

Traiter des données de métaux traces particulières à l'échelle d'un fleuve : des exemples de l'Observatoire des Sédiments du Rhône

Dealing with particulate trace metal data in a large river system: examples from the Rhone Sediment Observatory

Radakovitch O.1, Gairoard S.1, Coquery M.2, Launay M.2,3, Le Coz J.2, Angot H.2,4, Fornier M.5, Le Bescond C.2, Eyrolle-Boyer F.6, Dabrin A.2

1- CEREGE (UM 34), Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, CDF, F-13545 Aix-en-Provence, France. radakovitch@cerege.fr

2 – Irstea, UR MALY et UR HHLY, centre de Lyon-Villeurbanne, 5 rue de la Doua-CS70077, F-69626 Villeurbanne cedex, France.

3- Stucky SA, Rue du Lac 33, Case CH-1020 Renens VD1. Suisse

4 – LGGE, Université Grenoble Alpes. Grenoble, F-38401, France

5- MIO, Campus de Luminy Case 901, F-13288 Marseille, France.

6 - IRSN, LERCM, F-13115 Saint Paul Lez Durance, France

RÉSUMÉ

Les métaux sont les plus anciens contaminants rejetés par l'homme dans les fleuves, et la caractérisation de leurs sources, de leur distribution dans l'espace, de leur évolution dans le temps et des flux transportés restent une préoccupation majeure de beaucoup d'organismes de gestion et de surveillance de la qualité des cours d'eau. Bien que les analyses soient désormais faites en routine, l'interprétation des données actuelles et passées nécessite de porter attention à certains points pour bien appréhender le cycle et la dynamique de ces éléments. Les éléments traces métalliques particuliers ont été mesurés à l'échelle du Rhône pendant 3 ans dans le cadre de l'Observatoire des Sédiments du Rhône, ajoutant de nombreuses données à celles obtenues par d'autres programmes scientifiques ou dans le cadre de suivis opérationnels. Ces travaux ont permis d'avancer sur de nombreux points tels que : l'intercomparabilité des systèmes de prélèvements de particules, les problèmes associés au changement de protocole analytique dans le temps, la définition des métaux naturels vs anthropiques ou encore les meilleures méthodologies pour l'évaluation des flux. Ces résultats seront synthétisés pour illustrer les biais et la meilleure manière d'aborder ces données à l'échelle d'un corridor.

ABSTRACT

Trace metal elements are the oldest contaminants associated with anthropogenic inputs into the rivers. The characterization of their sources, their spatial distribution, their evolution with time as well as their fluxes are still one of the most important objectives of management agencies for water quality. Laboratory metal analysis is now routinely performed, but it is still difficult to interpret these data (both present and past data) because various points must be taken into account in order to correctly understand the cycle and behavior of these metals. Trace metal elements associated with the particulate phase have been analyzed in the Rhone River for 3 years in the framework of the Rhone Sediment Observatory. These data completed previous ones obtained by scientific programs or by managements agencies, and they allowed us to address specific problems such as: the comparison of metal concentrations obtained by different sampling systems, the influence of changes in analytical techniques, the definition of natural vs anthropogenic metals or the best approach to evaluate particulate metal fluxes. These results will be synthesized to illustrate biases and the best way to treat trace metal data at the scale of a large river.

MOTS CLES

Contamination, métaux traces, particules, rivières, Rhône

L'Observatoire des Sédiments du Rhône a pour principal objectif de comprendre les dynamiques sédimentaires sur l'ensemble du corridor rhodanien et d'évaluer leur rôle sur la géomorphologie et le transfert de polluants. Entre 2010 et 2013, de nombreux échantillons de matière en suspension (MES), de laisses de crue et de pièges à particules ont été prélevés à cette fin pour la mesure des éléments traces métalliques sur l'ensemble du linéaire. Ces données ont complété celles acquises par d'autres programmes et celles disponibles via les suivis de l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse. Leur interprétation intégrée a permis d'avoir une vision sur l'évolution des ces contaminants et de leur flux, mais également de préciser certaines techniques à mettre en place lors des prélèvements ou du traitement des données. Quelques exemples sont repris ci-dessous.

