30% Suprapur®, Merck®) and kept in a 250 mL Teflon bottle tightly closed and protected by plastics bags.

DGT preparation and treatment

The DGT were all home-made prepared and assembled in a cleanroom (ISO 6, AFNOR (2016a)) and under a laminar flow hood (ISO 5, AFNOR (2016a)) and kept at 4°C in plastic bags before exposure. The chelex DGT (DGT-CH) were composed of a 0.45 µm nitrocellulose filter (MF-Millipore Membrane Filter, mixed cellulose esters, thickness: 0.13 mm, Merck®), a Chelex resin (binding layer) and a polyacrylamide gel (diffusive layer), which were both made according to the procedure of Zhang et Davison (1999)). The ferrihydrite-DGT (DGT-FH) for As were also made up of a polyacrylamide diffusive gel and assembled with a ferrihydrite resin produced according to Luo *et al.* (2010)). Finally, the 3-mercaptopropyl-DGT (DGT-3M) for Hg was the combination of an agarose diffusive gel with a 3-mercaptopropyl functionalized silica gel resin prepared according to Clarisse et Hintelmann (2006)). The thickness of the diffusive gel (0.75 mm for agarose and 0.8 mm for polyacrylamide) was controlled during the making steps in the laboratory with known-thickness Teflon® strips. Just after the making, a triplicate of each type of DGT was conserved in the fridge until the elution and analysis steps (DGT blanks).

After exposure, blanks (non-exposed) and exposed DGT were cleaned and disassembled to retrieve the resins. If some particles remained attached to the resin, a careful washing was realized with ultra-pure water (Elga®). The chelex and ferrihydrite resins were transferred into 5 mL PP tubes (Dutscher®) and eluted with 2.5 mL of 1 M HNO₃ (65% Suprapur®, Merck®) during

at least 24 h before analysis. The 3-mercaptopropyl functionalized silica gel resins for Hg analysis were transferred into 5 mL PP tubes (Dutscher®) and stored at 4°C before analysis.

Analytical procedures

The analyses of major anions in filtered water samples were performed with ionic chromatography (IC plus 882, Metrohm, Switzerland). Concentrations of DOC and TOC were determined with a Total Organic Carbon Analyzer (TOC-LCPH, Shimadzu, Japan). Trace elements (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, As) were measured by ICP-MS (X Series II, Thermo Electron®) according to NF EN ISO 17294 standard method (AFNOR 2016b) in water samples and DGT eluates. Concentrations were determined by using an external calibration (Multi-Element Standard, SCP33MS, SCP Science®) and analytical drift was corrected by using internal standards (Y, Rh, Ho). The accuracy of the analyses was routinely checked by the systematic use of certified reference materials (CRM: TM Rain-04, filtered rainwater; TM 26.4, filtered lake water; SCP Science®, Environment Canada®) and varied between 84 and 147% depending on the metal always remaining between the certified values. The uncertainty of analytical results was assessed according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) and averaged 15% (from 12% to 20% according to the metal).

Mercury analyses in filtered water samples were performed by cold vapor atomic fluorescence spectroscopy (Mercur®, Analytikjena®) according to the US-EPA Standard Method 1631 (US-EPA 2002). The accuracy of the analyses (96%) was routinely checked by using certified standards (5 ng.L⁻¹, PlasmaCAL, SCP Science®). The analytical uncertainty according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) was 9%. Mercury in DGT was directly measured by atomic absorption spectroscopy (AAS, Direct Mercury Analyzer, DMA80, Milestone®) with an external calibration (Hg standard, Merck®). The analytical uncertainty according to the NF XP T90-220 standard method (AFNOR 2003) was 29%. The accuracy of the analyses (99.3%) was confirmed by systematic analyses of a CRM (IAEA-458, marine sediment, International Atomic Energy Agency). Methylmercury analyses in DGT were performed by Isotopic Dilution coupled with an analysis by Gas Chromatography and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ID-GC-ICP-MS; GC: TRACE GC Ultra, ICP-MS: X Series II, Thermo Electron®) according to the methods developed by Clarisse et Hintelmann (2006), Monperrus *et al.* (2005) and Rodríguez Martín-Doimeadios *et al.* (2003).

The LQ for all the elements were determined according to the NF T90-210 standard method (AFNOR 2009a) (Table 1). The absence of contamination for water samples was systematically confirmed by the analysis of blanks of the same matrix as the samples (Ultra-pure water [Elga®] and if needed the appropriate acid) and by the analysis of filtration blanks in the same matrix as the samples as well. For DGT, non-exposed DGT blanks and the eluents were analyzed to check any kind of contamination that may occur during the preparation of binding and diffusive layers, the assembling, the storage, the disassembling and the elution steps (Dabrin *et al.* 2016a).

Table 1: Quantification limit of each sampling method

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	MeHg
Dissolved concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ apart for Hg and MeHg in $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.050	1.0	2.0	0.020	0.10	5.0	0.50	0.20	0.010	0.050	0.25	0.05
Labile concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ apart for Hg and MeHg in $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.051	0.883	1.69	0.017	0.090	4.15	0.426	0.050	0.008	0.032	1.10	0.07
Particulate concentrations ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2.5	25	25	1.2	0.50	12	12	5.0	0.50	12	-	-

Data treatment for DGT

The mean concentration obtained for DGT blanks was compared to the lowest concentration measured for the exposed DGT samples. For ratios below 10%, it was considered that the level of contamination was within the analytical uncertainty. For higher ratios, the mean concentration obtained for DGT blanks was subtracted to concentrations obtained in exposed DGT.

Calculations of DGT concentrations (except Hg) were performed according to the procedure of Zhang et Davison (1995)). First, trace elements concentrations measured by ICP-MS have to be multiplied by the dilution factor (x 3.5). Then, trace element concentrations were converted to a mass of trace element per DGT by taking into account the elution volume (resin volume + 2.5 mL of HNO₃) and the elution factor which commonly equals to 0.8 (Zhang et Davison 1995).

Finally, the equation derived from Fick's law was applied:

$$C = \frac{M \times \Delta g}{D \times A \times t} \quad \text{Eq. 1}$$

where C is the DGT concentration of the trace element in the river ($\mu\text{g.L}^{-1}$), M is the mass of the trace element in the DGT tool (ng), Δg is the thickness of the diffusion membrane (filter + diffusive layer) (cm), D is the diffusion coefficient of the trace element at the temperature of exposure ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), A is the exposure surface area of the membrane (3.14 cm^2), and t is the exposure period (s).

For Hg, Eq. 1 was directly applied to the mass of Hg determined in the resins after analysis by AAS.

The reproducibility of the measurements was appreciated for all trace elements, since DGTs were systematically exposed in triplicates. Results for DGT were expressed as the mean of the three individual values. We considered that results were not aberrant when the dispersion (i.e. relative standard deviation of the mean, RSD) was below 50%.

The Student t test was used to determine if the mean DGT concentrations calculated from the triplicates for each period (before, during and after the dam flushing event) were significantly different.

Results and discussion

Evaluation of the Rapel watershed contamination in the dissolved and the particulate phases by discrete sampling

On Estero Caren (1), dissolved Mn, Fe, Ni, Co, Cd (Figure 3) and particulate Cd concentrations (Figure 4) were 4, 5, 6, 19, 106 and 17 times higher than in the other sampling points. This tributary was influence by copper, molybdenum and gold mining activities upstream that could explain high rates of metals in Estero Caren (1) (Bonnelye 2015).

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

Apart from this tributary and these contaminants, no obvious spatial variation of dissolved or particulate concentrations of Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Cd, Pb and Hg were highlighted (Figure 3 and 4).

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

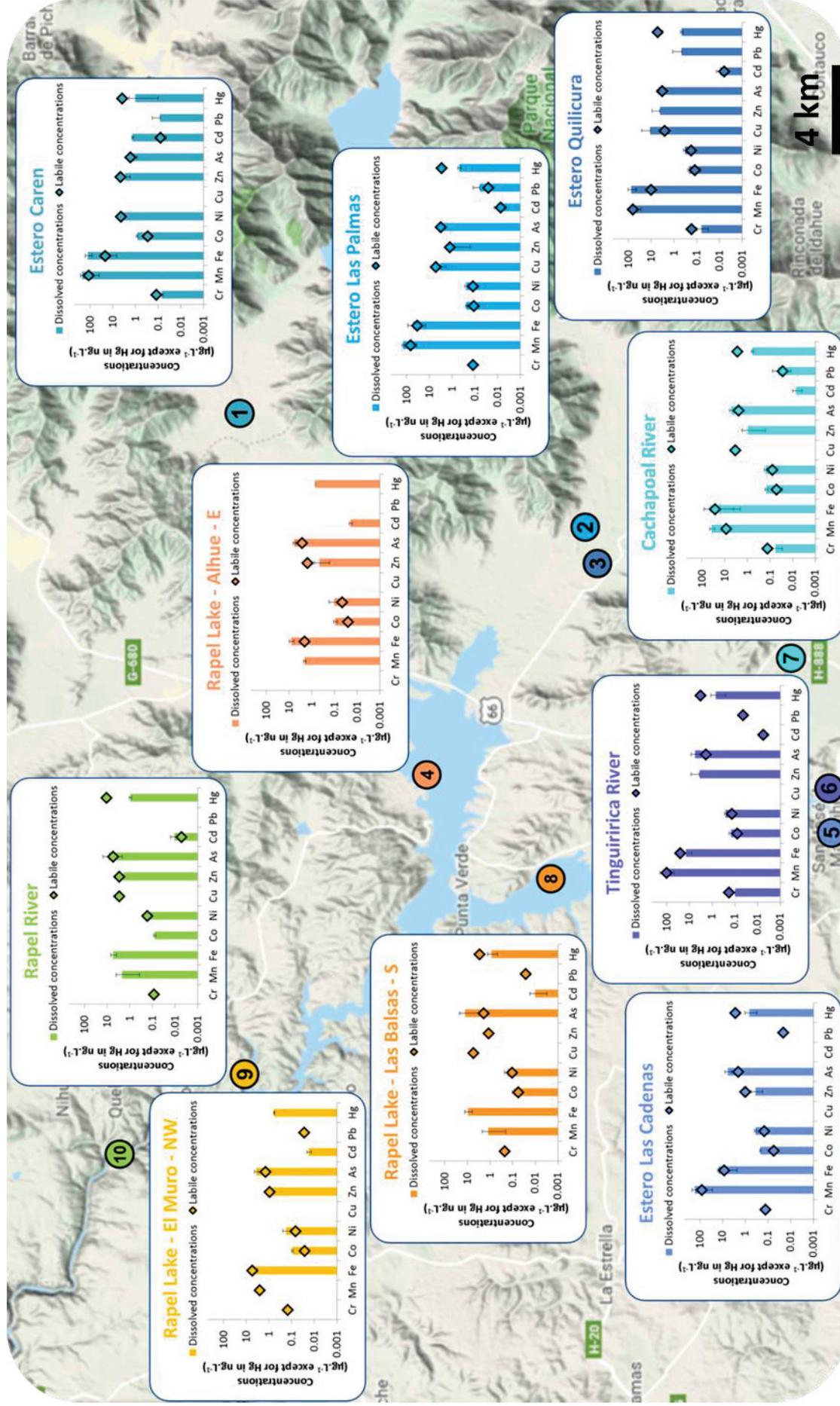


Figure 3: Average dissolved concentrations from discrete water samples (bars) and DGT concentrations (diamonds) for Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb and Hg at each sampling station.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

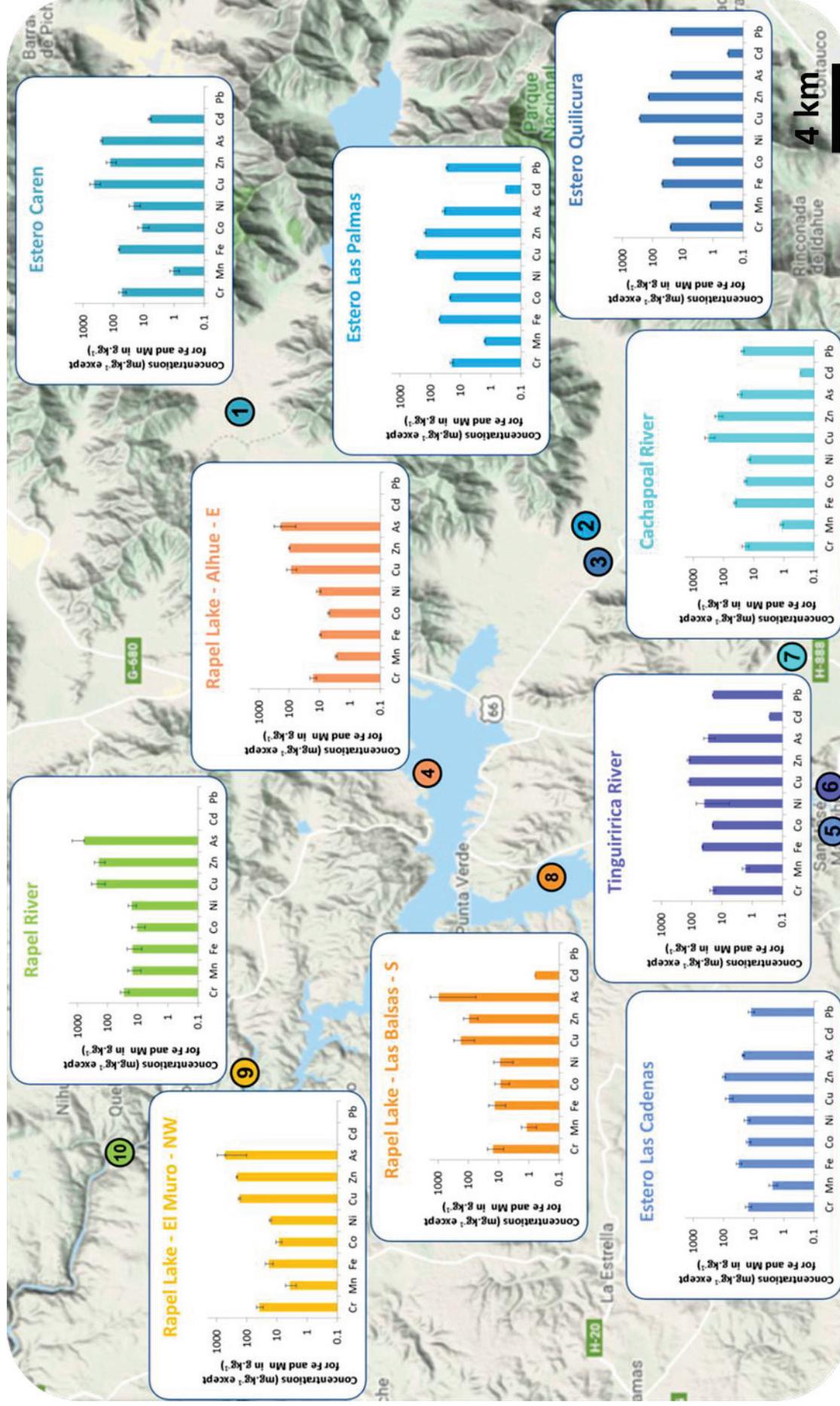


Figure 4: Average particulate concentrations from discrete water samples for Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb at each sampling station.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

High temporal variability was sometimes evidenced, for instance in Tinguiririca River (6) for particulate Ni concentrations or on Estero Quilicura (3) for dissolved Cu and Pb concentrations (85, 134 and 149%, respectively), probably originating from water and particles inputs in the watershed (Tinguiririca River (6): $46 \pm 24 \text{ mg.L}^{-1}$ and Estero Quilicura (3): $71 \pm 20 \text{ mg.L}^{-1}$) resulting from storm events which occurred the week before the field campaign.

Since SPM concentrations varied from 3.7 to 71 mg.L^{-1} between the ten sampling stations, total concentrations should be more relevant to compare the different sites amongst themselves (Figure 5). Indeed, the impact of mining activities was clearly evidenced on Estero Caren (1) on total Cd concentrations which were 76 times higher than the average of total Cd concentrations in the 9 other sampling stations. Moreover, dissolved Cd concentrations at Rapel Lake – “Alhue” (E) (4) ($0.019 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) were 2 times higher than those reported for Estero Las Palmas (2) ($0.010 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) and Estero Quilicura (3) ($0.009 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) but represented only 1.4% of those reported for Estero Caren (1) ($1.34 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$). Particulate Cd concentrations at this point of the lake were lower than the LQ (0.5 mg.kg^{-1}) and consequently lower than those reported for Estero Caren (1) (6.2 mg.kg^{-1}). Consequently, apart from a slight increase of dissolved Cd concentrations between Estero Las Palmas (2) and Quilicura (3) and Rapel Lake – “Alhue” (E) (4), the contamination on Estero Caren (1) by dissolved and particulate Cd concentrations did not influence dissolved and particulate Cd concentrations on the Rapel Lake certainly because of dilution phenomenon.

Like for Cd, spatial tendencies were observed for total As concentrations which were 7 times higher on Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8) ($49.0 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) and 2 times higher on the Rapel River (10) ($11.3 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$) than on the other sampling stations ($6.24 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$, in average) (Figure 5). Actually, higher dissolved and particulate As concentrations were recorded on Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8) ($12.4 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ and 960 mg.kg^{-1} , in average, respectively), Rapel Lake – “El Muro” (NW) (9) ($3.59 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ and 521 mg.kg^{-1} , in average, respectively) and on the Rapel River (10) ($8.72 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ and 611 mg.kg^{-1} , in average, respectively) in comparison with the other sampling points ($4.95 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ and 71.6 mg.kg^{-1} , in average, respectively) (Figure 3 and 4). A high temporal variability of dissolved and particulate As concentrations was also highlighted on Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8) (from 5.82 to $19.0 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ and from 321 to 1598 mg.kg^{-1} , respectively) highlighting a probable punctual input of As-enriched water and particles during the field campaign that did not come from the tributaries we monitored.

For the other contaminants (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Pb), we highlighted that their total concentrations in the tributaries were higher than on the Rapel Lake and on the Rapel River.

Nevertheless, the interpretation of total concentrations does not allow to identify the changes in metals partition which could occur in the system and that could be highlighted by studying the partition coefficient (K_D) (Table 2). A distinct difference between the partition of Mn in the tributaries of the Rapel Lake ($\log K_D = 4.13 \pm 0.28$, in average) and in the Rapel Lake ($\log K_D = 6.0 \pm 0.15$, in average) was observed. Actually, on the Rapel Lake, dissolved Mn concentrations ($2.30 \pm 1.04 \mu\text{g.L}^{-1}$) were lower than in the tributaries ($127 \pm 69 \mu\text{g.L}^{-1}$) maybe highlighting a transfer of Mn to the particulate phase when entering into this eutrophic lake as suggested by the K_D values (Figure 3 and Table 2). Moreover, particulate Mn concentrations were higher in the lake ($2.40 \pm 0.92 \text{g.kg}^{-1}$, in average) than in its tributaries ($1.51 \pm 0.49 \text{g.kg}^{-1}$, in average) also corroborating this hypothesis (Figure 4). The highest particulate Mn concentration was recorded on the Rapel River (10) (14.6g.kg^{-1} in average) (Figure 4). These results indicate a drastic change of the chemical composition of SPM from the Rapel Lake to the Rapel River (10). Actually, since the Rapel dam trapped most of the particles from the lake, the composition of the particles from the Rapel River (10) was certainly mainly driven by the geology of its riverbed. This phenomenon was highlighted in previous studies which demonstrated in other systems with artificial reservoirs constructed in rivers that these reservoirs were major sinks for metal bearing particles in river basins (Birch *et al.* 2001, Hudson-Edwards 2003, Delistraty et Yokel 2007, Papastergios *et al.* 2009). As a consequence, those authors identify a clear change in the chemical composition of SPM in the rivers downstream the dams. This phenomenon was also already identified by Lacassie et Ruiz-Del-Solar (2010) who demonstrated that the chemical composition of the particles in the Rapel River (10) was completely different from those of the Cachapoal (7) and the Tinguiririca (6) Rivers.

In the end, the Rapel watershed is not as much as contaminated as expected apart for Cd in Estero Caren (1) (total concentrations: $1.39 \mu\text{g.L}^{-1}$) since the concentrations found were very lower than those reported previously by Pizarro *et al.* (2010b)).

Table 2: Partition coefficient ($\log K_D$) of each contaminant at each sampling point representing their particulate concentration in $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ divided by their dissolved concentration in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
Estero Caren	5.9	3.7	5.7	4.1	3.7	-	4.6	5.1	3.7	-
Estero Las Palmas	-	4.0	6.0	5.0	4.9	4.9	5.2	4.0	4.5	5.7
Estero Quilicura	5.6	4.3	5.8	5.0	4.8	4.4	4.5	3.7	4.5	4.7
Embalse Rapel - E (S)	-	6.1	6.1	4.7	5.0	-	5.3	4.5	-	-
Embalse Rapel - E (7m)	-	5.8	6.1	4.9	4.8	-	5.3	3.6	-	-
Estero Las Cadenas	-	4.2	6.3	4.8	4.7	-	5.4	3.6	-	-
Rio Tinguiririca	5.3	4.1	6.5	5.1	5.2	-	4.5	3.7	-	-
Rio Cachapoal	5.5	4.5	6.0	5.1	5.0	-	5.2	3.8	4.6	5.7
Embalse Rapel - S (S)	-	6.0	6.2	5.0	4.7	-	-	4.9	4.8	-
Embalse Rapel - S (4m)	-	6.0	6.3	5.3	4.9	-	5.4	4.0	-	-
Embalse Rapel -NW (S)	-	-	6.6	5.0	5.0	-	5.4	5.2	-	-
Rio Rapel	-	6.8	6.4	5.1	4.9	-	5.0	4.8	-	-

Discrete and passive sampling: two complementary techniques to assess metal contamination and its spatio-temporal variability on the Rapel watershed

Passive sampling technique was better than discrete sampling in terms of logistics. Indeed, they allowed to get rid of the filtration steps and the conservations issues inherent to discrete samples for metal measurements.

Since the deployment time for DGT equaled 48h, the LQ were equivalent between passive and discrete sampling measurements (Table 1). The LQ of DGT for Hg (1.1 ng.L^{-1}) was even higher than for discrete sampling (0.25 ng.L^{-1}). This short deployment time was originally chosen to exclude the potential saturation of the resins owing to high concentrations of metals reported in the literature in this watershed. Given that the concentrations were not so high, a longer exposition time should be recommended for future deployments in this area. Nevertheless, the time-integrative property of DGT helped to improve the detection of some contaminants such as for Cr. Actually, discrete water sampling allowed only to measure dissolved Cr concentrations on Estero Caren (1), Estero Quilicura (3), Rio Tinguiririca (6) and Rio Cachapoal (7) (from 0.055 to $0.095 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) whereas DGT allowed to quantify labile Cr concentrations on the 6 tributaries (from 0.117 to $0.179 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) (Figure 3). In the same way, discrete water sampling allowed only to measure dissolved Cu concentrations on Estero Las Palmas (2) ($3.41 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) and Estero Quilicura (3) ($11.0 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) whereas DGT allowed to evaluate labile Cu concentration on Estero Las Palmas (2), Estero Quilicura (3) and Rio Cachapoal (7) (5.10 , 2.51 and $3.39 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, in average, respectively).

