



Marie Bretier (2015-2019)

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

Encadrants : Marina Coquery et Aymeric Dabrin (Irstea, UR RiverLy, LAMA), Frédérique Barbier-Bessueille (ISA, UMR 5280, CNRS, ENS, Université Lyon 1)

Ecole Doctorale: ED206 Chimie, Environnement, Procédés, Université de Lyon

Il est difficile de mesurer les différentes formes chimiques d'As et Hg sur une unique DGT

Les DGT ont permis d'évaluer la variabilité spatiotemporelle des concentrations à diverses échelles

En présence d'Hg⁰, les concentrations DGT d'Hg sont surestimées à cause du piégeage d'Hg⁰

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 spatiales et temporelles 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 l' 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 l' As^{III} en As^V . Via l'application de facteurs correctifs, l' As^{III} et l' As^V peuvent être mesurés à partir de 0.24 et 0.33 $\mu g \cdot L^{-1}$ 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 dès 0.08 $ng \cdot L^{-1}$, 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 mesures effectuées via 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 (Figure 1). Ensuite, les applications des DGT sur le Gier et la Deûle de l'échelle hebdomadaire à l'échelle annuelle

ont mis en évidence la concordance des concentrations en Hg et MeHg mesurées par DGT et échantillonnage ponctuel dans les eaux de surface dynamiques. 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.

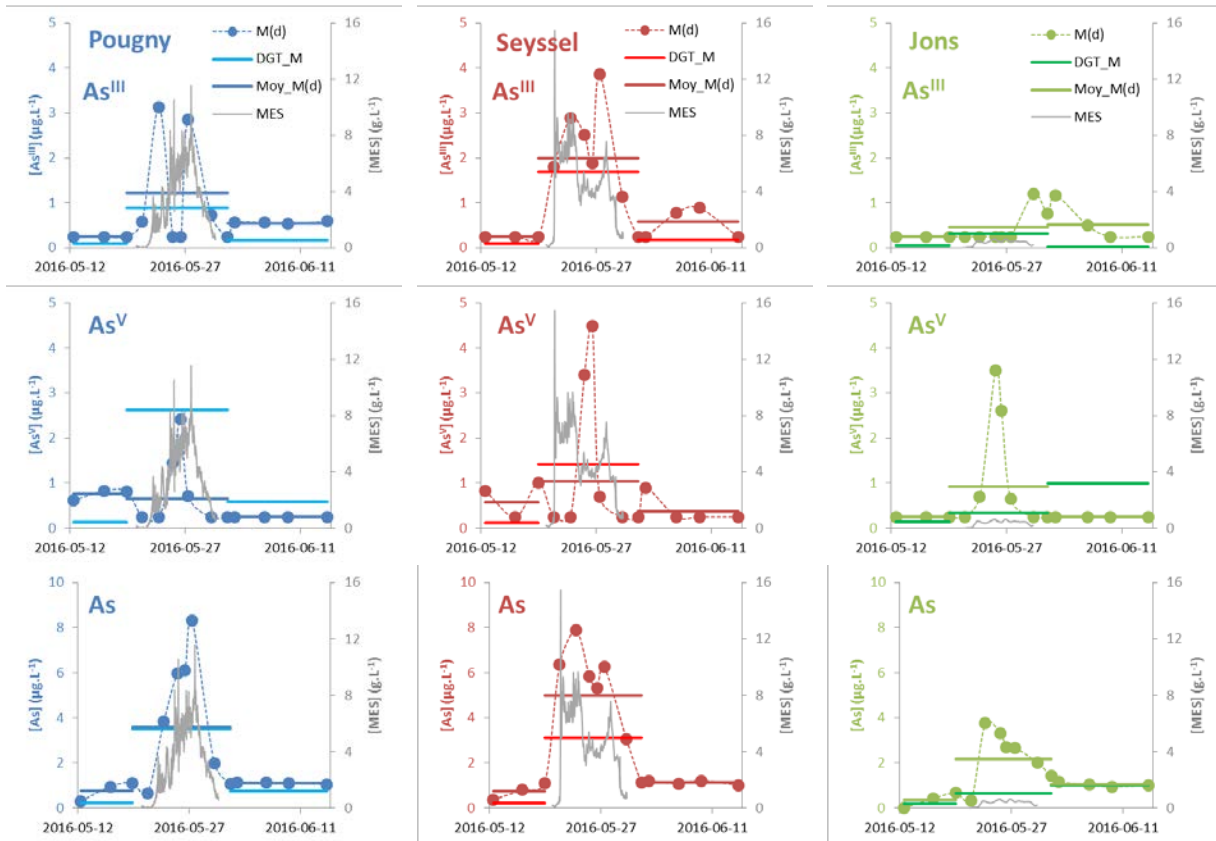


Figure 1 : Concentrations dissoutes obtenues par prélèvement ponctuels ($M_{(d)}$) et concentrations DGT (DGT_M) pour As^{III} , As^V et As avant, pendant et après les opérations de gestion sédimentaires à Pougny, Seyssel et Jons, respectivement 10, 45 et 160 km en aval du barrage. Les concentrations 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.

Publications et communications :

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. *Sci. Total Environ.* **2019**, 656, 433-446

Bretier M., Dabrin A., Panay J., Le Bescond C., Grisot G., Dherret L., Gahou J., Bessueille-Barbier F., Coquery M. Is DGT an efficient tool to integrate transient trace metals concentrations during a major hydrological event on the Rhone River? *DGT2017 Conference*, Gold Coast, Australia, 6-8 September 2017

Bretier M., Dabrin A., Panay J., Le Bescond C., Grisot G., Dherret L., Bessueille-Barbier F., Coquery M. Intégration des concentrations métalliques dissoutes lors d'un évènement hydrologique transitoire sur le Rhône : cas des opérations de gestion sédimentaires. *25^{ème} réunion des Sciences de la Terre*, Caen, France, 24-28 Octobre 2016