

Université de Limoges

École Doctorale Gay Lussac - Sciences pour l'Environnement (ED 523)
Laboratoire GRESE, EA - PEIRENE AXE 3

Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Limoges
Discipline / Spécialité : Sciences pour l'Environnement / Eau, sol, environnement

Présentée et soutenue par
Franck Frémion

Le 29 novembre 2016

**Dynamique des flux sédimentaires et des éléments métalliques
en lien avec l'exploitation courante et exceptionnelle
d'un barrage hydroélectrique**

Thèse dirigée par :
Pr. Alexandra Courtin Nomade ; Dr. François Bordas et Dr. Brice Mourier

JURY :

Président :

M. Michel Baudu, Professeur, Université de Limoges

Rapporteurs :

M. Jean-Marie Mouchel, Professeur, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6

M. Jörg Schäfer, Professeur, Université de Bordeaux

Examineurs :

Mme. Valérie Cappuyns, Maître de Conférences, Université de Louvain

M. Alain Poirel, Ingénieur Environnement, EDF

Mme. Alexandra Courtin-Nomade, Professeur, Université de Limoges

M. François Bordas, Maître de Conférences, Université de Limoges

M. Brice Mourier, Chargé de Recherche, ENTPE Université de Lyon

Invité :

M. Tim Kestens, Ingénieur Environnement, EDF

***À ma famille, à mes amis,
À ceux qui me sont chers et qui ont cru en moi,
Merci !!***

« Ne juge pas chaque jour à la récolte que tu fais mais aux graines que tu sèmes »

Robert Louis Stevenson

REMERCIEMENTS

A l'issue de ces trois ans de thèse au sein du Groupement de Recherche Eau Sol Environnement (GRESE) de l'université de Limoges, je retrace le chemin parcouru, me remémore les bons moments et les autres plus délicats. Je repense aux nombreuses personnes qui m'ont accompagné, aidé, encouragé, supporté, ... au cours de ce travail. Je souhaite remercier chacune d'entre elles, du professeur à l'étudiant stagiaire en passant bien sûr par la famille et les amis, car elles m'ont apporté une aide précieuse, tant sur le plan humain que professionnel.

Je voudrais tout d'abord remercier mes encadrants Alexandra Courtin-Nomade, François Bordas et Brice Mourier. Merci de m'avoir fait confiance, d'avoir pris le temps de partager avec moi, quasi-néophyte au départ de cette étude, une partie de vos connaissances : la modeste contribution scientifique de cette étude vous revient. Merci pour votre disponibilité et votre engagement à mes côtés, au laboratoire comme sur le terrain, malgré vos emplois du temps respectifs chargés. Merci aussi pour vos conseils, réponses et... multiples corrections de rapports et articles, tâche que je suppose avoir été une corvée étant donné ma propension à écrire (ou inaptitude à synthétiser, selon que l'on prenne le verre à moitié plein ou à moitié vide...). Merci aussi pour ces scènes « originales » lors des sorties terrain, ces matins de congrès qui piquent, ...

J'adresse mes sincères remerciements à Michel Baudu, professeur à l'Université de Limoges et directeur du GRESE, pour m'avoir ouvert les portes du laboratoire et avoir accepté d'examiner mon travail de thèse. Je suis particulièrement honoré de l'attention portée à cette étude par les professeurs Jean-Marie Mouchel (Université Pierre et Marie Curie - Paris 6) et Jörg Schäfer (Université de Bordeaux), en tant que rapporteurs, ainsi que Dr. Valérie Cappuyns (Université de Louvain) et Alain Poirel (Ingénieur Environnement, EDF), en tant qu'examineurs. Je remercie également Tim Kestens (Ingénieur Environnement, EDF) pour les nombreux conseils et critiques émis sur mon travail au cours de ces trois années, ainsi que d'avoir accepté de participer au jury.

Ce travail, mené dans le cadre de la chaire d'excellence « Grandes Retenues et Qualité des Eaux », n'aurait pu voir le jour sans le financement de la société EDF et de la Fondation Partenariale de l'Université de Limoges. Je suis conscient des moyens importants qui ont été mis à ma disposition et de la confiance qui m'a été accordée. Je suis extrêmement reconnaissant à l'ensemble des protagonistes de ce projet, tout particulièrement Stéphane Bernaudon, Luc Tabary et les membres de l'UP Centre d'EDF. Merci également aux acteurs de la chaire et membres du comité scientifique pour leurs conseils et avis sur les orientations à donner à cette étude. Je souhaite remercier l'ensemble de l'équipe du Groupement d'Usine de Bort-les-Orgues, tout particulièrement Jérôme Crémoux et Rémi Aïo, pour leur collaboration, les nombreux échanges et la mise à disposition des locaux notamment au cours des opérations de suivi de chasse.

Je remercie Philippe Jugé pour son aide durant les campagnes bathymétriques. Je remercie également Olivier Radakovitch pour m'avoir permis d'effectuer des analyses au sein du CEREGE, ainsi que Lucie Monnin pour son aide précieuse durant le suivi qui y a été réalisé.

J'adresse un grand merci à tous les membres du GRESE qui m'ont apporté leur soutien au cours de ces travaux. Je remercie tout particulièrement Jean-François Lenain pour son aide si précieuse dans les analyses statistiques et sa grande disponibilité à mon égard, toujours avec le sourire. Je remercie également Patrice Fondanèche, Thierry Hak, Karine Cleries, Lourdes Ferreira, Sophie Lissalde et Emmanuelle Ducloux pour leurs aides en analyse ou pour les démarches administratives.

Je remercie aussi Rémy Buzier pour le temps qu'il a consacré à m'apprendre à préparer et monter des DGT, surtout au regard des maigres résultats qui ont pu en être tirés. Merci à Stéphane Simon pour son expertise sur les outils analytiques et ses bons goûts musicaux : ça fait toujours plaisir d'entendre un peu de musique en passant devant son bureau. Un énorme merci à Catherine Evrard, Swesslath Lombo-Tombo, Gwënoïlé Jouannic et Yoann Gérard, entre autres pour leur aide précieuse lors des suivis de chasse !

Je remercie Malgorzata Grybos, Isabelle Bourven, Véronique Deluchat, Adeline Charriau, Marion Rabiet, Hubert Bril, Jean-Claude Bollinger, Stephen Midgley et Claire Pace pour leurs conseils et soutien. Je souhaite également remercier tous les stagiaires qui m'ont accompagné pendant ces trois ans : Amal la bosseuse hors pair, Beatriz « le clown brésilien » fan des orchidées et de son pays, Jules le super travailleur au grand cœur, et Louise toujours de bonne humeur. Enfin, j'ai une pensée pour les doctorants du laboratoire, tout particulièrement Lulu Zhao, Asmaa Rouwane, Feishu Cao et Cam Tu Vu (mes compagnons de galère pendant ces trois ans), Hamoud Demed et Maha Krayem (deux personnes qui m'auront fortement marqué par leur sérénité, sagesse et respect), le brillant Grégoire Pascaud et la pétillante Camille Baccot, ainsi que Chen Wang, Delphine Lachassagne, Alexandru Vasiliu, Loïc Della Puppa, Gaëlle Poulhier, Sonda Ghorbel, Hélène Thuret-Benoist, Delphine Devillers, Nathalie Sleiman, Mohamad Baydoun, Anne Rapin et Robin Guibal.

Un grand merci à tous mes amis limougeauds sans qui cette aventure n'aurait pas été la même. Ce manuscrit, c'est pour partie le vôtre ! Ma mignonette : tu as fait tellement pour moi que je ne sais même pas par où commencer ! Ton soutien sans faille, tes conseils, les concerts, les week-ends et les soirées mémorables !! Tu es la seule personne qui me prête son coffre et de l'Ajax sans faire d'histoire, et rien que pour ça, respect ! Merci ma Dédé, tu es une fille en or, je dirais même doublement étant donné ton implication à la fois amicale et professionnelle. Les discussions que nous avons eues, ton accueil, ta bonne humeur alors que tu aurais 10000 raisons de te plaindre, ... tout cela aura tant compté pour moi. Tu es un exemple, et je pèse mes mots ! Merci Oli, tu es et resteras le seul guéretois-marseillais que je connaisse, un fou qui m'aura tant fait rire. Tes excuses en or (Guinness ≈ porph.), ton anglais superbe (« you can drink some food » !) et tes rezazquettes sont tout simplement irremplaçables ! Plus sérieusement, derrière tous tes excès, tu as toujours été là quand il le fallait, tu as le cœur sur la main même si tu ne veux pas le montrer. Merci Florent pour ton soutien moral et scientifique, les soirées, le squash, ... On se retrouve sur Lyon ! Merci aussi ma Pitchounette de génie pour tes blagues, les soirées, le piano, ... Tu as tout pour toi et sans aucun doute un avenir radieux ! Profites-en !! Enfin, merci Gaëlle pour ton soutien, ta bienveillance, tes blagues, tes déguisements tout simplement magiques et tes scènes en Lego !

Un grand merci également à toute la colonie insalienne (#lapetitrentaine, même si j'en suis loin !) pour votre soutien et votre bienveillance : Marie & Gaël & Alix, Hélène & Bastien & Alexandre, Clara & Benoit, Valérie & Dan, Maïlys & Benjamin, Anne & Benoit, Célia & Nicolas, Cindy & Benjamin, Maxime & Solène, Fred, ...

Enfin, last but not least, je souhaite remercier tous les membres de ma famille pour leur soutien inconditionnel, leur incroyable capacité à croire en moi, ... Je sais bien qu'un simple merci ne suffira pas à exprimer tout ce que je vous dois !! Maman, papa, Quentin et Audrey, c'est vous qui avez certainement le plus de mérite car vous avez dû me supporter pendant ces trois années. Jo, mes mamies, Christian & Christine, merci pour votre soutien sans faille et pour m'avoir tant de fois remotivé par vos appels ! Pour tout ça, je vous remercie du fond du cœur et vous dédie également ce manuscrit !

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1. Contexte et problématique de l'étude.....	3
2. Démarche générale et plan de l'étude	8
CHAPITRE I : PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX SÉDIMENTS DE BARRAGE	11
1. Les éléments métalliques et métalloïdes au sein de l'écosystème fluvial : propriétés, distribution à l'interface solide/liquide et réglementation associée.....	14
1.1 Définitions	14
1.2 Origine des éléments métalliques : apports naturels et anthropiques	14
1.3 Distribution et spéciation des éléments métalliques au sein de l'écosystème aquatique : partition à l'interface solide/liquide et facteurs généraux associés	16
1.3.1 Mécanismes principaux de rétention des éléments métalliques	17
1.3.2 Facteurs généraux influençant la rétention des ET	19
1.4 Toxicité des éléments métalliques : lien avec leur biodisponibilité et leur spéciation	21
1.5 Réglementations sur les teneurs en éléments métalliques au sein des eaux de surface.	22
2. Le compartiment sédimentaire : un milieu hétérogène dont la composition et l'évolution physicochimique conditionnent son rôle de puits/source des éléments métalliques	27
2.1 Définition et formation.....	27
2.2 Nature et structure des sédiments : des caractéristiques clés dans la rétention des ET..	27
2.2.1 Teneur en eau	27
2.2.2 Granulométrie	29
2.3 Composition géochimique des sédiments et phases porteuses des éléments traces métalliques	30
2.3.1 Fraction inorganique	31
2.3.2 Fraction organique.....	34
2.3.3 Capacité d'échange : lien entre la notion de surface spécifique et la composition géochimique	35
2.3.4 Réglementations sur les teneurs en éléments métalliques au sein du compartiment sédimentaire.....	35
2.4 Conditions bio-physicochimiques et évolution diagénétique : stabilité des phases porteuses sédimentaires et fractionnement des éléments métalliques associés	37
2.4.1 Description des transformations biogéochimiques majeures de la diagenèse précoce	37
2.4.2 Influence des modifications diagénétiques sur la mobilité des éléments métalliques	41
3. Incidence des barrages sur l'écosystème fluvial : hydrologie, stocks sédimentaires, gestions des retenues et problématiques environnementales associées.....	44
3.1 Barrages et retenues : de l'altération de la continuité fluviale et sédimentaire à la nécessité d'une gestion durable	44
3.1.1 Modifications de la continuité fluviale	44
3.1.2 Modifications de la continuité sédimentaire : lien avec les classes granulométriques	45
3.1.3 Impact environnemental, sociétal et économique	46
3.2 Gestion quotidienne, entretien et stratégies exceptionnelles d'exploitation des ouvrages hydroélectriques : des pratiques, réglementations et problématiques environnementales distinctes	50
3.2.1 Gestion quotidienne (ou courante) : les éclusées (<i>hydropeaking</i>)	50

3.2.2	Gestion des épisodes climatiques exceptionnels : les fortes précipitations et crues naturelles	51
3.2.3	Entretien des ouvrages hydroélectriques : les vidanges (<i>reservoir flushing</i>)	51
3.2.4	Exploitation exceptionnelle : les méthodes d'évacuation des stocks sédimentaires des retenues.....	53
3.3	Cas particulier de la gestion des retenues par chasse d'hydrocurage (<i>sediment sluicing</i>)	55
3.3.1	Principe, avantages et réglementation de mise en œuvre : de l'accumulation à la remobilisation directe des sédiments	55
3.3.2	Conditions nécessaires à la mise en mouvement des sédiments des cours d'eau lors d'épisodes de chasse : de l'approche théorique à l'étude macroscopique « site-spécifique »	57
3.3.3	Incidence environnementale avérée des opérations de chasse d'hydrocurage	59
3.4	Impact écologique potentiel des opérations de gestion (éclusées, vidange, chasse) des ouvrages hydroélectriques : lien avec le cycle des éléments métalliques.....	61

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES 65

1.	Campagnes de terrain et analyses <i>in situ</i>	68
1.1	Matrices solides	68
1.1.1	Compartiment sédimentaire	68
1.1.2	Roches.....	70
1.2	Matrices liquides	70
1.2.1	Prélèvements.....	71
1.2.2	Prise de paramètres physicochimiques manuelle et automatique	72
2.	Mesures de laboratoire et outils analytiques associés	74
2.1	Matrices solides	74
2.1.1	Prétraitement des échantillons	74
2.1.2	Caractérisation des principaux paramètres physicochimiques	74
2.1.3	Description de la fraction organique	76
2.1.4	Caractérisation du cortège minéralogique.....	77
2.2	Phases liquides.....	78
2.2.1	Généralité sur la détermination des limites de détection et de quantification des outils analytiques utilisés	78
2.2.2	Quantification des concentrations de matières en suspension (MES)	78
2.2.3	Dosages du carbone organique total (COT) et dissous (COD).....	79
2.2.4	Dosages des principales espèces anioniques et cationiques	79
3.	Protocoles et techniques d'étude de la concentration et de la géochimie des éléments traces métalliques.....	81
3.1	Mise en solution des éléments métalliques associés au compartiment sédimentaire et aux roches : minéralisation totale par digestion acide assistée par microondes.....	81
3.1.1	Sédiments.....	81
3.1.2	Roches.....	81
3.1.3	Echantillons de sédiments et roches de référence.....	82
3.2	Evaluation des concentrations en éléments métalliques dans les échantillons liquides : techniques analytiques	82
3.2.1	Spectrométrie d'absorption atomique.....	82
3.2.2	Spectrométrie d'émission atomique à plasma microondes (<i>Microwave Plasma - Atomic Emission Spectrometry, MP-AES</i>)	84
3.2.3	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (<i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP-MS</i>).....	84
3.3	Évaluation de la spéciation des éléments métalliques du compartiment sédimentaire et des roches.....	85
3.3.1	Étude du fractionnement des éléments métalliques par voie indirecte	85

3.3.2	Etude du fractionnement des éléments métalliques par voie directe : spéciation « solide » et analyse semi-quantitative	88
3.4	Lien entre la mobilité des éléments métalliques et les conditions physicochimiques : extractions cinétiques, sélectives et réacteurs	89
3.4.1	Cycles d'humidification/séchage des sédiments	90
3.4.2	Cinétiques de solubilisation des éléments métalliques	90
3.4.3	Mobilité des éléments métalliques en réacteurs fermés en fonction du pH, du ratio Solide/Liquide (S/L) et du potentiel redox (Eh)	90
3.4.4	Abaissement/élévation des conditions d'oxydoréduction et resuspension des sédiments en conditions contrôlée de pH : réacteur contrôlé ez-Control	92
4.	Calculs, analyses statistiques et modélisation	92
4.1	Calculs	92
4.1.1	Estimation de l'intensité et de la nature de la contamination métallique du compartiment sédimentaire : facteur d'enrichissement (<i>Enrichment Factor</i> – EF) ...	92
4.1.2	Flux de MES et éléments métalliques	93
4.2	Analyses statistiques	94
4.2.1	Analyse par composantes principales (ACP ou <i>Principal Component Analysis</i> – PCA)	94
4.2.2	Régression des moindres carrés partiels (<i>Partial Least Squares</i> – PLS)	94
4.2.3	Analyse compositionnelle	95
4.3	Modélisation de la spéciation chimique en solution	95

CHAPITRE III : QUALITÉ DES SÉDIMENTS DE SURFACE DU BASSIN DE LA RIVIÈRE RHUE AU NIVEAU DE LA RETENUE DE VAUSSAIRE..... 97

1.	Description et caractérisation générale du bassin d'étude.....	100
1.1	Un bassin présentant un réseau hydrographique dense caractérisé par des activités hydroélectriques intenses	100
1.1.1	Cadre géographique et hydrologique	100
1.1.2	Relief et climat	102
1.1.3	Cadre géologique et hydrogéologique.....	104
1.1.4	Cadre économique : un tissu urbain et industriel épars mais une exploitation hydroélectrique soutenue	109
1.2	Importance de la Rhue et de l'ouvrage de Vaussaire dans le fonctionnement des aménagements hydroélectriques de Haute-Dordogne	111
1.2.1	Un site stratégique de production hydroélectrique et de dérivation	111
1.2.2	Hydrologie naturelle et influencée	112
1.2.3	Éléments d'hydromorphologie	113
1.3	Fonctionnement et gestion spécifique du barrage et de la retenue de Vaussaire	113
1.3.1	Exploitation courante	113
1.3.2	Modalités et historique des opérations d'entretien et de gestion des stocks sédimentaires : évolution des paramètres physicochimiques.....	115
2.	Qualité des sédiments et des eaux du bassin de Vaussaire.....	119
2.1	Prélèvements des sédiments et des eaux.....	119
2.1.1	Préambule : bathymétrie de la retenue de Vaussaire	119
2.1.2	Sites de prélèvements	121
2.2	Qualité du compartiment sédimentaire.....	123
2.2.1	Importance des caractéristiques sédimentaires et du contexte minéralogique dans l'évolution spatiale des teneurs en éléments métalliques	123
2.2.2	Minéralogie du compartiment sédimentaire du bassin et spéciation des ET	147
2.2.3	Description complémentaire de la spéciation de Cr et As au sein de la matrice sédimentaire	152
2.3	Qualité et composition des eaux du bassin	153
2.3.1	Évolution amont/aval de la qualité de la colonne d'eau	153

2.3.2	Caractérisation des eaux interstitielles	162
3.	Conclusion	165
CHAPITRE IV : ÉVALUATION EXPÉRIMENTALE DE LA MOBILITÉ DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX SÉDIMENTS		167
1.	Cinétique de mobilisation des éléments métalliques et teneurs solubilisées	170
1.1	Evolution des paramètres physicochimiques	170
1.2	Teneurs en éléments métalliques solubilisés et cinétiques associées	171
2.	Influence des conditions physicochimiques sur la mobilité des éléments métalliques du compartiment sédimentaire	173
3.	Tests complémentaires en réacteur contrôlé : effets des variations de conditions de Eh à pH constant	196
3.1	Gammes de mesure et matériel utilisé	196
3.2	Evolution des paramètres physicochimiques	197
3.3	Teneurs en éléments métalliques solubilisés et cinétiques associées	198
4.	Conclusion	201
CHAPITRE V : ÉVOLUTION DE LA QUALITÉ DES EAUX EN LIEN AVEC LA GESTION PAR CHASSES D'HYDROCURAGE		205
1.	Opération de chasse d'hydrocurage et mobilité des éléments métalliques : du suivi <i>in situ</i> à l'approche <i>ex situ</i>	208
1.1	Suivi de l'opération de chasse de mars 2015	208
1.2	Suivi d'une chasse d'hydrocurage de plus faible importance en janvier 2016	237
1.2.1	Optimisations méthodologiques	237
1.2.2	Évolution des conditions hydrologiques	237
1.2.3	Evolutions des teneurs en MES et COD ainsi que des paramètres physicochimiques	239
1.2.4	Teneurs en éléments majeurs et métalliques solubilisées	241
1.2.5	Estimation des flux de MES, COD et éléments métalliques	244
1.3	Stabilité des phases porteuses sédimentaires	247
2.	Influence de l'exploitation hydroélectrique sur l'évolution de la qualité des eaux du bassin à l'échelle d'une année hydrologique	250
2.1	Évolutions spatiales et temporelles naturelles et anthropisées des conditions physicochimiques du milieu	250
2.2	Importance des opérations de gestion exceptionnelle des ouvrages hydroélectriques dans l'évolution des teneurs et flux de COD et MES des cours d'eau équipés de barrage	253
2.3	Importance des opérations de gestion exceptionnelle dans l'évolution des teneurs et flux d'éléments métalliques	257
2.3.1	Evolution saisonnière et influencée en éléments métalliques solubilisés	257
2.3.2	Flux en éléments métalliques et partition dissous/particulaire	264
3.	Conclusion	270
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		273
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		285
ANNEXES		311
RÉSUMÉ		

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

- Figure 1. Représentation schématique d'un réseau hydrographique (modifié d'après Amoros & Petts, 1993)..... 3
- Figure 2. (A) Balance de Lane illustrant le principe d'équilibre dynamique d'un cours d'eau ; (B) Déséquilibre de l'équilibre dynamique des cours d'eau aménagés de barrages, sans prendre en compte le rôle de la végétation (d'après Lane, 1955). 5

CHAPITRE I : PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX SÉDIMENTS DE BARRAGE

- Figure I.1. Principales interactions se développant entre un élément métallique et un solide à l'interface solide/liquide (modifié d'après Manceau et al. 2002)..... 18
- Figure I.2. Évolution des pourcentages d'eaux libre et liée en fonction de la taille des particules sédimentaires (Gayraud, 2001). 28
- Figure I.3. Schéma de la diagenèse précoce indiquant les réactions redox et les variations de concentrations des différents éléments dans le sédiment et l'eau interstitielle (modifié d'après Konhauser, (2007))..... 39
- Figure I.4. Évolution des caractéristiques fluviales de trois régimes hydrologiques : régime naturel de type pluvial, régime artificiel en aval d'un grand barrage écrêteur de crues, régime de débit réservé en aval d'une dérivation de centrale hydroélectrique (Baran & Leroyer-Gravet, 2007). 45
- Figure I.5. Phénomènes d'ajustement du lit des fleuves Po (A) et Arno (B) suite à la mise en service de barrages (Surian & Rinaldi, 2003). 47
- Figure I.6. Exemple d'évolutions comparées des concentrations en MES, oxygène dissous et azote ammoniacal lors d'une opération de vidange (d'après Cesare 1998 et Rambaud et al. 1988). 53
- Figure I.7. Diagramme de Hjulström (A) et modes de transport des sédiments (B). 57