The differences observed sometimes between passive and discrete sampling could be explained by two main hypotheses. Firstly, passive sampling measurements were integrative over time, taking into account the temporal variability of labile concentrations that were not considered in the discrete samples. For instance, this time-integrative property of DGT was highlighted for Zn concentrations measurements since labile Zn concentrations ($1.88 \pm 1.36 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, in average) were higher than dissolved Zn concentrations ($1.58 \pm 1.33 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, in average) which had a high temporal variability over the three sampling dates (RSD from 6.4 to 134%, 77% in average). These assessments highlighted the advantage of the time-integrative property of passive samplers in such dynamics systems subjected to high and transient temporal variability of dissolved metals concentrations. Secondly, the comparison of the two methods also pointed out the difference between the fraction sampled by the two techniques (i.e. labile fraction by passive samplers and dissolved fraction by discrete sampling). Indeed, when considering the entire watershed, labile Mn, Fe, Co, Cd, As and Pb concentrations (62.2 ± 42.9 , 16.4 ± 11.4 , 0.087 ± 0.078 , 0.020 ± 0.031 , 2.53 ± 1.11 and $0.028 \pm 0.008 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, in average, respectively) were lower than dissolved concentrations (70.2 ± 81.2 , 31.7 ± 36.3 , 0.193 ± 0.209 , 0.161 ± 0.443 , 5.74 ± 2.65 and $0.158 \pm 0.194 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, in average, respectively) as a reason of either the lability of these contaminants or the time-integrative capacity of DGT in comparison with discrete sampling. Moreover, labile Ni concentrations ($0.529 \pm 1.32 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ in average) were similar to dissolved Ni concentrations ($0.529 \pm 1.09 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ in average) highlighting that almost all Ni was

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

under its labile forms in the Rapel watershed as previously highlighted by Díaz *et al.* (2012)). Actually, Díaz *et al.* (2012)) reported that approximately 95% of dissolved Ni is under labile forms in a river and a drinking water from a drinking water treatment plant located in Spain. These differences in the fraction sampled also allowed to highlight that on Estero Caren (1), the lability of Fe and Cd is very low (17 and 5.6%, in average, respectively) in comparison with other sampling points on the Rapel watershed (72 ± 54 and 60 ± 13 %, in average, respectively). Globally, in most of the cases, even if some little differences were identified between information obtained by the two sampling methods, both gave similar information on the spatial distribution of studied metals on the Rapel watershed (Figure 6). Both methods identified that Estero Caren (1) was the most contaminated station among those studied.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

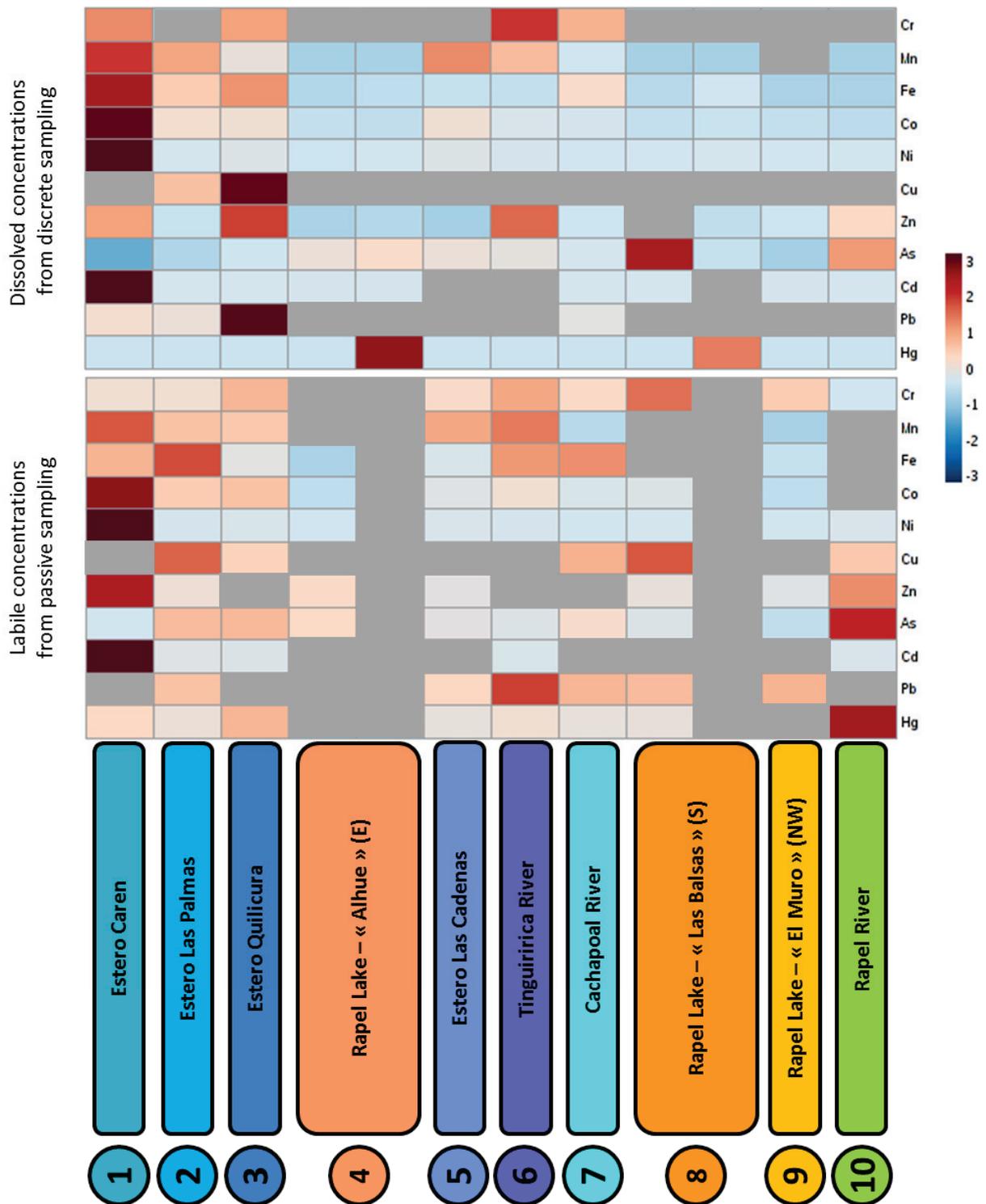


Figure 6: Heat map representing dissolved and labile Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb and Hg concentrations from discrete and passive sampling measurements; measurements which were lower than the quantification limit or DGT triplicates for which the RSD was higher than 50% were greyed.

Relevance of DGT to assess metal contamination profiles in lakes

A biggest difference was highlighted between the two sampling method for Hg. This difference was due firstly to the fact that both sampling methods were not used at each sampling point on the lake as a reason of logistics considerations. Indeed, on the Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8)

and on the Rapel Lake – “Alhue” (E) (4), on the 16th of March 2017, water samples were collected at the bottom of the lake but no DGT were exposed at depth at these stations. On the Rapel Lake – “El Muro” (NW) (9), DGT were exposed at 3 depths (Surface, 10 and 18 m) and the sampling of water at depth was impossible owing to strong currents. A decrease of dissolved oxygen concentration was observed with depth on the three sampling sites of the Rapel Lake on the 16th of March 2017 and only on Rapel Lake – “Alhue” (E) (4) and Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8) on the 14th of March 2017 (Figure 7 and Table 3). Discrete water sampling at depth on the Rapel Lake highlighted an extreme increase of dissolved Hg concentrations with depth. Actually, on Rapel Lake – “Alhue” (E) (4), surface dissolved Hg concentrations equaled 0.68 ng.L^{-1} in average whereas 7m dissolved Hg concentrations increased up to 158 ng.L^{-1} (Figure 8). Labile Hg concentrations at the surface could not be compared to dissolved Hg concentrations since a high dispersion of DGT Hg was observed on Rapel Lake – “Alhue” (E) (4) (RSD = 120%). Moreover, on Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8), a sharp increase of dissolved Hg concentration was also monitored from 0.87 ng.L^{-1} at the surface to 92 ng.L^{-1} at 4 m depth. The increase of dissolved Hg concentrations with depth was already demonstrated in stratified lakes like Red Lake River Basins by Sando *et al.* (2003) or for instance in Petit Saut Reservoir in French Guiana by Peretyazhko *et al.* (2005). Finally, on the Rapel Lake – “El Muro” (NW) (9), the labile Hg concentrations were similar at the surface and at 10 m and 18 m depth (3.2 ± 2.1 , 2.2 ± 0.8 and $1.9 \pm 0.7 \text{ ng.L}^{-1}$, respectively) even though a stratification of dissolved oxygen concentrations was also observed (Figure 7 and 8). At this point, the depletion of oxygen saturation with depth was only observed when retrieving the DGTs and not when installing them. Indeed, strong currents were observed at this point leading to the mixing of the water column and the disappearance of stratification conditions. These currents were certainly in relation with the operation of the hydropower plant which operated some hours during each day and therefore, caused perpetual changes in the mixing conditions at this point.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

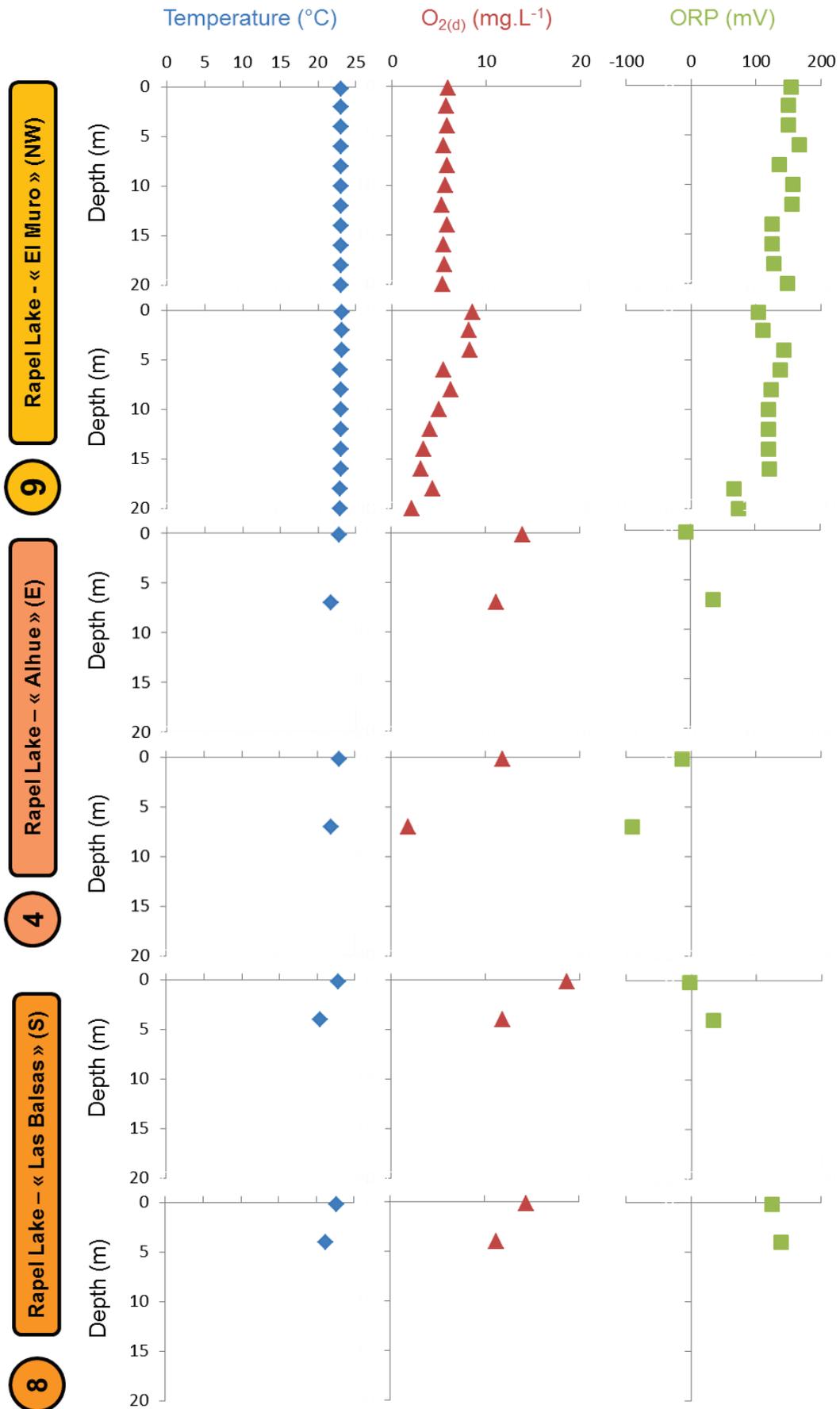


Figure 7: Temperature (in °C), dissolved oxygen ($O_{2(d)}$) (in $mg.L^{-1}$) and ORP (in mV) profiles on the 3 sampling points on the Rapel Lake

Table 3: Physicochemical parameters for each sampling station and each sampling day

Site	Date	Depth (m) S = Surface	T (°C)	X ($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	pH	O _{2(d)} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	% sat. O ₂	Turbidity (NTU)	ORP (mV)	[MES] ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Estero Caren	13/03/2017	S	18.5	2830	7.02	7.19	78.5	5.1	223	6.9
Estero Las Palmas	13/03/2017	S	23.8	625	7.71	6.79	82.5	76	303	53
Estero Quilicura	13/03/2017	S	20.9	604	7.94	8.25	94.7	71	330	79
Estero Las Cadenas	13/03/2017	S	23.3	448	8.55	11.8	141	87	290	90
Rio Tinguiririca	13/03/2017	S	23.3	438	8.19	9.91	119	92	274	69
Rio Cachapoal	13/03/2017	S	21.2	557	8.36	11.8	136	61	292	94
Rio Rapel	13/03/2017	S	22.2	465	7.73	9.29	108	2.0	330	1.7
Embalse Rapel - E (S)	14/03/2017	S	22.8	506	9.67	13.0	164	11	-6.80	12
Embalse Rapel - E (7m)	14/03/2017	S	21.7	505	8.61	11.1	127	-	35.5	-
Embalse Rapel - S (S)	14/03/2017	S	22.8	530	9.37	18.6	218	54	-3.00	43
Embalse Rapel - S (4m)	14/03/2017	S	20.4	541	8.27	11.8	132	-	33.0	-
Embalse Rapel - NW (S)	14/03/2017	S	23.0	506	8.38	5.90	69.6	4.0	154	3.3
Embalse Rapel - NW (2m)	14/03/2017	2	23.0	507	8.36	5.68	68.0	-	150	-
Embalse Rapel - NW (4m)	14/03/2017	4	23.0	507	8.33	5.85	69.1	-	149	-
Embalse Rapel - NW (6m)	14/03/2017	6	23.0	507	7.87	5.42	63.0	-	167	-
Embalse Rapel - NW (8m)	14/03/2017	8	23.0	507	8.34	5.80	68.3	-	135	-
Embalse Rapel - NW (10m)	14/03/2017	10	23.0	507	7.85	5.60	65.0	-	157	-
Embalse Rapel - NW (12m)	14/03/2017	12	23.0	507	7.87	5.26	62.0	-	155	-
Embalse Rapel - NW (14m)	14/03/2017	14	23.0	507	8.34	5.84	68.0	-	124	-
Embalse Rapel - NW (16m)	14/03/2017	16	23.0	508	8.24	5.44	64.0	-	125	-
Embalse Rapel - NW (18m)	14/03/2017	18	23.0	508	8.21	5.49	65.0	-	127	-
Embalse Rapel - NW (20m)	14/03/2017	20	23.0	507	7.77	5.32	62.0	-	148	-
Estero Caren	15/03/2017	S	18.7	2760	7.89	6.89	75.1	3.9	147	4.9
Estero Las Palmas	15/03/2017	S	21.2	626	7.48	8.00	91.8	25	97.0	20
Estero Quilicura	15/03/2017	S	18.8	646	7.76	8.96	98.2	51	110	48

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

Estero Las Cadenas	15/03/2017	S	21.3	471	7.63	9.52	109	60	102	43
Rio Tinguiririca	15/03/2017	S	22.3	443	8.42	14.4	148	36	91.6	21
Rio Cachapoal	15/03/2017	S	20.6	602	8.22	12.7	144	20	93.8	24
Rio Rapel	15/03/2017	S	21.3	499	6.95	6.73	76.3	2.7	115	4.4
Embalse Rapel - E (S)	16/03/2017	S	22.9	506	9.62	11.8	141	-	-14.4	13
Embalse Rapel - E (7m)	16/03/2017	7	21.8	514	7.90	1.82	14.0	-	-90.4	25
Embalse Rapel - S (S)	16/03/2017	S	22.7	511	9.16	14.4	172	-	125	14
Embalse Rapel - S (4m)	16/03/2017	4	21.2	526	8.23	11.2	130	-	138	14
Embalse Rapel -NW (S)	16/03/2017	S	23.1	506	8.73	8.56	102	-	103	4.0
Embalse Rapel -NW (2m)	16/03/2017	2	23.1	507	8.33	8.14	96.7	-	110	-
Embalse Rapel -NW (4m)	16/03/2017	4	23.1	507	7.55	8.20	98.2	-	142	-
Embalse Rapel -NW (6m)	16/03/2017	6	23.0	508	7.97	5.48	66.3	-	136	-
Embalse Rapel -NW (8m)	16/03/2017	8	23.1	504	7.50	6.24	76.6	-	123	-
Embalse Rapel -NW (10m)	16/03/2017	10	23.0	503	7.58	4.96	60.7	-	119	-
Embalse Rapel -NW (12m)	16/03/2017	12	23.0	502	7.62	3.96	49.1	-	119	-
Embalse Rapel -NW (14m)	16/03/2017	14	23.0	501	7.63	3.30	40.1	-	119	-
Embalse Rapel -NW (16m)	16/03/2017	16	23.0	501	7.60	3.05	37.0	-	120	-
Embalse Rapel -NW (18m)	16/03/2017	18	23.0	501	7.60	4.24	50.8	-	65.1	-
Embalse Rapel -NW (20m)	16/03/2017	20	23.0	501	7.59	2.04	24.9	-	73.1	-
Estero Caren	17/03/2017	S	18.8	2660	7.16	7.12	77.7	5.1	108	12
Estero Las Palmas	17/03/2017	S	17.2	602	7.37	8.19	87.3	56	109	60
Estero Quilicura	17/03/2017	S	16.9	616	7.60	8.54	89.5	88	128	86
Estero Las Cadenas	17/03/2017	S	19.7	473	8.00	8.52	94.4	70	115	51
Rio Tinguiririca	17/03/2017	S	17.6	465	7.76	9.40	99.8	70	99.4	48
Rio Cachapoal	17/03/2017	S	17.7	580	7.84	9.04	96.2	26	78.0	21
Rio Rapel	17/03/2017	S	20.7	497	7.46	7.28	81.4	11	136	6.8

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

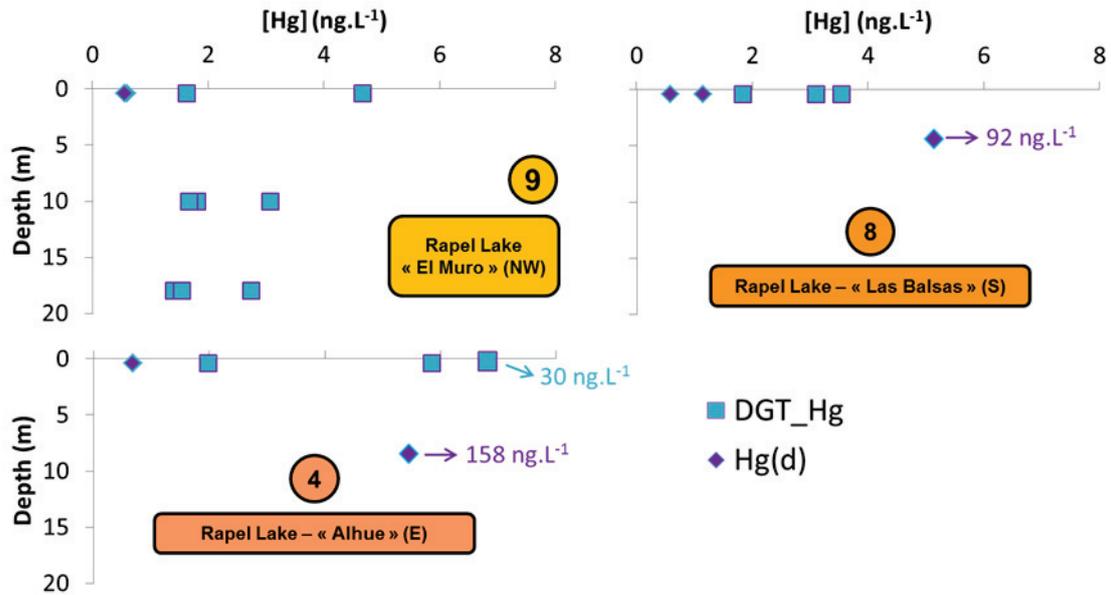


Figure 8: Dissolved (diamonds) and labile (squares) Hg concentrations (in ng.L^{-1}) on the Rapel Lake

On Rapel Lake – “Alhue” (E) (4), MeHg was quantified by discrete (0.069 ng.L^{-1}) and passive sampling (0.190 ng.L^{-1}) at the surface only whereas on Rapel Lake – “Las Balsas” (S) (8), an increase of MeHg concentrations was highlighted with depth ranging from 0.044 ng.L^{-1} at the surface to 0.097 ng.L^{-1} at 4m depth (Figure 9). Finally, on Rapel Lake – “El Muro” (NW) (9), the labile MeHg concentrations were similar at the surface, at 10 m and 18 m depth (0.079 , 0.12 ± 0.054 and $0.110 \pm 0.027 \text{ ng.L}^{-1}$, respectively) pointing out that mixing conditions in the Rapel Lake was highly subjected to temporal and spatial variations.

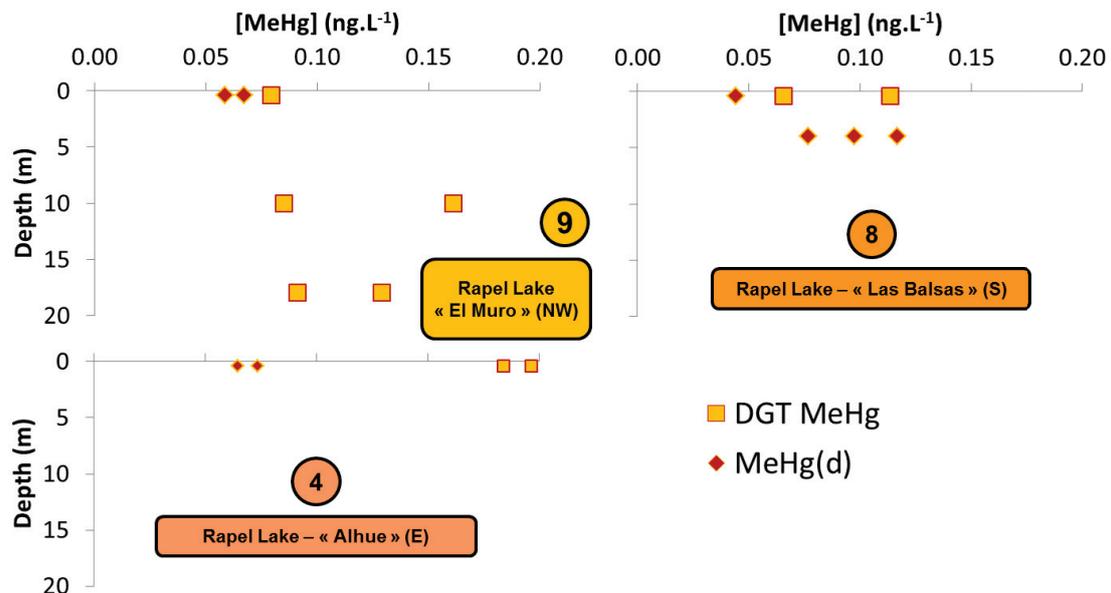


Figure 9: Dissolved (diamonds) and labile (squares) MeHg concentrations (in ng.L^{-1}) on the Rapel Lake

Finally, we observed higher labile Hg concentrations than dissolved ones highlighting either high temporal variations of mercury concentrations during the exposure period of DGT which integrated these variations or an uptake of other forms of mercury like Hg^0 as previously pointed

out by Bretier et al. (2019). Indeed, Bretier et al. (2019) emphasized that when environmental conditions favor the photoreduction of Hg^{II} to Hg^0 , i.e. low flow, low water depth, low SPM concentrations, a long photoperiod, DGT probably trapped the Hg^0 produced in the water column inducing an overestimation of DGT Hg concentrations.

On the Rapel River (10), DGT Hg concentration (10.23 ng.L^{-1}) was 11 times higher than dissolved Hg concentrations (0.912 ng.L^{-1}) (Figure 3). In that case, this difference between the results obtained by the two sampling methods could also be explained by an influence of the operations of the dam. Actually, the operations of the dam could induce temporal variations of Hg concentrations downstream. These temporal variations could be transient as hydropower operations are highly variable over different timescales as highlighted by Carpentier *et al.* (2017)). Indeed, for answering to short-term variations in power request, the hydropower plant, i.e. the dam, can display intensive hydropeaking at sub-hourly, hourly and daily levels (Carpentier *et al.* 2017). As a consequence, the generated flow in the rivers downstream was strongly different than the natural river flow regime, severely modifying the integrity of freshwater ecosystems. In fact, river regulation affects the water temperature, an essential factor controlling the ecosystem conservation, many ecological processes involving the productivity and the cycling of nutrients and metals. The vertical mixing phenomenon in the Rapel Lake was also influenced by the hydropower operations, especially in summer when algae blooms are frequent (Carpentier *et al.* 2017). Thus, vertical mixing, the increase of temperature and of water flow could influence the geochemical cycling of Hg by increasing its dissolved concentrations at the surface inducing high temporal variations of dissolved Hg concentrations in the Rapel River (10) downstream the hydropower plant.