1. PRÉLÈVEMENTS

Les techniques de prélèvement utilisées peuvent induire des variations sensibles sur les concentrations mesurées en métaux, en grande partie à cause de la taille des particules collectées. Les particules fines (argiles et silts) ayant une plus grande capacité d'adsorption des métaux, leurs teneurs sont presque toujours plus élevées sur des particules fines que grossières. Des systèmes qui prélèvent l'eau en surface collectent principalement des particules fines, même lors des crues. Ces particules auront des concentrations en métaux plus élevées que lorsque les prélèvements sont faits à partir de bennes à sédiment (collecte de dépôts) ou de pièges à particules positionnés au fond du cours d'eau (il en va autrement pour les pièges prélevant l'eau en surface). Lors de chasses sur le Haut Rhône par exemple, les prélèvements par pièges exposés à un transport de sable et ceux par pompage en surface montrent des différences notables, les premiers étant constitués par du matériel plus grossier et moins riche en métaux. Il en va de même pour la comparaison entre des laisses de crues récentes (matériel plutôt grossier) et la MES en transit durant la crue. Lors d'une comparaison à grande échelle spatiale ou temporelle, il faut donc s'assurer que les prélèvements ont été faits avec une méthodologie similaire. La meilleure stratégie de collecte de MES pour l'analyse des métaux, qui requiert peu de masse d'échantillon, reste le prélèvement manuel ponctuel dans des contenants adéquats (non métalliques), suivi d'une filtration rapide sur le terrain ou au laboratoire.

2. ANALYSES

Des discontinuités liées aux protocoles d'analyse sont susceptibles d'apparaître dans les données. Ceci est le cas typique lorsque les analyses ont été faites par différents laboratoires au cours du temps, mais cela peut aussi se produire si un laboratoire change de protocole analytique. Il est donc capital de documenter et conserver l'ensemble des protocoles de préparation des échantillons et d'analyse ainsi que les performances de ces méthodes, même et surtout lorsqu'il s'agit d'un laboratoire sous-traitant, indépendamment de ses accréditations. Il est également utile de disposer des cartes de contrôle qualité des analyses ou des résultats de ces contrôles (i.e., justesse et fidélité). L'OSR a formalisé et rendu disponible l'ensemble des méthodes d'analyses et leurs performances associées (limites de quantification et incertitudes). Une excellente façon de tester et assurer la continuité des protocoles est de réaliser des comparaisons inter-laboratoires, par exemple en conservant des échantillons pour ré-analyse par le nouveau laboratoire prestataire, en cas de changement de marché, ou bien en utilisant des échantillons de sédiment de référence (i.e., matériaux de référence certifiés).

3. NORMALISATION

Il apparaît important de mesurer le Carbone Organique Particulaire (forte affinité avec les métaux) et la distribution granulométrique, si possible pour chaque échantillon, afin de pouvoir normaliser si besoin tous les types d'échantillons. Des mesures comparatives ont permis de vérifier cette normalisation, utile pour étendre la perspective spatiale (suivi sédiments ou MES par pièges à sédiment) et temporelle (carottes sédimentaires) de la contamination. Ainsi, une méthode originale, basée sur une décomposition en sous populations gaussiennes, a été développée pour mieux prendre en compte les distributions multimodales parfois observées dans les MES et sédiments du Rhône pour des contaminants organiques (Launay, 2014). Des tests comparatifs ont montré que la correction basée sur cette décomposition permet de supprimer efficacement la part non-porteuse de la fraction solide, et ainsi de mieux comprendre les différences de propriétés des échantillons issus de différentes techniques de prélèvement.

4. MÉTAUX ANTHROPIQUES VS NATURELS

Les métaux existent à l'état naturel à la différence d'autres contaminants. Pour évaluer la part liée aux apports purement anthropiques, il faut donc être capable d'évaluer le fond géochimique métallique, i.e. les teneurs en métaux que l'on trouverait sans aucune influence humaine. Pour ceci, trois techniques principales peuvent être utilisées.