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

- Figure II.1. Méthodologie générale adoptée pour l'étude des échantillons solides. 68
- Figure II.2. Méthodologie générale de l'étude des échantillons liquides..... 70

CHAPITRE III : QUALITÉ DES SÉDIMENTS DE SURFACE DU BASSIN DE LA RIVIÈRE RHUE AU NIVEAU DE LA RETENUE DE VAUSSAIRE

- Figure III.1. Cartes présentant la situation géographique et hydrologique du bassin de la Rhue. (A) Localisation du bassin de la Dordogne ; (B) Les bassins de la Dordogne et de la Haute-Dordogne (orange) ; (C) Hydrologie de la Haute-Dordogne et du bassin versant de la Rhue. 101
- Figure III.2. Évolution (A) des précipitations (mm) et (B) températures de l'air (°C) journalières moyennes à Condat sur la période du 01/01/2012 au 01/07/2016 (source Météo France). 103
- Figure III.3. Carte présentant les principales formations géologiques du bassin de la Rhue (source BRGM)..... 105
- Figure III.4. Images MEB-BSE des principales phases porteuses d'ET identifiées au sein des migmatites. #1 : Sulfate de fer ; #2 : Troilite ; #3 : Goethite ; #4 : Chamosite..... 107
- Figure III.5. Images MEB-BSE des principales phases porteuses d'ET identifiées au sein des amphibolites. #1, 4 : Sulfate de fer ; #2-3 : Goethite. 108
- Figure III.6. Images MEB-BSE des principales phases porteuses d'ET identifiées au sein des ankaramites. #1-3, 4, 6 : Titanomaghemite ; #5 : Ti-magnétite..... 108
- Figure III.7. Localisation et concessions des aménagements hydroélectriques principaux de Haute-Dordogne (modifié d'après DREAL Limousin). 110

Figure III.8. Carte présentant les ouvrages liant les complexes hydroélectriques de Haute-Dordogne, Haute-Tarentaine et de la Rhue.	112
Figure III.9. Exemple d'évolution de la cote de la retenue de Vaussaire en fonction de l'exploitation (avril 2014, données EDF).....	114
Figure III.10. Topographie de la retenue de Vaussaire.....	120
Figure III.11. Localisation de trois zones de sédimentation majeures de la retenue de Vaussaire. ...	121
Figure III.12. Localisation des points de prélèvement d'eau et de sédiments sur la retenue de Vaussaire, ses affluents majeurs ainsi que sur le tronçon court-circuité à l'aval de l'ouvrage. Up = Upstream ; Tr = Tributary ; Re = Reservoir ; Do = Downstream.....	122
Figure III.13. Images MEB-BSE de minéraux silicatés. #1 : Illite ; #2 : Osumilite riche en fer ; #3 et 4 : micro-inclusions de pumpellyite Fe^{3+} au sein d'une augite ; #5 : Osumilite riche en fer. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux des ET dans ces phases porteuses sur le bassin de la Rhue.	149
Figure III.14. Images MEB-BSE d'oxydes de titane. #1 : Ülvospinel ; #2 : Ilmenite ; #3 : Ülvospinel ; #4 : Titanomaghémite ; #5 : Ülvospinel. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux et moyens des ET dans ces oxydes sur le bassin de la Rhue. * Après séparation par liqueur dense. .	150
Figure III.15. Images MEB-BSE d'oxydes de fer. #1 : Magnétite ; #2 : Wustite ; #3 : Akaganéite ; #4 : Wustite. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux et moyens des ET dans ces oxydes de fer sur le bassin de la Rhue. * Après séparation par liqueur dense.	151
Figure III.16. Images MEB-BSE de sulfures de fer et ET associés au sein des sédiments de la retenue de Vaussaire.....	151
Figure III.17. Évolution spatio-temporelle des teneurs en MES et COD (en $mg.L^{-1}$) ainsi que du pH en fonction des précipitations et de l'exploitation de l'ouvrage de Vaussaire. * Précipitations à la station de mesure de Condat. Encadrés gris : opérations de chasses d'hydrocurage, traitées spécifiquement au chapitre V.....	156
Figure III.18. Évolution des concentrations dissoutes des éléments métalliques majeurs et traces en entrée (station Re2) et sortie (station Do1) de retenue. Encadrés gris : opérations de chasses d'hydrocurage, traitées spécifiquement au chapitre V.	160
Figure III.18. (suite) Évolution des concentrations dissoutes des éléments métalliques majeurs et traces en entrée (station Re2) et sortie (station Do1) de retenue. Encadrés gris : opérations de chasses d'hydrocurage, traitées spécifiquement au chapitre V.	161

CHAPITRE IV : ÉVALUATION EXPÉRIMENTALE DE LA MOBILITÉ DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX SÉDIMENTS

Figure IV.1. Évolution (A) de la conductivité et (B) du Eh mesurés dans les surnageants au cours des cinétiques de mobilisation des éléments métalliques associés aux sédiments Re9 et Re15. Expériences réalisées en réacteurs fermés. L'évolution de la conductivité du milieu n'a pas été mesurée pour l'échantillon Re15 à pH6.	170
Figure IV.2. Évolution des pourcentages de solubilisation des ET par rapport au stock total de l'élément métallique dans les échantillons Re9 et Re15. Expériences réalisées en réacteurs fermés, pendant 12 jours et pour un ratio S/L = 1 $g.L^{-1}$	171
Figure IV.3. Évolution des conditions de Eh (mV) et du taux de saturation en oxygène (%) au cours des cinétiques de solubilisation des éléments métalliques associés au sédiment Re15. Expériences réalisées en réacteur contrôlé à pH fixé à 5 (A) et 6 (B).	197
Figure IV.4. Évolution des pourcentages de solubilisation des éléments métalliques associés aux sédiments soumis à un cycle d'abaissement puis d'augmentation du Eh pour un ratio S/L = 1 $g.L^{-1}$. Expériences réalisées en réacteur contrôlé à pH fixé à 5 (A – C) et 6 (B – D).....	198

CHAPITRE V : ÉVOLUTION DE LA QUALITÉ DES EAUX EN LIEN AVEC LA GESTION PAR CHASSES D'HYDROCOURAGE

Figure V.1. Suivi de l'opération de chasse de la retenue de Vaussaire réalisée en janvier 2016. (A) Hydrogramme des étapes de vidange et remplissage de la retenue ; (B) Stations d'échantillonnage et fréquence de prélèvement.....	238
Figure V.2. Evolution des teneurs en MES ainsi que du pH, pourcentage de saturation en O ₂ et Eh de la colonne d'eau lors de l'épisode de chasse de janvier 2016.	240
Figure V.3. Evolution des teneurs en COD, NH ₄ ⁺ et éléments métalliques dissous au cours de l'opération de chasse d'hydrocurage de janvier 2016.	243
Figure V.4. Images d'agrégats de particules organiques et minérales libérés dans le cours d'eau aval durant l'opération de chasse de 2015.	247
Figure V.5. Images MEB-BSE de phases porteuses en ET des MES collectées durant l'opération de chasse de 2015. #1 : Oxyde de fer ; #2 : Oxyde de fer et de titane ; #3 : Maghemite ; #4 : Ülvo-spinel ; #5 : Ilmenite ; #6 : Ülvo-spinel. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux des ET dans ces phases porteuses.....	249
Figure V.6. Évolutions saisonnière et événementielle des paramètres physicochimiques en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.....	252
Figure V.7. Évolutions saisonnière et événementielle des teneurs en COD en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.	254
Figure V.8. Évolutions saisonnière et événementielle des teneurs en MES en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.	256
Figure V.9. Évolutions des teneurs en MES (mg.L ⁻¹) et variation mensuelle des flux de MES (t.mois ⁻¹) en entrée (Re2) et sortie (Do1) de la retenue de Vaussaire. Bleu ciel : flux spécifique des opérations de chasse.	258
Figure V.10. Évolution saisonnière et événementielle des teneurs dissoutes en Al, Fe et Mn en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.	260
Figure V.11. Évolution saisonnière et événementielle des teneurs dissoutes en As, Cr, Cu et Ni en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.	263
Figure V.12. Évolution des flux mensuels dissous et particulaire des éléments métalliques majeurs Al, Fe et Mn sur la période de décembre 2014 à juillet 2016.	265
Figure V.13. Évolution des flux mensuels dissous et particulaire de As et Cu sur la période de décembre 2014 à juillet 2016.	268
Figure V.14. Évolution des flux mensuels dissous et particulaire de As et Cu sur la période de décembre 2014 à juillet 2016.	269

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Figure 1. Quantité de MES libérées (tonnes de MS) dans le cours d'eau aval lors des épisodes de chasse mis en place sur le barrage de Vaussaire (compilation des données de la MEP et de cette étude). Les chasses suivies au cours de cette étude sont indiquées en rouge ; * : opération de vidange.

278

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX SÉDIMENTS DE BARRAGE

Tableau I.1. Sources anthropiques et formes toxiques majeures des éléments métalliques, ainsi que leurs abondances moyennes dans la croûte terrestre (modifié d'après rapports d'études INERIS). ...	15
Tableau I.2. Seuils de référence ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) relatifs à la qualité des eaux fluviales au regard de leurs teneurs en éléments métalliques (fraction < 0,45 μm). * : valeur déterminée pour une eau de faible dureté (< 10 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$) et dont le pH est d'environ 6,5 ; ** : valeur déterminée sur l'As(III) mais s'appliquant ici à l'arsenic total, les toxicités de l'As(III) et As(V) sont considérées comme égales et additives.....	23
Tableau I.3. Principales classes granulométriques des sédiments et tailles associées (d'après Chamley, 1988).	29
Tableau I.4. Principales classes granulométriques des sédiments et surfaces spécifiques associées (d'après Jackson (1979), cité par Horowitz (1985)).	30
Tableau I.5. Surface spécifique et capacité d'échange de plusieurs matériaux, d'après Della Puppa (2014), Forstner & Wittmann (1981) et Morel (1996).	35
Tableau I.6. Seuils de référence ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sédiment sec) relatifs à la qualité des sédiments de cours d'eau au regard de leurs teneurs en éléments métalliques (fraction < 2 mm).	36
Tableau I.7. Changements physicochimiques mesurés lors d'opérations de chasses à l'échelle internationale.	60

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Tableau II.1. Appareillage et étalonnage mis en place pour le suivi des paramètres physicochimiques. * Potentiels corrigés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.	72
Tableau II.2. Méthodes de traitement et conditionnement des échantillons pour l'analyse spécifique des paramètres physicochimiques.	73
Tableau II.3. Limites de détection et de quantification des ions majeurs de la chromatographie ionique 930 Professional IC Vario.	80
Tableau II.4. Conditions expérimentales du dosage des éléments métalliques et métalloïdes par GFAAS. ^a Limite de détection déterminée dans de l'EUP ; ^b Limite de quantification déterminée dans de l'EUP.....	83
Tableau II.5. Récapitulatif des valeurs de LD et LQ obtenues dans l'EUP pour le dosage des éléments métalliques majeurs en MP-AES.....	84
Tableau II.6. Protocole d'extractions séquentielles accéléré par ultrasons (Pérez-Cid et al., 1998)....	87
Tableau II.7. Protocole d'extractions séquentielles de l'arsenic (Javed et al., 2013 ; Pérez-Cid et al., 1998 ; Wenzel et al., 2001).....	88
Tableau II.8. Seuils de facteurs d'enrichissement et conséquences sur le milieu (Sakan et al., 2014).	93

CHAPITRE III : QUALITÉ DES SÉDIMENTS DE SURFACE DU BASSIN DE LA RIVIÈRE RHUE AU NIVEAU DE LA RETENUE DE VAUSSAIRE

Tableau III.1. Composition chimique en éléments majeurs (%) et traces ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) des roches du bassin de la Rhue. * Galet, matériel allochtone ; ** Valeurs moyennées, n=2 ; ND : Non déterminé. 106	106
Tableau III.2. Historique des variations environnementales mesurées lors des opérations de chasse d'hydrocurage sur le site de Vaussaire (Remon & Versanne-Janodet, 2012). Les mesures ont été effectuées à l'amont (1800 m) et à l'aval (400 m) de l'ouvrage.	116
Tableau III.3. Valeurs réglementaires admissibles en termes de MES, O_2 dissous et NH_4^+ lors d'une opération de vidange de la retenue de Vaussaire.....	117

Tableau III.4. Abondance relative des phases cristallisées observées par DRX dans la fraction < 63 µm des échantillons de sédiments du bassin de la Rhue.	147
Tableau III.5. Teneurs totales en Cr et concentration en Cr(VI) (mg.kg ⁻¹) dans les échantillons de sédiments du bassin de la Rhue. Les valeurs sont issues de mesures réalisées en duplicats (échantillons indépendants).....	153
Tableau III.6. Teneurs totales en As et concentration en As(III) et As(V) dans les échantillons de sédiments du bassin de la Rhue (en mg.kg ⁻¹). * Valeurs obtenues en duplicats, AFS (échantillons indépendants) ; ** Valeurs obtenues en triplicats, ICP-MS (échantillons indépendants).....	153
Tableau III.7. Influence saisonnière de la retenue de Vaussaire sur l'évolution de la physicochimie des eaux de surface. Les concentrations des espèces majeures sont exprimées en mg.L ⁻¹ . Les teneurs en phosphates ne sont pas présentées. n : nombre de jours de suivi.	155
Tableau III.8. Evolution des paramètres physicochimiques et teneurs en éléments majeurs et traces des eaux interstitielles en hiver et été.	163
Tableau III.9. Teneurs totales en As et concentration en As(III) et As(V) dans les échantillons d'eau interstitielle. * Valeurs obtenues en duplicats, AFS (échantillons indépendants) ; ** Valeurs obtenues en triplicats, ICP-MS (échantillons indépendants).....	164

CHAPITRE V : ÉVOLUTION DE LA QUALITÉ DES EAUX EN LIEN AVEC LA GESTION PAR CHASSES D'HYDROCURAGE

Tableau V.1. Concentrations dissoutes moyennes, minimales et maximales des espèces ioniques majeures mesurées aux quatre stations de prélèvement lors de l'épisode de chasse de janvier 2016.	241
Tableau V.2. Quantités en éléments métalliques solubilisés, pourcentages associés et part de la fraction interstitielle dans les apports en éléments métalliques lors de la chasse de 2016 à l'aval immédiat de l'ouvrage (station Do1). * Concentrations déterminées indépendamment par minéralisation totale sur des sédiments séchés (< 2 mm).	245

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. Contexte et problématique de l'étude

Le réseau hydrographique continental superficiel est un système dynamique complexe de la zone critique et représente une interface physique privilégiée entre l'atmosphère, la lithosphère et la biosphère (Gomi *et al.*, 2002). Il se compose essentiellement d'un ensemble hétérogène de fleuves et rivières plus ou moins denses et ramifiés (Fig. 1 ; Church, 2002). Depuis les précipitations atmosphériques jusqu'à l'océan, ce réseau recueille et transporte les eaux et leur charge solide associée. Cette capacité de transport est très variable dans l'espace et dans le temps en fonction de la topographie, du climat et de la géologie du bassin (Ward *et al.* 2002 ; Church 2002).

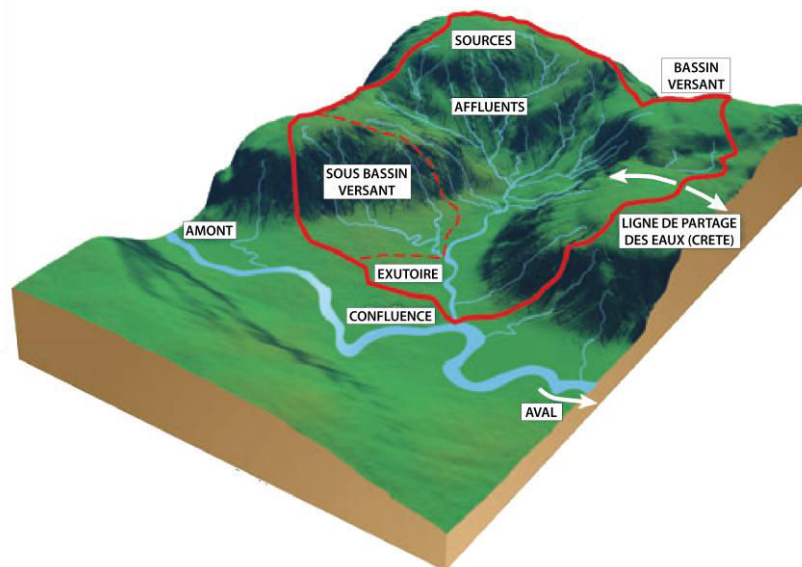


Figure 1. Représentation schématique d'un réseau hydrographique (modifié d'après Amoros & Petts, 1993).

C'est en tête de bassin versant que se forme majoritairement la charge sédimentaire naturelle d'un cours d'eau sous l'effet des divers processus érosifs (Church, 2002). Ce processus prédomine dans la formation des particules sédimentaires transportées ensuite depuis la source vers le milieu de dépôt. Plus les eaux convergent vers l'exutoire, plus la capacité de transport de la charge solide diminue et donc plus les sédiments s'accumulent. Les cours d'eau ont donc un rôle multiple au regard de la charge sédimentaire en tant que successivement lieux et procédés d'érosion, de transit, puis de dépôt (Church 2002 ; Amoros & Petts 1993). Cependant, la dynamique naturelle du réseau hydrographique en lien avec les facteurs climatiques, géologiques et biologiques, a très tôt été perturbée par la sédentarisation de l'homme et le développement de ses activités (Chen *et al.*, 2015 ; Wilkinson & McElroy, 2007).

Cela est lié au fait qu'en plus de leur importance environnementale, les cours d'eau qui composent ce réseau tiennent aussi une place fondamentale dans le développement et la vie des populations comme source d'approvisionnement en eau, voie de communication, transport, commerce, loisirs... A ce titre, ils ont donc fait l'objet d'un grand nombre d'interventions, forçant l'équilibre naturel global du système fluvial d'origine pour les besoins des sociétés. Ces interventions, dont l'intensité et la nature ont considérablement évolué à travers l'Histoire, ont couramment été entreprises dès le XVIII^e siècle d'abord à des échelles très locales puis sur des projets de plus grande ampleur pour l'aménagement des grands bassins fluviaux. Le bassin supérieur de la Dordogne, contexte de la présente étude, a quant à lui progressivement été aménagé au cours du XX^e siècle, comme la plupart des grands axes fluviaux européens (Danube, Loire, Rhin, Rhône).

L'une des étapes majeures de la maîtrise et manipulation de la dynamique fluviale a consisté en la mise en place de barrages, obstacles artificiels transversaux barrant parfois totalement le lit mineur et modifiant les débits liquides et solides du cours d'eau (Dynesius & Nilsson, 1994 ; Friedl & Wüest, 2002). Ces retenues d'eau utilisées pour l'irrigation ou l'alimentation, la maîtrise des crues, la production d'énergie hydraulique puis hydroélectrique, ... À ces fins, les lâchers d'eaux ou « éclusées » peuvent être, suivant les saisons, supérieurs ou inférieurs au débit entrant dans la retenue, ce qui entraîne des fluctuations parfois importantes de niveau d'eau, des débits artificiels sur le tronçon « court-circuité » aval (débit réservé), ainsi que la suppression des crues morphogènes (Galat & Lipkin, 2000 ; Fitzhugh & Vogel, 2011). De plus, de nombreux auteurs ont mis en évidence une diminution de la quantité d'eau durant l'étiage due à l'évaporation (Ibáñez *et al.*, 1996), des phénomènes de stratification et/ou l'augmentation de la température des eaux (Irwin & Freeman, 2002) et une diminution du taux d'oxygène dissous pouvant s'accompagner de phénomènes d'eutrophisation (Zakova *et al.*, 1993). Enfin, leur présence peut également provoquer une disparition d'espèces végétales alluviales et une diminution de la migration d'espèces aquatiques (Brooker, 1981 ; Beamesderfer *et al.*, 1995 ; Nilsson & Jansson, 1995). Ces infrastructures peuvent donc avoir des conséquences hydrologiques, géomorphologiques et écologiques multiples sur le réseau hydrographique (Petts, 1980 ; Petts & Gurnell, 2005).

En outre, le transport sédimentaire a rarement été pris en considération lors de la mise en place de ces aménagements, les rendant socialement, écologiquement et économiquement moins viables sur le long terme (Williams & Wolman, 1984 ; Ward, 1998). La continuité sédimentaire est en effet directement altérée par la présence de tels ouvrages parce qu'ils interrompent la relation entre le bassin versant et le cours d'eau aval. L'écoulement des particules les plus grossières est physiquement stoppé par leur présence, tandis que la diminution de la vitesse du courant augmente le temps de résidence de l'eau et favorise le dépôt des particules en suspension. De ce fait, suivant le type et la taille de l'ouvrage et de son réservoir et en l'absence de dispositifs spécifiques destinés au passage de la charge solide, le transfert des sédiments des retenues vers l'aval est partiellement voire totalement absent (Vörösmarty *et al.*, 2003). Il est aussi à noter qu'en s'accumulant au sein des retenues, les sédiments provoquent aussi en retour la dégradation prématurée des ouvrages et participent à l'élévation du taux d'envasement et donc à la réduction de leur capacité de stockage en eau.

Inversement, dans la partie aval du cours d'eau, puisque la retenue altère une fraction significative du transport solide en bloquant le transfert des sédiments, un déficit en matériaux notamment grossier est observé.

La morphologie (largeur et profondeur) du tronçon aval est modifiée en fonction des évolutions de la concentration en sédiments (substrat grossier et matières en suspension (MES)) et des conditions hydrodynamiques. Des phénomènes de redistribution du matériel sédimentaire en place dans le cours d'eau aval surviennent pour compenser ce déficit. Ainsi, des processus complémentaires d'incision progressive du lit mineur peuvent se développer. Ces processus interviennent de manière irrégulière de l'amont vers l'aval selon l'intensité du régime d'écoulement imposé par la retenue, la forme du tronçon, la quantité de végétation et la nature de la structure sédimentaire. L'eau sans charge sédimentaire (dite eau « claire ») libérée par l'ouvrage et l'évolution des débits à un pas de temps court peuvent également déclencher des processus d'érosion des berges. Enfin, avec l'évolution du débit à l'aval des ouvrages, notamment la réduction des débits les plus forts, des phénomènes de transport sélectif des particules peuvent également avoir lieu, ce qui peut provoquer des modifications de la composition granulométrique et de la texture du matériel de fond (pavage) du tronçon aval. Il est possible d'observer l'apparition de bancs sédimentaires dans certaines parties du chenal aval lors de leur redistribution.