Conclusion

This field study on the Rapel catchment allowed to identify that Estero Caren (1) stream differs from the other tributaries of the Rapel Lake with the highest dissolved Mn, Fe, Ni, Co and Cd and particulate Cd concentrations. This difference originated from the impact of gold, molybdenum and copper mines upstream or the indirect impact of the treatment applied to wastewater from these mining activities. The simultaneous decrease of dissolved Mn concentrations and increase of particulate Mn concentrations between the tributaries and the Rapel Lake caused a drastic modification of the Mn partition coefficient and showed a transfer of this contaminant from the dissolved to the particulate phase when entering into this eutrophic lake. A drastic change in particulate metals concentrations notably for Mn (x 6) was noticed between the Rapel Lake and the Rapel River (10) downstream as a consequence of the Rapel dam which trap the particles from the Rapel Lake avoiding their transfer downstream. On the south of the Rapel Lake (8), we also highlighted an input of particulate and dissolved arsenic from a non-monitored source which caused a transient increase of its concentrations. This punctual input also caused a high temporal variability of dissolved As concentrations on the Rapel River (10). An extreme increase of dissolved Hg concentrations was also pointed out with depth on the East (4) and the South (8) of the Rapel Lake linked with the dissolved oxygen depletion at depth, i.e. the stratification of this lake. Furthermore, DGT Hg concentrations downstream on the Rapel River (10) were 11

times higher than dissolved Hg concentrations highlighting an impact of hydropower plant operations on the biogeochemical cycling of mercury by inducing an increase of temperature, vertical mixing and temporal variation of water flow. Generally, discrete and passive sampling methods gave similar information on the spatial distribution of studied metals on the Rapel watershed. This original study which compared passive and discrete sampling approaches for the monitoring of metals concentrations on a catchment over hundreds of km also helps to bring to light the advantage of passive sampling in terms of logistics. Indeed, to obtain similar information, the monitoring of the spatio-temporal variability of trace element concentrations is less time-consuming with passive sampling than with discrete sampling.

Acknowledgements

This research was partly funded by the project ECOS-CONICYT C15U03. We gratefully acknowledge the following colleagues from Irstea and from Pontifical Catholic University of Chile for sampling, field campaigns, sample treatment, chemical analysis and data analysis: Mauricio Montecinos, Pablo Moya, Fernanda Carrasco, Ludivine Varga, Lysiane Dherret, Ghislaine Grisot and Myriam Arhor.

References

- AFNOR. Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques. XP T90-220, 2003
- AFNOR. Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters. NF EN 872, 2005
- AFNOR. Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. NF T90-210. AFNOR, Paris, 2009
- AFNOR. Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration. NF EN ISO 14644-1, 2016a
- AFNOR. Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. NF EN ISO 17294-2. AFNOR, Paris, 2016b
- Allan IJ, Knutsson J, Guigues N, Mills GA, Fouillac AM, Greenwood R. Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *Journal of Environmental Monitoring* 2007; 9: 672-681.
- Andrew TE, Cabrera S, Montecino V. Diurnal changes in zooplankton respiration rates and the phytoplankton activity in two Chilean lakes. *Hydrobiologia* 1989; 175: 121-135.
- Birch G, Siaka M, Owens C. The Source of Anthropogenic Heavy Metals in Fluvial Sediments of a Rural Catchment: Coxs River, Australia. *Water, Air, and Soil Pollution* 2001; 126: 13-35.
- Bonnelye V. Acid Mine Drainage: Case Study of One of the Largest Copper Mine Sites in the World. SUEZ Environnement, Australia, 2015
- Braungardt C, Achterberg EP, Nimmo M. On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain. *Analytica Chimica Acta* 1998; 377: 205-215.
- Carpentier D, Haas J, Olivares M, de la Fuente A. Modeling the multi-seasonal link between the hydrodynamics of a reservoir and its hydropower plant operation. *Water (Switzerland)* 2017; 9.
- Clarisse O, Hintelmann H. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). *Journal of Environmental Monitoring* 2006; 8: 1242-1247.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

- Copaja SV, Munoz GS, Nunez VR, Perez C, Vila I, Veliz D. Effects of a Dam Reservoir on the Distribution of Heavy Metals in Two Chilean Native Freshwater Fish Species. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2016a; 97: 24-30.
- Copaja SV, Nuñez VR, Véliz DE. Distribution of arsenic and mercury in the aquatic ecosystem of the five Chilean reservoirs. *Journal of the Chilean Chemical Society* 2016b; 61: 3181-3187.
- Costa LDF, Wallner-Kersanach M. Assessment of the labile fractions of copper and zinc in marinas and port areas in Southern Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 2013; 185: 6767-6781.
- Dabrin A, Ghestem JP, Uher E, Gonzalez JL, Allan IJ, Schintu M, et al. Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution* 2016; 208: 299-308.
- Davison W, Zhang H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) - back to basics. *Environmental Chemistry* 2012; 9: 1-13.
- de la Fuente A, Niño Y. Pseudo 2D ecosystem model for a dendritic reservoir. *Ecological Modelling* 2008; 213: 389-401.
- Delistraty D, Yokel J. Chemical and ecotoxicological characterization of Columbia River sediments below the Hanford site (USA). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2007; 66: 16-28.
- Díaz A, Arnedo R, Céspedes-Sánchez R, Devesa R, Martín-Alonso J. Monitoring of (bio)available labile metal fraction in a drinking water treatment plant by diffusive gradients in thin films. *Environmental Monitoring and Assessment* 2012; 184: 539-548.
- Fernandez-Gomez C, Dimock B, Hintelmann H, Diez S. Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays. *Chemosphere* 2011; 85: 1452-1457.
- Gebhart E, Mnich U, Schroeder F, Knauth HD. Application of a new automatic event-controlled sampler for heavy metals: Studies on the behaviour of particle bound heavy metals in the Elbe estuary. *Analytica Chimica Acta* 1998; 377: 263-273.
- Guzmán Arce CA. Incorporación de consideraciones ambientales en la operación horaria del Embalse Rapel, 2013
- Hudson-Edwards K. Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems. Vol 67, 2003.
- Ibarra Sánchez GO. Efecto de la operación hydropeaking en la hidrodinámica de un embalse estratificado : Embalse Rapel, Chile Central, 2013
- Ibarra Sánchez GO, de la Fuente A, Contreras M. Effects of hydropeaking on the hydrodynamics of a stratified reservoir: the Rapel Reservoir case study. *Journal of Hydraulic Research* 2015; 53: 760-772.
- Irma VP, Doris SB, Bahamondes I. Age and Growth of *Basilichthys australis* Eigenmann 1927 in Rapel Reservoir, Chile. (Pisces, Atherinidae). *Studies on Neotropical Fauna and Environment* 1981; 16: 9-22.
- Lacassie JP, Ruiz-Del-Solar J. Application of artificial neural networks to the geochemical study of an impacted fluvial system. *Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks*, 2010
- Lacassie JP, Ruiz-Del-Solar J, Ieee. Application of artificial neural networks to the geochemical study of an impacted fluvial system. *2010 International Joint Conference on Neural Networks Ijcn* 2010. Ieee, New York, 2010.
- Li S, Gu S, Liu W, Han H, Zhang Q. Water quality in relation to land use and land cover in the upper Han River Basin, China. *Catena* 2008; 75: 216-222.
- Li S, Gu S, Tan X, Zhang Q. Water quality in the upper Han River basin, China: The impacts of land use/land cover in riparian buffer zone. *Journal of Hazardous Materials* 2009; 165: 317-324.
- Luo J, Zhang H, Santner J, Davison W. Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). *Analytical Chemistry* 2010; 82: 8903-8909.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

- Monperrus M, Tessier E, Veschambre S, Amouroux D, Donard O. Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005; 381: 854-862.
- Montecino V, Cabrera S. Phytoplankton activity and standing crop in an impoundment of central Chile. *Journal of Plankton Research* 1982; 4: 943-950.
- Moreno-Jimenez E, Six L, Williams PN, Smolders E. Inorganic species of arsenic in soil solution determined by microcartridges and ferrihydrite-based diffusive gradient in thin films (DGT). *Talanta* 2013; 104: 83-89.
- Narvaez J, Richter P, Toral MI. Preliminary physical chemical characterization of river waters and sediments affected by copper mining activity in central Chile. Application of multivariate analysis. *Journal of the Chilean Chemical Society* 2007; 52: 1261-1265.
- Papastergios G, Fernández-Turiel J-L, Georgakopoulos A, Gimeno D. Natural and anthropogenic effects on the sediment geochemistry of Nestos river, Northern Greece. *Environmental Geology* 2009; 58: 1361-1370.
- Peretyazhko T, Van Cappellen P, Meile C, Coquery M, Musso M, Regnier P, et al. Biogeochemistry of major redox elements and mercury in a tropical reservoir lake (Petit Saut, French Guiana). *Aquatic Geochemistry* 2005; 11: 33-55.
- Pizarro J, Rubio MA, Castillo X. Study of Chemical Speciation in Sediments: An Approach to Vertical Metals Distribution in Rapel Reservoir (Chile). *Journal of the Chilean Chemical Society* 2003; 48: 45-50.
- Pizarro J, Vergara PM, Rodríguez JA, Sanhueza PA, Castro SA. Nutrients dynamics in the main river basins of the centre-southern region of Chile. *Journal of Hazardous Materials* 2010a; 175: 608-613.
- Pizarro J, Vergara PM, Rodríguez JA, Valenzuela AM. Heavy metals in northern Chilean rivers: Spatial variation and temporal trends. *Journal of Hazardous Materials* 2010b; 181: 747-754.
- Reynolds CS, Montecino V, Graf ME, Cabrera S. Short-term dynamics of a *Melosira* population in the plankton of an impoundment in central Chile. *Journal of Plankton Research* 1986; 8: 715-740.
- Richter P, Seguel R, Ahumada I, Verdugo R, Narvaez J, Shibata Y. Arsenic speciation in environmental samples of a mining impacted sector of central Chile. *Journal of the Chilean Chemical Society* 2004; 49: 333-339.
- Rodríguez Martín-Doimeadios RC, Monperrus M, Krupp E, Amouroux D, Donard OFX. Using speciated isotope dilution with GC-inductively coupled plasma MS to determine and unravel the artificial formation of monomethylmercury in certified reference sediments. *Analytical Chemistry* 2003; 75: 3202-3211.
- Rossel V, de la Fuente A. Assessing the link between environmental flow, hydropeaking operation and water quality of reservoirs. *Ecological Engineering* 2015; 85: 26-38.
- Saeed H, Hartland A, Lehto NJ, Baalousha M, Sikder M, Sandwell D, et al. Regulation of phosphorus bioavailability by iron nanoparticles in a monomictic lake. *Scientific Reports* 2018; 8.
- Sando SK, Wiche GJ, Lundgren RF, Sether BA. Reconnaissance of mercury in lakes, wetlands, and rivers in the Red River of the North Basin, North Dakota, March through August 2001. *Water-Resources Investigations Report*, Reston, VA, 2003
- Shi YX, Guéguen C. In Situ Monitoring of Labile Vanadium in the Mackenzie River Basin (Canada) Using Diffusive Gradients in Thin Films. *Water, Air, & Soil Pollution* 2017; 228: 420.
- Silva S, Montecino V, Vila I, Bahamonde N, Bahamondes I, Barends I, et al. Características limnológicas del embalse Rapel, Chile central. Vol 1, 1977.
- Smith P. *Automatic Sampling Design And Practise*. Control and Instrumentation 1986; 18.
- Soto D, Vila I, Villalobos B. Temporal and spatial distribution of rotifera in a Chilean reservoir: A possible effect of impoundment hydrodynamics. *Hydrobiologia* 1984; 114: 67-74.
- US-EPA. *Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry Method 1631, Revision E, 2002*, pp. 45.

Chapitre VI : Intégration de la dynamique spatiale et temporelle du mercure et de l'arsenic sur le bassin versant du lac Rapel au Chili

- Vila I, Barends I, Montecino V. Abundancia y distribución temporal del fitoplancton en el Embalse Rapel, Chile Central. Vol 60, 1987.
- Vila I, Contreras M, Montecino V, Pizarro J, Adams DD. Rapel: A 30 years temperate reservoir. Eutrophication or contamination? Vol 55, 2000.
- Zhang H, Davison W. Performance-characteristics of diffusion gradients In thin-films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution. Analytical Chemistry 1995; 67: 3391-3400.
- Zhang H, Davison W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. Analytica Chimica Acta 1999; 398: 329-340.

Conclusion et perspectives

1. Conclusions

1.1. Objectif n°1 : Développer et valider des outils DGT au laboratoire pour la mesure de la spéciation chimique du mercure et de l'arsenic dans les eaux douces

Le premier objectif de cette thèse visait à développer et valider des méthodologies pour la mesure de la spéciation chimique du mercure et de l'arsenic dans les eaux douces via un unique outil d'échantillonnage passif (DGT) pour chacun de ces éléments. En effet, les études menées jusqu'à aujourd'hui sont peu nombreuses sur le sujet et la plupart d'entre elles font appel à l'utilisation de plusieurs DGT pour étudier les différentes espèces du mercure et de l'arsenic (Bennett *et al.* 2011, Rolisola *et al.* 2014, Gorny *et al.* 2015, Bratkič *et al.* 2019).

1.1.1. Mesure de la spéciation chimique de l'arsenic (As^{III} + As^V) via l'utilisation d'un seul et même type de DGT

Le verrou identifié pour l'évaluation de la spéciation de l'arsenic par une seule et même DGT repose sur l'étape d'extraction des espèces chimiques de l'arsenic de la phase réceptrice ferrihydrite. Trois nouveaux extractants (acide orthophosphorique H₃PO₄, dihydrogénophosphate d'ammonium NH₄H₂PO₄ et tampon oxalate) ont été testés pour extraire les arsénites et les arséniates des phases réceptrices ferrihydrite. Ainsi au total, six extractants (trois dans le cadre de cette thèse en plus des trois préalablement testés au LAMA [chlorhydrate d'hydroxylamine, acide chlorhydrique et acide nitrique]) ont permis d'extraire au maximum ~30 à 40 % des deux espèces inorganiques de l'arsenic. Les conditions optimales identifiées via l'élaboration de plans de criblage sont : 0.5 M d'NH₄H₂PO₄ à 75°C. Néanmoins, via cette extraction, ~30 % des arsénites extraits sont convertis en arséniates via une réaction d'oxydation. De plus, de nombreux soucis de contamination en arsenic via l'utilisation de cette méthode ont été identifiés et n'ont pas permis de l'appliquer à des phases réceptrices préalablement exposées sur le terrain. Ainsi, le verrou de l'étape d'extraction des espèces inorganiques de l'arsenic de la phase réceptrice ferrihydrite reste non résolu à ce jour.

1.1.2. Mesure simultanée du mercure inorganique et du méthylmercure dans un éluat de DGT via la double dilution isotopique couplée à la technique d'analyse GC-ICP-MS

Concernant le mercure, le verrou identifié pour l'évaluation de sa spéciation par une seule et même DGT reposait sur l'étape d'analyse par DDI-GC-ICP-MS déjà mise en place dans d'autres matrices telles que le biote (Point *et al.* 2008, Castillo *et al.* 2010). Les calculs permettant de déterminer les quantités de mercure sous forme Hg²⁺ et de méthylmercure dans un échantillon après la mesure de 4 ratios isotopiques par GC-ICP-MS ont été élaborés en tenant compte des différentes formes du mercure présents dans chacune des solutions de dopage (spike) et des réactions de méthylation et de déméthylation pouvant avoir lieu. Les tests en laboratoire ont permis d'identifier des problèmes aléatoires dans la détection du pic correspondant au mercure inorganique Hg²⁺ par GC-ICP-MS. Ces problèmes analytiques n'ont jamais été rencontrés lors de l'analyse d'échantillons d'eau pour la détermination de Hg²⁺ et CH₃Hg⁺. Ils semblent donc indiquer un problème qui serait lié à l'extractant utilisé (Thiourée 1.3 mM, HCl) ou à la phase réceptrice 3-mercaptopropyl functionalized silica gel qui

Conclusion et perspectives

n'a pu être résolu au cours de cette thèse. Ainsi, le verrou de l'étape d'analyse par DDI-GC-ICP-MS des espèces du mercure dans la phase réceptrice 3M reste non résolu à ce jour. Néanmoins, aucun problème n'ayant été rencontré vis-à-vis de la détection du pic correspondant au méthylmercure CH_3Hg^+ , il est possible d'utiliser 2 DGT distinctes pour les mesures respectives du mercure total (via analyse par DMA) et du méthylmercure (via analyse par DI-GC-ICP-MS), le mercure inorganique Hg^{II} étant obtenu par différence.

1.1.3. Conclusions

Bien que les résultats obtenus n'aient pas permis de lever les verrous identifiés pour la mesure de la spéciation de l'arsenic ou du mercure sur une DGT unique, les expérimentations menées ont permis une meilleure maîtrise et/ou un meilleur contrôle :

- des étapes de confection, montage et démontage des DGT ;
- des étapes d'extraction des espèces d'arsenic depuis la phase réceptrice ferrihydrite ;
- des rendements d'extraction des espèces d'arsenic depuis la phase réceptrice ferrihydrite ;
- des blancs DGT, notamment pour le mercure permettant ainsi une baisse des limites de quantification et plus particulièrement pour l'analyse du mercure total par DMA ;
- des techniques analytiques de mesure de la spéciation de l'arsenic (HPLC-ICP-MS) et du mercure (GC-ICP-MS).

En complément des données obtenues sur le terrain dans le cadre du 2^{ème} objectif de thèse, ces expérimentations en laboratoire ont également contribué à l'élaboration de recommandations pour l'utilisation des échantillonneurs passifs qui seront détaillées dans la suite de cette conclusion.

Malgré ces verrous non résolus, l'étude de la spéciation de l'arsenic ou du mercure a pu être réalisée grâce à l'utilisation de deux DGT distinctes :

- pour l'arsenic : utilisation d'une DGT équipée d'une phase réceptrice ferrihydrite et d'un gel polyacrylamide pour l'As total et d'une DGT équipée d'une phase réceptrice 3M spécifique pour l'As^{III} et d'un gel polyacrylamide, l'As^V étant obtenue par différence (Chapitre IV) ;
- pour le mercure : utilisation de deux DGT équipées d'une phase réceptrice 3M et d'un gel agarose, l'une étant analysée directement par DMA pour le mercure total, l'autre étant éluée puis analysée par DI-GC-ICP-MS pour la mesure du MeHg, le Hg^{II} étant obtenu par différence (Chapitre V et VI).

1.2. Objectif n°2 : Evaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations en mercure et arsenic et de leur spéciation chimique dans les eaux de surface par échantillonnage passif

Le second objectif de cette thèse visait à évaluer la variabilité spatio-temporelle des concentrations en mercure et arsenic et de leur spéciation chimique dans les eaux de surface par échantillonnage passif.

1.2.1. Recommandations pour une qualité optimale des données DGT

Mes travaux ont permis de mettre en avant la nécessité de prendre en compte et de considérer la qualité des données DGT dans l'ensemble des études, et d'émettre les recommandations suivantes permettant d'optimiser la qualité des données produites :

- réaliser les étapes de confection et de montage des DGT en salle blanche en laboratoire afin d'éviter toute contamination, notamment pour la mesure du mercure ;
- mesurer les niveaux des blancs DGT (à minima un triplicat de blancs par type de DGT, par étude, par lot de phase réceptrice et/ou de gel diffusif et par étape de montage et/ou de démontage) afin de prendre en compte les éventuelles contaminations survenant durant les étapes de confection, montage, démontage, élution et analyse ;
- déterminer les limites de quantification en concentration labiles dans l'eau à partir des limites de quantification des méthodes d'analyse, des niveaux des blancs DGT et des caractéristiques d'exposition sur chaque étude (température de l'eau, temps d'exposition) ;
- déployer les DGT systématiquement en triplicat ou plus afin d'obtenir un résultat robuste ; cette précaution permet ensuite de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus et de les considérer comme non valides lorsque l'écart type relatif (RSD) est supérieur à 50 %. A partir de ce seuil, les résultats ne sont pas pris en compte pour l'ensemble des contaminants puisque l'incertitude associée au résultat devient importante.

La reproductibilité des résultats dépend du métal considéré (Figure 65). En effet, sur l'ensemble des métaux étudiés, la reproductibilité moyenne des données obtenues par DGT est égale en moyenne à 31 % et comprise entre 18 % pour l'arsenic et 44 % pour le fer (31 % pour le mercure). Cette reproductibilité est en moyenne 2.2 fois plus élevée (1.1 à 3.4) que l'incertitude de la méthode analytique utilisée pour l'eau de surface (ICP-MS), égale en moyenne à 15 % et comprise entre 9 % pour le mercure et 20 % pour le zinc (17 % pour l'arsenic). De plus, à cette incertitude analytique, il faudrait ajouter l'incertitude liée au prélèvement qui est difficile à évaluer et donc rarement déterminée. Néanmoins, plusieurs études menées par Aquaref en France ont permis d'évaluer ces incertitudes globales (Ghestem 2009, Schiavone *et al.* 2011, Miège *et al.* 2012, Dabrin *et al.* 2016a, Guigues et Lepot 2016) qui sont comparables à celles obtenues pour l'échantillonnage passif.

Conclusion et perspectives

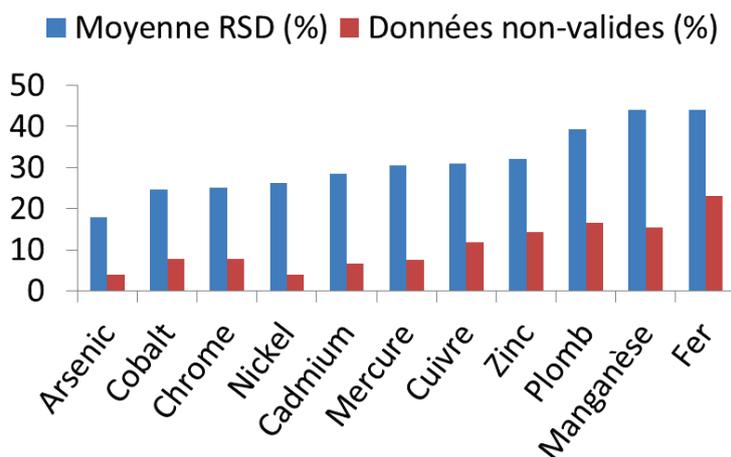


Figure 65 : RSD moyen (%) et % de données non-valides pour chaque métal étudié en considérant l'ensemble des données des campagnes terrain de cette thèse

1.2.2. Recommandations pour l'utilisation des DGT en fonction des conditions du milieu d'exposition

Les différentes applications des DGT en milieu contrastés menées durant cette thèse ont également permis de formuler les recommandations quant à leur utilisation en fonction des conditions du milieu d'exposition :

- il est nécessaire, dans des milieux où la concentration en MES est élevée, i.e. supérieure à 0.5 g.L^{-1} , de déployer les DGT en nombre important (> 3) puisque cette forte concentration en MES engendre une dispersion importante des résultats obtenus, comme ce fut le cas lors des opérations de gestion sédimentaire sur le Rhône en 2016 ;
- les mesures des concentrations en mercure par DGT doivent être interprétées avec précaution dans des milieux où la production de mercure gazeux Hg^0 est favorisée (faible hauteur d'eau, faibles concentrations en MES et fort ensoleillement) puisque ce dernier semble être échantillonné par la DGT, comme mis en évidence notamment sur la Deûle et le Gier mais également sur le bassin versant du lac Rapel au Chili ;
- l'utilisation d'un coefficient de diffusion moyen pour l'ensemble des formes chimiques d'un contaminant (comme pour l'arsenic où un coefficient de diffusion unique est couramment utilisé pour As^{III} et As^{V} ou comme pour le mercure où un coefficient de diffusion unique est couramment utilisé pour Hg^{II} et MeHg) peut entraîner des sur ou des sous-estimations des concentrations labiles (comme pour l'arsenic dans le cas des opérations de gestion sédimentaires ou pour le mercure avec l'échantillonnage du Hg^0 sur les sites du Gier et de la Deûle notamment). Ainsi, l'utilisation de ces échantillonneurs passifs nécessite des informations préalables sur la spéciation des espèces afin d'étudier les variations spatio-temporelles des concentrations labiles comme par exemple pour l'arsenic et le mercure. Ce constat permet de mettre en avant l'intérêt majeur des études de spéciation permettant d'éviter les erreurs potentielles liées à l'utilisation d'un coefficient de diffusion global pour une espèce alors que les différentes formes chimiques de cette espèce possèdent des coefficients de diffusion différents.

1.2.3. Intégration de la variabilité spatio-temporelle des concentrations en métaux à diverses échelles

L'exposition de DGT en divers milieu contrastés a permis de mettre en évidence la capacité d'intégration des variations spatio-temporelles des concentrations en métaux à de multiples échelles spatiales :

- un seul site pour les études sur le Gier à Givors et la Deûle à Aubry ;
- 3 sites sur 160 km de linéaire fluvial sur le Rhône ;
- 10 sites répartis sur un bassin versant de 800 km² au Chili.

Elles ont également souligné cette capacité d'intégration à différentes échelles temporelles :

- échelle diurne/journalière sur la Deûle ;
- échelle hebdomadaire sur la Deûle, le Rhône et le Chili ;
- échelle mensuelle sur le Rhône et le Gier ;
- échelle annuelle sur le Gier.