Premièrement, on peut réaliser des carottages profonds dans des zones envasées afin d'aller chercher des particules qui se sont déposées avant l'influence de l'homme (globalement avant le XIX^{ème} siècle). Ceci nécessite toutefois d'évaluer le taux de sédimentation, et de s'affranchir si besoin des effets de la granulométrie. Cette technique a été utilisée avec succès sur la Seine où le Rhône aval (Ferrand et al., 2013).

Deuxièmement, on peut travailler sur les relations entre métaux. Un comportement similaire tend à indiquer que les évolutions observées (spatiales, temporelles ou entre différents types d'échantillons) ne reflètent que celles des variations naturelles. Dans l'autre cas, les différences sont dues le plus souvent au fait qu'il existe différentes sources de pollution à l'origine de ces métaux. Sur le Rhône, les bonnes relations obtenues entre Cr et Co, Ni et V sur l'ensemble des mesures effectuées dans le Rhône (amont, aval et affluents) traduisent une origine naturelle pour ces métaux, à la différence de Pb, Ag, Sn, Sb, Zn, Cu, Cd et Hg qui ne montrent eux aucune relation entre eux.

Troisièmement, les teneurs peuvent être normalisées par un élément métallique jugé conservatif et naturel (Al, Li, Sc) ainsi que par ce même rapport mesuré dans des échantillons supposés naturels. Cette double normalisation permet d'évaluer un facteur d'enrichissement.

5. ÉVALUATIONS DES FLUX

Un des points les plus importants pour évaluer correctement les flux de métaux en transit est de s'assurer d'un échantillonnage adapté dans le temps et de la meilleure détermination possible du flux solide en suspension. Dans un fleuve comme le Rhône soumis à des crues rapides d'affluents méditerranéens ou alpins, la variabilité annuelle du transfert particulaire (facteur 100 à 1000) est bien supérieure à celle des concentrations en métaux (facteur 2 à 3) et régule donc leur flux. Les flux hydriques doivent être mesurés à partir de stations hydrométriques adaptées dont on peut évaluer la validité en réalisant des bilans annuels d'eau entre tronçons. La mesure des concentrations en MES en continu peut se faire par des prélèvements répétés à partir d'une station fixe, mais le meilleur système est l'utilisation de sondes de turbidité qui permettent une haute fréquence d'acquisition (10-15 minutes typiquement, voire moins). Les variations très rapides lors des montées de crue (à l'échelle de quelques heures) peuvent être ainsi appréhendées, sous couvert que la sonde soit correctement calibrée. Ces données sont ensuite combinées avec les teneurs en métaux, qui peuvent elles se faire sur un pas de temps plus allongé (la pratique pour les deux stations-observatoires de l'OSR, à Arles et à Jons, étant une mesure tous les 15 jours et le maximum de mesure possible durant les crues).

Ces différentes valeurs sont ensuite utilisées pour le calcul des flux à partir de méthodes d'interpolation temporelle ou d'extrapolation selon le débit ou une autre co-variable explicative. L'OSR a mis en place pour ceci une base de données (BDOH) qui permet une extraction directe du calcul de flux. BDOH permet de bancariser les mesures et les chroniques continues de débit, concentration en MES et teneurs en métaux (et autres contaminants particuliers). Elle permet de dériver une chronique-fille (ex : concentration en MES) d'une chronique-mère (ex : turbidité) à partir d'un barème de conversion, et elle permet surtout de multiplier deux chroniques continues en les interpolant sur des pas de temps communs. C'est ainsi que des séries temporelles de flux instantanés de MES et de métaux particuliers sont produites pour les stations de l'OSR. L'utilisateur peut facilement les visualiser, les télécharger, et également obtenir le flux cumulé entre deux dates choisies, ou aux pas de temps journalier, mensuel et annuel.

BIBLIOGRAPHIE

- Ferrand E., Eyrolle F., Radakovitch O., Provansal M., Dufour S., Vella C., Raccasi G., Gurriaran R. (2012) Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône river (South-east France). *Geochimica Cosmochimica Acta*. 82, 163-182.
- Launay M. (2014) Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particuliers dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée. Thèse Université Lyon 1, 466 pp.