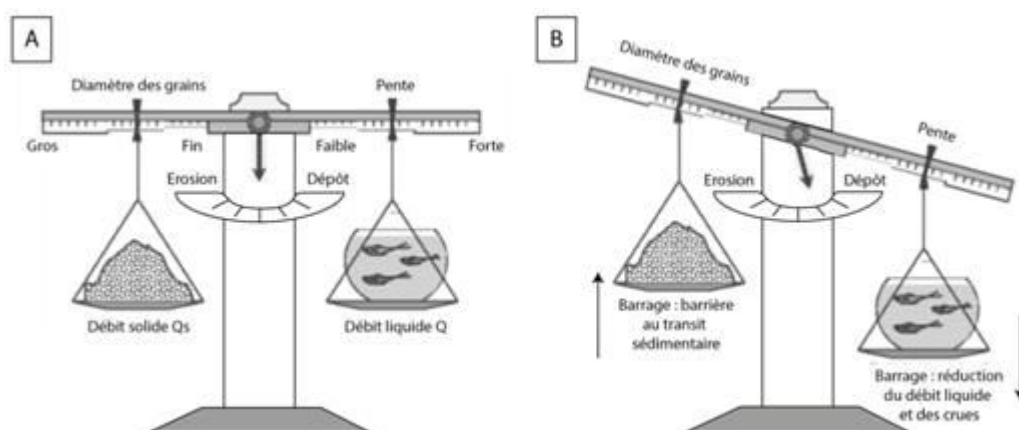


Figure 2. (A) Balance de Lane illustrant le principe d'équilibre dynamique d'un cours d'eau ; (B) Déséquilibre de l'équilibre dynamique des cours d'eau aménagés de barrages, sans prendre en compte le rôle de la végétation (d'après Lane, 1955).

Par conséquent, sur les cours d'eau aménagés de barrage, la dynamique fluviale, classiquement décrite par la balance de Lane (1955) (Fig. 2) reliant les stocks sédimentaires (débit solide et granulométrie) à la puissance fluviale (débit liquide et pente) capable de les déplacer, est de moins en moins régie par l'évolution naturelle de ses variables telles que les débits liquides et solides ou encore la morphologie du cours d'eau. En effet, ces dernières sont elles-mêmes contrôlées par les actions anthropiques : les barrages et leur gestion conditionnent donc l'intensité du transport solide et la répartition des sédiments à l'échelle du bassin.

Avec leur extension intensive en parallèle du développement des sociétés humaines, il y a l'exploitation de la ressource en eau a augmenté au cours du temps, accentuant les effets sur la dynamique hydrologique des bassins versants et la production de sédiments. Ainsi, la dynamique fluviale du bassin de la Dordogne (24500 km², linéaire de 476 km) est modifiée par la présence de plus de 230 ouvrages de différentes tailles (dont une soixantaine d'ouvrages majeurs) et 30 usines hydroélectriques.

Au regard des multiples fonctions des barrages et de leurs inconvénients sur la dynamique fluviale et sédimentaire, la répartition des stocks sédimentaires à l'échelle du bassin et la restauration des tronçons court-circuités apparaissent donc comme des enjeux de gestion. Le respect de la dynamique fluviale est d'ailleurs devenu une composante essentielle requise par la Directive européenne Cadre sur l'Eau (DCE, 1992) pour l'atteinte du bon état écologique des cours d'eau. Dans ce contexte, et afin de rétablir cette dynamique perturbée par les ouvrages et de préserver le volume de stockage et le fonctionnement des installations, les gestionnaires doivent donc réaliser des opérations d'entretien. Parmi elles, la chasse d'hydrocurage, consistant à évacuer les sédiments de la retenue par ouverture des vannes de fond du barrage en période de hautes eaux, est certainement l'une des mesures les plus simples à mettre en place et des plus efficaces. Une telle opération est planifiée et exécutée dans des périodes et des conditions hydrologiques favorables pour le transport sédimentaire, dépendant des caractéristiques techniques des ouvrages (emplacement et nombre de vannes de fond), du cours d'eau et de la retenue (taille et morphologie). En France, elle est soumise à réglementation par un arrêté préfectoral.

Néanmoins, même soigneusement planifiée et exécutée, la question se pose de l'incidence d'une telle opération, à court comme à moyen terme, sur la qualité du cours d'eau aval. En effet, il a déjà été mis en évidence qu'une telle opération induit la remobilisation importante de sédiments, à des concentrations qui peuvent dépasser le g.L⁻¹, voire la dizaine de g.L⁻¹ (de telles concentrations peuvent survenir naturellement selon le bassin, l'impact de l'opération étant la différence entre les teneurs naturelles vs celles atteintes durant la chasse). Or, si la libération événementielle d'une grande quantité de sédiments par les barrages permet ponctuellement de rétablir la dynamique sédimentaire, cela peut être un phénomène très impactant pour l'écosystème aquatique. En effet, elle peut donner lieu à des processus de sédimentation et de colmatage des habitats, les sédiments relâchés étant en général fins et pouvant être transportés facilement par l'écoulement. L'élévation de la concentration de la charge solide engendre également des phénomènes de stress physique des espèces aquatiques (Bilotta & Brazier, 2008). De plus, une telle opération peut également ne pas être sans conséquences sur l'évolution des paramètres physicochimiques et de la qualité du milieu aquatique. En effet, il est reconnu que le sédiment est l'un des récepteurs naturels majeur de contaminants (Karickhoff *et al.*, 1979 ; Wen *et al.*, 1998). Ceci est notamment lié à la forte capacité de sorption et piégeage de ses constituants envers les différents éléments chimiques présents dans le milieu. S'ils peuvent jouer un rôle épurateur vis-à-vis des eaux par le transfert des polluants, ils constituent aussi par conséquent des réservoirs de polluants. Les sédiments représentent donc une source d'exposition aux contaminants pour de nombreux organismes aquatiques. En effet, les espèces inféodées au compartiment sédimentaire peuvent accumuler (bioaccumulation) et concentrer (bioconcentration) ces contaminants au cours du temps. Le stress généré (intoxication) dépend notamment de la concentration en contaminants, de la durée d'exposition et de la sensibilité de l'espèce (Newcombe & Jensen, 1996).

Parmi les contaminants connus du compartiment sédimentaire, un intérêt particulier est porté aux éléments métalliques et métalloïdes du fait de leur persistance, et dans la mesure où ils peuvent être toxiques pour les écosystèmes lorsque leur concentration excède le seuil de tolérance (Luoma & Rainbow, 2008). Ces éléments sont naturellement présents dans l'environnement à des concentrations qui varient fortement selon la nature de la roche mère dont ils sont issus.

Ils sont aussi largement utilisés dans l'ensemble des compartiments de l'espace urbain (industries, carburants, ...) et agricole, provoquant leur enrichissement parfois massif au sein des sédiments par rapport au fond géochimique de référence (Audry *et al.*, 2004 ; Gałuszka, 2007 ; Grosbois *et al.*, 2007). Ces éléments sont majoritairement liés aux particules (Salomons, 1998), ce qui réduit leur biodisponibilité. Cependant, des perturbations des conditions physicochimiques de l'écosystème aquatique, par exemple lors de la mise en suspension des sédiments, peuvent induire leur relargage dans la colonne d'eau sous forme dissoute (Calmano *et al.*, 1993 ; Cantwell *et al.*, 2002 ; Eggleton & Thomas, 2004 ; Atkinson *et al.*, 2007). Ils peuvent alors grandement impacter la qualité chimique des hydrosystèmes et générer une potentielle toxicité envers le biote.

La gestion des stocks sédimentaires des cours d'eau aménagés de barrage, combinant des enjeux environnementaux, économiques, sociétaux et politiques est donc très complexe. L'étude de l'évolution de la quantité et la qualité des volumes sédimentaires en lien avec la compréhension des paramètres biogéochimiques influençant la mobilité des contaminants associés, est donc particulièrement importante dans le cadre de la gestion quotidienne et surtout exceptionnelle des ouvrages hydrauliques. Une telle étude peut notamment permettre de distinguer les facteurs limitant la mobilité des contaminants et d'anticiper les effets de leur toxicité sur l'écosystème aquatique.

À la vue des différents éléments précédemment exposés, il apparaît donc évident que la stratégie de gestion d'une retenue de barrage fait partie intégrante de la politique de préservation de la ressource et de la qualité de l'eau du bassin versant dans laquelle elle se trouve. L'évaluation et le suivi périodique de l'évolution de la qualité et de la quantité des stocks sédimentaires en lien avec l'exploitation des ouvrages apparaissent comme des aspects incontournables de la gestion des bassins équipés. Dans ce contexte combinant à la fois la gestion des ouvrages présents sur les cours d'eau, le rétablissement du transport sédimentaire et la limitation de la pollution des écosystèmes aquatiques (DCE, 1992), cette étude vise donc à étudier la stabilité des différentes phases porteuses des sédiments vis-à-vis des contaminants métalliques et les effets de l'exploitation courante et exceptionnelle (via des opérations d'entretiens ou des crues) sur la mobilité de ces derniers.

2. Démarche générale et plan de l'étude

L'évaluation des phénomènes mis en jeu dans les processus de rétention et de mobilisation des éléments métalliques associés aux sédiments dans le contexte des retenues de barrage et de leur gestion est rendue difficile notamment par :

- l'absence de bilans fiables des flux de sédiments à l'amont et l'aval des retenues ;
- l'absence de quantification adéquate des flux de contaminants métalliques sur le long terme (saisons/années) ;
- la variabilité des phénomènes en lien avec l'exploitation courante (lâchers d'eau, marnage), l'exploitation exceptionnelle et les opérations d'entretien des retenues, ou encore la variabilité des phénomènes naturels (précipitations, fonte des neiges, crues, ...).

La nécessité actuelle était donc d'étudier et quantifier ces trois processus à l'aide d'un suivi de terrain de résolution fine à la fois à l'échelle spatiale (plusieurs stations de suivi à l'amont et à l'aval de l'ouvrage) et temporelle (en fonction de la période de suivi, l'échantillonnage a été effectué à une fréquence variant de l'heure à la minute). Ces données ont été confrontées à des expériences de laboratoire et de modélisation permettant l'analyse fine de l'évolution des caractéristiques des stocks sédimentaires, ainsi que des paramètres et mécanismes mis en jeu dans la mobilité des contaminants métalliques associés. *In fine*, ces travaux permettront de mieux prédire le comportement de ces contaminants lors de la gestion de la retenue et de la charge de fond et potentiellement de limiter leurs effets directs en jouant sur les débits liquides et solides.

Dans ce cadre, l'ensemble des travaux présentés ici portent sur l'évolution de la contamination en éléments métalliques et métalloïdes des sédiments de la rivière Rhue, affluent de la Dordogne, en lien avec l'exploitation du barrage de Vaussaire.

La première partie de ce manuscrit consiste en une synthèse bibliographique des travaux ayant été menés sur l'incidence environnementale des contaminants métalliques et leurs liens avec le compartiment sédimentaire. Les principales caractéristiques (spéciation, toxicité) des éléments métalliques et métalloïdes y sont présentées, ainsi que les mécanismes réactionnels contrôlant leur mobilité et leur distribution à l'interface eau/sédiments. Le rôle des propriétés géochimiques des sédiments sur la mobilité des éléments métalliques est ensuite étudié. Enfin, l'ensemble de ces résultats est replacé dans le contexte de la gestion des ouvrages hydroélectriques et de son influence potentielle sur la mobilité des sédiments et de leurs contaminants métalliques associés.

Le deuxième chapitre porte sur les moyens techniques et analytiques mis en œuvre. L'organisation des campagnes de terrain ainsi que les protocoles et techniques d'analyse de laboratoire ayant servi à la caractérisation des sédiments du site d'étude et des contaminants métalliques associés y sont présentés. Les différents tests de solubilisation en conditions contrôlées de laboratoire, les analyses statistiques et la modélisation géochimique sont également abordés.

La troisième partie présente les principaux résultats obtenus concernant l'évolution annuelle des teneurs des sédiments en suspension, paramètres physicochimiques et éléments métalliques dissous des eaux du bassin de la retenue de Vaussaire. La quantité et la distribution des sédiments, leurs principales caractéristiques physicochimiques et leur qualité au regard de leurs teneurs en éléments métalliques ont été comparées avec celles de sédiments collectés à l'échelle du bassin versant ainsi qu'avec des valeurs réglementaires. Les sources de contaminations de ces éléments ont été distinguées. Des corrélations entre les paramètres géochimiques sédimentaires et les éléments métalliques ont enfin été mises en évidence par analyses statistiques multivariées.

Le quatrième chapitre consiste en une évaluation de la stabilité des éléments métalliques associés au compartiment sédimentaire de la retenue de Vaussaire à l'aide d'expérimentations effectuées en laboratoire. Elle a été estimée après analyse approfondie des phases solides piégeant ces éléments. Les principaux paramètres régissant les phénomènes réactionnels à l'interface solide/liquide, à savoir le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et le ratio solide/liquide (S/L) ont été étudiés. La gamme d'évolution de ces paramètres a été adaptée en fonction des valeurs mesurées *in situ*.

La cinquième partie de ce manuscrit concerne l'évolution des teneurs en MES et en éléments métalliques solubilisés à l'amont et à l'aval de l'ouvrage lors de deux opérations de chasses d'hydrocurage. Afin d'évaluer la toxicité envers le biote des éléments métalliques libérés dans la colonne d'eau lors d'une telle opération, leur spéciation a également été étudiée à l'aide d'un logiciel de modélisation des équilibres chimiques. La gamme de variation des paramètres physicochimiques, les teneurs ainsi que les flux en MES et éléments métalliques solubilisés au cours de ces opérations ont enfin été resitués dans le contexte annuel et comparés avec leur évolution en période d'exploitation courante.

**CHAPITRE I : PROBLÉMATIQUE
ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS
MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX
SÉDIMENTS DE BARRAGE**

CHAPITRE I : PROBLÉMATIQUE ENVIRONNEMENTALE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX SÉDIMENTS DE BARRAGE

Le compartiment sédimentaire est un composant essentiel de l'écosystème aquatique. Il joue notamment un rôle important en tant qu'habitat et source de nutriments pour divers organismes (endo- et epibenthiques). Les phénomènes physiques, chimiques et biologiques qui y sont mis en jeu régissent les transferts aux interfaces liquide/solide de par la position centrale de ce compartiment en lien avec les eaux, les sols et le biote. Ainsi, il tient une place centrale dans l'évolution à court et moyen terme de la composition de l'ensemble des autres compartiments du milieu aquatique. Ce constat peut notamment être fait au regard des flux en contaminants métalliques.

En effet, si les éléments métalliques et métalloïdes se trouvent globalement à des teneurs variables dans tous les compartiments de l'écosystème fluvial, ils ont néanmoins tendance à être naturellement concentrés au sein des phases particulaires fines et poreuses des sédiments et des MES (Salomons & Stigliani, 1995 ; Viers *et al.*, 2009). De ce fait, au cours du temps, leur devenir au sein de l'écosystème aquatique va être intimement lié à celui du sédiment, qui joue alors un rôle épurateur vis-à-vis de l'eau. Ce rôle est d'autant plus important dans le cas des éléments traces et métalloïdes qui ne sont pas biodégradables, à l'inverse de la majorité des polluants organiques.

Mais des variations des conditions bio-physicochimiques du milieu peuvent perturber l'association éléments métalliques/sédiments (Petersen *et al.*, 1997 ; Eggleton & Thomas, 2004 ; Dumas *et al.*, 2015). Dans ce cadre, le compartiment sédimentaire ne se comporte alors plus comme un puits mais comme source émettrice de contaminants. Cela peut notamment aboutir au passage des éléments métalliques vers la phase dissoute. À leur libération, ils deviennent alors plus facilement biologiquement disponibles, ou « biodisponibles », c'est-à-dire susceptibles d'être assimilés par les organismes, laissant envisager une potentielle toxicité (Fetters *et al.*, 2016).

Dans le contexte des grandes retenues, soumises à des variations bio-physicochimiques quotidiennes en lien avec l'exploitation des ouvrages, l'étude du compartiment sédimentaire accumulé et la réactivité de ces constituants en lien avec la géologie du bassin et les éventuels apports anthropiques, apparaît donc primordiale pour comprendre leur impact sur le fonctionnement et la qualité de tels écosystèmes aquatiques au regard des éléments métalliques.

1. Les éléments métalliques et métalloïdes au sein de l'écosystème fluvial : propriétés, distribution à l'interface solide/liquide et réglementation associée

1.1 Définitions

Les éléments métalliques se distinguent conventionnellement en :

- « éléments métalliques majeurs » (Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti et Mn) dont la teneur dans la croûte terrestre est supérieure à 1 pour mille (soit 1 g.kg^{-1}). Avec l'oxygène, l'hydrogène et le phosphore, ils représentent 99,4% des éléments présents à la surface de la Terre ;
- « éléments traces métalliques » (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn), métaux faisant partie des 80 éléments chimiques représentant à eux tous 0,6% de la composition chimique terrestre totale, et dont la concentration naturelle dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1%. On leur associe le groupe des métalloïdes (ex. As), éléments chimiques dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal. Par souci de concision, ces éléments traces métalliques et métalloïdes, objets de cette étude, seront régulièrement définis par l'expression « éléments traces » ou l'acronyme « ET ».

1.2 Origine des éléments métalliques : apports naturels et anthropiques

Comme indiqué précédemment, les éléments métalliques sont des composants naturels des roches de la croûte continentale terrestre (Tabl. I.1). On les retrouve majoritairement sous la forme de minerais, associés entre eux ou bien à d'autres éléments (soufre, oxygène). L'érosion et la mise en place de phénomènes additionnels, par exemple les émissions de cendres en lien avec les incendies (Smith *et al.*, 2011 ; Cerrato *et al.*, 2016) ou le volcanisme (Nriagu, 1989 ; Mather, 2015), permettent leur libération : ceci explique leur présence naturelle dans la colonne d'eau et le compartiment sédimentaire. La concentration en éléments métalliques provenant uniquement de processus géologiques, spécifique à un site donné à l'échelle du bassin versant, est nommée « fond géochimique » (Baize, 1994 ; Chandris *et al.*, 2013). Ce dernier est, par définition, plus ou moins élevé selon la nature, la structure et la composition chimique initiale du matériau parental, c'est-à-dire la lithologie du bassin versant (Baize, 1994 ; Robert, 1996). D'une manière générale, la teneur en ET est élevée dans les roches sédimentaires (notamment argileuses et sableuses par rapport aux roches gréseuses et carbonatées), tandis que pour les roches magmatiques, elle augmente des roches acides aux basiques (Robert, 1996). On parle d'« anomalies géochimiques » lorsque les teneurs en éléments métalliques du matériau parental sont très différentes des valeurs moyennes de la croûte terrestre, indicatrices de la présence de minerais pour lesquels les concentrations sont particulièrement élevées.

Ce cycle biogéochimique naturel des éléments métalliques est néanmoins grandement altéré par les activités anthropiques (Tabl. I.1). En effet, ces éléments ont été (notamment depuis l'ère industrielle) et sont encore utilisés dans de nombreuses applications. Obtenus par extraction et transformation de minerais, ces usages ont favorisé l'érosion et facilité la dissémination d'une partie de ces éléments vers le milieu aquatique.

Il est reconnu que les sources naturelles sont souvent négligeables par rapport aux éléments métalliques issus et/ou concentrés par les activités humaines, et dont l'utilisation est étendue dans de nombreux secteurs (Tabl. I.1 ; Nriagu & Pacyna, 1988). La pollution anthropique est introduite directement ou indirectement dans les milieux aquatiques sous forme dissoute ou particulaire (cf. I.1.3), via les retombées atmosphériques, l'agriculture, le stockage des déchets, ... Elle survient de manière ponctuelle (station d'épuration, sites miniers, installations industrielles) ou diffuse (ruissellement agricole).

Tableau I.1. Sources anthropiques et formes toxiques majeures des éléments métalliques, ainsi que leurs abondances moyennes dans la croûte terrestre (modifié d'après rapports d'études INERIS).

Élément et abondance naturelle	Sources anthropiques	Forme la plus toxique pour les organismes aquatiques et terrestres & conséquences
Aluminium (8,2%)	Industrie minière, transport, agriculture, bâtiment, fonderie, déchets domestiques, traitement des eaux	Al^{3+} → changements de perméabilité de la membrane cellulaire : dérèglements de l'équilibre ionique, de l'osmorégulation et de l'activité enzymatique (Gensemer & Playle, 1999).
Arsenic (2 mg.kg ⁻¹)	Industrie minière et pétrolière, métallurgie, sidérurgie, pesticides, déchets domestiques et industriels, tannerie, protection du bois	As(III) → inhibition activité enzymatique (Sharma & Sohn, 2009). As(V) → forte biodisponibilité mais plus faible toxicité que As(III) (Bradham <i>et al.</i> , 2011).
Cadmium (0,13 mg.kg ⁻¹)	Engrais, piles, colorants, métallurgie, sidérurgie, industries pétrolière et chimique, décharges industrielles, déchets incinérés	Cd^{2+} → changements métaboliques et de fonctionnement des organes (Sarkar <i>et al.</i> , 2013).
Chrome (100 mg.kg ⁻¹)	Additif des eaux de refroidissement, fabrication de l'acier inox, colorants, tannerie, protection du bois	Cr(VI) → traverse les membranes cellulaires, modifie les activités métaboliques et enzymatiques et affecte le fonctionnement des organes (branchies) (Katz & Salem, 1993).
Cuivre (60 mg.kg ⁻¹)	Industrie minière et chimique, métallurgie, déchets domestiques et industriels, industrie textile, agriculture	Cu^{2+} → interagit avec les protéines, enzymes, acides nucléiques et métabolites de la paroi cellulaire et des membranes, affecte la reproduction, la physiologie et le comportement (Flemming and Trevors, 1989).
Fer (5,7%)	Industrie minière, sidérurgie, agriculture, traitement des eaux	Fe(II) → changements métaboliques et perturbation directe de l'osmorégulation (Xing & Liu, 2011). Fe(III) → effet corrosif (dommages aux organes).
Manganèse (950 mg.kg ⁻¹)	Industrie chimique, déchets domestiques et industriels	Mn(II) → stress oxydatif perturbant le fonctionnement cellulaire et neurologique. Il favorise l'assimilation des autres éléments métalliques (Michalke <i>et al.</i> , 2007 ; Michalke & Fernsebner, 2014)
Nickel (84 mg.kg ⁻¹)	Industrie minière et chimique, fabrication de l'acier et d'alliages	Ni(II) → favorise l'inhibition de l'activité enzymatique des organismes, perturbe l'osmorégulation et leurs propriétés immunologiques et provoque des lésions cellulaires (Cempel & Nickel, 2006).
Plomb (14 mg.kg ⁻¹)	Industries minière, pétrolière et chimique, métallurgie, plomberie, colorants, batteries	Formes organiques → se fixent au niveau des os, perturbent l'activité enzymatique et la reproduction, provoquent des anomalies et retard de développement (Flora <i>et al.</i> , 2012)
Zinc (75 mg.kg ⁻¹)	Déchets industriels, batteries, déchets domestiques et industriels, insecticides	Zn(II) → interfère avec les métabolismes du cuivre et du fer, ce qui provoque des anémies (Underwood, 1977 cité par Cassereau, 2001).