Cette capacité d'intégration des variations temporelles des concentrations en métaux a ainsi été démontrée dans plusieurs contextes dans lesquelles ces variations ont diverses origines :

- opérations de gestion sédimentaire sur le Rhône ;
- remobilisation de sédiments contaminés en lien avec le trafic fluvial sur la Deûle ;
- variations diurnes des concentrations en lien avec les réactions de photoréduction sur la Deûle et le Gier ;
- crues et périodes d'étiage sur le Gier et le bassin versant du lac Rapel ;
- stratification et mélange vertical des eaux en contexte lacustre sur le lac Rapel.

1.2.4. Conclusion sur les limites de quantification de l'échantillonnage passif en rapport avec l'échantillonnage ponctuel

Les différentes applications des DGT en milieu contrastés menées durant cette thèse ont permis de souligner leur avantage pour améliorer les limites de quantification des métaux (Tableau 23 et Annexe 4). En effet, bien que les conditions d'exposition (durée et température notamment) aient une influence sur les limites de quantification des concentrations labiles en métaux, ces LQ sont inférieures à celles de l'échantillonnage ponctuel pour tous les métaux sauf Hg. Ainsi, pour des temps d'exposition compris entre 45 h et 19 jours et pour des températures comprises entre 2.4 et 23.1°C, les DGT permettent une meilleure quantification de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd et Pb via un abaissement des LQ d'un facteur 2 à 500. Pour Hg, les limites de quantification sont en général similaires via les deux techniques d'échantillonnage voire supérieures pour les DGT dans le cas de temps de déploiements faibles (48 h), lors de leur exposition sur le bassin versant du lac Rapel par exemple. Cette différence entre le mercure et les autres métaux repose sur le fait que deux techniques d'analyse distinctes sont utilisées pour mesurer le mercure dans les échantillons ponctuels (CV-AFS) et dans les phases réceptrices 3M des DGT (DMA) alors que les métaux sont mesurés par une technique unique (ICP-MS). La technique utilisée pour mesurer le mercure dans les phases réceptrices DGT est une technique moins sensible. En effet, les limites de quantification sont plus élevées (0.25 ng.L⁻¹ par CV-AFS pour les échantillons ponctuels et 0.03 ng pour les phases réceptrices DGT ou 1 ng.L⁻¹ pour les échantillons ponctuels par DMA). Les DGT n'ont pas permis

Conclusion et perspectives

d'améliorer la limite de quantification du mercure sur le bassin versant du Lac Rapel mais nous avons choisi cette durée d'exposition au préalable en considérant les données qui étaient à notre disposition sur la forte contamination en mercure de ce bassin versant (Pizarro *et al.* 2010b). En effet, les données préalablement publiées sont très importantes sur les milieux que l'on souhaite étudier puisqu'elles nous permettent de déterminer la stratégie d'échantillonnage à adopter. Néanmoins, ces informations ne sont pas toujours fiables et les contraintes de terrain ne permettent pas toujours de réaliser la stratégie d'échantillonnage qui devait être mise en place. Plus le temps d'exposition des DGT sera long et plus il permettra d'améliorer les limites de quantification. Cependant, un temps d'exposition trop important peut mener à une sous-estimation des concentrations en raison d'une saturation de la phase réceptrice ou de la formation d'une épaisse couche de diffusion limite, faisant obstacle à la diffusion des contaminants dans le gel diffusif de la DGT (Zhang et Davison 1995, Díez et Giaggio 2018). Ainsi, le choix du temps d'exposition des DGT nécessite un compromis entre l'amélioration des performances de mesures, notamment de la LQ, et les contraintes de terrain. Sur la plupart des sites français, un temps d'exposition compris entre 7 et 14 jours semble cependant approprié.

Conclusion et perspectives

Tableau 23 : Récapitulatif des limites de quantification obtenues pour la fraction labile des métaux à partir des échantillons passifs DGT (en $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sauf pour Hg en $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$) ; les limites de quantification sont indiquées en rouge lorsqu'elles sont supérieures pour l'échantillonnage passif par rapport à l'échantillonnage ponctuel

Etude - Site	Date	Min/Max	Durée d'exposition (j)	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	
Rhône - Tous sites	Avant chasse	Min	6.9	0.008	0.001	0.13	0.001	0.014	0.06	0.07	0.008	0.003	0.001	0.40	
		Max	7			0.14		0.015	0.07					0.43	
	Pendant chasse	Min	12.8	0.004	0.001	0.07	0.001	0.007	0.03	0.04	0.003	0.004	0.001	0.001	0.21
		Max	13.1					0.008							0.004
Deûle - Auby	Après chasse	Min	13	0.003	0.001	0.06	0.001	0.006	0.03	0.03	0.004	0.001	0.000	0.20	
		Max		0.004		0.07		0.007						0.04	0.21
	Semaine 1	-	-	0.002	0.010	0.20	0.001	0.005	0.01	0.002	-	0.001	0.001	0.30	
	Semaine 2	-	-	0.002	0.010	0.20	0.001	0.005	0.01	0.002	-	0.001	0.001	0.001	0.29
Gier - Givors	Toutes périodes	Min	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15	
		Max	19											0.29	
Bassin versant du Lac Rapel - Tous sites	Toutes périodes	Min	1.9	0.021	0.367	0.70	0.007	0.037	1.7	0.18	0.021	0.004	0.013	1.04	
		Max	2.0	0.026	0.440	0.84	0.009	0.045	2.1	0.21	0.025			0.016	1.26

1.2.5. Conclusion sur la labilité des métaux étudiés

Les différentes applications des DGT en milieu contrastés (rivières : Rhône, Deûle, Gier et 7 rivières sur le bassin versant du Lac Rapel ; lac Rapel) menées durant cette thèse ont permis de mettre en évidence les différences de labilité des contaminants puisque les concentrations labiles mesurées par DGT représentent une fraction plus ou moins importante des concentrations dissoutes (Figure 66). Cette différence entre la fraction dissoute et la fraction labile mesurée par DGT est souvent avancée comme un inconvénient de ces échantillonneurs passifs pour leur transfert vers les opérationnels notamment dans le cadre réglementaire DCE. En effet, les NQE actuelles, exprimées en concentrations dissoutes ne semblent pas être transposables « telles quelles » pour une surveillance par DGT, notamment pour les métaux peu labiles. Les conditions de labilité diffèrent parfois selon les conditions physico-chimiques ou redox du milieu aquatique étudié. Cependant, pour certains métaux, le pourcentage de labilité est quasiment identique pour l'ensemble des données acquises. En effet, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.5 (concentrations labiles en fonction des concentrations dissoutes), le cobalt, le manganèse, le nickel et le zinc semblent avoir un pourcentage de labilité relativement constant et respectivement égal en moyenne à 38, 52, 103, 106 %. Ainsi, les concentrations labiles et dissoutes sont similaires pour le nickel et le zinc pour l'ensemble des systèmes étudiés dans cette thèse. Pour ces métaux, l'application de facteurs permettant de calculer la concentration de ces métaux dissous en fonction de la concentration de ces métaux labiles et inversement peut ainsi être envisagée. Pour le cadmium et le plomb, le coefficient de corrélation est également supérieur à 0.5 mais le faible nombre de données collectées ($n = 7$ et $9/26$, respectivement), dû aux faibles concentrations de ces métaux souvent inférieures aux LQ, et le faible nombre de sites étudiés ($n = 5/15$) ne permettent pas de conclure et de généraliser sur la labilité de ces contaminants dans les eaux douces de surface. Pour les autres contaminants (Cr, Fe, Cu, As et Hg), le pourcentage de labilité dépend des conditions du milieu. Il est également important de souligner que les différences entre les concentrations labiles et concentrations dissoutes peuvent également être expliquées par des variabilités temporelles des concentrations puisque les mesures de concentration dissoutes sont des mesures ponctuelles et non des mesures intégratives. En effet, les concentrations dissoutes sont obtenues à partir d'une moyenne des concentrations dissoutes retrouvées dans les échantillons ponctuels prélevés, à minima, lors de l'exposition et lors du retrait des DGT, en fonction de la stratégie d'échantillonnage mise en place répondant à l'objectif spécifique de l'étude menée.

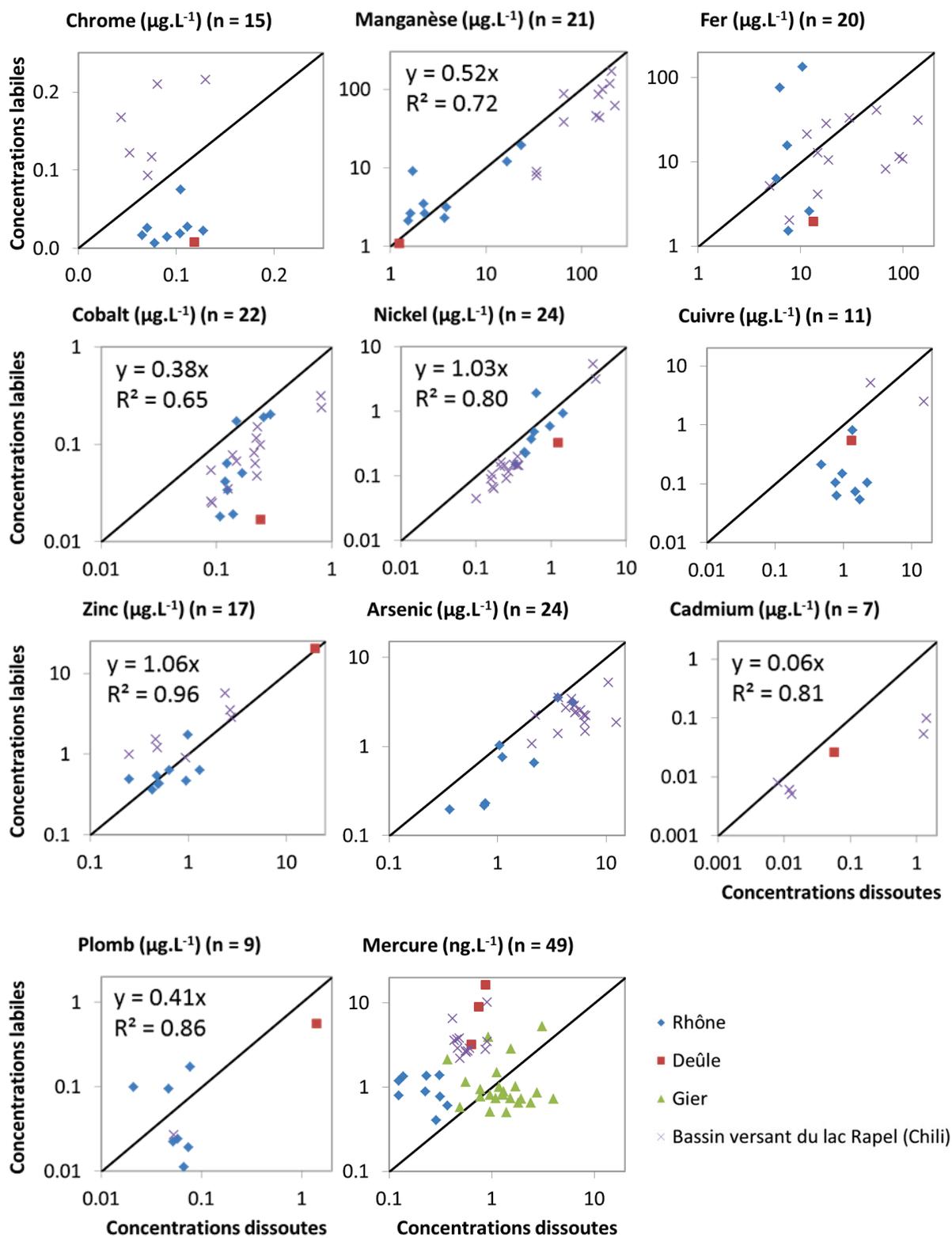


Figure 66 : Concentrations labiles mesurées par DGT en fonction des concentrations dissoutes pour les campagnes terrain de cette thèse, regroupées par métal

2. Perspectives

2.1. Questions scientifiques en suspens

Les échantillonneurs passifs de type DGT pour la mesure des métaux labiles ont été conçus il y a 25 ans (Davison et Zhang 1994) ; ils ont été développés pour de plus en plus d'éléments et de molécules organiques au fur et à mesure des années (Garmo *et al.* 2003). A ce jour, DGT Research commercialise des DGT pour :

- les métaux cationiques : Al, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, MeHg, Mg, Mn, Ni, Pb, U, Zn ;
- les terres-rares : La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ;
- les métaux neutres, anioniques et les oxyanions : As, Cr, Mo^{+VI}, NO₃⁻, PO₄²⁻, Se^{+IV}, Sb^{+V}, S²⁻, Tc, V^{+V}, W^{+VI} ;
- les substances organiques : antibiotiques et autres substances pharmaceutiques ;
- bisphénols ;
- produits ménagers et produits d'hygiène ;
- drogues illicites ;
- pesticides et herbicides.

De multiples applications de ces échantillonneurs passifs sont recensées dans la littérature pour de nombreux métaux et mettent largement en évidence les avantages des DGT. Les études menées en laboratoire sur la caractérisation des propriétés de cet outil reposent sur la détermination des rendements d'extraction, des coefficients de diffusions et s'appliquent à déterminer un domaine d'application en termes de pH et de force ionique (Gorny *et al.* 2015). Néanmoins, en milieu fortement contaminé, Zhang *et al.* (2014) ont mis en évidence une des limites de cet échantillonneur passif, c'est-à-dire l'existence de réactions de compétition pour l'adsorption des contaminants sur la phase réceptrice (notamment entre K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ et NH₄⁺ sur la phase réceptrice Amberlite). A ce jour, cette limite est peu étudiée et peu prise en compte dans les études de terrain.

En outre, peu d'études portent sur la spéciation des métaux avec une seule DGT ; la plupart d'entre elles utilisant 2 DGT distinctes pour étudier diverses formes chimiques d'un métal (Bennett *et al.* 2011, Rolisola *et al.* 2014, Gorny *et al.* 2015). Cependant, les études de spéciation utilisant deux DGT distinctes impliquent également en laboratoire deux « traitements » différents, voire deux techniques analytiques différentes. En comparaison, une unique DGT équipée d'une phase réceptrice Chelex permet suite à un unique traitement de mesurer la concentration de dizaines de métaux dans les milieux aquatiques. Ainsi, les techniques de spéciation semblent peu adaptées pour un transfert de l'outil vers les « opérationnels » pour des études de routine par manque de praticité.

Très peu d'études s'intéressent aux mécanismes physico-chimiques d'adsorption des métaux sur les phases réceptrices. Cependant, bien que les phases réceptrices soient sélectionnées pour leur spécificité d'adsorption des métaux d'intérêt, cette forte affinité peut présenter des soucis lors de l'extraction. En effet, la forte affinité des métaux pour les phases réceptrices nécessite l'utilisation d'extractants forts qui engendrent, dans le cas de l'arsenic par exemple, une perte d'information sur la spéciation des espèces fixées lors de leur désorption.

En outre, d'autres propriétés propres à la phase réceptrice et à son extraction engendrent des difficultés d'analyse, comme par exemple pour le mercure dont l'analyse par double dilution

isotopique semble être aléatoirement perturbée. Ces perturbations n'étant pas retrouvées pour les analyses du mercure et du méthylmercure dans les eaux par double dilution isotopique, celles-ci semblent dues soit à la nature de l'extractant employé, soit à la nature de la phase réceptrice en elle-même.

Si l'on souhaite étudier la spéciation des métaux par échantillonnage passif, il semble donc nécessaire de mieux comprendre le processus d'adsorption de ces derniers sur les phases réceptrices ce qui permettrait par la suite d'adapter les méthodes d'extraction en fonction des mécanismes mis en jeu. Ces connaissances complémentaires peuvent par exemple être obtenues par des techniques d'analyse permettant de mettre en évidence les environnements et d'identifier les liaisons chimiques comme la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectroscopie Raman.

2.2. Vers un outil encore plus opérationnel

Depuis une petite dizaine d'années, de nombreuses études visent à évaluer l'applicabilité des échantillonneurs passifs dans le contexte réglementaire de la directive cadre sur l'eau (Mazzella *et al.* 2011, Gonzales *et al.* 2013, Bernard 2018) et des projets sont encore en cours sur cette thématique (RSP : Réseau de Surveillance Prospective – Aquaref) (Mathon *et al.* 2017). Néanmoins, le cap du transfert des compétences de l'échantillonnage passif dans les milieux aquatiques n'a pas été franchi à grande échelle à ce jour, même si des formations « pilotes » sont mises en place dans le cadre du projet RSP et que quelques applications ont vu le jour comme c'est le cas dans les DROM par l'Ifremer en raison de contraintes techniques liées à la conservation des échantillons lors du rapatriement en métropole pour analyse, ou au Royaume-Uni où les échantillonneurs passifs sont utilisés dans les programmes de surveillance au niveau national. Les conclusions des études permettant d'évaluer la capacité des échantillonneurs passifs dans le contexte de la DCE sont la plupart du temps similaires dans leur globalité. Elles pointent du doigt les avantages des échantillonneurs passifs en termes de conservation des échantillons, abaissement des limites de quantification et meilleure représentativité temporelle par rapport aux prélèvements ponctuels. De plus, les problèmes de contamination des échantillons sont plus rares via l'utilisation d'échantillonneurs passifs plutôt qu'avec les prélèvements ponctuels. Néanmoins, le gain de représentativité temporelle implique 2 déplacements sur le terrain au lieu d'un pour un prélèvement ponctuel habituellement réalisé 4 à 12 fois par an indépendamment des conditions environnementales dans le cadre de la DCE. En outre, la mise en place d'une surveillance des milieux aquatiques via l'échantillonnage passif impose de mettre en œuvre d'importantes actions de formation (actuellement en test dans le cadre du projet RSP) à destinations de différents publics :

- les responsables des programmes de surveillance vis-à-vis des stratégies à mettre en place sur les différents sites (types d'échantillonneur, stratégie d'échantillonnage) en fonction de la problématique posée leur permettant de développer des capacités d'expertise et de conseil dans le domaine afin de garantir l'efficacité de la mise en œuvre des échantillonneurs passifs ;
- les agents préleveurs vis-à-vis du conditionnement spécifique des échantillonneurs passifs, des techniques d'exposition à mettre en œuvre et des mesures annexes à réaliser en parallèle de l'exposition comme la température dans le cas d'exposition de DGT ;

Conclusion et perspectives

- les laboratoires d'analyse vis-à-vis des techniques de traitement d'échantillons après exposition et avant analyse puis de leur analyse ;
- les personnes en charge de l'interprétation des données vis-à-vis des calculs à mettre en œuvre pour déterminer les concentrations dans le milieu aquatique à partir des masses de contaminants accumulées dans l'échantillonneur.

De plus, plus spécifiquement dans le cas des DGT, des réticences sont émises quant à la fraction labile échantillonnée par l'outil, différente du dissous total échantillonné via le prélèvement ponctuel. Néanmoins, cette différence peut également être abordée comme avantageuse puisque la fraction labile est souvent associée à la fraction biodisponible et susceptible d'être bioaccumulée par les organismes. Ainsi, dans le but de caractériser l'exposition des milieux aquatiques aux contaminants chimiques, cette fraction peut s'avérer plus pertinente que la fraction dissoute totale dont une partie ne sera pas biodisponible. Cependant, un changement de fraction d'intérêt dans l'évaluation de l'état des milieux aquatiques impose également une révision des normes de qualité environnementale qui sont actuellement exprimées pour la fraction totale dissoute et non pour la fraction labile.

Aussi, la surveillance des 8 métaux pris en compte dans l'évaluation de l'état des eaux dans le cadre de la DCE implique l'utilisation de 3 outils différents d'échantillonnage passif puisque le mercure et l'arsenic ne sont pas échantillonnés à l'aide de la DGT Chelex (permettant la mesure de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn). Pour leur transfert vers les opérationnels, par exemple dans le cadre réglementaire de la surveillance des eaux de surface (DCE), ces 3 types de DGT (DGT-CH pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn ; DGT-FH pour As et DGT-3M pour Hg) sont disponibles commercialement chez DGT Research. DGT Research propose également une phase réceptrice combinant une phase réceptrice Chelex et une phase réceptrice Metsorb® (dioxyde de titane) permettant d'échantillonner simultanément les espèces cationiques et anioniques soit Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et As. Il est également possible de confectionner ces DGT au laboratoire mais le « cross-linker » breveté par DGT Research et nécessaire à la confection devra tout de même être commandé chez DGT Research. De plus, la confection de ces échantillonneurs passifs au laboratoire nécessite de disposer d'équipements de pointe et répondant à des normes de propreté afin de limiter les contaminations des DGT avant leur exposition (salle blanche et hotte à flux laminaire dédiées par exemple). Dans les deux cas, des contrôles qualité devront être mis en place pour garantir la qualité des données obtenues grâce aux échantillonneurs passifs : blancs, triplicats, etc. Ces contrôles qualité peuvent également constituer un frein à la transférabilité de ces outils puisqu'ils engendrent des coûts supplémentaires bien que ces contrôles qualités soient également nécessaires dans le cadre d'autres techniques d'échantillonnage comme l'échantillonnage ponctuel.

Le calcul des concentrations dans le milieu aquatique à partir des masses de métaux accumulés dans l'échantillonneur implique en outre l'acquisition préalable de données de calibration en laboratoire. En effet, dans le cas des DGT, ce calcul implique de connaître les coefficients de diffusion des métaux d'intérêt dans le gel diffusif employé. Ces coefficients de diffusion sont donnés dans la littérature ou déterminés en laboratoire puisqu'ils sont dépendants des techniques de confection et des produits utilisés. Il est ainsi conseillé de réévaluer ces coefficients de diffusion en laboratoire avant utilisation des DGT *in-situ*. En routine, la détermination de ces coefficients de diffusion pourrait être réalisée par l'équipe recherche et développement d'un laboratoire d'analyse plutôt qu'uniquement par des laboratoires de recherche comme c'est le cas actuellement.

L'utilisation des échantillonneurs passifs n'étant ni recommandée, ni obligatoire dans le cadre réglementaire et leur vulgarisation n'étant pas largement développée, leur transfert vers les opérationnels semble encore difficile à l'heure actuelle sans déployer vastement et à destination de larges publics des actions de formation et de vulgarisation de ces outils dont les intérêts ne font plus doute au sein de la communauté scientifique et dont les applications se multiplient dans divers contextes et pour diverses échelles spatiales et temporelles comme démontré durant cette thèse.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Adra, A. (2014). Structure and reactivity of iron and aluminum oxyhydroxides downstream of an acid mine drainage Thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- AFNOR (1997). Water analysis - Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC). Paris, AFNOR. **NF EN 1484**.
- AFNOR (1999). Water quality — Determination of dissolved Li+, Na+, NH₄⁺, K+, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ using ion chromatography — Method for water and waste water. Paris, AFNOR. **NF EN ISO 14911**.
- AFNOR (2000). Characterization of sludges - Determination of trace elements and phosphorus - Aqua regia extraction methods. Paris, AFNOR. **NF EN 13346**.
- AFNOR (2002). Water Quality - Digestion For The Determination Of Selected Elements In Water - Part 1: Aqua Regia Digestion. Paris, AFNOR. **NF EN ISO 15587**.
- AFNOR (2003). Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques. **XP T90-220**.
- AFNOR (2005). Water quality - Determination of suspended solids - Method by filtration through glass fibre filters. **NF EN 872**.
- AFNOR (2009a). Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire. Paris, AFNOR. **NF T90-210**.
- AFNOR (2009b). Water quality - Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate. Paris, AFNOR. **NF EN ISO 10304-1**.
- AFNOR (2013). Qualité de l'eau - Détermination de quatre formes chimiques de l'arsenic - Méthode par chromatographie liquide à haute pression (CLHP) couplée à un spectromètre de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS). Paris, AFNOR. **XP T90-140**.
- AFNOR (2016a). Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration. **NF EN ISO 14644-1**.
- AFNOR (2016b). Water quality - Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) - Part 2: Determination of selected elements including uranium isotopes. Paris, AFNOR. **NF EN ISO 17294-2**.
- Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse (2019a). Données brutes : Gier à Givors. <http://sierm.eaurmc.fr/surveillance/eaux-superficielles/etat-qualitatif.php?station=06097000&codeRegion=84&codeDept=69&codeCommune=69091&bassin=3&sousBassinVersant=Gier&coursdeau=GIER&fichier=eau-sup-06097000-2010-2019-sandre.zip>
- Agence de l'eau Rhône-Méditerranée-Corse (2019b). Données brutes : Rhône à Jons. <http://sierm.eaurmc.fr/surveillance/eaux-superficielles/telechargement-qualite.php?station=06092500&codeRegion=&codeDept=&codeCommune=&bassin=&sousBassinVersant=&coursdeau=RHONE&numeroPage=2>
- Agence Française pour la Biodiversité and Bureau de Recherches Géologiques et Minières (2015). Naiades - Données sur la qualité des eaux de surface. <http://www.naiades.eaufrance.fr/>
- Allan, I. J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G. A., Fouillac, A. M. and Greenwood, R. (2007). "Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations." Journal of Environmental Monitoring **9**(7): 672-681.
- Allan, I. J., Knutsson, J., Guigues, N., Mills, G. A., Fouillac, A. M. and Greenwood, R. (2008). "Chemcatcher® and DGT passive sampling devices for regulatory monitoring of trace metals in surface water." Journal of Environmental Monitoring **10**(7): 821-829.

Références bibliographiques

- Allison, J. D. and Allison, T. L. (2005). Partition Coefficients For Metals In Surface Water, Soil, And Waste, U.S. Environmental Protection Agency: 1-93.
- Andreae, M. O. and Andreae, T. W. (1989). "Dissolved arsenic species in the Schelde estuary and watershed, Belgium." Estuarine, Coastal and Shelf Science **29**(5): 421-433.
- Andreae, M. O., Byrd, J. T. and Froehlich, P. N. (1983). "Arsenic, antimony, germanium, and tin in the Tejo estuary, Portugal: modeling a polluted estuary." Environmental Science & Technology **17**(12): 731-737.
- Andrew, T. E., Cabrera, S. and Montecino, V. (1989). "Diurnal changes in zooplankton respiration rates and the phytoplankton activity in two Chilean lakes." Hydrobiologia **175**(2): 121-135.
- Antić-Mladenović, S., Frohne, T., Kresović, M., Stärk, H.-J., Tomić, Z., Ličina, V. and Rinklebe, J. (2017). "Biogeochemistry of Ni and Pb in a periodically flooded arable soil: Fractionation and redox-induced (im)mobilization." Journal of Environmental Management **186**: 141-150.
- Aposhian, H. V. and Aposhian, M. M. (2006). "Arsenic Toxicology: Five Questions." Chemical Research in Toxicology **19**(1): 1-15.
- Arai, Y., Elzinga, E. J. and Sparks, D. L. (2001). "X-ray Absorption Spectroscopic Investigation of Arsenite and Arsenate Adsorption at the Aluminum Oxide–Water Interface." Journal of Colloid and Interface Science **235**(1): 80-88.
- Azcue, J. M., Mudroch, A., Rosa, F. and Hall, G. E. M. (1994). "Effects of abandoned gold mine tailings on the arsenic concentrations in water and sediments of jack of clubs lake, B.C." Environmental Technology **15**(7): 669-678.
- Azcue, J. M. and Nriagu, J. O. (1995). "Impact Of Abandoned Mine Tailings On The Arsenic Concentrations In Moira Lake, Ontario." Journal of Geochemical Exploration **52**(1-2): 81-89.
- Babiarz, C. L., Hurley, J. P., Hoffmann, S. R., Andren, A. W., Shafer, M. M. and Armstrong, D. E. (2001). "Partitioning of total mercury and methylmercury to the colloidal phase in freshwaters." Environmental Science and Technology **35**(24): 4773-4782.
- Baeyens, W., Leermakers, M., Papina, T., Saprykin, A., Brion, N., Noyen, J., De Gieter, M., Elskens, M. and Goeyens, L. (2003). "Bioconcentration and Biomagnification of Mercury and Methylmercury in North Sea and Scheldt Estuary Fish." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **45**(4): 498-508.
- Barringer, J. L., Bonin, J. L., Deluca, M. J., Romagna, T., Cenno, K., Alebus, M., Kratzer, T. and Hirst, B. (2007). "Sources and temporal dynamics of arsenic in a New Jersey watershed, USA." Science of the Total Environment **379**(1): 56-74.
- Battaglia-Brunet, F., Dictor, M.-C., Lett, M.-C. and Bertin, P. N. (2008). "Bioremédiation d'eaux contaminées par l'arsenic." Techniques de l'ingénieur Bioprocédés dans les domaines de l'énergie et de l'environnement base documentaire : TIB161DUO(ref. article : in91).
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T. and Jolley, D. F. (2010). "New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium(IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent." Analytical Chemistry **82**(17): 7401-7407.
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T. and Jolley, D. F. (2011). "Speciation of Dissolved Inorganic Arsenic by Diffusive Gradients in Thin Films: Selective Binding of As-III by 3-Mercaptopropyl-Functionalized Silica Gel." Analytical Chemistry **83**(21): 8293-8299.
- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T., Zhao, H. and Jolley, D. F. (2012a). Arsenic mobilization in sediments: An investigation using in situ sampling techniques. 4th International Congress on Arsenic in the Environment, As 2012, Cairns, QLD.

Références bibliographiques

- Bennett, W. W., Teasdale, P. R., Panther, J. G., Welsh, D. T., Zhao, H. J. and Jolley, D. F. (2012b). "Investigating Arsenic Speciation and Mobilization in Sediments with DGT and DET: A Mesocosm Evaluation of Oxic-Anoxic Transitions." Environmental Science & Technology **46**(7): 3981-3989.
- Benson, L. and Spencer, R. (1983). A Hydrochemical Reconnaissance Study Of The Walker River Basin, California And Nevada.
- Bernard, M. (2018). Large-scale deployment of POCIS for the evaluation of pesticide contamination in surface waters : contribution and complementarity within the Adour-Garonne basin monitoring networks Thesis, Université de Bordeaux.
- Birch, G., Siaka, M. and Owens, C. (2001). "The Source of Anthropogenic Heavy Metals in Fluvial Sediments of a Rural Catchment: Coxs River, Australia." Water, Air, and Soil Pollution **126**(1): 13-35.
- Bissen, M. and Frimmel, F. H. (2003a). "Arsenic — a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility." Acta hydrochimica et hydrobiologica **31**(1): 9-18.
- Bissen, M. and Frimmel, F. H. (2003b). "Arsenic — a Review. Part II: Oxidation of Arsenic and its Removal in Water Treatment." Acta hydrochimica et hydrobiologica **31**(2): 97-107.
- Bloom, N. (1989). "Determination of Picogram Levels of Methylmercury by Aqueous Phase Ethylation, Followed by Cryogenic Gas Chromatography with Cold Vapour Atomic Fluorescence Detection." Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences **46**(7): 1131-1140.
- Bloom, N. S., Moretto, L. M., Scopece, P. and Ugo, P. (2004). "Seasonal cycling of mercury and monomethyl mercury in the Venice Lagoon (Italy)." Marine Chemistry **91**(1-4): 85-99.
- Bodaly, R. A., John, W. M. R. and Flett, R. J. (1998). "Effect of Urban Sewage Treatment on Total and Methyl Mercury Concentrations in Effluents." Biogeochemistry **40**(2/3): 279-291.
- Bonnelye, V. (2015). Acid Mine Drainage: Case Study of One of the Largest Copper Mine Sites in the World. Australia, SUEZ Environnement.
- Bowden, W. B. (1984). "A nitrogen-15 isotope dilution study of ammonium production and consumption in a marsh sediment." Limnology and Oceanography **29**(5): 1004-1015.
- Bratkič, A., Klun, K. and Gao, Y. (2019). "Mercury speciation in various aquatic systems using passive sampling technique of diffusive gradients in thin-film." Science of the Total Environment **663**: 297-306.
- Braungardt, C., Achterberg, E. P. and Nimmo, M. (1998). "On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain." Analytica Chimica Acta **377**(2-3): 205-215.
- Bretier, M., Dabrin, A., Bessueille-Barbier, F. and 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.
- Brugmann, L., Hallberg, R., Larsson, C. and Loffler, A. (1997). "Changing redox conditions in the Baltic Sea deep basins: Impacts on the concentration and speciation of trace metals." Ambio **26**(2): 107-112.
- Buffle, J. and Chalmers, R. A. (1988). Complexation reactions in aquatic systems, John Wiley and Sons Inc., New York, NY; None.
- Burdige, D. J. (1993). "The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments." Earth-Science Reviews **35**(3): 249-284.
- Cáceres, V. L., Gruttner, D. E. and Contreras, N. R. (1992). "Water Recycling in Arid Regions: Chilean Case." Ambio **21**(2): 138-144.
- Canário, J. and Vale, C. (2004). "Rapid release of mercury from intertidal sediments exposed to solar radiation: a field experiment." Environmental Science & Technology **38**(14): 3901-3907.

Références bibliographiques

- Canda, T. (2018). "Meteociel - Climatologie mensuelle de Lille (59)." from <http://www.meteociel.fr/climatologie/villes.php?code=7015&mois=7&annee=2017>.
- Carpentier, D., Haas, J., Olivares, M. and de la Fuente, A. (2017). "Modeling the multi-seasonal link between the hydrodynamics of a reservoir and its hydropower plant operation." *Water (Switzerland)* **9**(6).
- Castelle, S., Schäfer, J., Blanc, G., Dabrin, A., Lancelleur, L. and Masson, M. (2009). "Gaseous mercury at the air–water interface of a highly turbid estuary (Gironde Estuary, France)." *Marine Chemistry* **117**(1): 42-51.
- Castillo, A., Rodriguez-Gonzalez, P., Centineo, G., Roig-Navarro, A. F. and Alonso, J. I. G. (2010). "Multiple Spiking Species-Specific Isotope Dilution Analysis by Molecular Mass Spectrometry: Simultaneous Determination of Inorganic Mercury and Methylmercury in Fish Tissues." *Analytical Chemistry* **82**(7): 2773-2783.
- Cattani, I., Spalla, S., Beone, G. M., Del Re, A. A. M., Boccelli, R. and Trevisan, M. (2008). "Characterization of mercury species in soils by HPLC-ICP-MS and measurement of fraction removed by diffusive gradient in thin films." *Talanta* **74**(5): 1520-1526.
- Chapin, T. P. (2015). "High-frequency, long-duration water sampling in acid mine drainage studies: A short review of current methods and recent advances in automated water samplers." *Applied Geochemistry* **59**: 118-124.
- Chatterjee, S., Moogoui, R. and Gupta, D. K. (2017). Arsenic: Source, Occurrence, Cycle, and Detection. *Arsenic Contamination in the Environment: The Issues and Solutions*. D. K. Gupta and S. Chatterjee. Cham, Springer International Publishing: 13-35.
- Clarisse, O. and Hintelmann, H. (2006). "Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT)." *Journal of Environmental Monitoring* **8**(12): 1242-1247.
- CNR (2014). Comité Technique Franco-Suisse Sur La Gestion Sédimentaire Du Rhône Genevois Et Du Haut-Rhône Français 294.
- Cockell, K. A., Hilton, J. W. and Bettger, W. J. (1991). "Chronic toxicity of dietary disodium arsenate heptahydrate to juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **21**(4): 518-527.
- Colaco, C. D., Yabuki, L. N. M., Rolisola, A. M., Menegario, A. A., de Almeida, E., Suarez, C. A., Gao, Y., Corns, W. T. and do Nascimento, V. F. (2014). "Determination of mercury in river water by diffusive gradients in thin films using P81 membrane as binding layer." *Talanta* **129**: 417-421.
- Collier, K. J. (2002). "Effects of flow regulation and sediment flushing on instream habitat and benthic invertebrates in a New Zealand river influenced by a volcanic eruption." *River Research and Applications* **18**(3): 213-226.
- Combest, K. B. (1991). "Trace-Metals In Sediment - Spatial Trends And Sorption Processes." *Water Resources Bulletin* **27**(1): 19-28.
- Copaja, S. V., Munoz, G. S., Nunez, V. R., Perez, C., Vila, I. and Veliz, D. (2016a). "Effects of a Dam Reservoir on the Distribution of Heavy Metals in Two Chilean Native Freshwater Fish Species." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **97**(1): 24-30.
- Copaja, S. V., Nuñez, V. R. and Véliz, D. E. (2016b). "Distribution of arsenic and mercury in the aquatic ecosystem of the five Chilean reservoirs." *Journal of the Chilean Chemical Society* **61**(4): 3181-3187.
- Cossa, D., Averty, B., Bretaudeau, J. and Sénard, A.-S. (2004). *Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines ; Dosage du mercure total, gazeux, réactif, mono et diméthylmercure*.
- Cossa, D. and Ficht, A. (1999). *La dynamique du mercure*, Ifremer.

Références bibliographiques

- Costa, L. D. F. and Wallner-Kersanach, M. (2013). "Assessment of the labile fractions of copper and zinc in marinas and port areas in Southern Brazil." Environmental Monitoring and Assessment **185**(8): 6767-6781.
- Coulaud, R., Geffard, O., Xuereb, B., Lacaze, E., Quéau, H., Garric, J., Charles, S. and Chaumot, A. (2011). "In situ feeding assay with *Gammarus fossarum* (Crustacea): Modelling the influence of confounding factors to improve water quality biomonitoring." Water Research **45**(19): 6417-6429.
- da Silva, G. S., Jardim, W. F. and Fadini, P. S. (2009). "Photochemical dissolved gaseous mercury (DGM) formation/consumption in the Negro River Basin, Brazilian Amazon." Journal of the Brazilian Chemical Society **20**(8): 1549-1555.
- Dabrin, A., Chappedelaine, M., Larrose, A., Dherret, L., Barbier-Bessueille, F., Ayouni-Derouiche, L., Geffard, O. and Coquery, M. (2015). Seasonal inorganic arsenic speciation in surface waters of a small vineyard watershed assessed by passive sampling method. DGT Conference, San Sebastian, Spain.
- Dabrin, A., Ghestem, J. P., Uher, E., Gonzalez, J. L., Allan, I. J., Schintu, M., Montero, N., Balaam, J., Peinerud, E., Miège, C. and Coquery, M. (2016a). "Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise." Environmental Pollution **208**: 299-308.
- Dabrin, A., Magnier, A., Bretier, M., Grisot, G. and Coquery, M. (2016b). Determination of mercury and methylmercury concentrations at low levels in rivers by passive sampling method and isotopic dilution GC-ICP-MS SETAC Europe 26th Annual Meeting.
- Dabrin, A., Roulier, J. L. and Coquery, M. (2013). "Colloidal and truly dissolved metal(oid) fractionation in sediment pore waters using tangential flow filtration." Applied Geochemistry **31**: 25-34.
- Dahab, A. A. (2015). "Investigation of Mercury Content in Cosmetic Products by Using Direct Mercury Analyzer." American Journal of Pharmtech Research **5**: 205-212.
- Das, D., Samanta, G., Mandal, B. K., Roy Chowdhury, T., Chanda, C. R., Chowdhury, P. P., Basu, G. K. and Chakraborti, D. (1996). "Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India." Environmental Geochemistry and Health **18**(1): 5-15.
- Davison, W. and Zhang, H. (1994). "In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels." Nature **367**(6463): 546-548.
- Davison, W. and Zhang, H. (2012). "Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) - back to basics." Environmental Chemistry **9**(1): 1-13.
- Daye, M., Kadlecova, M. and 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**(4): 2708-2720.
- de Deckere, E., De Cooman, W., Leloup, V., Meire, P., Schmitt, C. and von der Ohe, P. C. (2011). "Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems." Journal of Soils and Sediments **11**(3): 504-517.
- de la Fuente, A. and Niño, Y. (2008). "Pseudo 2D ecosystem model for a dendritic reservoir." Ecological Modelling **213**(3): 389-401.
- Delafiori, J., Ring, G. and Furey, A. (2016). "Clinical applications of HPLC-ICP-MS element speciation: A review." Talanta **153**: 306-331.
- Delistraty, D. and Yokel, J. (2007). "Chemical and ecotoxicological characterization of Columbia River sediments below the Hanford site (USA)." Ecotoxicology and Environmental Safety **66**(1): 16-28.

Références bibliographiques

- Demesmay-Guilhin, C. (1992). Spéciation de l'arsenic par couplages chromatographie en phase liquide et méthodes spectrales d'analyse élémentaire spécifiques : application à des sols et sédiments.
- Devillers, D., Buzier, R., Charriau, A. and Guibaud, G. (2017). "Improving elution strategies for Chelex®-DGT passive samplers." Analytical and Bioanalytical Chemistry **409**(30): 7183-7189.
- Devillers, D., Buzier, R., Simon, S., Charriau, A. and Guibaud, G. (2016). "Simultaneous measurement of Cr(III) and Cr(VI) in freshwaters with a single Diffusive Gradients in Thin Films device." Talanta **154**: 533-538.
- Díaz, A., Arnedo, R., Céspedes-Sánchez, R., Devesa, R. and Martin-Alonso, J. (2012). "Monitoring of (bio)available labile metal fraction in a drinking water treatment plant by diffusive gradients in thin films." Environmental Monitoring and Assessment **184**(1): 539-548.
- Díez, S. and Giaggio, R. (2018). "Do biofilms affect the measurement of mercury by the DGT technique? Microcosm and field tests to prevent biofilm growth." Chemosphere **210**: 692-698.
- Diouf, S. and 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., Kadlecová, M. and Ouddane, B. (2015). "Mercury Distribution in the Deûle River (Northern France) Measured by the Diffusive Gradients in Thin Films Technique and Conventional Methods." Archives of Environmental Contamination and Toxicology.
- Divis, P., Leermakers, M., Docekalova, H. and 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**(7): 1715-1719.
- Divis, P., Szkandera, R., Brulik, L., Docekalova, H., Matus, P. and Bujdos, M. (2009). "Application of New Resin Gels for Measuring Mercury by Diffusive Gradients in a Thin-films Technique." Analytical Sciences **25**(4): 575-578.
- Divis, P., Szkandera, R. and Docekalova, 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**(5): 1103-1107.
- Docekalova, H. and Divis, P. (2005). "Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems." Talanta **65**(5): 1174-1178.
- Dommergue, A., Larose, C., Faïn, X., Clarisse, O., Foucher, D., Hintelmann, H., Schneider, D. and Ferrari, C. P. (2010). "Deposition of mercury species in the Ny-Ålesund area (79°N) and their transfer during snowmelt." Environmental Science and Technology **44**(3): 901-907.
- Drahota, P., Novakova, B., Matousek, T., Mihaljevic, M., Rohovec, J. and Filippi, M. (2013). "Diel variation of arsenic, molybdenum and antimony in a stream draining natural As geochemical anomaly." Applied Geochemistry **31**: 84-93.
- Duncan, D., Walker, M., Harvey, F., Authority, S. A. E. P. and Centre, A. W. Q. (2007). Regulatory Monitoring and Testing: Water and Wastewater Sampling, Environment Protection Authority.
- Dupré, B., Viers, J., Dandurand, J.-L., Polve, M., Bénézech, P., Vervier, P. and Braun, J.-J. (1999). "Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions." Chemical Geology **160**(1): 63-80.
- Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M. (1990). Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. New York, John Wiley & Sons.

Références bibliographiques

- Edmunds, W. M., Cook, J. M., Kinniburgh, D. G., Miles, D. L. and M., T. J. (1989). Trace-element occurrence in British groundwaters, British Geological Survey.
- Engstrom, D. R. (2007). "Fish respond when the mercury rises." Proceedings of the National Academy of Sciences **104**(42): 16394-16395.
- Espa, P., Brignoli, M. L., Crosa, G., Gentili, G. and Quadroni, S. (2016). "Controlled sediment flushing at the Cancano Reservoir (Italian Alps): Management of the operation and downstream environmental impact." Journal of Environmental Management **182**: 1-12.
- Esteban-Fernandez, D., Mirat, M., de la Hinojosa, M. I. M. and Alonso, J. I. G. (2012). "Double Spike Isotope Dilution GC-ICP-MS for Evaluation of Mercury Species Transformation in Real Fish Samples Using Ultrasound-Assisted Extraction." Journal of Agricultural and Food Chemistry **60**(34): 8333-8339.
- Fadini, P. S. and Jardim, W. F. (2001). "Is the Negro River Basin (Amazon) impacted by naturally occurring mercury?" Science of The Total Environment **275**(1): 71-82.
- Fantozzi, L., Ferrara, R., Frontini, F. P. and Dini, F. (2007). "Factors influencing the daily behaviour of dissolved gaseous mercury concentration in the Mediterranean Sea." Marine Chemistry **107**(1): 4-12.
- Fauvain, H., Lepeu, A. and Vermeulen, J. (2006). "Management of Arve River sediment transport: the search for a reference profile between Chamonix and Geneva." Archives Des Sciences **59**(2-3): 185-192.
- Feng, C., Guo, X., Yin, S., Tian, C., Li, Y. and Shen, Z. (2017). "Heavy metal partitioning of suspended particulate matter–water and sediment–water in the Yangtze Estuary." Chemosphere **185**: 717-725.
- Feng, X., Bai, W., Shang, L., He, T., Qiu, G. and Yan, H. (2011). "Mercury speciation and distribution in Aha Reservoir which was contaminated by coal mining activities in Guiyang, Guizhou, China." Applied Geochemistry **26**(2): 213-221.
- Feng, X., Sommar, J., Gårdfeldt, K. and Lindqvist, O. (2002). "Exchange flux of total gaseous mercury between air and natural water surfaces in summer season." Science in China, Series D: Earth Sciences **45**(3): 211-220.
- Fernandez-Gomez, C., Bayona, J. M. and Diez, S. (2012). "Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **92**(15): 1689-1698.
- Fernandez-Gomez, C., Bayona, J. M. and Diez, S. (2014). "Comparison of different types of diffusive gradient in thin film samplers for measurement of dissolved methylmercury in freshwaters." Talanta **129**: 486-490.
- Fernandez-Gomez, C., Bayona, J. M. and 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. and 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**(9): 1452-1457.
- Fontanella, M. C. and Beone, G. M. (2016). "Determination of Sb(III) and Sb(V) by HPLC - Online isotopic dilution - ICP MS." MethodsX **3**: 102-109.
- Fontanella, M. C., Beone, G. M. and Cattani, I. (2012). Determination of arsenic species using the Diffusive Gradients in Thin films (DGT) device. 4th International Congress on Arsenic in the Environment, As 2012, Cairns, QLD.
- Fournier, E. (2017). Développement d'une méthode d'extraction et de dosage des espèces inorganiques d'arsenic après piégeage par échantillonnage passif, Irstea Lyon-Villeurbanne: 31.

Références bibliographiques

- Frankenberger, W. T. (2001). Environmental Chemistry of Arsenic, Taylor & Francis.
- Fremion, F., Courtin-Nomade, A., Bordas, F., Lenain, J. F., Juge, P., Kestens, T. and 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.
- Froelich, P. N., Kaul, L. W., Byrd, J. T., Andreae, M. O. and Roe, K. K. (1985). "Arsenic, barium, germanium, tin, dimethylsulfide and nutrient biogeochemistry in Charlotte Harbor, Florida, a phosphorus-enriched estuary." Estuarine, Coastal and Shelf Science **20**(3): 239-264.
- Fu, X., Feng, X., Guo, Y., Meng, B., Yin, R. and Yao, H. (2013a). "Distribution and production of reactive mercury and dissolved gaseous mercury in surface waters and water/air mercury flux in reservoirs on Wujiang River, Southwest China." Journal of Geophysical Research Atmospheres **118**(9): 3905-3917.
- Fu, X., Feng, X., Yin, R. and Zhang, H. (2013b). "Diurnal variations of total mercury, reactive mercury, and dissolved gaseous mercury concentrations and water/air mercury flux in warm and cold seasons from freshwaters of southwestern China." Environmental Toxicology and Chemistry **32**(10): 2256-2265.
- Gammons, C. H., Nimick, D. A. and Parker, S. R. (2015). "Diel cycling of trace elements in streams draining mineralized areas—A review." Applied Geochemistry **57**: 35-44.
- Gao, L., Gao, B., Xu, D. and Sun, K. (2019). "In-situ measurement of labile Cr(III) and Cr(VI) in water using diffusive gradients in thin-films (DGT)." Science of the Total Environment **653**: 1161-1167.
- Gao, Y., De Canck, E., Leermakers, M., Baeyens, W. and Van Der Voort, P. (2011). "Synthesized mercaptopropyl nanoporous resins in DGT probes for determining dissolved mercury concentrations." Talanta **87**: 262-267.
- Garcia-Manyes, S., Jiménez, G., Padró, A., Rubio, R. and Rauret, G. (2002). "Arsenic speciation in contaminated soils." Talanta **58**(1): 97-109.
- Garmo, O. A., Royset, O., Steinnes, E. and Flaten, T. P. (2003). "Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements." Analytical Chemistry **75**(14): 3573-3580.
- Garnier, J. M., Hurel, C., Garnier, J., Lenoble, V., Garnier, C., Ahmed, K. M. and Rose, J. (2011). "Strong chemical evidence for high Fe(II)-colloids and low As-bearing colloids (200nm–10kDa) contents in groundwater and flooded paddy fields in Bangladesh: A size fractionation approach." Applied Geochemistry **26**(9): 1665-1672.
- Gebhart, E., Mnich, U., Schroeder, F. and Knauth, H. D. (1998). "Application of a new automatic event-controlled sampler for heavy metals: Studies on the behaviour of particle bound heavy metals in the Elbe estuary." Analytica Chimica Acta **377**(2-3): 263-273.
- Ghestem, J.-P. (2009). Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation en eau de surface et en eau souterraine. R. f. Aquaref, BRGM.
- Giral, M., Zagury, G. J., Deschenes, L. and Blouin, J. P. (2010). "Comparison of four extraction procedures to assess arsenate and arsenite species in contaminated soils." Environmental Pollution **158**(5): 1890-1898.
- Gomez-Alvarez, A., Meza-Figueroa, D., Valenzuela-Garcia, J. L., Villalba-Atondo, A. I. and Ramirez-Hernandez, J. (2014). "Behavior of Metals Under Different Seasonal Conditions: Effects on the Quality of a Mexico-USA Border River." Water Air and Soil Pollution **225**(10).
- Gontijo, E. S. J., Watanabe, C. H., Monteiro, A. S. C., Tonello, P. S., da Silva, G. A., Friese, K., Roeser, H. M. P. and Rosa, A. H. (2016). "Distribution and bioavailability of arsenic in natural waters of a mining area studied by ultrafiltration and diffusive gradients in thin films." Chemosphere **164**: 290-298.