Pour résumer, l'évaluation des concentrations en éléments métalliques d'un bassin nécessite donc d'intégrer leur abondance régionale, en lien avec la lithologie du site, et leurs apports anthropiques locaux externes.

1.3 Distribution et spéciation des éléments métalliques au sein de l'écosystème aquatique : partition à l'interface solide/liquide et facteurs généraux associés

Au sein des différents compartiments du milieu aquatique, qu'il s'agisse de la colonne d'eau ou du compartiment sédimentaire, les éléments métalliques se répartissent entre (Luoma & Rainbow, 2008) :

- la phase dissoute, au sein de laquelle ils sont sous la forme d'ions hydratés, complexés avec des ligands organiques ou inorganiques, ou bien associés à la fraction colloïdale de la colonne d'eau, c'est-à-dire les particules solides dont la taille est comprise entre 1 nm et 1 μm ;
- la phase particulaire, au sein de laquelle ils sont associés à la charge solide en suspension ou de fond, adsorbés sur les particules ou incorporés dans le réseau cristallin.

Les teneurs totales au sein du milieu aquatique permettent de déterminer des stocks en éléments métalliques spécifiques à un moment et un compartiment donnés. Elles intègrent indifféremment leurs sources multiples, qu'elles soient naturelles ou anthropiques.

Mais cette répartition entre les deux phases et les compartiments n'est pas figée au cours du temps (Buffle, 1988). En effet, leur forme chimique peut évoluer sous l'effet de diverses réactions physicochimiques et biologiques. Selon les conditions du milieu (pH, Eh, dureté, alcalinité, concentration et nature des matières organiques et minérales), ils sont présents sous formes d'ions libres, hydratés, complexés avec des ligands organiques (composés humiques et fulviques) ou inorganiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-}), adsorbés sur des particules (ou colloïdes) organiques (substances humiques) ou inorganiques (oxydes de fer et de manganèse, argiles), précipités, ... (Tessier *et al.*, 1979). On parle de « spéciation chimique » lorsque l'on distingue ces différentes formes. Cela conditionne en grande partie leur mobilité, réactivité et distribution dans les phases particulaire et dissoute, les ligands organiques et inorganiques des sédiments et des MES de la colonne d'eau agissant comme des surfaces d'échange.

Ce fractionnement et l'occurrence des différentes formes chimiques dans les milieux aquatique et sédimentaire (colonne d'eau - MES - eau interstitielle – sédiments - biote) sont contrôlés par la qualité et la nature des réactions mises en jeu entre les phases solides et liquides en présence.

1.3.1 Mécanismes principaux de rétention des éléments métalliques

Du fait de leurs propriétés physicochimiques, les particules de la colonne d'eau et de la matrice sédimentaire représentent un support d'échange capable d'immobiliser des éléments métalliques en solution, soit au contraire de leur en fournir. Les liaisons chimiques mises en jeu entre les éléments métalliques et les phases fixatrices particulières, qualifiées de « porteuses », peuvent être fortes (covalentes) ou faibles (électrostatiques), ce qui conditionne la sensibilité à la solubilisation de ces éléments (Turner *et al.*, 1981). Les différents mécanismes géochimiques qui contrôlent la fixation des éléments métalliques sont décrits ci-dessous (Fig. I.1). Ils sont définis par le terme générique de « sorption ».

1.3.1.1 Adsorption-désorption

Elle consiste en l'accumulation de molécules et d'ions de la phase aqueuse à la surface des particules solides (sédiments - MES), sans qu'elles deviennent partie intégrante de la surface, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de formation d'une structure tridimensionnelle (Sposito, 1989). Du fait de leurs faibles concentrations dans les milieux, l'adsorption est le phénomène le plus important dans la rétention des ET en solution (colonne d'eau - eau interstitielle) par les particules solides. Elle aboutit à la formation de molécules appelées « complexes de surface » dont la stabilité dépend de la phase (Stumm & Morgan, 1981 ; Wen *et al.*, 1998 ; Fisher-Power *et al.*, 2016) et du type de liaison mis en jeu (Smith, 1999 ; Sparks *et al.*, 1999). Ainsi, s'il s'agit d'une liaison covalente ou ionique, ces complexes sont peu mobiles, et nommés « complexes de sphère interne ». On parle également de chimisorption (Fig. I.1). En revanche, si une ou plusieurs molécule(s) d'eau vien(nen)t s'insérer entre les éléments métalliques et le complexe, la stabilité est moindre car seules des liaisons électrostatiques et des forces électromagnétiques (liaisons de Coulomb et de Van der Waals) s'établissent (Stumm & Morgan, 1981) : on parle alors de « complexes de sphère externe » ou de physisorption (Fig. I.1). Dans ce second cas, le phénomène de désorption, c'est-à-dire la libération des éléments métalliques de surface au sein de la solution, sera plus facilement mis en jeu. L'intensité des processus est fonction de la charge de surface. Ces échanges sont d'autant plus importants que la teneur en matière organique du milieu est élevée. Outre la matière organique, les principales phases adsorbantes des ET dans l'environnement aquatique sont les minéraux argileux, les oxydes métalliques de fer et de manganèse ainsi que les carbonates.

1.3.1.2 Précipitation-dissolution et co-précipitation

La précipitation consiste au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide, aboutissant à l'accroissement de la surface d'un solide déjà existante ou bien la néoformation d'une phase solide selon un arrangement tridimensionnel (Fig. I.1 ; Sposito, 1989). Les équilibres de précipitation sont gouvernés par le produit de solubilité (K_s), le processus se développant quand il est dépassé. Dans l'environnement aquatique, les principaux précipités métalliques prennent la forme d'hydroxydes métalliques, de carbonates, de phosphates et de sulfures. Les ET peuvent notamment précipiter dans l'eau interstitielle des sédiments où ils sont généralement en forte concentration.

Le microphénomène de précipitation de surface s'établit après accumulation d'ET avec adsorption en surface de certaines phases solides lorsque localement, il y a dépassement du produit de solubilité (Rieuwerts *et al.*, 1998 ; Smith & Jaffé, 1998 ; Lewis, 2010). En fonction des conditions du milieu et du ligand mis en jeu, les liaisons formées sont de nature diverse, ce qui confère aux éléments métalliques piégés une plus ou moins grande stabilité. La dissolution décrit le phénomène inverse, c'est-à-dire le passage d'une espèce de l'état solide à l'état dissous dans les milieux non saturés.

La co-précipitation présente elle-aussi une grande importance dans la réactivité des éléments traces métalliques au sein de l'écosystème aquatique (Lee *et al.*, 2002). Elle consiste en un piégeage mécanique (inclusion) d'un élément métallique soluble à la surface d'un minéral en formation. Dans l'environnement aquatique, les (oxy-)hydroxydes métalliques et les carbonates sont les phases principales mises en jeu dans les processus de co-précipitation avec les ET (Sposito, 1989).

1.3.1.3 Echange ionique

L'échange ionique est le phénomène qui consiste en la substitution d'ions présents à la surface d'un solide (ex. argiles) par des ions métalliques initialement présents en solution. Cela repose sur une plus forte affinité avec les composés de surface de la phase solide par rapport aux ions initialement présents dans le solide. Forstner & Wittmann (1981) ont démontré que l'affinité des cations métalliques vis-à-vis des sites d'échange augmente notamment avec leur charge et la diminution de leur diamètre hydraté. La fixation des ions s'accompagne toujours d'une désorption d'un ou plusieurs ions présents au départ sur le solide de façon à conserver l'électroneutralité de la surface. Ce phénomène dépend fortement des conditions du milieu et est donc lui-aussi réversible. Par conséquent, les éléments métalliques impliqués dans ce genre de réaction sont généralement assez aisément mobilisables, notamment dans le cas des minéraux argileux.

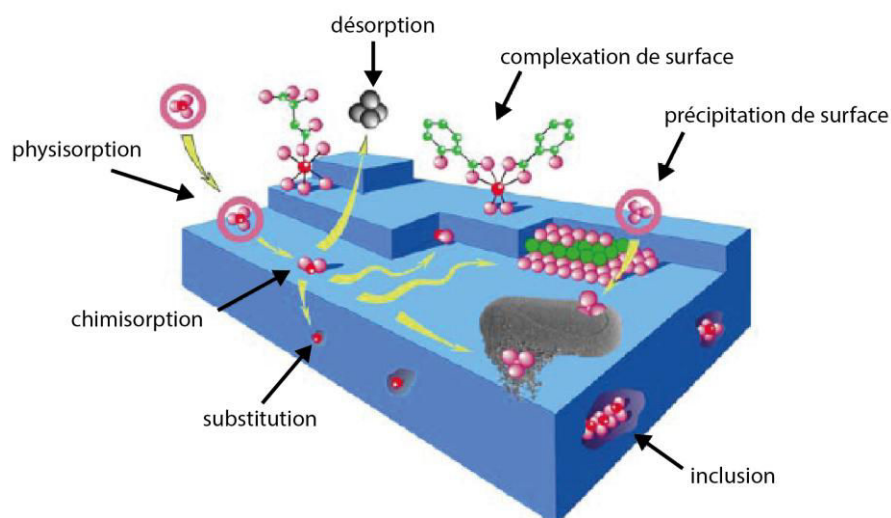


Figure I.1. Principales interactions se développant entre un élément métallique et un solide à l'interface solide/liquide (modifié d'après Manceau *et al.* 2002).

1.3.2 Facteurs généraux influençant la rétention des ET

Ces processus géochimiques de transfert des éléments métalliques entre les formes dissoutes, colloïdales et particulaires sont donc complexes. Ils provoquent une immobilisation des ET qui peut être réversible en fonction d'une grande diversité de paramètres, parmi lesquels on recense notamment (i) les constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles ; (ii) les propriétés intrinsèques des éléments métalliques considérés ; et (iii) les propriétés physicochimiques du milieu (pH, le potentiel redox Eh, ...). Comme énoncé précédemment, la composition du milieu en termes de teneurs et caractéristiques des phases porteuses organiques et minérales ((oxy-)hydroxydes métalliques, argiles, sulfures, ...) avec lesquelles les ET s'associent joue également un rôle prépondérant sur la mobilité de ces derniers. De par l'occurrence de ces phases dans la matrice sédimentaire, ce dernier point sera traité plus en détail dans la deuxième partie de cette revue bibliographique (cf. 1.2.3).

1.3.2.1 Influence des cinétiques des réactions

Outre la qualité des liaisons mises en jeu, plusieurs auteurs ont mis en évidence l'importance de l'aspect cinétique des réactions de sorption dans les teneurs et flux en éléments métalliques aux interfaces solide/liquide. En effet, certaines se déroulent en quelques secondes tandis que d'autres sont mises en place à des échelles de temps beaucoup plus longues, les éléments métalliques restant alors en solution (Sparks *et al.*, 1999). Par exemple, la précipitation de surface et l'adsorption se développent généralement en quelques minutes, alors que les réactions d'échanges ioniques peuvent être instantanées ou se dérouler en quelques heures (Sparks *et al.*, 1999). De plus, certaines cinétiques de réactions peuvent faire l'objet d'une catalyse biologique (formation d'oxydes de Fe et Mn – cf 1.2.4), tandis que d'autres varient fortement suivant le métal et la phase porteuse considérés (Smith, 1999 ; Sparks *et al.*, 1999). La cinétique des réactions a donc une forte influence sur le temps de séjour des ET au sein de la phase dissoute.

1.3.2.2 Influence de la physicochimie et composition du milieu

- **pH** : c'est un paramètre majeur de la physicochimie des ET car il définit la charge de surface des espèces minérales en solution (Dzombak & Morel, 1990 ; Calmano *et al.*, 1993 ; Elzinga & Sparks, 2002 ; Atkinson *et al.*, 2007 ; Hong *et al.*, 2011a ; Hong & Reible, 2014). Des conditions alcalines diminuent la concurrence des protons par rapport aux ions métalliques pour les sites de sorption de surface, favorisant les phénomènes d'adsorption des éléments métalliques cationiques au détriment des anions.

Inversement, la diminution de pH augmente la compétition pour les sites de surface chargés négativement, favorisant l'adsorption des anions. Typiquement, l'adsorption des cations sur des minéraux en solution augmente avec le pH et passe quasiment de 0 à 100% dans une gamme de pH réduite comprise entre 1 et 2 unités pH pour les solides simples (pour les sédiments, cela peut demander une gamme de pH plus large).

Cette région spécifique est souvent définie comme le *pH adsorption edge*, dont la valeur est caractéristique de l'élément et du minéral considérés, ainsi que de leurs concentrations respectives. Pour une même concentration de l'élément métallique, l'adsorption sera favorisée lorsque la teneur de la phase porteuse augmente (Smith, 1999). En plus de son influence directe sur les ET, le pH gouverne indirectement leur fixation/libération au sein des différents compartiments de l'environnement aquatique via son action sur les phases porteuses. En effet, les conditions acides ont notamment tendance à favoriser la dissolution des oxydes minéraux et augmenter la solubilité des précipités tels que les sulfures et les carbonates (Lee & Saunders, 2003 ; Du Laing *et al.*, 2009 ; Rassmann *et al.*, 2016), tandis que des pH élevés provoquent la minéralisation des composés organiques.

Dans la colonne d'eau, les variations de pH sont majoritairement liées à l'origine des eaux (surface, sub-surface, nappe, pluies, fonte des neiges), aux terrains sur lesquels elles circulent en particulier via les équilibres calco-carboniques (lessivage des sites miniers, apports anthropiques, ...) mais aussi aux processus biologiques (respiration, photosynthèse, dégradation de matière organique, oxydation des sulfures) (Moatar, 1997; Miller & Orbock Miller, 2007). Dans les sédiments, elles sont liées aux activités biologiques, par la réduction des nitrates en azote, l'oxydation des sulfures en sulfate et la production d'acide organiques (cf. 1.2.4).

- **Eh** : il mesure l'aptitude à l'oxydation ou à la réduction du milieu. Il dépend du taux d'oxygénation de ce dernier et impose la spéciation (mise en solution ou précipitation) des espèces sensibles aux conditions redox (Calmano *et al.*, 1993 ; Atkinson *et al.*, 2007 ; Popena, 2014). Bien qu'oxygéné, un cours d'eau peut néanmoins présenter des particules minérales dans lesquelles des éléments métalliques existent sous leur forme réduite. Les changements de spéciation de ces éléments dépendent alors de la taille et de la cristallinité des particules, ainsi que de la concentration en ligands organiques qui peuvent empêcher la bonne diffusion de l'oxygène. Les phases les plus sensibles aux conditions d'oxydoréduction sont les (oxy-)hydroxydes métalliques et les sulfures. En effet, une baisse du Eh rend les phases porteuses oxydes et hydroxydes métalliques solubles, provoquant la libération des ET associés (Davranche & Bollinger, 2001). Inversement, une augmentation du Eh entraîne l'oxydation des sulfures et la libération de leur charge métallique associée (Lee & Saunders, 2003). Au sein de l'écosystème aquatique, les variations de conditions redox sont mises en jeu majoritairement à la suite de phénomènes hydrologiques, par exemple en lien avec la remise en suspension des sédiments (cf. 1.3.3.3). Dans la matrice sédimentaire, les variations de Eh sont dictées par l'intensité des activités biologiques (bactéries sulfato-réductrices et bioturbation) (cf. 1.2.4).
- **Température** : Machesky (1990, cité par Smith 1999) a démontré que la charge de surface des oxydes métalliques et la sorption des espèces cationiques augmentent avec la température. Inversement, Serpaud *et al.* (1994) rapportent une diminution significative de l'adsorption des éléments Cd, Cu et Zn entre 10 et 40°C. Ce paramètre peut également intervenir indirectement sur la mobilité des ET via l'activité biologique du sédiment. En effet, les températures élevées favorisent le développement des bactéries, dont certaines catalysent des réactions redox, dont l'influence sur la spéciation et réactivité des ET a été préalablement énoncée.

- **Force ionique** : de nombreux auteurs indiquent qu'elle influence également la répartition des éléments métalliques de la colonne d'eau et de l'eau interstitielle via la modification de la charge de surface des solides (Stumm & Morgan, 1981) et des phénomènes de compétitions entre les espèces pour les sites de surface (Atkinson *et al.*, 2007 ; Acosta *et al.*, 2011 ; Hong *et al.*, 2011a ; Hong & Reible, 2014). Plus elle est élevée, plus la compétition entre les différentes espèces du milieu pour un même site de surface va être importante. Ainsi, si l'action des ions Ca^{2+} et Na^+ sur la désorption des éléments traces est connue, des auteurs ont aussi souligné récemment l'influence similaire des concentrations plus ou moins élevée en éléments majeurs Al et Fe de la colonne d'eau (Zhu *et al.*, 2011 ; Fisher-Power *et al.*, 2016). D'une manière générale, des espèces sorbées aux surfaces minérales via des interactions faibles seront plus sensibles à la force ionique que des espèces précipitées ou piégées dans le réseau cristallin (Lutzenkirchen, 1997).

1.4 Toxicité des éléments métalliques : lien avec leur biodisponibilité et leur spéciation

Certains éléments métalliques sont des micronutriments (Cu, Fe, Mn, Zn, ...) indispensables à la vie des organismes aquatiques (Stengel & Gelin, 1998). Ils sont notamment nécessaires à la synthèse de certaines protéines ou enzymes, par exemple le fer dans l'hémoglobine. En trop faibles concentrations, ils provoquent des carences dans l'organisme, perturbant par exemple la croissance des végétaux, le développement des microorganismes, la santé animale ou humaine. Dans le cas contraire, lorsque leurs concentrations dépassent un seuil de tolérance, différent pour chaque composé, ils deviennent toxiques. D'autres éléments, parmi lesquels le Cd et le Pb, ne sont pas essentiels à la vie et génèrent donc une toxicité même à très faible concentration. Ces éléments sont donc tous potentiellement des contaminants de l'écosystème aquatique.

De nombreuses études ont déjà démontré les conséquences néfastes de l'accumulation des métaux dans les eaux et les sédiments sur les écosystèmes et leurs populations (Tabl. I.1). Pour de nombreux éléments traces (Cd, Cu, Pb, Zn), la réponse biologique provoquée dépend majoritairement des concentrations des ions métalliques libres ou ioniques dissous qui se fixent facilement aux récepteurs membranaires ou inactivent les mécanismes enzymatiques (Bonnet, 2000). La sensibilité des organismes aux éléments dépend des conditions du milieu et de son mode d'action (exposition par inhalation, ingestion, pénétration cutanée, ...). Certains organismes vivants peuvent contenir plus de métaux dans leurs tissus comparativement aux concentrations retrouvées directement dans l'environnement immédiat (eau, sédiments) : c'est le phénomène de bioconcentration. Cela intervient lorsque l'élément est persistant dans l'environnement et que son accumulation ne cause pas des dommages létaux à l'individu (Wright & Welbourn, 2002).

Il est important de noter que la concentration totale de l'élément métallique dans le milieu n'est qu'une composante de sa toxicité : son évaluation est nécessaire mais cependant insuffisante pour déterminer son impact environnemental réel (Chapman *et al.*, 1998). En effet, cela revient à considérer que toutes ses formes chimiques ont le même comportement dans l'environnement et le même impact sur le biote.

Or, en fonction des conditions du milieu évoquées précédemment, et par conséquent de sa spéciation, l'élément est plus ou moins mobile et réactif et donc plus ou moins toxique. C'est le cas de l'arsenic et du chrome, beaucoup plus solubles et toxiques respectivement sous leurs formes As(III) et Cr(VI) que sous les formes As(V) et Cr(III) (Katz & Salem, 1993 ; Bissen & Frimmel, 2003 ; Sharma & Sohn, 2009 ; Rakhunde *et al.*, 2012).

Ainsi, en fonction des conditions environnementales, la forme, la durée d'exposition (chronique/aigüe) et la répartition des éléments entre la phase liquide et la phase solide est différente dans le temps. L'exposition des organismes à ce métal et la part plus ou moins importante de la concentration totale de chaque élément qui peut être absorbée, appelée fraction biodisponible, sont par conséquent elles aussi variables. Ce n'est donc pas l'élément métallique dans son ensemble qui va avoir un impact sur le biote, mais seulement la part biodisponible dans le temps en fonction des conditions physicochimiques du milieu (Roig *et al.*, 2015). Il faut donc considérer la biodisponibilité et la toxicité comme des notions indissociables de celle de spéciation (Peakall & Burger, 2003).

Au regard de la toxicité potentielle des éléments métalliques envers le biote et afin de garantir la qualité du milieu, des objectifs de qualité sous la forme de valeurs seuils ont été mis en place pour chaque compartiment de l'écosystème aquatique. Ces seuils ont été établis notamment à partir de résultats de tests d'écotoxicité, permettant d'estimer efficacement la biodisponibilité d'un élément métallique. En effet, les systèmes biologiques sont des témoins privilégiés de l'état des écosystèmes : ils intègrent les effets individuels et cumulatifs des sources de pollution, révélant leur exposition présente ou passée à un stress (Roig *et al.*, 2015 ; Palma *et al.*, 2016). Afin d'avoir une vision globale de l'influence des éléments métalliques au sein de l'écosystème aquatique, on évalue souvent les effets sur des organismes appartenant à des niveaux trophiques différents tels que les producteurs primaires (bactéries, algues), les consommateurs primaires (microcrustacés) ou encore les consommateurs secondaires (poissons). On notera que le mélange des contaminants métalliques n'est pas la somme des effets individuels, certains agissant en synergie tandis que d'autres sont antagonistes (Denizeau & Marion, 1986) : c'est « l'effet cocktail ».

1.5 Réglementations sur les teneurs en éléments métalliques au sein des eaux de surface

Depuis 1975, il y a eu plus de 30 directives et décisions relatives aux usages de l'eau et aux milieux aquatiques associées mises en place par la Communauté européenne. La Directive européenne Cadre sur l'Eau (DCE, n°2000/60/CE modifiée par la directive 2013/39/UE) a ensuite été adoptée dans un souci d'harmonisation. Elle établit un cadre réglementaire autour de la surveillance et protection des milieux aquatiques via la définition de mesures à mettre en œuvre pour conserver ou atteindre leur « bon état ». Comme l'exige la DCE, ces dispositifs visaient à atteindre le bon état écologique des masses d'eau en 2015 (en France, des dérogations ont été mises en place pour 1/3 des masses d'eau, repoussant l'atteinte du bon état aux horizons 2021 voire 2027).