Références bibliographiques

- Gonzales, J.-L., Foan, L., Togola, A., Uher, E., Guyomarch, J., Munaron, D., Tapie, N. and Budzinski, H. (2013). "Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques ": 96, (in French).
- Gorny, J., Lesven, L., Billon, G., Dumoulin, D., Noiriél, C., Pirovano, C. and Made, B. (2015). "Determination of total arsenic using a novel Zn-ferrite binding gel for DGT techniques: Application to the redox speciation of arsenic in river sediments." *Talanta* **144**: 890-898.
- Graillat, A. (1987). Étude du fer et du manganèse dans les nappes alluviales du bassin Rhône-Méditerranée-Corse, enquête sur quatre tronçons de vallées du bassin, Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Ministère Délégué à l'environnement - Agence Financière De Bassin Rhône-Méditerranée-Corse: 68.
- Greaud-Hoveman, L., Aguerre-Chariol, O. and Morin, A. (2008). Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains - Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations. Verneuil-enHalatte, Oise, Ministère de l'écologie, du développement et de l'Aménagement Durables: 611.
- Gu, B., Bian, Y., Miller, C. L., Dong, W., Jiang, X. and Liang, L. (2011). "Mercury reduction and complexation by natural organic matter in anoxic environments." *Proc Natl Acad Sci U S A* **108**(4): 1479-1483.
- Guerra, P., Simonson, K., González, C., Gironás, J., Escauriaza, C., Pizarro, G., Bonilla, C. and Pasten, P. (2016). "Daily Freeze–Thaw Cycles Affect the Transport of Metals in Streams Affected by Acid Drainage." *Water* **8**(3): 74.
- Guigues, N. and Lepot, B. (2016). Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE - Synthèse. S. Aquaref, LNE, INERIS.
- Guo, T., Delaune, R. D. and Patrick, W. H. (1997). "The effect of sediment redox chemistry on solubility/chemically active forms of selected metals in bottom sediment receiving produced water discharge." *Spill Science & Technology Bulletin* **4**(3): 165-175.
- Guzmán Arce, C. A. (2013). Incorporación de consideraciones ambientales en la operación horaria del Embalse Rapel.
- Hamad, S., Jay Schauer, J., Shafer, M., Al-Rheem, E. and Satar, H. (2012). The Distribution between the Dissolved and the Particulate Forms of 49 Metals across the Tigris River, Baghdad, Iraq.
- Hines, M. E., Horvat, M., Faganeli, J., Bonzongo, J. C. J., Barkay, T., Major, E. B., Scott, K. J., Bailey, E. A., Warwick, J. J. and Lyons, W. B. (2000). "Mercury biogeochemistry in the Idrija River, Slovenia, from above the mine into the Gulf of Trieste." *Environmental Research* **83**(2): 129-139.
- Hong, Y. S., Rifkin, E. and Bower, E. J. (2011). "Combination of diffusive gradient in a thin film probe and IC-ICP-MS for the simultaneous determination of CH₃Hg⁺ and Hg²⁺ in oxic water." *Environmental Science & Technology* **45**(15): 6429-6436.
- Huang, J. H., Ilgen, G. and Fecher, P. (2010). "Quantitative chemical extraction for arsenic speciation in rice grains." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**(6): 800-802.
- Huang, T. L., Zhu, W. H., Chai, B. B., Zhang, Y. Z. and 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. Xi An, Shaanxi Sci & Tech Publ House.
- Huang, Y. X., Zhang, D. F., Li, Y. H., Xu, Z. H., Yuan, S. J. and Wang, L. (2015). "Heavy Metals Sorption On River Sediments: Kinetics, Equilibria And Relative Selectivities." *Fresenius Environmental Bulletin* **24**(9): 2792-2799.

Références bibliographiques

Hudson-Edwards, K. (2003). Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems.

Huynh, T., Zhang, H. and Noller, B. (2012). "Evaluation and Application of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique Using a Mixed-Binding Gel Layer for Measuring Inorganic Arsenic and Metals in Mining Impacted Water and Soil." Analytical Chemistry **84**(22): 9988-9995.

Ibarra Sánchez, G. O. (2013). Efecto de la operación hydropeaking en la hidrodinámica de un embalse estratificado : Embalse Rapel, Chile Central.

Ibarra Sánchez, G. O., de la Fuente, A. and Contreras, M. (2015). "Effects of hydropeaking on the hydrodynamics of a stratified reservoir: the Rapel Reservoir case study." Journal of Hydraulic Research **53**(6): 760-772.

Irma, V. P., Doris, S. B. and Bahamondes, I. (1981). "Age and Growth of *Basilichthys australis* Eigenmann 1927 in Rapel Reservoir, Chile. (Pisces, Atherinidae)." Studies on Neotropical Fauna and Environment **16**(1): 9-22.

Iserte, L. O., Roig-Navarro, A. F. and Hernandez, F. (2004). "Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS." Analytica Chimica Acta **527**(1): 97-104.

Jain, C. K. and Ali, I. (2000). "Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques." Water Research **34**(17): 4304-4312.

Johnson, D. L. and Pilson, M. E. Q. (1975). "The Oxidation of Arsenite in Seawater." Environmental Letters **8**(2): 157-171.

Jones, C. A., Nimick, D. A. and McCleskey, R. B. (2004). "Relative effect of temperature and pH on diel cycling of dissolved trace elements in Prickly Pear Creek, Montana." Water Air and Soil Pollution **153**(1-4): 95-113.

Kadlecová, M., Ouddane, B. and Dočekalová, H. (2012). "Speciation of mercury in the strongly polluted sediments of the Deûle River (France)." Journal of Environmental Monitoring **14**(3): 961-967.

Katsoyiannis, I. A. and Zouboulis, A. I. (2004). "Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization." Water Research **38**(7): 1922-1932.

Khakzad, H. and Elfimov, V. I. (2015). "A Review of Environmental Characteristics and Effects of Dez Dam Flushing Operation on Downstream." Environmental Practice **17**(3): 211-232.

Khangarot, B. S. and Das, S. (2009). "Acute toxicity of metals and reference toxicants to a freshwater ostracod, *Cypris subglobosa* Sowerby, 1840 and correlation to EC50 values of other test models." Journal of Hazardous Materials **172**(2-3): 641-649.

Kohler, C. C., Heidinger, R. C., Call, T., Research, I. H. W. and Center, I. (1990). Levels of PCBs and Trace Metals in Crab Orchard Lake Sediment, Benthos, Zooplankton and Fish, Hazardous Waste Research & Information Center.

Kumari, B., Kumar, V., Sinha, A., Ahsan, J., Ghosh, A., Wang, H. and De Boeck, G. (2016). Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems.

Kuss, J. (2014). "Water—air gas exchange of elemental mercury: An experimentally determined mercury diffusion coefficient for Hg⁰ water—air flux calculations." Limnology and Oceanography **59**(5): 1461-1467.

La Commission des Communautés Européennes (1993). Décision de la Commission du 19 mai 1993 fixant les méthodes d'analyse, des plans d'échantillonnage et des niveaux à respecter pour le

Références bibliographiques

mercure dans les produits de la pêche. Bruxelles, Journal officiel des Communautés européennes. **93/351/CEE**.

Lacassie, J. P. and Ruiz-Del-Solar, J. (2010). Application of artificial neural networks to the geochemical study of an impacted fluvial system. Proceedings of the International Joint Conference on Neural Networks.

Lacassie, J. P., Ruiz-Del-Solar, J. and Ieee (2010). Application of artificial neural networks to the geochemical study of an impacted fluvial system. 2010 International Joint Conference on Neural Networks Ijcnnc 2010. New York, Ieee.

Lambertsson, L., Lundberg, E., Nilsson, M. and Frech, W. (2001). "Applications of enriched stable isotope tracers in combination with isotope dilution GC-ICP-MS to study mercury species transformation in sea sediments during in situ ethylation and determination." Journal of Analytical Atomic Spectrometry **16**(11): 1296-1301.

Lawrence, A. L. and Mason, R. P. (2000). "Factors controlling the bioaccumulation of mercury and methylmercury by the estuarine amphipod *Leptocheirus plumulosus*." Environmental Pollution **111**(2): 217-231.

Lebrun, J. D., Dufour, M., Uher, E., Faburé, J., Mons, R., Charlatchka, R., Gourlay-Francé, C., Fechner, L. C. and Ferrari, B. J. D. (2017). "To what extent the dam dredging can influence the background level of metals in the Rhine River: using chemical and biological long-term monitoring to answer." Knowl. Manag. Aquat. Ecosyst.(418): 54.

Lenvik, K., Steinnes, E. and Pappas, A. C. (1978). Contents of some heavy metals in Norwegian rivers. **9**: 3-4.

Lerda, D. E. and Prospero, C. H. (1996). "Water mutagenicity and toxicology in Rio Tercero (Cordoba, Argentina)." Water Research **30**(4): 819-824.

Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J. C. and 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**(1-4): 31-44.

Li, S., Gu, S., Liu, W., Han, H. and Zhang, Q. (2008). "Water quality in relation to land use and land cover in the upper Han River Basin, China." Catena **75**(2): 216-222.

Li, S., Gu, S., Tan, X. and Zhang, Q. (2009). "Water quality in the upper Han River basin, China: The impacts of land use/land cover in riparian buffer zone." Journal of Hazardous Materials **165**(1-3): 317-324.

Li, S. Y. and Zhang, Q. F. (2010). "Risk assessment and seasonal variations of dissolved trace elements and heavy metals in the Upper Han River, China." Journal of Hazardous Materials **181**(1-3): 1051-1058.

Lin, Y., Larssen, T., Vogt, R. D., Feng, X. and Zhang, H. (2011). "Transport and fate of mercury under different hydrologic regimes in polluted stream in mining area." Journal of Environmental Sciences **23**(5): 757-764.

Lindberg, S. E., Vette, A., Miles, C. and Schaedlich, F. (2000). "Mercury speciation in natural waters: Measurement of dissolved gaseous mercury with a field analyzer." Biogeochemistry **48**.

Liu, J., Feng, X., Qiu, G., Yao, H., Shang, L. and Yan, H. (2011). "Intercomparison and applicability of some dynamic and equilibrium approaches to determine methylated mercury species in pore water." Environmental Toxicology and Chemistry **30**(8): 1739-1744.

Liu, J. J., Diao, Z. H., Xu, X. R., Xie, Q. and Ni, Z. X. (2019). "In situ arsenic speciation and the release kinetics in coastal sediments: A case study in Daya Bay, South China Sea." Science of the Total Environment **650**: 2221-2230.

Références bibliographiques

- Lock, A., Wallschläger, D., McMurdo, C., Tyler, L., Belzile, N. and Spiers, G. (2016). "Validation of an updated fractionation and indirect speciation procedure for inorganic arsenic in oxic and suboxic soils and sediments." Environmental Pollution **219**: 1102-1108.
- Loizeau, J.-L. and Wildi, W. (2007). Aspects sédimentaires de la gestion du barrage de Verbois, Institut F.-A. Forel, Université de Genève
- Lourino-Cabana, B., Billon, G., Magnier, A., Prygiel, E., Baeyens, W., Prygiel, J., Mikkelsen, O. and Ouddane, B. (2011). "Evidence of highly dynamic geochemical behaviour of zinc in the Deûle river (northern France)." Journal of Environmental Monitoring **13**(8): 2124-2133.
- Luo, J., Zhang, H., Santner, J. and Davison, W. (2010). "Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V)." Analytical Chemistry **82**(21): 8903-8909.
- Lyons, W. B., Welch, K. A. and Bonzongo, J.-C. (1999). "Mercury in aquatic systems in Antarctica." Geophysical Research Letters **26**(15): 2235-2238.
- Magnier, A., Dabrin, A. and Coquery, M. (2015a). Comparaison des outils DGT commerciaux et « home-made » pour la mesure des métaux et du mercure dans les eaux de surface. N. t. Aquaref.
- Magnier, A., Larrose, A., Grisot, G., Dabrin, A. and Coquery, M. (2015b). Application de la DGT pour la quantification du mercure (Hg) et du méthylmercure (MeHg) dissous labiles dans les eaux de surface. F. M. Aquaref.
- Malaterre, P.-O., Jean-Baptiste, N. and Dorée, C. (2015). Data Assimilation to Improve Models used for the Automatic Control of Rivers or Canals.
- Masson, M., Angot, H., Le Bescond, C., Launay, M., Dabrin, A., Miège, C., Le Coz, J. and 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.
- Masson, M., Schafer, J., Blanc, G. and Pierre, A. (2007). "Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France." Science of the Total Environment **373**(1): 196-207.
- Mathon, B., Togola, A., Mazzella, N., Lardy-Fontan, S., Dabrin, A., Ghestem, J. P., Tixier, C., Gonzales, J.-L., Botta, S. F. and Miège, C. (2017). Les échantillonneurs intégratifs passifs (EIP) pour la surveillance des eaux : Etude de cas à l'échelle nationale. Colloque: 10 ans d'Aquaref, Paris.
- Matsuyama, A., Eguchi, T., Sonoda, I., Tada, A., Yano, S., Tai, A., Marumoto, K., Tomiyasu, T. and Akagi, H. (2010). "Mercury Speciation in the Water of Minamata Bay, Japan." Water, Air, & Soil Pollution **218**(1): 399-412.
- Mazrui, N. M., Jonsson, S., Thota, S., Zhao, J. and Mason, R. P. (2016). "Enhanced availability of mercury bound to dissolved organic matter for methylation in marine sediments." Geochimica et Cosmochimica Acta **194**: 153-162.
- Mazzella, N. (2014). "État de l'art sur l'échantillonnage passif des composés organiques ionisables."
- Mazzella, N., Berho, C., Coquery, M., Ghestem, J., Gonzalez, J., Lardy-Fontan, S., Miège, C., Togola, A. and Tixier, C. (2011). "Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE." 80, (in French).
- McLaren, S. J. and Kim, N. D. (1995). "Evidence for a seasonal fluctuation of arsenic in New Zealand's longest river and the effect of treatment on concentrations in drinking water."

Références bibliographiques

Meylan, S., Odzak, N., Behra, R. and Sigg, L. (2004). "Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models." *Analytica Chimica Acta* **510**(1): 91-100.

Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J. P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J. L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D. and Tixier, C. (2012). "An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **36**: 128-143.

Milton, M. J. T. and Wielgosz, R. I. (2000). "Uncertainty in SI-traceable measurements of amount of substance by isotope dilution mass spectrometry." *Metrologia* **37**(3): 199.

Ministère de l'Ecologie de l'Energie du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire (2009). Circulaire du 05/01/09 relative à la mise en oeuvre de la deuxième phase de l'action nationale de recherche et de réduction des substances dangereuses pour le milieu aquatique présentes dans les rejets des installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE) soumises à autorisation.

Ministère de l'Ecologie de l'Energie du Développement Durable et de la Mer (2010a). Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées.

Ministère de l'Ecologie de l'Energie du Développement Durable et de la Mer (2010b). Plan micropolluants 2010-2013 : un plan d'action national pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques. Paris: 45.

Ministère de l'écologie de l'énergie du développement durable et de la mer (2010). Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. Journal officiel de la République française n°0046 du 4 février 2010.

Ministère de l'écologie, d. l. é., du développement durable et de la mer, en charge des technologies vertes et des négociations sur le climat (2010). Arrêté du 08 juillet 2010 établissant la liste des substances prioritaires et fixant les modalités et délais de réduction progressive et d'élimination des déversements, écoulements, rejets directs ou indirects respectivement des substances prioritaires et des substances dangereuses visées à l'article R. 212-9 du code de l'environnement. Journal officiel de la République française n°0194 du 22 août 2010.

Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie (2015). Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. Journal officiel de la République française n°0198 du 28 août 2015.

Ministère de l'Environnement (2002). Circulaire du 04/02/02 relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées.

Moffitt, J. R., Lee, J. B. and 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**(8): 1487-1494.

Mollard, D., Pons, Y. and Faure, J.-P. (2016). Suivi technique et biologique de la passe à poissons de Jons - Année 2016, Fédération du Rhône et de la Métropole de Lyon pour la Pêche et la Protection du Milieu Aquatique: 66.

Références bibliographiques

- Monperrus, M., Tessier, E., Veschambre, S., Amouroux, D. and Donard, O. (2005). "Simultaneous speciation of mercury and butyltin compounds in natural waters and snow by propylation and species-specific isotope dilution mass spectrometry analysis." Analytical and Bioanalytical Chemistry **381**(4): 854-862.
- Montecino, V. and Cabrera, S. (1982). "Phytoplankton activity and standing crop in an impoundment of central Chile." Journal of Plankton Research **4**(4): 943-950.
- Monperrus, M., Bohari, Y., Bueno, M., Astruc, A. and Astruc, M. (2002). "Comparison of extraction procedures for arsenic speciation in environmental solid reference materials by high-performance liquid chromatography–hydride generation-atomic fluorescence spectroscopy." Applied Organometallic Chemistry **16**(7): 347-354.
- Moreno-Jimenez, E., Six, L., Williams, P. N. and Smolders, E. (2013). "Inorganic species of arsenic in soil solution determined by microcartridges and ferrihydrite-based diffusive gradient in thin films (DGT)." Talanta **104**: 83-89.
- Moreno-Jiménez, E., Six, L., Williams, P. N. and Smolders, E. (2013). "Inorganic species of arsenic in soil solution determined by microcartridges and ferrihydrite-based diffusive gradient in thin films (DGT)." Talanta **104**: 83-89.
- Nealson, K. H. (1983). Microbial Oxidation and Reduction of Manganese and Iron. Biomining and Biological Metal Accumulation: Biological and Geological Perspectives Papers presented at the Fourth International Symposium on Biomining, Renesse, The Netherlands, June 2–5, 1982. P. Westbroek and E. W. de Jong. Dordrecht, Springer Netherlands: 459-479.
- Neculita, C. M., Vigneault, B. and Zagury, G. J. (2008). "Toxicity and metal speciation in acid mine drainage treated by passive bioreactors." Environmental Toxicology and Chemistry **27**(8): 1659-1667.
- Nimick, D. A., Cleasby, T. E. and McCleskey, R. B. (2005). "Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream." Environmental Geology **47**(5): 603-614.
- Nimick, D. A., McCleskey, B. R., Gammons, C. H., Cleasby, T. E. and Parker, S. R. (2007). "Diel mercury-concentration variations in streams affected by mining and geothermal discharge." Science of The Total Environment **373**(1): 344-355.
- Nimick, D. A., Moore, J. N., Dalby, C. E. and Savka, M. W. (1998). "The fate of geothermal arsenic in the Madison and Missouri Rivers, Montana and Wyoming." Water Resources Research **34**(11): 3051-3067.
- Nriagu, J. O. (1994). Arsenic in the Environment, Human Health and Ecosystem Effects, Wiley.
- O'Driscoll, N. J., Poissant, L., Canário, J., Ridal, J. and 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**(15): 5342-5348.
- Ort, C., Lawrence, M. G., Rieckermann, J. and Joss, A. (2010). "Sampling for Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Illicit Drugs in Wastewater Systems: Are Your Conclusions Valid? A Critical Review." Environmental Science & Technology **44**(16): 6024-6035.
- Osterlund, H., Chlot, S., Faarinen, M., Widerlund, A., Rodushkin, I., Ingri, J. and Baxter, D. C. (2010). "Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device." Analytica Chimica Acta **682**(1-2): 59-65.
- Ouddane, B., Monperrus, M., Kadlecova, M., Daye, M. and Amouroux, D. (2015). "Mercury methylation and demethylation in highly contaminated sediments from the Deûle River in Northern France using species-specific enriched stable isotopes." Environmental Sciences: Processes and Impacts **17**(1): 145-155.

Références bibliographiques

- Panther, J. G., Stillwell, K. P., Powell, K. J. and Downard, A. J. (2008a). "Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters." *Analytica Chimica Acta* **622**(1-2): 133-142.
- Panther, J. G., Stillwell, K. P., Powell, K. J. and Downard, A. J. (2008b). "Perfluorosulfonated Ionomer-Modified Diffusive Gradients in Thin Films: Tool for Inorganic Arsenic Speciation Analysis." *Analytical Chemistry* **80**(24): 9806-9811.
- Papastergios, G., Fernández-Turiel, J.-L., Georgakopoulos, A. and Gimeno, D. (2009). "Natural and anthropogenic effects on the sediment geochemistry of Nestos river, Northern Greece." *Environmental Geology* **58**(6): 1361-1370.
- Paranjape, A. R. and Hall, B. D. (2017). "Recent advances in the study of mercury methylation in aquatic systems." *FACETS* **2**(1): 85-119.
- Pelcova, P., Docekalova, H. and Kleckerova, A. (2014). "Development of the diffusive gradient in thin films technique for the measurement of labile mercury species in waters." *Analytica Chimica Acta* **819**: 42-48.
- Pelcova, P., Docekalova, H. and 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.
- Peretyazhko, T., Van Cappellen, P., Meile, C., Coquery, M., Musso, M., Regnier, P. and Charlet, L. (2005). "Biogeochemistry of major redox elements and mercury in a tropical reservoir lake (Petit Saut, French Guiana)." *Aquatic Geochemistry* **11**(1): 33-55.
- Peter, D. H., Castella, E. and 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**(12): 2692-2702.
- Pétré, M.-A. (2008). Étude de la spéciation des métaux traces dissous en Seine, relation avec le pH et la matière organique dissoute Université Pierre et Marie Curie, École des Mines de Paris et École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts
- Pettine, M., Camusso, M. and Martinotti, W. (1992). "Dissolved and particulate transport of arsenic and chromium in the Po River (Italy)." *Science of The Total Environment* **119**: 253-280.
- Pham, A. L. T., Johnson, C., Manley, D. and Hsu-Kim, H. (2015). "Influence of Sulfide Nanoparticles on Dissolved Mercury and Zinc Quantification by Diffusive Gradient in Thin-Film Passive Samplers." *Environmental Science & Technology* **49**(21): 12897-12903.
- Pisanello, F., Marziali, L., Rosignoli, F., Poma, G., Roscioli, C., Pozzoni, F. and Guzzella, L. (2016). "In situ bioavailability of DDT and Hg in sediments of the Toce River (Lake Maggiore basin, Northern Italy): accumulation in benthic invertebrates and passive samplers." *Environmental Science and Pollution Research* **23**(11): 10542-10555.
- Pizarro, I., Gómez, M., Cámara, C. and Palacios, M. A. (2003a). "Arsenic speciation in environmental and biological samples: Extraction and stability studies." *Analytica Chimica Acta* **495**(1): 85-98.
- Pizarro, J., Rubio, M. A. and Castillo, X. (2003b). "Study of Chemical Speciation in Sediments: An Approach to Vertical Metals Distribution in Rapel Reservoir (Chile)." *Journal of the Chilean Chemical Society* **48**: 45-50.
- Pizarro, J., Vergara, P. M., Rodríguez, J. A., Sanhueza, P. A. and Castro, S. A. (2010a). "Nutrients dynamics in the main river basins of the centre-southern region of Chile." *Journal of Hazardous Materials* **175**(1-3): 608-613.

Références bibliographiques

- Pizarro, J., Vergara, P. M., Rodríguez, J. A. and Valenzuela, A. M. (2010b). "Heavy metals in northern Chilean rivers: Spatial variation and temporal trends." Journal of Hazardous Materials **181**(1): 747-754.
- Point, D., Alonso, J. I. G., Davis, W. C., Christopher, S. J., Guichard, A., Donard, O. F. X., Becker, P. R., Turk, G. C. and Wise, S. A. (2008). "Consideration and influence of complexed forms of mercury species on the reactivity patterns determined by speciated isotope dilution model approaches: A case for natural biological reference materials." Journal of Analytical Atomic Spectrometry **23**(3): 385-396.
- Poulier, G., Launay, M., Le Bescond, C., Thollet, F., Coquery, M. and Le Coz, J. (2019). "Combining flux monitoring and data reconstruction to establish annual budgets of suspended particulate matter, mercury and PCB in the Rhône River from Lake Geneva to the Mediterranean Sea." Science of The Total Environment **658**: 457-473.
- Poulos, S. E. and Collins, M. B. (2002). Fluvial sediment fluxes to the Mediterranean Sea: a quantitative approach and the influence of dams. Sediment Flux to Basins: Causes, Control and Consequences. S. J. Jones and L. E. Frostick. Bath, Geological Soc Publishing House. **191**: 227-245.
- Pradit, S., Gao, Y., Faiboon, A., De Galan, S., Baeyens, W. and Leermakers, M. (2013). "Application of DET (diffusive equilibrium in thin films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques in the study of the mobility of sediment-bound metals in the outer section of Songkhla Lake, Southern Thailand." Environmental Monitoring and Assessment **185**(5): 4207-4220.
- Priadi, C., Bourgeault, A., Ayrault, S., Gourlay-Francé, C., Tusseau-Vuillemin, M. H., Bonté, P. and Mouchel, J. M. (2011). "Spatio-temporal variability of solid, total dissolved and labile metal: Passive vs. discrete sampling evaluation in river metal monitoring." Journal of Environmental Monitoring **13**(5): 1470-1479.
- Price, H. L., Teasdale, P. R. and Jolley, D. F. (2013). "An evaluation of ferrihydrite- and Metsorb (TM)-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients." Analytica Chimica Acta **803**: 56-65.
- Quentin, K. E. and Winkler, H. A. (1974). "Occurrence and determination of inorganic polluting agents." Z. für Bakteriologie und Hygiene(158): 514-523.
- Rabiet, M., Coquery, M., Carluer, N., Gahou, J. and Gouy, V. (2015). "Transfer of metal(loid)s in a small vineyard catchment: contribution of dissolved and particulate fractions in river for contrasted hydrological conditions." Environmental science and pollution research international **22**(23): 19224-19239.
- Rabiet, M., Margoum, C., Gouy, V., Carluer, N. and Coquery, M. (2010). "Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency." Environmental Pollution **158**(3): 737-748.
- Rahman, M. A. and Hasegawa, H. (2012). "Arsenic in freshwater systems: Influence of eutrophication on occurrence, distribution, speciation, and bioaccumulation." Applied Geochemistry **27**(1): 304-314.
- Rahman, M. M., Chen, Z. and Naidu, R. (2009). "Extraction of arsenic species in soils using microwave-assisted extraction detected by ion chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry." Environmental Geochemistry and Health **31**(1): 93-102.
- Rayan, R. C. and Iguacel, C. M. (2006). Effects of flushing of two reservoirs in Spain. River Flow 2006, Vols 1 and 2. R. M. L. Ferreira, C. T. L. Alves, G. A. B. Leal and A. H. Cardoso. London, Taylor & Francis Ltd: 1633-1636.
- Ren, M., Wang, Y., Ding, S., Yang, L., Sun, Q. and Zhang, L. (2018). "Development of a new diffusive gradient in the thin film (DGT) method for the simultaneous measurement of CH₃Hg⁺ and Hg₂⁺." New Journal of Chemistry **42**(10): 7976-7983.

Références bibliographiques

- Reynolds, C. S., Montecino, V., Graf, M. E. and Cabrera, S. (1986). "Short-term dynamics of a *Melosira* population in the plankton of an impoundment in central Chile." Journal of Plankton Research **8**(4): 715-740.
- Richard, J.-H., Bischoff, C., Ahrens, C. G. M. and Biester, H. (2016). "Mercury (II) reduction and co-precipitation of metallic mercury on hydrous ferric oxide in contaminated groundwater." Science of The Total Environment **539**: 36-44.
- Riscassi, A., Miller, C. and Brooks, S. (2015). "Seasonal and flow-driven dynamics of particulate and dissolved mercury and methylmercury in a stream impacted by an industrial mercury source." Environmental Chemistry **35**(6): 1386-1400.
- Robinson, B., Outred, H., Brooks, R. and Kirkman, J. (1995). "The distribution and fate of arsenic in the Waikato River system, North Island, New Zealand." Chemical Speciation & Bioavailability **7**(3): 89-96.
- Rodríguez Martín-Doimeadios, R. C., Monperrus, M., Krupp, E., Amouroux, D. and Donard, O. F. X. (2003). "Using speciated isotope dilution with GC-inductively coupled plasma MS to determine and unravel the artificial formation of monomethylmercury in certified reference sediments." Analytical Chemistry **75**(13): 3202-3211.
- Rolisola, A., Suarez, C. A., Menegario, A. A., Gastmans, D., Kiang, C. H., Colaco, C. D., Garcez, D. L. and Santelli, R. E. (2014). "Speciation analysis of inorganic arsenic in river water by Amberlite IRA 910 resin immobilized in a polyacrylamide gel as a selective binding agent for As(v) in diffusive gradient thin film technique." Analyst **139**(17): 4373-4380.
- Rossel, V. and de la Fuente, A. (2015). "Assessing the link between environmental flow, hydropeaking operation and water quality of reservoirs." Ecological Engineering **85**: 26-38.
- Rossman, T. G. (2003). "Mechanism of arsenic carcinogenesis: an integrated approach." Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis **533**(1): 37-65.
- Ruiz-Chancho, M. J., Sabé, R., López-Sánchez, J. F., Rubio, R. and Thomas, P. (2005). "New Approaches to the Extraction of Arsenic Species from Soils." Microchimica Acta **151**(3): 241-248.
- Saeed, H., Hartland, A., Lehto, N. J., Baalousha, M., Sikder, M., Sandwell, D., Mucalo, M. and Hamilton, D. P. (2018). "Regulation of phosphorus bioavailability by iron nanoparticles in a monomictic lake." Scientific Reports **8**(1).
- Saito, M. (2016). Cobalt Total and Labile Dissolved. <https://www.bco-dmo.org/dataset-deployment/642978/data>
- Sakamoto, M., Murata, K., Kakita, A. and Sasaki, M. (2011). A Review of Mercury Toxicity with Special Reference to Methylmercury. Environmental Chemistry and Toxicology of Mercury: 501-516.
- Samson, J. C. and Shenker, J. (2000). "The teratogenic effects of methylmercury on early development of the zebrafish, *Danio rerio*." Aquatic Toxicology **48**(2-3): 343-354.
- Sancha, A. M. (1999). Full-scale Application of Coagulation Processes for Arsenic Removal in Chile: A Successful Case Study. Arsenic Exposure and Health Effects III. W. R. Chappell, C. O. Abernathy and R. L. Calderon. Oxford, Elsevier Science Ltd: 373-378.
- Sando, S. K., Wiche, G. J., Lundgren, R. F. and Sether, B. A. (2003). Reconnaissance of mercury in lakes, wetlands, and rivers in the Red River of the North Basin, North Dakota, March through August 2001. Water-Resources Investigations Report. Reston, VA.
- Saulnier, I. and Mucci, A. (2000). "Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada." Applied Geochemistry **15**(2): 191-210.

Références bibliographiques

- Schiavone, S., Coquery, M. and Ghestem, J.-P. (2011). Incertitudes liées à l'échantillonnage : Exemple d'estimation pour la mesure des micropolluants dans les sédiments. R. f. Aquaref, IRSTEA BRGM.
- Selin, N. E. (2009). Global biogeochemical cycling of mercury: A review. Annual Review of Environment and Resources **34**: 43-63.
- Seyler, P. and Martin, J.-M. (1991). "Arsenic and selenium in a pristine river-estuarine system: the Krka (Yugoslavia)." Marine Chemistry **34**(1): 137-151.
- Seyler, P. and Martin, J. M. (1990). "Distribution of arsenite and total dissolved arsenic in major French estuaries: Dependence on biogeochemical processes and anthropogenic inputs." Marine Chemistry **29**(C): 277-294.
- Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Frohne, T., White, J. R. and DeLaune, R. D. (2016). "Redox effects on release kinetics of arsenic, cadmium, cobalt, and vanadium in Wax Lake Deltaic freshwater marsh soils." Chemosphere **150**: 740-748.
- Sharma, V. K. and Sohn, M. (2009). "Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation." Environment International **35**(4): 743-759.
- Shi, Y. X. and Guéguen, C. (2017). "In Situ Monitoring of Labile Vanadium in the Mackenzie River Basin (Canada) Using Diffusive Gradients in Thin Films." Water, Air, & Soil Pollution **228**(11): 420.
- Shuvaeva, O. V., Bortnikova, S. B., Korda, T. M. and Lazareva, E. V. (2000). "Arsenic Speciation in a Contaminated Gold Processing Tailings Dam." Geostandards Newsletter **24**(2): 247-252.
- Silva, S., Montecino, V., Vila, I., Bahamonde, N., Bahamondes, I., Barends, I., Rodriguez, R., Ruiz, R. and Soto, D. (1977). Características limnológicas del embalse Rapel, Chile central.
- Smedley, P. L., Edmunds, W. M. and Pelig-Ba, K. B. (1996). "Mobility of arsenic in groundwater in the Obuasi gold-mining area of Ghana: some implications for human health." Geological Society, London, Special Publications **113**(1): 163.
- Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002). "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters." Applied Geochemistry **17**(5): 517-568.
- Smith, P. (1986). "Automatic Sampling Design And Practise." Control and Instrumentation **18**(6).
- Sonderegger, J. L. and Ohguchi, T. (1988). "Irrigation related arsenic contamination of a thin, alluvial aquifer, Madison River Valley, Montana, U.S.A." Environmental Geology and Water Sciences **11**(2): 153-161.
- Soto, D., Vila, I. and Villalobos, B. (1984). "Temporal and spatial distribution of rotifera in a Chilean reservoir: A possible effect of impoundment hydrodynamics." Hydrobiologia **114**(1): 67-74.
- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., Schvartz, C. and Carignan, J. (2006). "Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France." European Journal of Soil Science **57**(3): 392-410.
- Stockdale, A., Davison, W. and Zhang, H. (2008). "High-resolution two-dimensional quantitative analysis of phosphorus, vanadium and arsenic, and qualitative analysis of sulfide, in a freshwater sediment." Environmental Chemistry **5**(2): 143-149.
- Stumm, W. and Morgan, J. (1995). Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Edition.
- Styblo, M., Del Razo, L. M., Vega, L., Germolec, D. R., LeCluyse, E. L., Hamilton, G. A., Reed, W., Wang, C., Cullen, W. R. and Thomas, D. J. (2000). "Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells." Archives of Toxicology **74**(6): 289-299.
- Sun, Q., Chen, J., Zhang, H., Ding, S. M., Li, Z., Williams, P. N., Cheng, H., Han, C., Wu, L. H. and Zhang, C. S. (2014). "Improved Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) Measurement of Total Dissolved

Références bibliographiques

Inorganic Arsenic in Waters and Soils Using a Hydrous Zirconium Oxide Binding Layer." Analytical Chemistry **86**(6): 3060-3067.

Superville, P. J., Prygiel, E., Magnier, A., Lesven, L., Gao, Y., Baeyens, W., Ouddane, B., Dumoulin, D. and Billon, G. (2014). "Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deule River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments." Science of the Total Environment **470**: 600-607.

Superville, P. J., Prygiel, E., Mikkelsen, O. and 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.

Szkandera, R., Docekalova, H., Kadlecova, M., Travnickova, J. and Divis, P. (2013). "A Sorption Gel with Titanium Dioxide for Mercury Determination by the Technique of Diffusion Gradient in Thin Film." Chemicke Listy **107**(2): 160-164.

Tafurt-Cardona, M., Eismann, C. E., Suarez, C. A., Menegario, A. A., Luko, K. S. and Sargentini, E. (2015). "In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase." Analytica Chimica Acta **887**: 38-44.

Tercier-Waeber, M.-L., Hezard, T., Masson, M. and Schäfer, J. (2009). "In Situ Monitoring of the Diurnal Cycling of Dynamic Metal Species in a Stream under Contrasting Photobenthic Biofilm Activity and Hydrological Conditions." Environmental Science & Technology **43**(19): 7237-7244.

Thamdrup, B. (2000). Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments.

The Commission Of The European Communities (2009). Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status. Official Journal of the European Union, L 201, 1 August 2009.

The European Parliament And The Council Of The European Union (2000). Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy Official Journal of the European Communities, L 327, 22 December 2000.

The European Parliament And The Council Of The European Union (2008). Directive 2008/105/EC Of The European Parliament And Of The Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. Official Journal of the European Union, L 348, 24 December 2008.

The European Parliament and the Council of the European Union (2013). Directive 2013/39/EU of the European Parliament and the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Official Journal of the European Union, L 226.

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. and Radakovitch, O. (2018). BDOH, Observatoire des Sédiments du Rhône, Irstea. <https://dx.doi.org/10.17180/OBS.OSR>

Thomas, P., Finnie, J. K. and Williams, J. G. (1997a). "Feasibility of identification and monitoring of arsenic species in soil and sediment samples by coupled high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry." Journal of Analytical Atomic Spectrometry **12**(12): 1367-1372.

Thomas, P., K. Finnie, J. and G. Williams, J. (1997b). "Feasibility of Identification and Monitoring of Arsenic Species in Soil and Sediment Samples by Coupled High-performance Liquid Chromatography

Références bibliographiques

- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry." Journal of Analytical Atomic Spectrometry **12**(12): 1367-1372.
- Turull, M., Elias, G., Fontàs, C. and Díez, S. (2017). "Exploring new DGT samplers containing a polymer inclusion membrane for mercury monitoring." Environmental Science and Pollution Research **24**(12): 10919-10928.
- Turull, M., Komarova, T., Noller, B., Fontàs, C. and 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.
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gilbin, R. and Taillefert, M. (2003). "A Dynamic Numerical Model To Characterize Labile Metal Complexes Collected with Diffusion Gradient in Thin Films Devices." Environmental Science & Technology **37**(8): 1645-1652.
- Tusseau-Vuillemin, M. H., Gilbin, R., Bakkaus, E. and Garric, J. (2004). "Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*." Environmental Toxicology and Chemistry **23**(9): 2154-2161.
- Tusseau-Vuillemin, M. H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J. M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J. L. and Elbaz-Poulichet, F. (2007). "Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin." Science of the Total Environment **375**(1-3): 244-256.
- Uher, E., Tusseau-Vuillemin, M. H. and Gourlay-France, C. (2013). "DGT measurement in low flow conditions: Diffusive boundary layer and lability considerations." Environmental Sciences: Processes and Impacts **15**(7): 1351-1358.
- Uher, E., Zhang, H., Santos, S., Tusseau-Vuillemin, M.-H. and Gourlay-Francé, C. (2012). "Impact of Biofouling on Diffusive Gradient in Thin Film Measurements in Water." Analytical Chemistry **84**(7): 3111-3118.
- Union européenne – SOeS (2006). "CORINE Land Cover."
- United Nations Environment Programme (2013). Minamata Convention on Mercury: 64.
- US-EPA (1998). Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry. **Method 7473 (SW-846)**: 17.
- US-EPA (2002). Mercury in Water by Oxidation, Purge and Trap, and Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry **Method 1631, Revision E**: 45.
- Vdovic, N., Billon, G., Gabelle, C. and 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**(2): 359-369.
- Vila, I., Barends, I. and Montecino, V. (1987). Abundancia y distribución temporal del fitoplancton en el Embalse Rapel, Chile Central.
- Vila, I., Contreras, M., Montecino, V., Pizarro, J. and Adams, D. D. (2000). Rapel: A 30 years temperate reservoir. Eutrophication or contamination?
- Vrana, B., Klucarova, V., Benicka, E., Abou-Mrad, N., Amdany, R., Horakova, S., Draxler, A., Humer, F. and Gans, O. (2014a). "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.
- Vrana, B., Klučárová, V., Benická, E., Abou-Mrad, N., Amdany, R., Horáková, S., Draxler, A., Humer, F. and Gans, O. (2014b). "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.

Références bibliographiques

- Vrana, B., Mills, G. A., Dominiak, E. and Greenwood, R. (2006). "Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water." Environmental Pollution **142**(2): 333-343.
- Wang, C., Yao, Y., Wang, P., Hou, J., Qian, J., Yuan, Y. and Fan, X. (2016). "In situ high-resolution evaluation of labile arsenic and mercury in sediment of a large shallow lake." The Science of the total environment **541**: 83-91.
- Wang, P., Yao, Y., Wang, C., Hou, J., Qian, J. and Miao, L. (2017). "Impact of macrozoobenthic bioturbation and wind fluctuation interactions on net methylmercury in freshwater lakes." Water Research **124**: 320-330.
- Ward, J. V. and Stanford, J. A. (1995). "Ecological Connectivity In Alluvial River Ecosystems And Its Disruption By Flow Regulation." Regulated Rivers-Research & Management **11**(1): 105-119.
- Waslenchuk, D. G. (1979). "The geochemical controls on arsenic concentrations in southeastern United States rivers." Chemical Geology **24**(3): 315-325.
- Watras, C. J. and Huckabee, J. W. (1994). Mercury Pollution Integration and Synthesis, Taylor & Francis.
- Weiner, E. (2013). Applications of Environmental Aquatic Chemistry: A Practical Guide.
- Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R. and Wanty, R. B. (2000). "Arsenic in Ground Water of the United States: Occurrence and Geochemistry." Groundwater **38**(4): 589-604.
- Wildi, W. and Loizeau, J.-L. (2009). Echantillonnage et analyse des sédiments du réservoir de Verbois. Rapport Institut F.-A. Forel pour SIG: 12 p. + annexes. At: http://www.rhone-geneve.ch/uploads/15/15/14/12/5542234/5542218-chasse_5542010_analyses_pcb_5542009.pdf.
- Williams, M., Fordyce, F., Paijitprapapon, A. and Charoenchaisri, P. (1996). "Arsenic contamination in surface drainage and groundwater in part of the southeast Asian tin belt, Nakhon Si Thammarat Province, southern Thailand." Environmental Geology **27**(1): 16-33.
- Williams, S. L., Yarish, S. M. and Gill, I. P. (1985). "Ammonium distributions, production, and efflux from backreef sediments, St. Croix, US Virgin Islands." Marine Ecology Progress Series **24**(1/2): 57-64.
- Xianbiao, L., Xiaofei, L., Dengzhou, G., Min, L. and Lv, C. (2017). "Ammonium Production and Removal in the Sediments of Shanghai River Networks: Spatiotemporal Variations, Controlling Factors, and Environmental Implications." Journal of Geophysical Research: Biogeosciences **122**(10): 2461-2478.
- Yim, J. H., Kim, K. W. and Kim, S. D. (2006). "Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using *Daphnia magna*: Prediction of acid mine drainage toxicity." Journal of Hazardous Materials **138**(1): 16-21.
- Young, T. C., Waltman, M. R., Theis, T. L. and Depinto, J. V. (1992). "Studies Of Heavy-Metal Sorption By Trenton Channel (Detroit River) Sediments." Hydrobiologia **235**: 649-660.
- Zakharova, Y. R., Parfenova, V. V., Granina, L. Z., Kravchenko, O. S. and Zemskaia, T. I. (2010). "Distribution of iron- and manganese-oxidizing bacteria in the bottom sediments of Lake Baikal." Inland Water Biology **3**(4): 313-321.
- Zhang, H. and 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**(19): 3391-3400.
- Zhang, H. and Davison, W. (1999). "Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques." Analytica Chimica Acta **398**(2-3): 329-340.
- Zhang, H., Davison, W., Gadi, R. and Kobayashi, T. (1998). "In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT." Analytica Chimica Acta **370**(1): 29-38.

Références bibliographiques

- Zhang, H., Davison, W., Mortimer, R. J. G., Krom, M. D., Hayes, P. J. and Davies, I. M. (2002). "Localised remobilization of metals in a marine sediment." Science of the Total Environment **296**(1-3): 175-187.
- Zhang, L., Shi, Z., Zhang, J. P., Jiang, Z. J., Wang, F. and Huang, X. P. (2015). "Spatial and seasonal characteristics of dissolved heavy metals in the east and west Guangdong coastal waters, South China." Marine Pollution Bulletin **95**(1): 419-426.
- Zhang, Y. and Jaeglé, L. (2013). "Decreases in mercury wet deposition over the united states during 2004-2010: Roles of domestic and global background emission reductions." Atmosphere **4**(2): 113-131.
- Zhang, Y., Mason, S., McNeill, A. and McLaughlin, M. J. (2014). "Application of the diffusive gradients in thin films technique for available potassium measurement in agricultural soils: Effects of competing cations on potassium uptake by the resin gel." Analytica Chimica Acta **842**: 27-34.
- Zheng, W., Lin, H., Mann, B. F., Liang, L. and Gu, B. (2013). "Oxidation of Dissolved Elemental Mercury by Thiol Compounds under Anoxic Conditions." Environmental Science & Technology **47**(22): 12827-12834.
- Žižek, S., Horvat, M., Gibičar, D., Fajon, V. and Toman, M. J. (2007). "Bioaccumulation of mercury in benthic communities of a river ecosystem affected by mercury mining." Science of The Total Environment **377**(2): 407-415.

Annexes

1. Annexe 1 : Récapitulatif des limites de quantification et des incertitudes analytiques pour l'ensemble des paramètres étudiés

Tableau 24 : Récapitulatif des limites de quantification et des incertitudes analytiques pour l'ensemble des paramètres étudiés. Les limites de quantification dans l'eau de rivière pour les DGT sont calculées avec un volume d' HNO_3 1 M de 2.5 mL pour l'éluat, d'un volume de résine de 0.15 mL, d'un facteur d'éluat de 0.8, d'une épaisseur de gel de 0.8 mm, une épaisseur de filtre de 0.13 mm, d'une surface d'exposition de 3.12 cm^2 , d'un temps d'exposition de 14 jours et d'une température d'exposition de 20°C.

Élément	Matrice	Méthode d'analyse	Limite de quantification	Incertitude analytique
Hg	DGT	SAA	0.03 ng 0.17 ng.L^{-1} (rivière)	29 %
Hg	Eau de rivière	CV-AFS	0.25 ng.L^{-1}	8.8 %
Hg	MES	DMA	0.01 mg.kg^{-1}	29 %
CH_3Hg^+	Eau de rivière	GC-ICP-MS	0.05 ng.L^{-1}	-
As	DGT	ICP-MS	0.18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 3.1 ng.L^{-1} (rivière)	11 %
As^{III}	DGT	HPLC-ICP-MS	0.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 19 ng.L^{-1} (rivière)	-
As^{V}	DGT	HPLC-ICP-MS	0.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 23 ng.L^{-1} (rivière)	-
As	Eau de rivière	ICP-MS	0.02 $\mu\text{g.L}^{-1}$	17 %
As^{III}	Eau de rivière	HPLC-ICP-MS	0.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	-
As^{V}	Eau de rivière	HPLC-ICP-MS	0.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	-
As	MES	ICP-MS	8.0 mg.kg^{-1}	32 %
Cr	DGT	ICP-MS	0.18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 3.2 ng.L^{-1} (rivière)	7 %
Cr	Eau de rivière	ICP-MS	0.01 $\mu\text{g.L}^{-1}$	13 %
Cr	MES	ICP-MS	4.0 mg.kg^{-1}	32 %
Mn	DGT	ICP-MS	0.18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 2.8 ng.L^{-1} (rivière)	9 %
Mn	Eau de rivière	ICP-MS	0.05 $\mu\text{g.L}^{-1}$	14 %
Mn	MES	ICP-MS	4.0 mg.kg^{-1}	23 %
Fe	DGT	ICP-MS	1.8 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 27 ng.L^{-1} (rivière)	12 %
Fe	Eau de rivière	ICP-MS	0.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$	16 %
Fe	MES	ICP-MS	80 mg.kg^{-1}	23 %
Co	DGT	ICP-MS	0.07 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 1.1 ng.L^{-1} (rivière)	8 %
Co	Eau de rivière	ICP-MS	0.01 $\mu\text{g.L}^{-1}$	12 %
Co	MES	ICP-MS	2.0 mg.kg^{-1}	32 %
Ni	DGT	ICP-MS	0.18 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (éluat) 2.8 ng.L^{-1} (rivière)	9 %
Ni	Eau de rivière	ICP-MS	0.05 $\mu\text{g.L}^{-1}$	15 %

Annexes

Ni	MES	ICP-MS	4.0 mg.kg ⁻¹	26 %
Cu	DGT	ICP-MS	0.18 µg.L ⁻¹ (éluat) 2.6 ng.L ⁻¹ (rivière)	15 %
Cu	Eau de rivière	ICP-MS	0.05 µg.L ⁻¹	13 %
Cu	MES	ICP-MS	4.0 mg.kg ⁻¹	24 %
Zn	DGT	ICP-MS	1.8 µg.L ⁻¹ (éluat) 27 ng.L ⁻¹ (rivière)	17 %
Zn	Eau de rivière	ICP-MS	0.1 µg.L ⁻¹	20 %
Zn	MES	ICP-MS	80 mg.kg ⁻¹	25 %
Cd	DGT	ICP-MS	0.04 µg.L ⁻¹ (éluat) 0.54 ng.L ⁻¹ (rivière)	8 %
Cd	Eau de rivière	ICP-MS	0.01 µg.L ⁻¹	18 %
Cd	MES	ICP-MS	0.40 mg.kg ⁻¹	31 %
Pb	DGT	ICP-MS	0.07 µg.L ⁻¹ (éluat) 0.81 ng.L ⁻¹ (rivière)	8 %
Pb	Eau de rivière	ICP-MS	0.01 µg.L ⁻¹	16 %
Pb	MES	ICP-MS	2.0 mg.kg ⁻¹	27 %
Cl ⁻	Eau de rivière	Cl	1.0 mg.L ⁻¹	6 %
SO ₄ ²⁻	Eau de rivière	Cl	1.0 mg.L ⁻¹	6 %
NO ₂ ⁻	Eau de rivière	Cl	0.050 mg.L ⁻¹	7 %
NO ₃ ⁻	Eau de rivière	Cl	1.0 mg.L ⁻¹	6 %
PO ₄ ³⁻	Eau de rivière	Cl	0.10 mg.L ⁻¹	6 %
Mg ²⁺	Eau de rivière	Cl	1.0 mg.L ⁻¹	8 %
Na ⁺	Eau de rivière	Cl	1.0 mg.L ⁻¹	7 %
K ⁺	Eau de rivière	Cl	1.0 mg.L ⁻¹	8 %
Ca ²⁺	Eau de rivière	Cl	4 mg.L ⁻¹	7 %
NH ₄ ⁺	Eau de rivière	Cl	0.020 mg.L ⁻¹	10 %
COD	Eau de rivière	Spectrométrie infrarouge	0.2 mg.L ⁻¹	12 %

2. Annexe 2 : Calcul des masses de Hg^{2+} et de CH_3Hg^+ piégées sur la phase réceptrice

Dans le cas de la double dilution isotopique, le calcul des quantités de Hg^{2+} et de CH_3Hg^+ est plus complexe que lors de la dilution isotopique simple puisqu'il est nécessaire de prendre en compte l'interconversion entre les deux espèces (i.e. la méthylation de Hg^{2+} en CH_3Hg^+ et la déméthylation de CH_3Hg^+ en Hg^{2+}) via l'estimation des constantes de méthylation α et de déméthylation β (Équation 16).