Tableau I.2. Seuils de référence ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) relatifs à la qualité des eaux fluviales au regard de leurs teneurs en éléments métalliques (fraction < 0,45 μm). * : valeur déterminée pour une eau de faible dureté (< 10 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}\cdot\text{L}^{-1}$) et dont le pH est d'environ 6,5 ; ** : valeur déterminée sur l'As(III) mais s'appliquant ici à l'arsenic total, les toxicités de l'As(III) et As(V) sont considérées comme égales et additives.

	Union européenne	France	États-Unis	Canada
Al	x	x	87*	5 si pH <6,5 100 si pH ≥6,5
As	4,2	0,83	150**	5
Cd	≤ 0,08 si < 40 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,09 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,15 si < 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,25 si > 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	≤ 0,08 si < 40 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,09 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,15 si < 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,25 si > 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	$e^{\{0,7977(\ln[\text{dureté}]-3,909)\}} \times$ 1,101672- [($\ln(\text{dureté}) \times 0,041838$)] 0,72 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	$10^{\{1,016(\log[\text{dureté}]-1,71)\}}$ 0,04 si < 17 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,10 si < 60 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,18 si < 120 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,26 si < 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,37 si > 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$
Cr	3,4	3,4	Cr(III) $e^{\{0,819(\ln[\text{dureté}]+0,6848)\}/1000}$ 13 si < 10 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 41 si < 40 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 86 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 150 si < 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 270 si < 400 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	Cr(III) 8,9
			Cr(VI) 11	Cr(VI) 1
Cu	1,4	1	$e^{\{0,8545(\ln[\text{dureté}]+1,702)\}/1000}$ 1,3 si < 10 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 4,3 si < 40 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 9,3 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 17 si < 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 30 si < 400 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	$0,2e^{\{0,8545(\ln[\text{dureté}]-1,465)\}}$ 2 si < 82 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 2,4 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 3,9 si < 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 4 si > 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$
Fe	x	x	1000	300
Mn	x	x	x	x
Ni	4	4	$e^{\{0,846(\ln[\text{dureté}]+0,0584)\}/1000}$ 7,4 si < 10 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 24 si < 40 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 52 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 94 si < 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 170 si < 400 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	$e^{\{0,76(\ln[\text{dureté}]+1,06)\}}$ 25 si < 60 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 96 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 149 si < 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 150 si > 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$
Pb	1,2	1,2	$e^{\{1,273(\ln[\text{dureté}]-4,705)\}/1000}$ 0,17 si < 10 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 0,99 si < 40 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 3,2 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 7,7 si < 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 19 si < 400 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	$e^{\{1,273(\ln[\text{dureté}]-4,705)\}}$ 1 si < 60 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 3,2 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 6,7 si < 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 7 si > 180 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$
Zn	3,1	7,8	$e^{\{0,8473(\ln[\text{dureté}]+0,884)\}/1000}$ 17 si < 10 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 55 si < 40 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 120 si < 100 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 300 si < 200 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$ 390 si < 400 $\text{mg}_{\text{CaCO}_3}/\text{L}$	30

Pour ce qui concerne les eaux de surface, l'objectif de bon état se réfère à un bon état écologique et chimique via l'établissement de normes de qualité environnementale (NQE) pour 45 substances ou groupes de substances prioritaires. Dans le cas des éléments métalliques, les NQE définies se rapportent à la concentration dans la fraction dissoute (< 0,45 μm) et tiennent compte (i) des concentrations du fond géochimique et (ii) de la dureté, du pH et d'autres paramètres liés à la qualité de l'eau qui affectent leur spéciation et biodisponibilité.

Lorsque les concentrations des substances dans le milieu excèdent la NQE, il est impossible d'exclure un risque envers le biote mais cela ne signifie pas pour autant qu'il y en a automatiquement. Pour chaque élément, les NQE regroupent des concentrations moyennes annuelles (MA) et des concentrations maximales admissibles (CMA). Les premières visent à garantir la qualité du milieu sur le long terme pour chaque élément (effet chronique). Les secondes, mesurées sur des teneurs ponctuelles, visent à limiter les pics de pollution (toxicité aigüe). Seules les valeurs de toxicité chronique sont présentées dans le Tableau I.2. Ces seuils ont été complétés par la mise en place :

- du dispositif de prévention européen en 2006 nommé REACH, visant à encadrer la mise sur le marché des produits chimiques fabriqués ou utilisés dans l'Union Européenne ;
- la notion de « responsabilité environnementale » qui concerne la prévention et la réparation des dommages environnementaux, relative aux émissions industrielles. Cette directive engage la responsabilité d'un exploitant (site industriel, station de traitement des eaux usées, ...), lui impose la déclaration annuelle de ses émissions polluantes et déchets (principe du « pollueur-payeur »), et l'incite à adopter des pratiques pour minimiser les risques environnementaux.

À l'échelle nationale, le ministère chargé de l'environnement et les Agences de l'eau ont établi dès les années 1990 un programme qui a débouché sur le concept de Système d'évaluation de la qualité des eaux (SEQ-Eau). Cependant, n'ayant pas de valeur réglementaire en tant que telle, il est désormais progressivement abandonné au profit du Système d'évaluation de l'état des eaux (SEEE 2015, DEVL1513989A de l'arrêté du 27 juillet 2015), disposant d'un caractère réglementaire imposé par la DCE. Cette réglementation établit donc des seuils de qualité quasiment similaires à ceux admis pour la définition du bon état au sens de la DCE (Tabl. I.2).

A l'échelle internationale, les principales réglementations utilisées pour l'étude de la qualité des eaux de surface sont américaine et canadienne (Tabl. I.2). Dans le cas de la norme américaine, c'est l'US Environmental Protection Agency, créée en 1970, qui établit les seuils de qualité des systèmes aquatiques. Les valeurs présentées dans le Tableau I.2 correspondent aux critères de qualité des eaux de surface pour la protection de la vie aquatique (effet chronique) définis par les textes de 1986 (Fe), 1988 (Al), 1995 (As), 1998 (Cr, Ni, Pb, Zn), 2007 (Cu), 2016 (Cd). Pour ce qui concerne la norme canadienne, les seuils de qualité sont établis par le Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), fondé en 1964. Les valeurs présentées correspondent aux recommandations révisées en 1999 pour la qualité des eaux pour la protection de la vie aquatique (effet chronique).

La présence des éléments métalliques au sein du système fluvial est la résultante d'apports directs (villes et industries) ou indirects (lessivage), diffus (érosion) ou ponctuels (rejets industriels). Leur concentration et abondance relative au sein de l'écosystème aquatique (colonne d'eau, sédiments, organismes) sont particulièrement dépendantes de la lithologie, de l'intensité et de la nature des activités réalisées sur l'ensemble de son bassin versant. Les teneurs en éléments métalliques du milieu et celles du **fond géochimique** sont comparées pour définir l'ampleur des contaminations anthropiques.

Ceci amène à la définition de différents indices tels que « **l'indice de géoaccumulation** » ou le « **facteur d'enrichissement** » de la contamination métallique (Grosbois *et al.*, 2012 ; Barbieri, 2016).

D'une manière générale, la **biodisponibilité** et la **toxicité** d'un élément métallique sont conditionnées par sa concentration dans le milieu mais également sa **spéciation chimique** (liquide et/ou solide), c'est-à-dire sa forme chimique dans le milieu. De nombreuses études ont démontré que, dans l'écosystème aquatique, les formes dissoutes libres et ioniques des éléments métalliques, très mobiles, sont plus biodisponibles que les formes particulières, incluses dans les grains ou adsorbées à la surface de différentes phases organiques ou minérales nommées « **phases porteuses** » des éléments métalliques (Miller et Orbock Miller, 2007). Les paramètres influençant la mobilité, la distribution et par conséquent, la biodisponibilité des éléments métalliques sont multiples. D'une manière générale, les variables mises en jeu interagissent entre elles et varient fortement dans l'espace et le temps ainsi que d'un élément à un autre. Elles prennent en compte la spéciation liquide et solide de l'élément, la concentration des phases porteuses ainsi que les conditions imposées au milieu. Le **pH** et le **Eh** sont notamment des paramètres majeurs de la régulation des flux en éléments métalliques à l'interface eau/sédiments, voire au sein même de la matrice sédimentaire, car ils influent sur les processus de sorption/désorption des éléments métalliques avec les particules sédimentaires et ligands de la colonne d'eau.

Le dispositif réglementaire d'évaluation et de surveillance de la qualité de l'écosystème aquatique est en perpétuelle évolution afin d'aboutir à des **valeurs seuil** « pertinentes ». Si les effets toxiques de chaque élément sont désormais bien appréhendés, un travail essentiel doit encore être effectué concernant la prise en compte de l'effet combiné des contaminants présents. En effet, la potentielle toxicité d'un contaminant métallique s'établit par le biais de ses interactions avec les autres contaminants : c'est la notion d'effet « cocktail ».

Bien que ces seuils soient sujets à de grandes disparités entre les législations, leur mise en place combinée aux efforts entrepris dans divers secteurs de l'économie (industrie, agriculture) ainsi qu'à la prise de conscience citoyenne, ont déjà permis d'améliorer la qualité globale des milieux aquatiques. Cependant, certaines masses d'eau restent dégradées au regard de leurs teneurs en éléments métalliques, notamment dans des zones ayant subi d'importants rejets pendant plusieurs décennies. Un des facteurs souvent mis en cause dans la persistance de la dégradation de ces milieux est le rôle d'**accumulation** joué par les particules au cours du temps. En effet, malgré la forte solubilité de certains ET dans les eaux de surface, les phases particulières présentent des concentrations de plusieurs ordres de grandeur supérieurs à celles de la colonne d'eau (Kucuksezgin *et al.*, 2008 ; Luoma & Rainbow, 2008 ; Huang *et al.*, 2012). Salomons et Stigliani (1995) ainsi que Viers *et al.* (2009) ont mis en évidence que plus de 90% des contaminants métalliques du milieu aquatique se trouvent associés aux formes particulières. Si le rôle des MES dans les flux d'éléments métalliques de la source jusqu'à l'exutoire est prépondérant, la majeure partie d'entre elles sédimentent et les contaminants métalliques associés se retrouvent donc intégrés aux sédiments. Ces derniers constituent par conséquent le réservoir majoritaire des ET de l'écosystème aquatique.

Le devenir des ET va alors être influencé par les nombreux processus biogéochimiques qui se mettent en place dès l'interface eau/sédiments, notamment gouvernés par l'activité des micro- et macro-organismes benthiques. Ils peuvent donc, dans certaines conditions, constituer aujourd'hui une **source différée** importante en contaminants pour la colonne d'eau ou pour le biote. Il apparaît donc fondamental d'étudier plus en détail les **paramètres** qui expliquent l'occurrence des ET et leur mobilité au sein de ce compartiment.

2. Le compartiment sédimentaire : un milieu hétérogène dont la composition et l'évolution physicochimique conditionnent son rôle de puits/source des éléments métalliques

2.1 Définition et formation

Le compartiment sédimentaire des cours d'eau est une matrice complexe composée d'eau ainsi que de particules organiques et inorganiques (Power & Chapman, 1992). Il est issu de l'altération puis l'érosion de la roche mère constituant le bassin versant, c'est-à-dire respectivement sa désagrégation progressive puis la mobilisation, par l'eau (ruissellement) ou le vent, des débris formés (Keller, 1957 ; Whalley & Warke, 2005). Ces deux étapes sont conditionnées par :

- les caractéristiques de la roche-mère : texture et stabilité des agrégats en lien avec la taille des grains et l'occurrence du biote (bactéries) qui peuvent limiter le phénomène d'érosion par la production de biofilms (Leguëdois & Le Bissonnais, 2004 ; Issa *et al.*, 2006 ; Asadi *et al.*, 2011 ; Fang *et al.*, 2014 ; Mahmoodabadi & Sajjadi, 2016) ;
- les caractéristiques de la surface : pente (Summerfield & Hulton, 1994 ; Mahmoodabadi & Sajjadi, 2016) et couverture du sol, la végétation du bassin jouant un rôle prépondérant dans la stabilisation des berges, ce qui limite l'altération de la roche mère (Issa *et al.*, 2006 ; Marques *et al.*, 2007 ; Ouyang *et al.*, 2010) ;
- la nature (physique, chimique, biologique) et l'intensité des agents érosifs (Summerfield & Hulton, 1994 ; Bjelland & Thorseth, 2002 ; Panagos *et al.*, 2015).

Par définition, on qualifie d'allochtones les sédiments issus de l'érosion par des agents dynamiques externes tels que l'eau ou le vent et d'autochtones ceux formés sur place (Ramade, 1998). Cette diversité des sources et des constituants sédimentaires influence de manière significative les teneurs en éléments métalliques au sein de cette matrice et les flux associés à l'interface solide/liquide (Wang, 2000).

2.2 Nature et structure des sédiments : des caractéristiques clés dans la rétention des ET

2.2.1 Teneur en eau

2.2.1.1 Eau libre et eau liée

L'eau est un composant essentiel de la matrice sédimentaire. Sa teneur varie énormément d'un sédiment à un autre et en fonction de la profondeur (Campy & Meybeck, 1995). On distingue l'eau libre qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires, mobile et apparentée dans le reste de ce manuscrit à l'eau interstitielle, de l'eau liée, moins mobile car adsorbée sur les particules minérales chargées (Fig. 1.2). Cette dernière, attribuée à la polarité de la molécule d'eau, est d'autant plus importante que les particules sont fines (Gayraud, 2001).

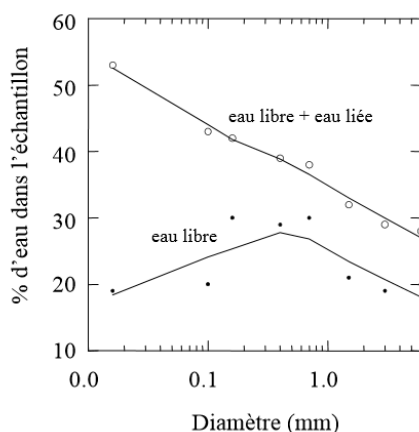


Figure 1.2. Évolution du pourcentage d'eau libre et liée en fonction de la taille des particules sédimentaires (Gayraud, 2001).

2.2.1.2 Diffusion interstitielle et distribution des éléments métalliques

La composition de l'eau interstitielle, variable en fonction des conditions physicochimiques du milieu (Smolders *et al.*, 2006), est un des paramètres déterminant dans les teneurs et le devenir des ET associés au compartiment sédimentaire. En effet, elle contient la majorité de la fraction métallique mobile du compartiment sédimentaire. Tout comme dans la colonne d'eau, les ET y sont présents sous forme d'ions libres, de complexes inorganiques et organiques dissous, voire liés aux matières particulaires en suspension. D'une manière générale, les concentrations en éléments métalliques de l'eau interstitielle traduisent assez fidèlement la potentielle toxicité des sédiments puisqu'elle contient les espèces chimiques les plus aisément mobilisables et donc biodisponibles de ce compartiment (Swartz *et al.*, 1986 ; Ankley *et al.*, 1994 ; Eggleton & Thomas, 2004).

Elle intervient dans leur sorption grâce à la grande diversité des colloïdes et des composés organiques et inorganiques qui la composent, dont les teneurs relatives sont souvent très différentes de celles observées dans la colonne d'eau. Outre les phénomènes de sorption/désorption qui se mettent en place avec les différentes particules de la matrice sédimentaire et les colloïdes, elle est régie par des phénomènes complémentaires de diffusion qualifiés de « diffusion interstitielle » qui tendent à équilibrer les concentrations des zones de fortes concentrations vers celles de faibles concentrations. Ce mécanisme est mis en jeu au travers des interstices de la matrice sédimentaire. Il se traduit par la loi de Fick :

$$J_{\text{diffusion}} = -D_{\text{sédiment}} \times \frac{\partial [Me]}{\partial z}$$

avec $J_{\text{diffusion}}$ le flux massique des éléments métalliques, $[Me]$ leur concentration en solution et $-D_{\text{sédiment}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) le coefficient de diffusion interstitielle des zones de fortes aux faibles concentrations.

L'eau interstitielle est donc la zone d'échange entre les sédiments et la phase liquide surnageante. En fonction des conditions du milieu et de l'état de maturation des sédiments, elle peut donc concentrer ou libérer ces contaminants dans la colonne sédimentaire et la colonne d'eau.

2.2.2 Granulométrie

2.2.2.1 Principales classes granulométriques

Les sédiments continentaux sont naturellement constitués d'une large gamme de taille de particules (Collinson, 1996 ; Miall, 1996). Le ratio entre les particules fines et grossières varie en effet fortement en fonction de la roche mère et la distance parcourue. Combinée à la notion de densité et aux conditions hydrodynamiques, la variable granulométrique prend une part importante dans les processus sédimentaires et le mode de transport des particules (cf. I.3.3.2). Bien que de nombreuses classifications aient été utilisées (Wentworth, 1922 ; Friedman & Sanders, 1979 ; Chamley, 1988), les fractions minérales des sédiments sont généralement regroupées en trois classes principales : lutites, arénites et rudites (Tabl. I.3 ; Blott & Pye, 2001 ; Chamley, 1988).

Tableau I.3. Principales classes granulométriques des sédiments et tailles associées (d'après Chamley, 1988).

Classe	Sous-classe	Taille granulométrique (mm)
Lutites	Argiles	$\leq 0,002$
	Limons fins	0,002 – 0,02
	Limons moyens	0,02 – 0,04
	Limons grossiers	0,04 – 0,063
Arénites	Sables fins	0,063 – 0,315
	Sables moyens	0,315 – 0,63
	Sables grossiers	0,63 – 2
Rudites	Graviers fins	2 – 4
	Cailloux	4 – 63
	Galets	63 – 250
	Blocs	≥ 250

2.2.2.2 Taille des particules, surface spécifique et réactivité vis-à-vis des ET

La granulométrie de la matrice sédimentaire est un paramètre fondamental conditionnant sa capacité de rétention des ET. En effet, chaque sous-classe de particules présente des caractéristiques propres (surface spécifique, forme, composition minéralogique, cohésion des grains, ratio grains/pores) dictant leur charge en ET (Horowitz & Elrick, 1987 ; Tebbens *et al.*, 2000 ; Sageman & Lyons, 2005). D'une manière générale, la réactivité des particules est inversement proportionnelle à leur diamètre. En effet, les sédiments grossiers (de diamètre supérieur à 63 μm d'après Bellair & Pomerol, 1977), sont caractérisés par une faible cohésion et une surface de contact des différentes particules faible. En revanche, les sédiments fins constitués de minéraux argileux et limoneux (et qui peuvent également contenir de la matière organique) très cohésifs et chargés négativement, présentent une importante surface spécifique, ce qui leur confère un grand pouvoir adsorbant vis-à-vis des éléments métalliques (Tabl. I.4 ; Evans, 1989 ; Horowitz & Elrick, 1987).

Tableau I.4. Principales classes granulométriques des sédiments et surfaces spécifiques associées (d'après Jackson (1979), cité par Horowitz (1985)).

Sous-classe	Taille granulométrique (mm)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹ poids sec)
Argiles	0,0005	4,52
	0,001	2,26
	0,002	1,13
Limons	0,004	0,57
	0,062	0,036
Sables	2	0,00113

Si la surface spécifique, indissociable de la notion de granulométrie, revêt une aussi grande importance, c'est que la majorité des phénomènes mis en jeu dans la rétention des ET sont des phénomènes de surface. Le transport et l'accumulation des éléments métalliques au sein de l'écosystème fluvial sont donc notamment positivement corrélés avec les teneurs en limons et argiles. On notera que toutes les argiles ne sont pas égales en terme de rétention des ET. Cela dépend de leur surface spécifique, mais aussi d'autres variables telles que leur composition, la densité de sites de surface et leur accessibilité (cf. I.2.3.3), ...

Les fractions granulométriques ciblées dans le cadre de ce travail sont celles inférieures à 63 µm et 2 mm, classiquement considérées de par leur grande capacité de rétention des ET (Horowitz & Elrick, 1987).

2.3 Composition géochimique des sédiments et phases porteuses des éléments traces métalliques

Il est admis que la matrice sédimentaire est constituée à 80% d'éléments chimiques majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, S, Si) et environ 20% de nutriments (carbone organique, N, P). Pour un sédiment non contaminé, les ET représentent quant à eux moins de 0,1% des éléments de la composition chimique totale.

L'occurrence relative des différentes phases porteuses, minérales et organiques, et des ET associés est fortement liée aux caractéristiques de la roche mère dont les sédiments sont issus, à la présence potentielle d'anomalies géochimiques, à la granulométrie des particules (Cox & Lowe, 1995), aux conditions bio-physicochimiques et aux processus de diagenèse. Dans cette partie, seules les caractéristiques et la réactivité des phases minérales et organiques vis-à-vis des éléments métalliques sont discutées. L'évolution de ces phases et la redistribution des ET associés en lien avec la maturation sédimentaire des étapes de diagenèse sont développées indépendamment dans la partie I.2.4.

2.3.1 Fraction inorganique

2.3.1.1 La matrice siliceuse

La silice est l'un des composés majeurs des milieux aquatiques et terrestres. On la retrouve en forte concentration dans les sédiments à la fois sous forme cristallisée et amorphe notamment dans des minéraux tels que le quartz (SiO_2), des aluminosilicates tels les feldspaths comme l'albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ou l'orthose (KAlSi_3O_8), et des phyllosilicates hydratés, tels les argiles (Sigg *et al.*, 2001). Si les particules siliceuses sédimentaires sont essentiellement d'origine minérale, issues de la destruction physique de la roche-mère, elles peuvent aussi provenir de source biologique (squelettes de diatomées, ...).

Les minéraux siliceux sont abondants dans les particules grossières. Des substitutions isomorphiques des éléments majeurs Si, Al, Fe et Mg par des ET ont été mises en évidence. De plus, malgré leur surface spécifique relativement faible, ils sont néanmoins caractérisés par la présence de groupements hydroxyles de surface formés par hydratation : ceci leur confère de faibles capacités de rétention des cations métalliques via des processus d'adsorption (Sposito, 1989).

2.3.1.2 Les minéraux argileux

Si le terme « argile » fait référence en sédimentologie aux produits d'altération des roches de taille inférieure à 2 μm , il désigne aussi les phyllosilicates d'aluminium de faible taille, plus ou moins hydratés, de formule générale $(n\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3, m\text{H}_2\text{O})$, et présentant une structure en feuillets composée d'une alternance de couches tétraédriques (T) Si-O et octaédriques (O) Al-OH ou Mg-OH. Leur espace interfoliaire est caractérisé par la présence de cations dits « compensateurs » Ca^{2+} , K^+ et Na^+ . Suivant la structure du feuillet, on distingue classiquement les argiles TO dont l'épaisseur du feuillet est de 7 Å (kaolinite $(\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O})$), les argiles TOT dont l'épaisseur du feuillet est de 10 Å (smectites de type montmorillonite $((\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, ou illites $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$) et les argiles TOTO dont l'épaisseur du feuillet est de 14 Å (chlorites $(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$).