De plus, le standard d' Hg^{2+} enrichi avec l'isotope 199 (sp1) contient une faible quantité de CH_3Hg^+ et également une faible quantité des autres isotopes du mercure qu'il convient de corriger. Il en est de même pour le standard de CH_3Hg^+ enrichi avec l'isotope 201 (sp2).

Dans les équations ci-dessous, « s » représente l'échantillon et « m » le mélange, c'est-à-dire l'échantillon auquel ont été ajoutés les 2 standards enrichis en mercure inorganique ($^{199}Hg^{2+}$) et organique ($^{201}CH_3Hg^+$).

Ainsi, le nombre de moles de l'isotope 199 du mercure inorganique dans le mélange est représenté par la quantité naturelle de l'isotope 199 du mercure inorganique apportée par l'échantillon ($N_{s,199}^{Hg^{2+}}$), le standard d' Hg^{2+} enrichi avec l'isotope 199 ($N_{sp1,199}^{Hg^{2+}}$) et le standard de CH_3Hg^+ enrichi avec l'isotope 201 ($N_{sp2,199}^{CH_3Hg^+}$) à laquelle on retranche la quantité de ces espèces qui se sont méthylées (i.e. que l'on multiplie par $(1 - \alpha)$). Il est ensuite nécessaire d'y ajouter la quantité de méthylmercure s'étant déméthylée : la quantité de l'isotope 199 du méthylmercure apportée par l'échantillon ($N_{s,199}^{CH_3Hg^+}$), le standard d' Hg^{2+} enrichi avec l'isotope 199 ($N_{sp1,199}^{CH_3Hg^+}$) et le standard de CH_3Hg^+ enrichi avec l'isotope 201 ($N_{sp2,199}^{CH_3Hg^+}$). Ceci peut-être résumé par l'équation ci-dessous dans laquelle les paramètres inconnus sont indiqués en rouge :

$$N_{m,199}^{Hg^{2+}} = (1 - \alpha) * \left(N_{s,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,199}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * (1 - \alpha) * \left(N_{s,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,199}^{CH_3Hg^+} \right) \quad \text{Équation 17}$$

Les informations indiquées en vert sont déduites des certificats de chacun des standards (standard d' Hg^{2+} enrichi avec l'isotope 199 et standard de CH_3Hg^+ enrichi avec l'isotope 201). Les informations en bleu sont obtenues via l'analyse des échantillons par DID-GC-ICP-MS.

Cette équation peut être déclinée pour les autres isotopes du mercure inorganique ainsi que pour chacun des isotopes du méthylmercure :

$$N_{m,201}^{Hg^{2+}} = (1 - \alpha) * \left(N_{s,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,201}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * (1 - \alpha) * \left(N_{s,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,201}^{CH_3Hg^+} \right) \quad \text{Équation 18}$$

Annexes

$$N_{m,202}^{Hg^{2+}} = (1 - \alpha) * \left(N_{s,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,202}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * (1 - \alpha) * \left(N_{s,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,202}^{CH_3Hg^+} \right)$$

Équation 19

$$N_{m,199}^{CH_3Hg^+} = (1 - \beta) * \left(N_{s,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,199}^{CH_3Hg^+} \right) + \alpha * (1 - \beta) * \left(N_{s,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,199}^{Hg^{2+}} \right)$$

Équation 20

$$N_{m,201}^{CH_3Hg^+} = (1 - \beta) * \left(N_{s,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,201}^{CH_3Hg^+} \right) + \alpha * (1 - \beta) * \left(N_{s,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,201}^{Hg^{2+}} \right)$$

Équation 21

$$N_{m,202}^{CH_3Hg^+} = (1 - \beta) * \left(N_{s,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,202}^{CH_3Hg^+} \right) + \alpha * (1 - \beta) * \left(N_{s,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,202}^{Hg^{2+}} \right)$$

Équation 22

Ainsi, à partir de ces équations, il est possible d'en déduire les relations suivantes concernant les ratios isotopiques qui sont les informations obtenues via l'analyse des échantillons par DDI-GC-ICP-MS :

$$\begin{aligned} R_{Hg^{2+},m}^{199/202} &= \frac{N_{m,199}^{Hg^{2+}}}{N_{m,202}^{Hg^{2+}}} \\ &= \frac{(1 - \alpha) * \left(N_{s,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,199}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * (1 - \alpha) * \left(N_{s,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,199}^{CH_3Hg^+} \right)}{(1 - \alpha) * \left(N_{s,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,202}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * (1 - \alpha) * \left(N_{s,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,202}^{CH_3Hg^+} \right)} \\ &= \frac{\left(N_{s,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,199}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(N_{s,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,199}^{CH_3Hg^+} \right)}{\left(N_{s,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,202}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(N_{s,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,202}^{CH_3Hg^+} \right)} \end{aligned}$$

Équation 23

$$R_{Hg^{2+},m}^{201/202} = \frac{\left(N_{s,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,201}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(N_{s,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,201}^{CH_3Hg^+} \right)}{\left(N_{s,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,202}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(N_{s,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,202}^{CH_3Hg^+} \right)}$$

Équation 24

$$R_{CH_3Hg^+,m}^{199/202} = \frac{\left(N_{s,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,199}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,199}^{CH_3Hg^+} \right) + \alpha * \left(N_{s,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,199}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,199}^{Hg^{2+}} \right)}{\left(N_{s,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,202}^{CH_3Hg^+} \right) + \alpha * \left(N_{s,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,202}^{Hg^{2+}} \right)}$$

Équation 25

$$R_{CH_3Hg^+,m}^{201/202} = \frac{\left(N_{s,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,201}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,201}^{CH_3Hg^+} \right) + \alpha * \left(N_{s,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,201}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,201}^{Hg^{2+}} \right)}{\left(N_{s,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp1,202}^{CH_3Hg^+} + N_{sp2,202}^{CH_3Hg^+} \right) + \alpha * \left(N_{s,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp1,202}^{Hg^{2+}} + N_{sp2,202}^{Hg^{2+}} \right)}$$

Équation 26

La suite du raisonnement sera explicitée à partir de l'Équation 23, avec At_s^{199} représentant l'abondance (%) isotopique de l'isotope 199 dans l'échantillon qui est connue puisqu'elle correspond à l'abondance naturelle de l'isotopique 199 du mercure. Cette abondance permet d'exprimer les termes $N_{spX,Y}^Z$ (avec X le numéro de la solution de dopage, i.e. 1 ou 2 ; Y l'isotope considéré, i.e. 199, 201 ou 202 et Z l'espèce considérée, i.e. Hg^{2+} ou CH_3Hg^+), jusqu'alors inconnus, en fonction de celle – ci (correspondant à l'abondance naturelle qui est connue dans le cas de l'échantillon ou à l'abondance donnée par les certificats d'analyse dans le cas des solutions de dopage) et de la quantité de l'espèce considérée (i.e. Hg^{2+} ou CH_3Hg^+).

Annexes

$$R_{Hg^{2+},m}^{202} = \frac{\left(At_{Sp1}^{199} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{199} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(At_S^{199} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right)}{\left(At_S^{202} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(At_S^{202} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right)}$$

Equation 27

$$R_{Hg^{2+},m}^{199} * \left[\left(At_{Sp1}^{202} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{202} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(At_S^{202} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right) \right]$$

Equation 28

$$= \left(At_{Sp1}^{199} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{199} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(At_{Sp1}^{199} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right)$$

Equation 29

$$R_{Hg^{2+},m}^{199} * \left(At_S^{202} * N_S^{Hg^{2+}} + At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{202} * N_S^{Hg^{2+}} + R_{Hg^{2+},m}^{202} * \beta * \left(At_S^{202} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right) \right)$$

Equation 30

$$R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} * N_S^{Hg^{2+}} + R_{Hg^{2+},m}^{202} * \left(At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} \right) + R_{Hg^{2+},m}^{202} * \beta * \left(At_S^{202} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right)$$

$$R_{Hg^{2+},m}^{199} * At_S^{202} * N_S^{Hg^{2+}} + R_{Hg^{2+},m}^{199} * \left(At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(At_{Sp1}^{199} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right)$$

Equation 31

$$= \left(At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \left(At_S^{199} * N_S^{CH_3Hg^+} + At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - R_{Hg^{2+},m}^{202} * \beta$$

$$\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right) * N_S^{Hg^{2+}}$$

Equation 32

$$= At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + At_{Sp2}^{199} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * At_S^{199} * N_S^{CH_3Hg^+} + \beta * At_{Sp1}^{199} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * \beta * At_S^{202} * N_S^{CH_3Hg^+}$$

$$- R_{Hg^{2+},m}^{202} * \beta * At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * \beta * At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{Sp1}^{202} * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{Sp2}^{202} * N_{Sp2}^{Hg^{2+}}$$

$$\begin{aligned} & \left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right) * N_S^{Hg^{2+}} \\ &= \left(At_{Sp1}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp1}^{202} \right) * N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + \left(At_{Sp2}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp2}^{202} \right) * N_{Sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * \left(At_S^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} \right) * N_S^{CH_3Hg^+} + \beta \\ & * \left(At_{Sp1}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp1}^{202} \right) * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + \beta * \left(At_{Sp2}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp2}^{202} \right) * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \end{aligned} \quad \text{Équation 33}$$

$$\begin{aligned} N_S^{Hg^{2+}} &= \frac{\left(At_{Sp1}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp1}^{202} \right) * N_{Sp1}^{Hg^{2+}}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} + \frac{\left(At_{Sp2}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp2}^{202} \right) * N_{Sp2}^{Hg^{2+}}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * N_S^{CH_3Hg^+} + \beta \\ & * \frac{\left(At_{Sp1}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp1}^{202} \right) * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} + \beta * \frac{\left(At_{Sp2}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp2}^{202} \right) * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * N_S^{CH_3Hg^+} + \beta \end{aligned} \quad \text{Équation 34}$$

$$\begin{aligned} N_S^{Hg^{2+}} &= \frac{\left(At_{Sp1}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp1}^{202} \right) * N_{Sp1}^{Hg^{2+}}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} + \frac{\left(At_{Sp2}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp2}^{202} \right) * N_{Sp2}^{Hg^{2+}}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} \\ & + \beta * \frac{\left(At_{Sp2}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp2}^{202} \right) * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * N_S^{CH_3Hg^+} + \beta * \frac{\left(At_{Sp1}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp1}^{202} \right) * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} \end{aligned} \quad \text{Équation 35}$$

$$\begin{aligned} N_S^{Hg^{2+}} &= \frac{\left(At_{Sp1}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp1}^{202} \right) * \left(N_{Sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{Sp1}^{CH_3Hg^+} \right)}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} + \frac{\left(At_{Sp2}^{199} - R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_{Sp2}^{202} \right) * \left(N_{Sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{Sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta * N_S^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+,m}}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} \end{aligned} \quad \text{Équation 36}$$

En réalisant le même raisonnement à partir de l'Équation 24, l'Équation 37 ci-dessous est obtenue :

Annexes

$$N_S^{Hg^{2+}} = \frac{\left(At_{sp1}^{201} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(At_{sp2}^{201} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta * N_S^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{201} \right)}$$

Équation 37

Ces deux équations peuvent être égalisées et donnent ainsi l'Équation 38 ci-dessous :

$$\frac{\left(At_{sp1}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(At_{sp2}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta * N_S^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} = \frac{\left(At_{sp1}^{201} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(At_{sp2}^{201} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta * N_S^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{201} \right)}$$

Équation 38

$$\frac{\left(At_{sp1}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(At_{sp2}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta * N_S^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} = \frac{\left(At_{sp1}^{201} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(At_{sp2}^{201} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta * N_S^{CH_3Hg^+}}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{201} \right)}$$

Équation 39

De même que $N_S^{Hg^{2+}}$ est explicité dans l'Équation 36 à partir de l'Équation 23, $N_S^{CH_3Hg^+}$ est explicité dans l'Équation 46 ci-dessous à partir de l'Équation 25 :

$$N_S^{CH_3Hg^+} = \frac{\left(At_{sp1}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right)}{\left(R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp1}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp1}^{Hg^{2+}} \right) + \frac{\left(At_{sp2}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right)}{\left(R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp2}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp2}^{Hg^{2+}} \right) - \alpha * N_S^{Hg^{2+}}$$

Équation 46

A partir de l'Équation 36 et de l'Équation 46, il est possible d'expliciter $N_S^{Hg^{2+}}$.

$$N_S^{Hg^{2+}} = \frac{\left(At_{sp1}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right)}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \frac{\left(At_{sp2}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right)}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta$$

$$* \left[\frac{\left(At_{sp1}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right)}{\left(R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp1}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp1}^{Hg^{2+}} \right) + \frac{\left(At_{sp2}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right)}{\left(R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp2}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp2}^{Hg^{2+}} \right) - \alpha * N_S^{Hg^{2+}} \right]$$

Équation 47

$$N_S^{Hg^{2+}} = \frac{\left(At_{sp1}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right)}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \frac{\left(At_{sp2}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right)}{\left(R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta * \frac{\left(At_{sp1}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp1}^{202} \right)}{\left(R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)}$$

$$* \left(N_{sp1}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp1}^{Hg^{2+}} \right) - \beta * \frac{\left(At_{sp2}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp2}^{202} \right)}{\left(R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199} \right)} * \left(N_{sp2}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp2}^{Hg^{2+}} \right) + \beta * \alpha * N_S^{Hg^{2+}}$$

Équation 48

$$N_S^{Hg^{2+}} - \beta * \alpha * N_S^{Hg^{2+}} = \left(\frac{At_{sp1}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202}}{R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(\frac{At_{sp2}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202}}{R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta$$

Equation 49

$$* \left(\frac{At_{sp1}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp1}^{202}}{R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp1}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp1}^{Hg^{2+}} \right) - \beta * \left(\frac{At_{sp2}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp2}^{202}}{R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp2}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp2}^{Hg^{2+}} \right)$$

$$N_S^{Hg^{2+}} * (1 - \beta * \alpha) = \left(\frac{At_{sp1}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202}}{R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(\frac{At_{sp2}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202}}{R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta$$

Equation 50

$$* \left(\frac{At_{sp1}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp1}^{202}}{R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp1}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp1}^{Hg^{2+}} \right) - \beta * \left(\frac{At_{sp2}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp2}^{202}}{R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp2}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp2}^{Hg^{2+}} \right)$$

$$N_S^{Hg^{2+}} = \frac{1}{1 - \beta * \alpha} \left[\left(\frac{At_{sp1}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp1}^{202}}{R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp1}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp1}^{CH_3Hg^+} \right) + \left(\frac{At_{sp2}^{199} - R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_{sp2}^{202}}{R_{Hg^{2+},m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp2}^{Hg^{2+}} + \beta * N_{sp2}^{CH_3Hg^+} \right) - \beta \right]$$

Equation 51

$$* \left(\frac{At_{sp1}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp1}^{202}}{R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp1}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp1}^{Hg^{2+}} \right) - \beta * \left(\frac{At_{sp2}^{199} - R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_{sp2}^{202}}{R_{CH_3Hg^+,m}^{202} * At_S^{202} - At_S^{199}} \right) * \left(N_{sp2}^{CH_3Hg^+} + \alpha * N_{sp2}^{Hg^{2+}} \right)$$

$N_s^{CH_3Hg^+}$ est ensuite calculé à partir de l'Équation 46.

3. Annexe 3 : Codification des DGT

. Les DGT sont codifiées selon le modèle suivant : XXX-DGT-YY-AAMMDD-AAMMDD-Z :

- XXX correspond au code du site
 - POU = Pougny
 - SEY = Seyssel
 - JON = Jons
 - Etc...
- YY correspond au type de DGT
 - CH = Chelex 100
 - FH = Ferrihydrite
 - 3M = 3-mercaptopropyl functionalized silica gel avec gel diffusif agarose
 - 3M* = 3-mercaptopropyl functionalized silica gel avec gel diffusif polyacrylamide
 - AAMMDD correspond à la date de déploiement : 12/03/2017 = 170312
- AAMMDD correspond à la date de retrait sous la même forme que la date de déploiement
- Z correspond au numéro du réplikat ; dans un triplicat, ce numéro sera donc 1, 2 ou 3.

4. Annexe 4 : Récapitulatif des limites de quantification

Tableau 25 : Récapitulatif des limites de quantification obtenues pour la fraction dissoute des métaux à partir des prélèvements ponctuels (en $\mu\text{g.L}^{-1}$ sauf pour Hg en ng.L^{-1}) ; les limites de quantification ne varient pas en fonction des périodes et des sites étudiés puisque tous les prélèvements ponctuels ont été analysés en même temps

Etude	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Rhône	0.10	0.020	1.0	0.010	0.10	0.20	0.50	0.020	0.010	0.010	0.25
Deûle	0.010	0.020	1.0	0.010	0.050	0.20	0.50	-	0.010	0.010	0.25
Gier	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25
Bassin versant du Lac Rapel	0.050	1.0	2.0	0.020	0.10	5.0	0.50	0.20	0.010	0.050	0.25

Tableau 26 : Récapitulatif des limites de quantification obtenues pour la fraction labile des métaux à partir des échantillons passifs DGT (en $\mu\text{g.L}^{-1}$ sauf pour Hg en ng.L^{-1}) ; les limites de quantification sont indiquées en rouge lorsqu'elles sont supérieures pour l'échantillonnage passif par rapport à l'échantillonnage ponctuel

Etude	Site	Date	Durée d'exposition (j)	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Rhône	Pougnny	Avant chasse	7.0	0.008	0.001	0.14	0.001	0.015	0.07	0.07	0.008	0.003	0.001	0.43
		Pendant chasse	13.1	0.004	0.001	0.07	0.001	0.008	0.04	0.04	0.004	0.001	0.001	0.22
		Après chasse	13.0	0.003	0.001	0.06	0.001	0.006	0.03	0.03	0.004	0.001	0.000	0.21
Rhône	Seyssel	Avant chasse	6.9	0.008	0.001	0.14	0.001	0.015	0.07	0.07	0.008	0.003	0.001	0.43
		Pendant chasse	13.0	0.004	0.001	0.07	0.001	0.008	0.04	0.04	0.004	0.001	0.001	0.22
		Après chasse	13.0	0.004	0.001	0.07	0.001	0.007	0.03	0.03	0.004	0.001	0.001	0.21
Rhône	Jons	Avant chasse	6.9	0.008	0.001	0.13	0.001	0.014	0.06	0.06	0.008	0.003	0.001	0.40
		Pendant chasse	12.8	0.004	0.001	0.07	0.001	0.007	0.03	0.03	0.003	0.001	0.001	0.21
		Après chasse	13.0	0.004	0.001	0.07	0.001	0.007	0.03	0.03	0.004	0.001	0.001	0.20

Etude	Site	Date	Durée d'exposition (j)	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg	
Deûle	Auby	Semaine 1	7	0.002	0.010	0.20	0.001	0.005	0.01	0.002	-	0.001	0.001	0.30	
		Semaine 2	7.1	0.002	0.010	0.20	0.001	0.005	0.01	0.002	-	0.001	0.001	0.29	
		Semaine 1+2	14.1	0.001	0.005	0.10	0.001	0.003	0.005	0.001	-	-	0.000	0.000	0.15
Gier	Givors	Période 1	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18	
		Période 2	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19
		Période 3	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.17
		Période 4	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16
		Période 5	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15
		Période 6	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15
		Période 7	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16
		Période 8	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.16
		Période 9	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.18
		Période 10	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20
		Période 11	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21
		Période 12	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.21
		Période 13	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24
		Période 14	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25
		Période 15	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.27
		Période 16	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23
		Période 17	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24
		Période 18	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24
		Période 19	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.25
		Période 20	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.29
		Période 21	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.28
		Période 22	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.24

Etude	Site	Date	Durée d'exposition (j)	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
Bassin versant du Lac Rapel		Période 23	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.19
		Période 24	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.23
		Période 25	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Rio Rapel	Période 1	1.9	0.022	0.384	0.74	0.008	0.039	1.8	0.19	0.022	0.004	0.014	1.09
	Rio Tinguiririca	Période 1	1.9	0.022	0.375	0.72	0.007	0.038	1.8	0.18	0.021	0.004	0.014	1.06
	Estero Las Cadenas	Période 1	1.9	0.022	0.378	0.73	0.007	0.038	1.8	0.18	0.021	0.004	0.014	1.07
	Rio Cachapoal	Période 1	1.9	0.023	0.392	0.75	0.008	0.040	1.8	0.19	0.022	0.004	0.014	1.11
	Estero Quilicura	Période 1	1.9	0.023	0.403	0.77	0.008	0.041	1.9	0.19	0.023	0.004	0.015	1.15
	Estero Las Palmas	Période 1	1.9	0.022	0.374	0.72	0.007	0.038	1.8	0.18	0.021	0.004	0.014	1.06
	Estero Caren	Période 1	2.0	0.024	0.417	0.80	0.008	0.042	2.0	0.20	0.024	0.004	0.015	1.19
	Lac Rapel - NO	Période 1	2.0	0.021	0.369	0.71	0.007	0.038	1.7	0.18	0.021	0.004	0.013	1.02
	Lac Rapel - E	Période 1	2.0	0.021	0.367	0.70	0.007	0.037	1.7	0.18	0.021	0.004	0.013	1.04
	Lac Rapel - S	Période 1	2.0	0.021	0.370	0.71	0.007	0.038	1.7	0.18	0.021	0.004	0.013	1.04
	Rio Tinguiririca	Période 2	1.9	0.023	0.404	0.77	0.008	0.041	1.9	0.20	0.023	0.004	0.015	1.15
	Estero Las Cadenas	Période 2	1.9	0.023	0.396	0.76	0.008	0.040	1.9	0.19	0.022	0.004	0.014	1.12
	Rio Cachapoal	Période 2	1.9	0.024	0.420	0.81	0.008	0.043	2.0	0.20	0.024	0.004	0.015	1.20
	Estero Quilicura	Période 2	1.9	0.026	0.440	0.84	0.009	0.045	2.1	0.21	0.025	0.004	0.016	1.26
	Estero Las Palmas	Période 2	1.9	0.025	0.426	0.82	0.008	0.043	2.0	0.21	0.024	0.004	0.015	1.21
	Estero Caren	Période 2	2.0	0.024	0.407	0.78	0.008	0.041	1.9	0.20	0.023	0.004	0.015	1.16