De par leur formation et leur structure, les minéraux argileux présentent des propriétés électriques favorisant l'agrégation des particules, paramètre essentiel dans la cohésion du matériel sédimentaire. De plus, ils sont caractérisés par une grande affinité envers les ET cationiques qui viennent neutraliser leurs charges de surface négatives des groupements hydroxyles ou se substituer aux ions Si^{4+} et Al^{3+} au sein des feuillets. Ce sont des phases porteuses majeures des ET du compartiment sédimentaire (Helios-Rybicka & Kyziol, 1991 ; Usman *et al.*, 2005 ; Wang & Li, 2011 ; Alves Martins *et al.*, 2015). Leur réactivité varie suivant l'association des espèces au sein des feuillets. La rétention des éléments métalliques est d'autant plus importante qu'il possède une grande surface spécifique. L'affinité des argiles pour les ET est par ordre croissant : kaolinite < illites < smectites.

2.3.1.3 Les (oxy-)hydroxydes métalliques

Abondants dans la majorité des sédiments de surface des systèmes fluviaux, ils sont formés par oxydation des cations Al^{3+} , Fe^{2+} et Mn^{2+} via des processus abiotiques ou biotiques fortement dépendants des conditions de pH imposées par le milieu (Forstner & Wittmann, 1981). Les ions oxydes et hydroxydes produits précipitent ensuite et forment alors des amas insolubles amorphes ou cristallins appelés (oxy-)hydroxydes recouvrant les minéraux et présentant une grande surface spécifique.

Les oxydes et hydroxydes de fer majoritaires des sédiments sont la goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) et l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ils sont généralement formés par déshydratation d'hydroxydes tels que la ferrihydrite ($\text{Fe}_5\text{HO}_8,4\text{H}_2\text{O}$) ou la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), deux formes mal cristallisées et donc relativement peu stables (Hansel *et al.*, 2003 ; Yee *et al.*, 2006 ; Das *et al.*, 2011 ; Boland *et al.*, 2014). Leur charge de surface est constituée de groupements hydroxydes qui se protonent et se déprotonent selon les conditions physicochimiques du milieu (pH) (Stumm & Sulzberger, 1992). Ainsi, ils sont donc, soit des échangeurs d'anions, soit des échangeurs de cations, soit encore des espèces neutres.

Les oxydes de manganèse majoritaires sont la birnessite ($\delta\text{-MnO}_2$), l'hollandite ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$), la manganite amorphe ($\gamma\text{-MnO}_2$) et la lithiophorite ($\text{Al,LiMnO}_2(\text{OH})_2$) (Audry, 2003). La gibbsite (Al(OH)_3) est la forme la plus abondante parmi l'ensemble des oxydes d'aluminium (Alloway, 1995).

Les (oxy-)hydroxydes de fer et de manganèse sont les principales phases porteuses des ET de la fraction oxyde de la colonne sédimentaire (Tessier *et al.*, 1996 ; Tonkin *et al.*, 2004 ; Turner *et al.*, 2004 ; Wang & Li, 2011 ; Gheju *et al.*, 2016). Ceci est lié à leur grande surface spécifique et à leur charge de surface négative en conditions environnementales (Benjamin & Leckie, 1981 ; Forstner & Wittmann, 1981 ; Saulnier & Mucci, 2000 ; Dong *et al.*, 2003 ; Schaidler *et al.*, 2014). Ils interviennent majoritairement via des réactions de précipitation et d'adsorption, interagissant avec les argiles et la matière organique. Billon *et al.* (2002) ont aussi démontré qu'au sein de ces structures cristallines, le fer peut être substitué par différents éléments tels que Cr, Cu, Ni, et Zn. Les oxydes d'aluminium interviennent quant à eux dans une moindre mesure dans le piégeage de certains ET, par exemple l'As via des processus d'adsorption ou de coprécipitation avec le fer (Livesey & Huang, 1981 ; Goldberg & Johnston, 2001 ; Zhu & Elzinga, 2015).

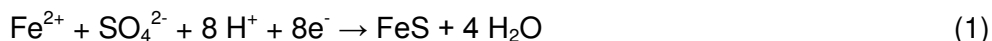
2.3.1.4 Les sulfures

A l'inverse des (oxy-)hydroxydes métalliques, la formation des sulfures n'intervient qu'au sein des couches sédimentaires anoxiques profondes : elle constitue l'une des étapes terminales majeures de l'évolution de la matrice sédimentaire (cf. 1.2.4). Ils sont produits par des processus biologiques suite à la dégradation bactérienne de la matière organique en milieu anoxique ou de la réduction des sulfates. Selon leur stabilité et leur réactivité vis-à-vis des cations, on définit opérationnellement :

- les Acid Volatile Sulphides (AVS), sulfures peu stables et réactifs, se volatilisant par addition d'HCl 1N. Ils se composent essentiellement des sulfures amorphes de fer FeS et de manganèse MnS (Rickard & Morse, 2005) ;

- les Chromium Reducible Sulfurs (CRS), sulfures plus stables ou cristallisés, tels la pyrite FeS₂ et le soufre élémentaire S⁰.

Les espèces sulfurées réactives, à savoir majoritairement les sulfures aqueux, le FeS amorphe, la mackinawite (Fe,Ni)S_{0,9} et la greigite (Fe₃S₄) sont les phases porteuses majoritaires des éléments métalliques au sein de la fraction anoxique des sédiments (Morse & Rickard, 2004 ; Charriau *et al.*, 2011). Alors que les sulfures précipitent naturellement avec le fer, d'après la réaction (1), les cations métalliques divalents Cd²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ et Zn²⁺ peuvent se substituer au fer pour former des sulfures métalliques - MeS - réaction (2) (Huerta-Diaz *et al.*, 1998 ; Caetano *et al.*, 2003 ; Rosso, 2006).



La faible solubilité des sulfures en conditions anoxiques limite la mobilité des éléments métalliques associés, ce qui diminue leur biodisponibilité et participe à la réduction de leur potentielle toxicité.

2.1.3.5 Les carbonates

Les carbonates peuvent être d'origine biologique ou bien formés à la suite de divers processus physicochimiques. Ils favorisent la stabilisation des éléments métalliques via la formation de précipités (Rimstidt *et al.*, 1998). Des phénomènes de sorption (Davis *et al.*, 1987 ; Goldberg & Glaubig, 1988 ; Dietrich *et al.*, 2016), co-précipitation (Crocket & Winchester, 1966) et précipitation peuvent être mis en jeu à leur surface. De ce fait, les minéraux carbonatés ont donc eux-aussi un rôle important dans l'établissement des flux en éléments métalliques à l'interface eau/sédiment.

Peu présents sur le bassin versant d'étude, ils ne seront par conséquent pas évoqués dans la suite du manuscrit.

2.1.3.6 Les phosphates

Les roches sédimentaires contiennent généralement quelques pourcents de phosphate sous la forme de minéraux de la famille des apatites : fluoroapatite (Ca₅(PO₄)₃F), hydroxyapatite (Ca₅(PO₄)₃OH), fluoroapatite carbonatée (Ca₁₀(PO₄,CO₃)₆Fe₂₋₃), monazite ((Ce,La,Nd,Th)PO₄)...

De nombreux auteurs ont démontré la capacité des minéraux phosphatés à piéger les éléments métalliques Pb, Cu et Zn via la formation de précipités, des réactions de complexation de surface ou encore d'échange d'ionique (Saxena & D'Souza, 2006 ; Cao *et al.*, 2009 ; Zhao *et al.*, 2014).

2.3.2 Fraction organique

La fraction organique du compartiment sédimentaire est un mélange complexe composé d'organismes vivants (faune et flore) et de tous leurs produits de décomposition (débris organiques plus ou moins décomposés en humus). Elle regroupe plus d'une centaine de molécules de taille et de poids différents, des espèces chimiques hydrocarbonées monomériques (produits de décomposition) et polymériques (acides aminés, lipides, protéines, polysaccharides, substances humiques) (Meyers & Ishiwatari, 1993 ; Schulten & Leinweber, 2000).

On distingue les constituants de nature bien définie, issus de processus naturels (production végétale et planctonique ainsi que l'activité bactérienne de la colonne d'eau et les sédiments) (Kögel-Knabner, 2002) ou anthropiques (rejets agricoles et urbains via le lessivage des sols et les apports atmosphériques), des constituants plus complexes, comme les substances humiques. Ces dernières sont des géopolymères naturels hétérogènes, constitués principalement de carbone et d'oxygène. Stevenson (1982) a démontré que de nombreuses voies peuvent être mises en œuvre pour leur formation à partir de débris animaux et végétaux. Ubiquiste des milieux terrestres (MacCarthy, 2001), ce sont les composants organiques majoritaires des sédiments. Ces substances ont été séparées en trois groupes qui décrivent leur différence de solubilité : (i) les acides humiques, de couleur brune à noire, solubles en milieu alcalin ; (ii) les acides fulviques, de couleur jaune à brune, solubles en milieux alcalin et acide ; et (iii) les humines, de couleur noire, et insolubles (Kononova, 1966 ; Peña-Méndez *et al.*, 2005 ; Tahiri *et al.*, 2014). Leur décomposition est très lente (plusieurs centaines d'années) et elle combine de très fortes propriétés tensioactives et de fortes propriétés complexantes. Leur rôle est de ce fait prépondérant dans les interactions organo-minérales qui existent dans les sédiments. Une quantité plus ou moins significative de ces macromolécules va s'associer à la fraction minérale argileuse et aux oxydes de Fe et Mn de la matrice sédimentaire (Kappler *et al.*, 2001).

Parmi les composés de la MO, les substances humiques sont les phases porteuses organiques majoritaires des ET (Audry, 2003). Composés organiques macromoléculaires formés de noyaux aromatiques (polyphénols) reliés entre eux par des chaînes aliphatiques (peptides, saccharides, alcanes) et riches en groupements fonctionnels carboxyles –COOH, alcools –OH, phénols C₆H₅–OH et thiols –SH (Piccolo, 2001 ; Tahiri *et al.*, 2014), leur charge globale est toujours négative ou nulle suivant le pH du milieu qui joue sur la dissociation de ces groupements fonctionnels. Elles possèdent des surfaces spécifiques élevées dépassant les 1000 m².g⁻¹. Elles peuvent interagir avec les éléments métalliques du milieu soit de manière directe, formant ainsi des complexes organo-métalliques hétérogènes plus ou moins stables, soit de manière indirecte via l'association préalable avec des oxydes ou des argiles pour former des complexes organo-minéraux (Charriau *et al.*, 2011 ; Seda *et al.*, 2016).

2.3.3 Capacité d'échange : lien entre la notion de surface spécifique et la composition géochimique

Au sein de la matrice sédimentaire, les principales phases porteuses, à savoir les minéraux argileux, les (oxy-)hydroxydes de fer et de manganèse, les sulfures et la matière organique se distinguent par leurs surfaces spécifiques. Ainsi, suivant les conditions du milieu, leur capacité de sorption ou de relargage des éléments traces notamment cationiques en solution est élevée. Afin de traduire cette plus ou moins grande affinité des phases porteuses envers les éléments traces, la notion de capacité d'échange a été définie (Tabl.1.5). Puisque la majorité des éléments métalliques d'intérêt sont des cations (à l'exception de As) et que les surfaces des phases porteuses impliquées dans ce type de processus de sorption ont une charge négative, on utilise couramment la notion de « capacité d'échange cationique ».

Tableau 1.5. Surface spécifique et capacité d'échange de plusieurs matériaux, d'après Della Puppa (2014), Forstner & Wittmann (1981) et Morel (1996).

Matériaux	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Capacité d'échange cationique (meq.100g ⁻¹)
Kaolinite	10-50	3-15
Illite	30-80	10-40
Chlorites	100-175	20-50
Smectites	700-800	80-150
Montmorillonite	600-800	70-120
Hydroxydes de Fe	300	10-25
Birnessite	31-100	200-300
Acides humiques	1900	170-590

Les sites anioniques mis en jeu sont différents selon les phases porteuses : SiOH, Al(OH)₃ et AlOH pour les minéraux argileux, FeOH pour les hydroxydes de fer, COOH et OH pour la matière organique, ... Certains matériaux sont naturellement très réactifs (MO, oxydes de Fe et Mn, certaines argiles), d'autres moins (minéraux siliceux) mais peuvent le devenir par recouvrement. En effet, leur association avec des matériaux organiques, d'oxyhydroxydes de fer et manganèse dissous et/ou des composés carbonatés va considérablement augmenter leur capacité de rétention (Choi & Chen, 1976 ; Forstner & Wittmann, 1981).

2.3.4 Réglementations sur les teneurs en éléments métalliques au sein du compartiment sédimentaire

Dans une perspective d'évaluation complète de l'état chimique des milieux aquatiques, l'élaboration de NQE pertinentes pour les éléments traces métalliques au sein des sédiments apparaît donc essentielle au regard de leur grande capacité d'accumulation (Roig *et al.*, 2015). L'occurrence de la charge en suspension, l'intensité de la contamination locale ainsi que les résultats d'approches écotoxicologiques tiennent une place prépondérante dans la définition de la qualité de ce compartiment vis-à-vis des contaminants métalliques (Crane, 2003 ; Roig *et al.*, 2016).

À l'échelle européenne, la prise en compte de la qualité de la charge sédimentaire envers les écosystèmes continentaux, estuariens et marins est très récente (Crane, 2003 ; Borja *et al.*, 2004). Si des mesures de concentrations en éléments métalliques associés aux sédiments sont évoquées et recommandées dans le cadre de DCE (avec une fréquence d'analyse tous les 3 ou 6 ans suivant le plan d'eau), elles ne sont toujours pas réglementairement exigées pour définir l'état de l'écosystème aquatique.

En France, jusqu'en 2006 et en l'absence de valeurs réglementaires pour les teneurs en éléments traces pour les sédiments de cours d'eau, des références externes ont été recherchées afin d'évaluer les résultats des analyses. Le SEQ-sédiment, sous-composante du concept général du SEQ, a été partiellement utilisé, majoritairement par les Agences de l'eau. Depuis 2006, un niveau de référence réglementaire a été institué pour les sédiments fluviaux : c'est l'arrêté du 9 août 2006 (Arrêté 09/08/2006, modifié par l'arrêté du 17 juillet 2014). Il définit notamment le seuil S1 à prendre en compte lors de l'analyse des sédiments extraits de cours d'eau au regard des teneurs de 7 ET (Tabl. I.6). Il est utilisé pour apprécier l'incidence potentielle sur le milieu aquatique d'une remobilisation des sédiments au sein du cours d'eau, en particulier dans le cadre d'opérations de dragage.

Tableau I.6. Seuils de référence (mg.kg^{-1} sédiment sec) relatifs à la qualité des sédiments de cours d'eau au regard de leurs teneurs en éléments métalliques (fraction < 2 mm).

	France	États-Unis				Canada
		L1	L2	TEC	PEC	
Al	x	x	x	x	x	x
As	30	3	8	9,8	33	5,9
Cd	2	6		0,99	5,0	0,6
Cr	150	25	75	43	110	37,3
Cu	100	25	50	32	150	35,7
Fe	x	x	x	20000	40000	x
Mn	x	x	x	460	1100	x
Ni	50	20	50	23	49	x
Pb	100	40	60	36	130	35
Zn	300	90	200	120	460	123

À l'échelle internationale, l'évaluation de la qualité des sédiments des cours d'eau Nord-américains a été effectuée par l'US-EPA (U.S. Environmental Protection Agency, 1995) en lien avec les travaux de MacDonald *et al.*, (2000), tandis qu'au Canada, cela a été défini par le CCME (CCME, 1999) (Tabl. I.6). Dans le cadre de la législation américaine, plusieurs seuils de qualité, L1 et L2 ainsi que les TEC (threshold effect concentration) et PEC (probable effect concentration), sont définis. En dessous du TEC, la probabilité pour que la contamination ait des effets biologiques est faible. Au delà du PEC, la probabilité qu'elle ait des effets devient forte. Les seuils L1 et L2 s'approchent des notions de TEC et PEC et ont été établis en considérant des marges de sécurité. Ainsi, en dessous du niveau L1, la toxicité des sédiments est jugée négligeable : il y a peu de chance que les biocénoses soient affectées par les contaminants.

Entre les deux seuils L1 et L2, des analyses complémentaires peuvent être demandées pour juger du risque réel du rejet de tels sédiments dans l'environnement. Enfin, au-delà du niveau L2, la toxicité potentielle des sédiments est probable mais doit être confirmée par des tests (écotoxicologiques) sont obligatoires.

Tout comme pour les eaux de surface, les seuils établis au sein des différentes réglementations internationales présentent de fortes disparités. L'établissement de tels seuils fait face à la difficulté de l'estimation de leurs teneurs naturelles dans les sédiments, mais aussi à l'évaluation de la part de la concentration totale susceptible d'avoir un impact toxique (fraction biodisponible). En effet, ces variables dépendent du contexte lithologique local, de la spéciation des ET et de la stabilité des phases porteuses : ces paramètres sont déterminés par les conditions physicochimiques mises en jeu au sein de la colonne sédimentaire et son état de maturation.

2.4 Conditions bio-physicochimiques et évolution diagénétique : stabilité des phases porteuses sédimentaires et fractionnement des éléments métalliques associés

L'importance relative théorique des éléments métalliques présentée ci-dessus et la stabilité de leurs phases porteuses ne sont assurées que dans des conditions bio-physicochimiques données (pH, Eh). Or, au sein du compartiment sédimentaire, ces conditions ne sont pas stables dans l'espace et le temps, ce qui conditionne sa qualité. La colonne sédimentaire est en effet naturellement sujette de par sa composition (eau, MO biodégradable) à un processus de maturation défini par le terme de « diagenèse » (Berner, 1980 ; Paraska *et al.*, 2014), aboutissant à leur transformation progressive en roche sédimentaire solide et cohérente. Cette transformation s'effectue principalement par l'intermédiaire de processus de compaction, cimentation et épigénisation. Préalablement à la formation des roches, à une échelle de temps beaucoup plus courte suite à son dépôt et lors des premières étapes de son enfouissement, les particules sédimentaires minérales et organiques subissent différents processus chimiques et biologiques, regroupés sous le terme de diagenèse précoce, à l'origine de modifications majeures de ses propriétés physicochimiques.

2.4.1 Description des transformations biogéochimiques majeures de la diagenèse précoce

Au cours de cette première étape, l'évolution des sédiments est principalement liée à la décomposition et l'enfouissement de sa fraction organique contrôlés par des phénomènes biochimiques, la circulation des fluides et le compartiment bactérien (Berner, 1980 ; Schultz & Urban, 2008). Des processus de tassement (de la crème de vase à la vase consolidée) sont également mis en jeu, et conduisent à expulser une partie de l'eau interstitielle avec tout ce qu'elle contient. Le tassement est exacerbé en cas de mise à l'air.

2.4.1.1 Transformations biologiques et réactions d'oxydoréduction primaires

De nombreux éléments de la colonne sédimentaire existent à différents degrés d'oxydation. En participant à des processus biologiques, ils provoquent un déséquilibre chimique comblé par l'oxydation de la MO via des accepteurs terminaux d'électrons.

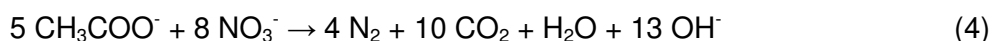
Cela conditionne la mise en place de séquences verticales de réactions d'oxydoréduction appelées « réactions d'oxydoréduction primaires », dont l'ordre et la nature sont déterminées par des facteurs thermodynamiques et cinétiques, la disponibilité de l'oxydant ainsi que la biodiversité bactérienne (Paraska *et al.*, 2014). L'oxydant libérant la plus grande énergie libre par mole de carbone organique oxydé sera utilisé le premier. Lorsque cet oxydant est entièrement consommé, le processus redox se poursuit en utilisant l'oxydant suivant. Au cours de la décroissance du potentiel d'oxydoréduction, différentes espèces vont alors successivement s'oxyder : l'oxygène dissous, les nitrates, les hydroxydes de fer et de manganèse et finalement les sulfates.

Respiration aérobie : Provenant de la colonne d'eau par diffusion, la consommation du dioxygène dissous pour la dégradation de la matière organique intervient dès l'interface eau-sédiments (Fig I.3). Les divers organismes de la colonne sédimentaire, qui consomment le dioxygène, dégradent également la matière organique pour leurs besoins nutritifs et respiratoires, altérant ainsi la nature et la structure des sédiments. Ceci concerne aussi bien l'activité des micro-organismes que celle de la faune benthique, via le phénomène de bioturbation (Henrichs, 1992 ; Harvey *et al.*, 1995 ; Schultz & Urban, 2008).



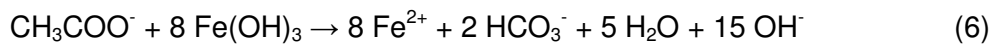
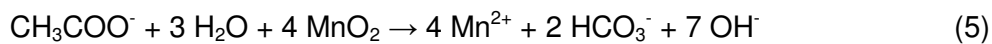
La réaction (3) correspond à la respiration aérobie, et permet de définir la zone oxique de la colonne sédimentaire (Fig I.3). Pour des sédiments continentaux peu profonds et riches en matière organique, le dioxygène est souvent consommé entièrement dès les premiers millimètres. Les produits issus de cette réaction sont : CO_2 , NO_3^- et HPO_4^{2-} .

Dénitrification : L'énergie libérée lors de cette première étape de décomposition de la matière organique provoque l'intervention d'un second oxydant, les nitrates, lorsque les teneurs en oxygène dissous deviennent trop faibles (Bender *et al.*, 1977; Froelich *et al.*, 1979; Marchant *et al.*, 2016).



La réaction de dénitrification (4) est limitée par la diffusion des nitrates dans les sédiments (Koriyama *et al.*, 2016). Elle intervient donc dans les premiers centimètres de la couche sédimentaire des systèmes fluviaux suite à l'hydrolyse de l'azote organique. Ce dernier conduit à la production de l'ion ammonium, dont l'oxydation en nitrites (4') puis en nitrates (4'') par les bactéries dénitrifiantes provoque la dégradation de la matière organique (Fig I.3).

Réduction des (oxy-)hydroxydes de Mn et Fe : En l'absence d'oxygène et de nitrates, les (oxy-)hydroxydes de manganèse et de fer, déstabilisés par la décomposition de la matière organique, sont utilisés comme accepteurs d'électrons (Thamdrup, 2000).



Les réactions de dissolution aboutissent donc à la formation Mn^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , HPO_4^{2-} et HCO_3^- . Les réactions (4) à (6) se déroulent au sein de la zone suboxique de la colonne sédimentaire, caractérisée par l'absence d'oxygène et de sulfures (Fig I.3).

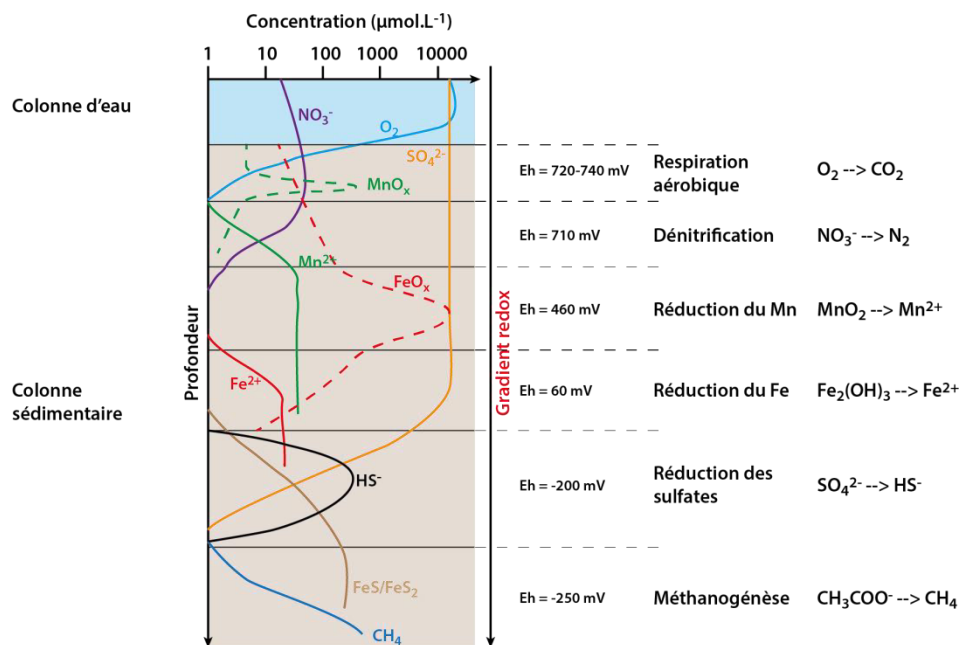
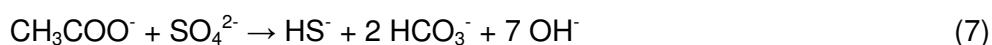


Figure I.3. Schéma de la diagenèse précoce indiquant les réactions redox et les variations de concentrations des différents éléments dans le sédiment et l'eau interstitielle (modifié d'après Konhauser, (2007) et Reeburgh, (1983)). Les potentiels d'oxydoréduction sont exprimés en mV/ENH.

Réduction des sulfates et méthanogénèse : encore plus en profondeur, l'oxydation de la matière organique est enfin associée à la réduction des sulfates dissous en sulfures (Holmer & Storkholm, 2001) ainsi qu'en méthane (Lovley & Klug, 1986) par les bactéries sulfato-réductrices.



La réduction des sulfates (7) et la fermentation (8) sont caractéristiques de la zone anoxique de la colonne sédimentaire, caractérisée par l'absence totale d'oxygène (Fig I.3). Ces réactions produisent des gaz qui peuvent s'accumuler dans le sédiment sous forme de bulles (« bird eyes »), lesquelles peuvent conduire à la déstructuration du sédiment. Ce phénomène est d'autant plus notable dans les retenues que le marnage change la pression au dessus du sédiment.

2.4.1.2 Transformations chimiques et réactions d'oxydoréduction secondaires

En plus des modifications associées à la minéralisation de la matière organique, les sédiments subissent de nombreuses autres transformations chimiques lors de la diagenèse précoce (Paraska *et al.*, 2014). Ainsi, on observe :

- des réactions d'oxydoréduction secondaires, c'est-à-dire les réactions qui s'établissent entre les sous-produits des réactions d'oxydoréduction primaires. Parmi elles, on note particulièrement l'oxydation des espèces néoformées Fe^{2+} et Mn^{2+} , libérées dans les eaux interstitielles, migrant par diffusion vers la zone oxique où ils sont réoxydés par l'oxygène, précipitant sous forme d'oxydes. Ce phénomène induit un enrichissement des sédiments de surface en éléments Mn et en Fe ;
- des réactions de précipitation (ou cristallisation), c'est-à-dire les réactions qui conduisent à la genèse d'espèces minérales à partir d'éléments dissous de la colonne d'eau ou des eaux superficielles. Leur intégration dans le réseau cristallin dépend de facteurs tels que la teneur en espèces dissoutes et les conditions hydrodynamiques du milieu. Ces réactions entraînent donc l'enrichissement progressif de la phase solide au détriment de la phase liquide ;
- des réactions de co-précipitation, par lesquels de nombreux cations métalliques se lient à des particules minérales du sédiment (oxy-hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse, matière organique et sulfures).
- des réactions de dissolution, ce qui peut se définir comme le processus d'altération de la composition minérale des sédiments, notamment des minéraux carbonatés et sulfurés, et leur passage en solution, ce qui peut permettre la recristallisation de nouvelles phases ;
- des réactions de recristallisation, qui consistent en un changement de la cristallinité des phases minérales présentes sans en modifier leur composition chimique.

2.4.1.3 Bioturbation

La bioturbation est le processus caractérisant le remaniement du matériel sédimenté sous l'effet de l'activité des organismes (benthiques) vivant à sa surface ou en son sein. Ce terme regroupe l'ensemble des activités de creusement de galeries et de terriers, le fouissage et l'ingestion de sédiment, ... Ces activités sont nécessaires à leurs déplacements ou bien à leurs besoins nutritifs et respiratoires. Cependant, elles altèrent la structure et la nature des sédiments en permettant la réoxydation de zones anoxiques, la diffusion de nutriments et la mobilisation de certains ET tels que Cr et Zn (Eggleton & Thomas, 2004 ; Remaili *et al.*, 2016).

2.4.2 Influence des modifications diagénétiques sur la mobilité des éléments métalliques

La diagenèse est à l'origine de changements majeurs de la répartition et du comportement des ET dans les phases solide et liquide des sédiments.

Tout d'abord, elle modifie de manière significative l'état et la concentration de la matière organique. En tant que l'une des principales phases porteuses des éléments métalliques du compartiment sédimentaire, le changement de son degré de maturation (humification) et sa dégradation dans le temps provoquent des modifications majeures de sa capacité de sorption. Cela aboutit à la redistribution des ET dans la matrice sédimentaire, voire leur solubilisation dans les eaux interstitielles ou la colonne d'eau (Hedman *et al.*, 2008). Les eaux interstitielles subissent elles-même des processus d'expulsion de la colonne sédimentaire vers la colonne d'eau sous l'effet du tassement, ce qui favorise la mobilité des éléments métalliques associés.

En parallèle de la dissolution de la MO, le potentiel d'oxydoréduction diminue (Baker, 1994), le pH devient de plus en plus faible et la force ionique augmente avec la profondeur. En dictant ces paramètres physicochimiques, la diagenèse fixe l'ensemble des propriétés chimiques des ET (spéciation, solubilité), des conditions de dissolution-précipitation des phases porteuses et des équilibres géochimiques mis en place au sein du compartiment sédimentaire. Elle domine donc le fractionnement (phases dissoute et particulaire) et le comportement global des ET.

Le Eh contribue en effet aux plus ou moins grandes teneurs relatives de trois phases porteuses majeures des sédiments, à savoir la matière organique, les oxydes de Fe et Mn ainsi que les sulfures, dictant la distribution et les flux en éléments métalliques associés (Canavan *et al.*, 2007 ; Audry *et al.*, 2010 ; Lu *et al.*, 2014 ; Revesz *et al.*, 2016) :

- en milieu oxydant, les éléments métalliques sont peu mobiles car essentiellement associés à la phase solide par adsorption et/ou co-précipitation avec les (oxy-)hydroxydes de Fe et Mn (Schaidler *et al.*, 2014) ;
- dans la zone suboxique, les (oxy-)hydroxydes jouent le rôle d'accepteurs d'électrons, étant alors majoritairement dissous ce qui s'accompagne d'une libération des éléments métalliques incorporés ou adsorbés dans l'eau interstitielle (Christl & Kretzschmar, 2001), d'où la forte augmentation de leur mobilité. Presley *et al.* (1972) cité par Tessier (2012) indiquent que ces processus contribuent à l'enrichissement des eaux interstitielles en ET à des concentrations pouvant être un ou deux ordres de grandeur supérieurs à la colonne d'eau. Cet écart de concentration peut par la suite engendrer un flux de métaux dissous du sédiment vers la colonne d'eau ;
- en milieu réducteur et en présence de soufre, les concentrations des ET dissoutes sont faibles de par la présence des carbonates et des sulfures insolubles. Les (oxy-)hydroxydes sont substitués par les sulfures via des réactions de précipitation ou d'adsorption sur FeS, voire d'inclusion dans la pyrite (Morse & Luther, 1999).

La production progressive d'acides humiques et fulviques et la minéralisation de la matière organique, aboutissant au relargage d'espèces chimiques telles que le CO₂, provoquent l'acidification progressive de la matrice sédimentaire (Romanó de Orte *et al.*, 2014). Or, comme énoncé en I.1.3.2.3, le pH du compartiment sédimentaire est l'un des paramètres déterminants dans la solubilité et la distribution des ET. En effet, il conditionne leur spéciation ainsi que la charge de surface des particules minérales et organiques en présence, faisant ainsi évoluer les équilibres de sorption se déroulant au sein des divers compartiments.

D'une manière générale, la maturation des sédiments tend donc à diminuer la mobilité des ET qui se redistribuent très majoritairement dans des phases de plus en plus stables au cours du temps (Jones *et al.*, 2008 ; Zhong *et al.*, 2013 ; Wang *et al.*, 2015).

L'une des principales difficultés de l'étude des sédiments réside dans le fait qu'il existe des paramètres autres que la lithologie de la roche dont ils sont issus qui déterminent leurs textures et compositions biogéochimiques finales. La complexité, l'interdépendance et la quantité de paramètres pouvant être mis en jeu, qu'ils soient physiques, chimiques et/ou biologiques, et d'origine naturelle ou anthropique, font que les relations entre la source et le sédiment résultant sont particulièrement complexes. Ainsi, ils ne constituent pas des images fidèles de leurs sources (Cox & Lowe, 1995). Ces disparités structurales et compositionnelles se mettent en place dès les premières étapes de leur formation et évolution, caractérisée par les processus d'**altération**, d'**érosion**, de **transport** et de **dépôt**.

L'hétérogénéité de la structure et des constituants de la matrice sédimentaire explique en grande partie la **réactivité** des phases particulières vis-à-vis des éléments métalliques ainsi que la diversité des réactions mises en jeu. Les particules les plus fines sont les principaux pièges des éléments métalliques de la colonne d'eau, participant ainsi à leur stabilisation au sein de la matrice sédimentaire. Les constituants minéraux les plus réactifs envers les éléments métalliques sont les **argiles**, les **(oxy-)hydroxydes de fer et manganèse**, les **carbonates** et les **sulfures**. Leur influence relative dépend fortement des conditions d'oxygénation du milieu. La **matière organique** vivante ou morte joue elle-aussi un rôle majeur, attribué à la fois à ses sites hydrophiles et hydrophobes, ses groupements fonctionnels (carbonyles, carboxyles, alcools, ...). Ils lui permettent d'adsorber ou complexer naturellement des composés présents sous forme ionique ou particulaire. La diversité de ces composés confère au compartiment sédimentaire son caractère intégratif : c'est une bonne archive des divers processus physique et biogéochimique s'étant déroulés au sein du cours d'eau, des épisodes climatiques et de la dynamique sédimentaire (Schillereff *et al.*, 2014).

Cependant, la colonne sédimentaire ne peut pas être considérée que comme une simple phase d'accumulation des ET car l'association sédiments/ET n'est pas figée dans le temps. Même après plusieurs décennies, ces derniers peuvent repasser dans la colonne d'eau, dégrader la qualité des écosystèmes et générer un stress envers le biote. En effet, la distribution des éléments métalliques au sein de la matrice sédimentaire va varier en parallèle de l'évolution de cette dernière au cours du temps.

Au cours de leur formation et suite à leur dépôt, les sédiments subissent un grand nombre de transformations et de modifications de conditions physicochimiques (**Eh**, **pH** ...) ce qui peut induire des changements dans la répartition des contaminants métalliques associés, dans leur réactivité et leur mobilité. Ainsi, si les caractéristiques physiques et géochimiques des sédiments permettent d'expliquer une partie de leur réactivité vis-à-vis des éléments métalliques, elles doivent être confrontées avec l'évolution des conditions physicochimiques du milieu et de la composition des sédiments au cours du temps.

Les modifications des conditions physicochimiques de la colonne sédimentaire et l'évolution de la mobilité de ses ET associés ne sont pas uniquement mises en jeu en lien avec l'évolution diagénétique. Elles peuvent également survenir lors de la **remise en suspension** des sédiments à la suite d'événements naturels (bioturbation, crue) ou anthropiques (activités hydroélectriques, marnage, dragage, ...). Le sens et l'intensité des flux en éléments métalliques, notamment à l'interface eau/sédiments, dépendent des nouvelles conditions physicochimiques imposées aux sédiments. Ils sont fortement variables dans l'espace et le temps, d'après les nombreuses études menées à ce sujet, le plus souvent en conditions de laboratoire.

Or, ces phases de **remobilisation/dépôt** apparaissent comme des étapes critiques dans la gestion des cours d'eau équipés d'ouvrages, souvent caractérisés par une charge sédimentaire importante soumise à des pressions naturelles et anthropiques modérées à fortes selon les saisons. Elles peuvent être renouvelées plusieurs fois par jour et sur des périodes de temps plus ou moins longues (marnage : minute-heure ; crue : heures-quelques jours ; chasse : heures-quelques jours ; vidange : mois). Il apparaît donc important (i) de présenter les principaux moteurs de l'accumulation et de la remobilisation sédimentaire dans le contexte des retenues de barrage à vocation hydroélectrique ; et (ii) d'étudier leur influence potentielle sur la répartition des contaminants associés, problématique encore mal appréhendée car n'ayant que peu souvent fait l'objet de suivi *in situ*.

3. Incidence des barrages sur l'écosystème fluvial : hydrologie, stocks sédimentaires, gestions des retenues et problématiques environnementales associées

Le terme « barrage » désigne ici tout ouvrage artificiel construit en travers d'une vallée et destiné à retenir l'eau ou constituer une retenue (ou un réservoir). Cette dernière désigne quant à elle l'étendue d'eau formée par accumulation à l'amont du barrage et utilisée pour le stockage, la régularisation et le contrôle des ressources en eau. Seuls les ouvrages hydroélectriques dits « à accumulation », par opposition aux barrages construits « au fil de l'eau » qui ne disposent pas de possibilité de stockage et utilisent une partie du débit des rivières pour produire de l'énergie électrique, seront traités dans le cadre de ce travail.

3.1 Barrages et retenues : de l'altération de la continuité fluviale et sédimentaire à la nécessité d'une gestion durable

Les barrages sont des ouvrages construits depuis plus de 5000 ans (Petts & Gurnell, 2005). On en recense actuellement environ 800000 à travers le monde (Friedl & Wüest, 2002), dont plus de 45000 « grands barrages » (ouvrages dépassant les 15 m de hauteur, ou ayant une hauteur comprise entre 5 et 15 m et possédant une retenue d'un volume supérieur à 3 millions de m³) (ICOLD, 1999 ; Wildi, 2010). Leur construction s'est répandue dans toutes les régions du monde et s'est considérablement accélérée au XX^e siècle, en particulier dans les années 1950 (Brandt, 2000 ; WCD, 2000). La France se classe au dixième rang mondial (569 grands barrages) et est le second constructeur européen derrière l'Espagne (WCD, 2000). Les barrages ont eu un rôle essentiel dans le développement de la civilisation humaine, étant au cœur de la maîtrise de la ressource en eau et essentiels à des fins sociales, industrielles et économiques (WCD, 2000). Cependant, ils sont aussi l'une des principales causes du dérèglement global et de l'altération du réseau hydrographique observés depuis le début de l'Anthropocène.

3.1.1 Modifications de la continuité fluviale

Les barrages et les ouvrages complémentaires de détournement des eaux à des fins hydroélectriques, pour la navigation ou bien l'irrigation, déséquilibrent le régime naturel des cours d'eau (Chen *et al.*, 2015 ; Fantin-Cruz *et al.*, 2015 ; Gabbud and Lane, 2016 ; Graf, 2006, 1999 ; Magilligan and Nislow, 2005 ; Poff *et al.*, 2007). En effet, dans leur partie amont, ces derniers perdent localement leur aspect fluviale et dynamique (eau courante) au profit de caractéristiques lacustres et statiques (Graf, 1999 ; Friedl & Wüest, 2002). La présence de tels ouvrages crée ainsi des conditions artificielles de courants (Fig. I.4), isolant et/ou morcelant le cours d'eau originel (Dynesius & Nilsson, 1994 ; Poff *et al.*, 2007), influençant la distribution des eaux et augmentant leur temps de séjour en moyenne d'un facteur 3 (Covich 1993, cité par Friedl & Wüest 2002), favorisant ainsi les phénomènes d'évaporation (Ibáñez *et al.*, 1996 ; Graf, 1999 ; WCD, 2000).

À l'aval des ouvrages, de nombreuses études soulignent la réduction significative du débit (débit réservé dans le cas de la gestion quotidienne des ouvrages à vocation hydroélectrique, correspondant en France à $1/10^e$ du débit annuel moyen) (Collier *et al.*, 1996 ; Graf, 1999, 2006), mais aussi les changements de saisonnalité, durée et intensité des épisodes de crues (López-Moreno *et al.*, 2002 ; Batalla *et al.*, 2004 ; Fitzhugh & Vogel, 2011 ; Skalak *et al.*, 2013). L'altération de la dynamique fluviale est plus ou moins marquée suivant la taille du bassin et de l'ouvrage (Lajoie *et al.*, 2007 ; Punys *et al.*, 2015), le type de gestion (Williams & Wolman, 1984) et le climat (Batalla *et al.*, 2004).

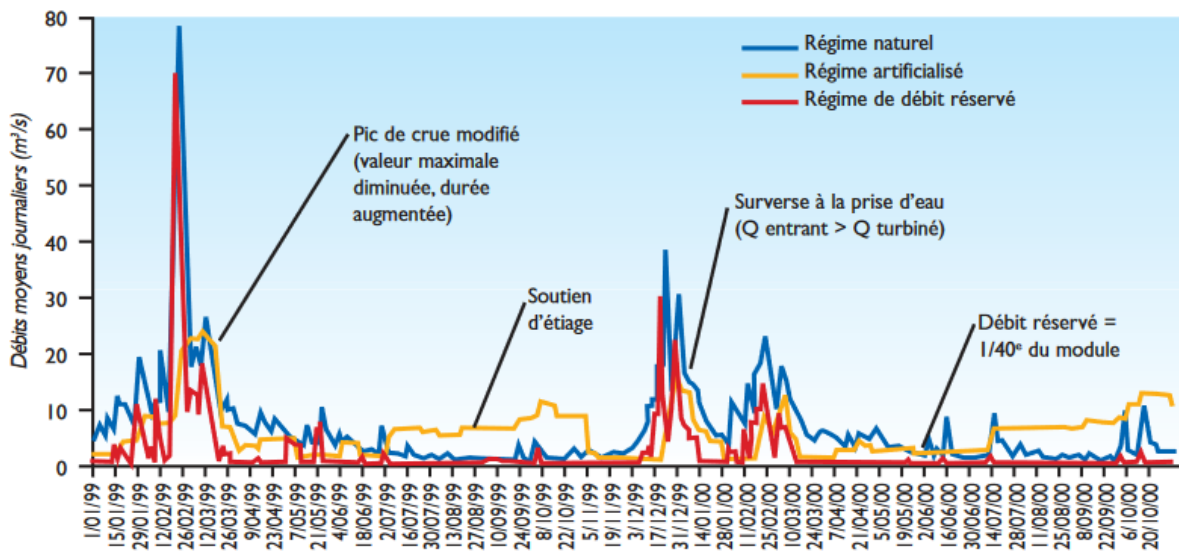


Figure 1.4. Évolution des caractéristiques fluviales de trois régimes hydrologiques : régime naturel de type pluvial, régime artificiel en aval d'un grand barrage écrêteur de crues, régime de débit réservé en aval d'une dérivation de centrale hydroélectrique (Baran & Leroyer-Gravet, 2007).

3.1.2 Modifications de la continuité sédimentaire : lien avec les classes granulométriques

Les barrages peuvent interrompre le transport naturel des sédiments (Gupta *et al.*, 2012). La majorité de la charge sédimentaire du cours d'eau s'accumule au sein des retenues, le taux de piégeage étant variable selon le contexte (Gabbud & Lane, 2016 ; Petts & Gurnell, 2005 ; Petts 1984, cité par Gillespie *et al.* 2015). En effet, les barrages coupent la connexion entre l'aval du cours d'eau et la tête du bassin versant, d'où peut provenir plus de 75% de la charge sédimentaire (Petts & Gurnell, 2005).

Il est important de distinguer la taille des particules mises en jeu car cela contribue à leurs différences de susceptibilité au regard de la sédimentation. Les particules les plus fines, en suspension, se déposent à l'aplomb du barrage, dans la partie distale de la retenue, tandis que les plus grossières et denses, représentant environ 10% des sédiments transportés (Milliman & Meade, 1983), se déposent plus en amont, dans sa partie proximale (Petts, 1984). On estime que dans certain cas, 90% du transit des particules en suspension et 100% du transit des sédiments grossiers sont interrompus (Williams & Wolman, 1984 ; Vörösmarty *et al.*, 2003 ; Vericat & Batalla, 2006).

Les particules sédimentées dans la retenue font par conséquent défaut dans la partie aval du cours d'eau et mènent ainsi à un déséquilibre plus ou moins marqué de la distribution et du régime sédimentaire à l'échelle de l'ouvrage et du cours d'eau. Williams & Wolman (1984) rapportent qu'il faut plus de 500 km au cours d'eau pour retrouver les concentrations en sédiments mesurées à l'amont du barrage, tandis que d'autres auteurs soulignent que 1000 km à l'aval des ouvrages, les concentrations en sédiments sont inférieures à 20% de celles enregistrées en amont (Petts & Gurnell, 2005).

3.1.3 Impact environnemental, sociétal et économique

Le déséquilibre entre le débit des cours d'eau et sa charge sédimentaire crée des déficits ou des excès sédimentaires plus ou moins marqués à l'origine de modifications de la morphologie du chenal, de la physicochimie ainsi que de la qualité du cours d'eau (Gillespie *et al.* 2015). L'influence de ces déséquilibres dépend du bassin (taille, végétation), du climat ainsi que des caractéristiques de la retenue (taille, morphologie) et du barrage (type d'ouvrage, gestion). Seuls les phénomènes couramment observés seront décrits ici.

3.1.3.1 Impact environnemental

Les changements des processus fluviaux et sédimentaires sont tout d'abord la cause d'ajustements majeurs de la morphologie du lit des cours d'eau (Fig. 1.5). D'une manière générale, les cours d'eau équipés de barrages sont caractérisés par une uni-chenalisation et une déconnexion plus ou moins marquée de leurs annexes fluviales (bras secondaires) (Gregory *et al.*, 2002a, 2002b ; Kondolf, 1997 ; Surian & Rinaldi, 2003). De plus, si la création de stocks de sédiments se met localement en place à l'amont des ouvrages, le lit du cours d'eau aval, par conséquent caractérisé par un déficit significatif en matériel sédimentaire, fait quant à lui l'objet d'importants phénomènes d'érosion (Surian & Rinaldi, 2003 ; Graf, 2006). En effet, une eau trop faiblement chargée en sédiments dissipe naturellement son énergie en érodant le lit et les berges de la rivière et en incisant le chenal principal (Kondolf, 1997). Mis en évidence sur de nombreux sites, ces phénomènes d'érosion peuvent s'exercer sur plus de 100 km et à des taux supérieurs à 30 km.an⁻¹ (Malhotra (1951), cité par Petts and Gurnell (2005)). Ces modifications importantes de la morphologie des cours d'eau équipés de barrages peuvent être aggravées par le développement de la végétation, stabilisant les dépôts sédimentaires (Merritt & Cooper, 2000 ; Petts & Gurnell, 2005).

L'altération des dynamiques fluviale et sédimentaire a aussi des conséquences majeures sur la physicochimie et la qualité du cours d'eau amont et aval (Wildi, 2010 ; Gillespie *et al.*, 2015). En effet, les faibles conditions de courant au sein des retenues favorisent la sédimentation et contribuent ainsi à la diminution de la turbidité, augmentant la transmission lumineuse et donc la production primaire via les activités bactériennes et algales.

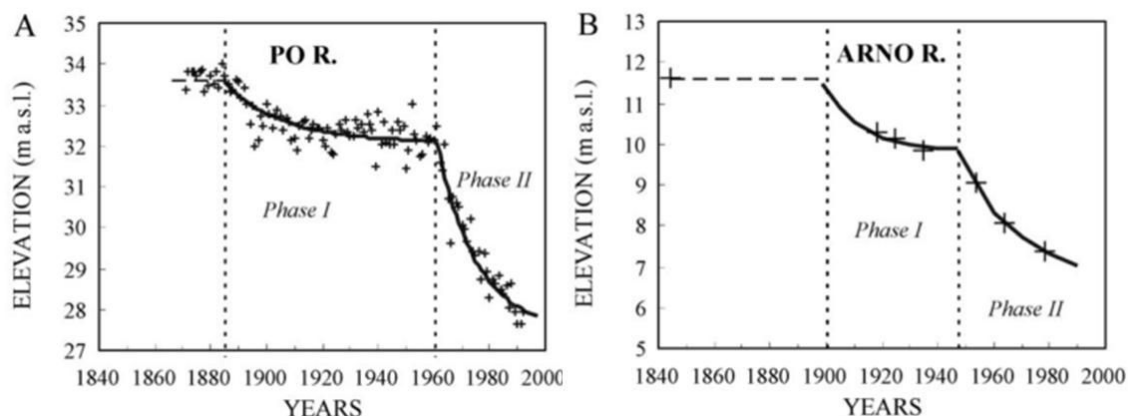


Figure 1.5. Phénomènes d'ajustement du lit des fleuves Po (A) et Arno (B) suite à la mise en service de barrages (Surian & Rinaldi, 2003).

Ces conditions sont d'autant plus favorables pour le développement algal (cyanobactéries) que les faibles courants des retenues provoquent aussi la décantation des composés organiques particuliers et dissous (carbone et matière organique), ainsi que des nutriments azote et phosphore (Friedl & Wüest, 2002 ; Gregory *et al.*, 2002b). En parallèle, l'inertie thermique des masses d'eau des retenues engendre, notamment dans la période estivale, une stratification entre les eaux froides du fond et chaudes de surface (Gillespie *et al.*, 2015). Ce processus naturel divise alors les eaux de la retenue verticalement, entre la couche supérieure brassée chaude (épilimnion) et la couche inférieure formée d'eau froide et stagnante (hypolimnion). L'oxygène étant de plus impliqué dans les processus de photosynthèse (algues) et l'oxydation des composés organiques dissous et particuliers (sédiments et matières en suspension), sa teneur tend à diminuer d'autant plus rapidement dans l'hypolimnion, ce qui participe à la mise en place progressive de conditions anoxiques (Friedl & Wüest, 2002).

Les phénomènes de décomposition des sulfures et des composés azotés en absence d'oxygène dissous peuvent conduire à la formation complémentaire de composés toxiques tels que le sulfure d'hydrogène ou l'ammoniac, accélérant la dégradation de la qualité de l'eau des retenues. Quant à la minéralisation des grandes quantités de matière organique dissous et particuliers des retenues, elle est à l'origine de la production importante de gaz à effet de serre (CO_2 et CH_4), relâchés dans l'atmosphère par migration de bulles de gaz (Lutz, 1995 ; Maeck *et al.*, 2013). Les modifications de la qualité de l'eau dépendent enfin du devenir des contaminants accumulés au sein des stocks sédimentaires des retenues. De nombreuses études ont en effet démontré que ce sont des sites particulièrement contaminés en éléments métalliques avec le temps (Wildi *et al.*, 2004 ; Zhao *et al.*, 2013 ; Vukovic *et al.*, 2014). Or, les équilibres physicochimiques naturels, notamment via la mise en place de conditions anoxiques et l'interruption des flux de matière organique, sont fortement perturbés, ce qui peut favoriser la mobilité et la biodisponibilité des éléments métalliques dans les retenues (Torres *et al.*, 2015). Ces équilibres sont en lien étroit avec le développement des réactions métaboliques et des processus diagénétiques favorisés par les conditions souvent stables des retenues dans le temps (cf. 1.2.4).

Enfin, la modification des processus hydro-morphologiques façonnant les habitats aquatiques et terrestres par les ouvrages est à l'origine de changements positifs et négatifs (directs et indirects) sur le biote (Tharme, 2003 ; Graf, 2006 ; Poff *et al.*, 2007 ; Poff & Zimmerman, 2010 ; Rolls & Arthington, 2014 ; Taylor *et al.*, 2014 ; Gillespie *et al.*, 2015). Ainsi, si les retenues peuvent favoriser l'augmentation de la biodiversité et de la biomasse aquatique, le développement de roselières, le blocage des pollutions, la halte migratoire pour les oiseaux hivernants, ... elles peuvent également présenter des impacts négatifs sur les habitats lotiques. Wasson *et al.*, (1998) indiquent par exemple que la simplification des formes fluviales et la modification des vitesses et des profondeurs conduisent à une homogénéisation des faciès d'écoulement et des substrats, et par conséquent une faible diversité des habitats. La réduction des pics de crue provoque une diminution de la fréquence et de l'intensité des inondations dans la plaine alluviale, entraînant la disparition de certaines espèces végétales (Kondolf, 1997 ; Surian & Rinaldi, 2003). Miller *et al.*, (1995) indiquent que la mise en place d'ouvrages sur la North Platte River a abouti à la disparition de 75% des zones humides entre 1937 et 1990.

Plusieurs auteurs ont aussi montré que les barrages peuvent modifier l'occurrence et le comportement (mouvement, migration, frai, ...) des espèces piscicoles historiquement inféodées au milieu (Rolls & Arthington, 2014). Ces dernières sont parfois remplacées par des espèces prédatrices (Fearnside 2001, cité par Jüstrich 2010) ; Gregory *et al.*, 2002b). Ceci dépend notamment de l'intensité des changements de régime fluvial, essentiel dans l'intégrité écologique et le fonctionnement global des écosystèmes aquatiques (Pettit *et al.*, 2001 ; Bunn & Arthington, 2002), mais aussi des teneurs en sédiments plus ou moins fins et contaminés (prépondérance dans les retenues vs. pénurie dans le cours d'eau aval) ainsi que des conditions physicochimiques de l'eau (température, nutriments).

Afin de quantifier ou prédire les modifications hydrologiques (et notamment les différences de régimes plus ou moins fréquentes suivant le type de gestion de la retenue, cf. 1.4.2) et les limites écologiques associées, plus de 200 modèles ont été développés par les scientifiques et les gestionnaires des milieux (Tharme, 2003 ; Caruso, 2013). Les méthodes les plus utilisées à l'échelle internationale sont les indices d'altération hydrologique (*Indicators of Hydrologic Alteration* - IHA) (Richter *et al.*, 1996 ; Mathews & Richter, 2007 ; Gao *et al.*, 2009) et les limites écologiques de l'altération hydrologique (*Ecological Limits of Hydrologic Alteration* - ELOHA) (Poff *et al.*, 2010). Ils ont permis de définir des variables adaptées afin de constater et/ou garantir le maintien du régime du cours d'eau.

3.1.3.2 Impact socio-économique

Les barrages contribuent à la gestion efficace de la ressource en eau, limitée, inégalement répartie et sujette à de larges fluctuations saisonnières. Ils permettent également de réduire les impacts des phénomènes d'inondation en aval des ouvrages et d'atténuer les conséquences de saisons sèches ou humides sur les volumes d'eau. Certains jouent également un rôle majeur sur la production agricole de vastes superficies et sur l'alimentation en eau potable de grandes métropoles. De plus, la production hydroélectrique peut être considérée comme une énergie à bas impact carbone : sur les 6% de ce type d'énergie consommés en France, plus de 70% correspondent à l'énergie hydroélectrique. Les retombées économiques de l'exploitation de telles infrastructures sont donc importantes.

À ces dernières s'ajoutent les plus-values touristiques et de loisirs liées à la présence des plans d'eau (Gérard, 2015). Depuis une cinquantaine d'années, leur construction est réalisée dans un souci de développement durable local et territorial.

S'ils présentent des impacts socio-économiques positifs importants ce qui a prévalu à leur construction, cela n'empêche pas qu'ils génèrent aussi des impacts négatifs sur certaines composantes économiques. La présence des stocks sédimentaires pose notamment de profondes questions sociales et économiques. En effet, la réduction des épisodes de crues et débordements provoque par exemple l'assèchement des zones aquatiques périfluviales (Bravard *et al.*, 1999). Le manque de sédiments et nutriments en aval a également un impact sur la fertilité des cultures localisées dans le lit majeur d'un cours d'eau. Lorsque les processus d'incision générés par la présence des ouvrages sont importants, ils peuvent aussi contribuer à l'instabilité du chenal, l'augmentation des glissements de terrain, la perte de terres agricoles et d'infrastructures riveraines par déstabilisation, tels que les ponts ou les digues (Kondolf, 1997 ; Bravard *et al.*, 1999). Les barrages et conduites souterraines sont eux-mêmes endommagés au cours du temps (Collier *et al.*, 1996 ; Poff & Hart, 2002).

Enfin, l'accumulation des sédiments dans les retenues contribue également à rendre les structures de moins en moins performantes et viables économiquement parlant au cours du temps car elle tend à diminuer la capacité de stockage en eau des retenues (Brandt & Swenning, 1999 ; Palmieri *et al.*, 2001). Si cet aspect a longtemps été sous-estimé, c'est en moyenne 0,96% de la capacité de stockage des retenues qui est perdue chaque année à cause de la sédimentation à l'échelle internationale (1,08% en France, ICOLD 1999). Cela limite la rentabilité des infrastructures, notamment celles destinées à la production d'énergie hydroélectrique. Verstraeten & Poesen (2000) indiquent que le coût annuel de la sédimentation dans les barrages aux États-Unis serait de 790 millions d'euros.

La construction des barrages modifie les écosystèmes concernés en imposant un fonctionnement contrôlé par l'anthropisation. Si l'intensité des effets dépend bien sûr des caractéristiques du site en lui-même (environnement préexistant), il faut ajouter à cela l'influence décisive de sa gestion (fonction de la retenue). Cette notion est notamment prépondérante dans le cas des ouvrages à vocation hydroélectrique dont l'influence sur l'écosystème peut être critique du fait de leur exploitation quotidienne et exceptionnelle à l'origine de 16% de la production mondiale d'électricité. Comme exposé précédemment, les enjeux environnementaux, sociaux et économiques d'une gestion adaptée et durable des cours d'eau équipés de barrages en lien avec le maintien de leur continuité fluviale et sédimentaire sont primordiaux, notamment dans le contexte établi par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, 1992). En France, avec le durcissement du cadre législatif et la mise en concurrence des concessions hydroélectriques depuis 2004, l'État impose aux potentiels exploitants de présenter des pratiques conciliant rentabilité énergétique, gestion et respect du milieu.

Dans la suite de cette partie bibliographique, les stratégies d'entretien et d'exploitation quotidienne et exceptionnelle seront définies d'après la terminologie employée dans le cadre des activités du groupe Electricité de France (EDF).

3.2 Gestion quotidienne, entretien et stratégies exceptionnelles d'exploitation des ouvrages hydroélectriques : des pratiques, réglementations et problématiques environnementales distinctes

3.2.1 Gestion quotidienne (ou courante) : les éclusées (*hydropeaking*)

La gestion par éclusées est mise en place lorsque la demande en énergie électrique est trop forte pour être couverte uniquement par les moyens de production de base (nucléaire, hydraulique au fil de l'eau...). Pratiquée par les usines hydroélectriques afin d'adapter rapidement la production aux fluctuations de la demande, cette action consiste à turbiner une partie des eaux des retenues qui sont ensuite rejetées dans le cours d'eau aval (Moog, 1993 ; Rossel & de la Fuente, 2015). Ce type de gestion est donc variable dans le temps. Il est généralement caractérisé par (i) une phase de montée de débit pendant laquelle les eaux commencent à être turbinées et donc déversées dans le cours d'eau aval à une vitesse plus ou moins élevée, (ii) une phase de plateau durant laquelle le débit turbiné est maintenu, et (iii) une phase de descente de débit plus ou moins soutenue précédant l'arrêt définitif des turbines. Par définition, les principales conséquences du fonctionnement hydroélectrique des barrages sur les retenues sont les modifications rapides et fréquentes du débit et du niveau d'eau (phénomène de marnage) des retenues et du cours d'eau aval. Lorsque la demande en électricité est faible, la retenue se remplit et le régime du cours d'eau aval est faible car seul le débit réservé est restitué. Inversement, en période de forte demande en électricité, l'eau est rejetée dans le cours d'eau aval aboutissant à une diminution de la cote de la retenue (Smokorowski *et al.*, 2011).

La gestion par éclusées modifie de façon importante l'amplitude, la durée et/ou la fréquence des hausses et baisses de débit (Carolli *et al.*, 2015 ; Chen *et al.*, 2015 ; Moog, 1993). Les modifications hydrologiques temporairement engendrées se distinguent des variations naturelles du régime du cours d'eau (pluie, neige, crue) qui ne surviennent que quelques jours ou mois par an et ne modifient le régime journalier que de 10% en moyenne. La morphologie du cours d'eau va notamment évoluer sous l'effet des phénomènes d'augmentation de la fréquence des débits pouvant favoriser l'érosion du lit aval. Le régime thermique du cours d'eau aval ainsi que les teneurs en oxygène dissous peuvent aussi être affectés lors des éclusées (thermopeaking) du fait du rejet des eaux stratifiées de la retenue, lissant les différences physicochimiques des deux masses d'eau (Toffolon *et al.*, 2010 ; Zolezzi *et al.*, 2011 ; Vanzo *et al.*, 2016). Cela a des répercussions directes et indirectes sur la faune et la flore aquatiques (Chen *et al.*, 2015 ; Jones, 2014 ; Miller & Judson, 2014 ; Moog, 1993 ; Olden & Naiman, 2010 ; Rossel & de la Fuente, 2015 ; Smokorowski *et al.*, 2011). Ainsi, les phénomènes les plus couramment relevés sont la déstructuration des habitats (déplacement du substrat, colmatage), la dévalaison (migration, dérive), la diminution de la reproduction et de l'approvisionnement en nourriture, la connexion-déconnexion des bras secondaires du cours d'eau qui se transforment alors en pièges des espèces benthiques et piscicoles.

Du point de vue législatif, les installations destinées à la production d'hydroélectricité et les opérations d'éclusées associées sont soumises en France à un régime d'autorisation (< 4,5 MW) ou de concession (> 4,5 MW) selon le livre V du code de l'énergie et le livre II du code de l'environnement.

Afin d'atténuer l'impact de ce type d'opération, plusieurs mesures ont été mises en place dans le cadre de la loi sur l'eau du 31 décembre 2006, par exemple en ce qui concerne la diminution de la vitesse des phases de montée et descente de débits, l'augmentation du débit réservé pour améliorer la vie aquatique, la limitation du débit de déversement maximum. Sur la Dordogne, cette démarche a été formalisée en 2008 sous la forme de la « convention éclusées » signée entre les partenaires (exploitants et gestionnaires des bassins) instaurant notamment pour la réalisation d'études et de travaux destinés à permettre au milieu naturel de mieux supporter les variations de débit (EDF *et al.*, 2012).

3.2.2 Gestion des épisodes climatiques exceptionnels : les fortes précipitations et crues naturelles

Les précipitations et crues sont des événements naturels essentiels au maintien de l'écosystème aquatique mais parfois très dommageables pour les sociétés humaines riveraines. Elles jouent un rôle central dans le lessivage des sols, l'alimentation en eau et nutriments des zones humides indispensables au développement de la végétation et de la vie piscicole et benthique. Mais la présence d'une retenue va intrinsèquement pondérer l'importance du débit, favorisant l'écrêtement des crues d'intensité modérée. Sur certains sites, cette eau sera relâchée sur des semaines, voire des mois, à condition (i) qu'une cote basse de la retenue soit préalablement maintenue afin de parer la crue et (ii) que les débits entrants ne soient pas supérieurs à la capacité de la retenue. Dans le cas contraire, lorsque la crue se produit, il n'y a alors pas suffisamment de capacité de stockage. Les eaux vont donc être évacuées à l'aval soit par des phénomènes de surverse, soit, lorsque l'ouvrage en est équipé, via des organes de sécurité appelés « évacuateur de crue », instrumentés ou non et dirigés manuellement ou bien par un automate.

Ainsi, bien que ces événements soient naturellement à l'origine de modifications importantes de la morphologie et de la composition des cours d'eau, la présence du barrage et sa gestion peuvent aggraver leurs impacts sur l'écosystème aquatique : ils concentrent les phénomènes, renforcent leur intensité et le pouvoir érosif du cours d'eau. De plus, cela peut aussi favoriser des phénomènes complémentaires de reprise des sédiments des retenues, processus majeurs dans l'augmentation de la turbidité et/ou la diminution du taux d'oxygène dissous, ainsi que l'évolution des teneurs en éléments organiques et contaminants métalliques au sein du cours d'eau aval.

3.2.3 Entretien des ouvrages hydroélectriques : les vidanges (*reservoir flushing*)

Au regard des potentielles dégradations générées par le fonctionnement du barrage au cours du temps, notamment en lien avec la charge sédimentaire du cours d'eau, l'examen technique complet des parties immergées de l'ouvrage apparaît essentiel. En France, l'État fixe l'obligation de réaliser des visites des parties immergées par le décret du 11 décembre 2007.

Qu'il soit effectué pour des raisons de sécurité ou bien à des fins d'inspection, d'entretien ou de réparation des parties immergées du barrage (colmatage des dispositifs de prise d'eau ou de vidange de fond), cet examen peut être réalisé selon trois procédés :

- inspection subaquatique à l'aide de plongeurs ou de robot(s) ;
- abaissement partiel de la retenue couplé à une inspection subaquatique des parties qui restent immergées ;
- vidange totale de la retenue, consistant en sa mise à sec progressive par ouverture de sa(ses) vanne(s) de fond. Elle est programmée à date fixe et s'effectue généralement en période de basses eaux sur plusieurs semaines.

En France, la vidange est l'opération d'entretien la plus souvent réalisée. En effet, la réglementation oblige de réaliser une vidange tous les 10 ans pour tous les barrages de plus de 20 mètres de haut, soumise à une évaluation environnementale au titre de la Loi sur l'Eau du 3 janvier 1992. La vidange de retenue de barrage dont la hauteur est supérieure à 10 m ou dont le volume est supérieur à 5000000 m³ fait l'objet d'un dossier de demande préalable d'autorisation conformément à l'article R. 214-1 du code de l'environnement. Un arrêté préfectoral d'autorisation est ensuite délivré et fixe les prescriptions particulières à mettre en œuvre (abaissement du plan d'eau, période d'assec, remplissage, remise en service des installations hydroélectriques). L'arrêté du 27 août 1999 fixe les prescriptions générales applicables aux opérations de vidange.

Si la vidange se fait quasiment toujours dans des conditions de débits faibles peu susceptibles d'affecter la morphologie du cours d'eau, les modifications hydrologiques engendrées par la mise à sec de la retenue sont à l'origine de perturbations plus ou moins marquées des espèces benthiques et piscicoles (dévalaison, destruction des habitats, ...). Les organismes à l'aval de l'ouvrage sont d'autant plus sensibles à ces phénomènes qu'ils sont soumis, en période d'exploitation courante, à un régime hydrologique diminué (débit réservé du barrage) et régulé (hautes eaux écrêtées voire annulées). L'impact de ces changements de débit est alors d'autant plus fort que l'écart entre le débit réservé et le débit de l'opération est élevé. En fin de vidange, l'assec de la retenue fait que les organismes aquatiques siégeant au sein de la retenue sont en danger car les conditions sont peu compatibles avec leur survie. Des phénomènes complémentaires peuvent se mettre en place, tels que des modifications de régime thermique, l'altération des zones humides situées en rive et en queue de retenue ou encore la délocalisation temporaire de la faune. En outre, l'eau restituée à l'aval du barrage peut ne pas être de bonne qualité. En effet, elle peut présenter de faibles teneurs en oxygène dissous (hypolimnion) ou de fortes concentrations en ammoniac, ceci pouvant être aggravé par une charge en matières en suspension temporairement importante. En effet, malgré le fait que l'évacuation de la charge sédimentaire ne soit pas la vocation première de cette opération, des concentrations en matières en suspension élevées peuvent néanmoins survenir au cours de vidange notamment par formation d'un cône d'aspiration à l'ouverture de la(les) vanne(s) de fond ou bien pendant l'assec par précipitations ou ruissellement (Fig. I.6). Or un relargage trop massif des sédiments peut par conséquent induire des lésions physiques directes sur les individus (branchies), une perturbation du développement des juvéniles, une modification brutale des habitats biologiques et des fonds (répartition, granulométrie, engravement, colmatage, destruction des zones de frai), ...

Quant aux modifications physicochimiques du milieu, cela peut indirectement générer un stress envers les populations aquatiques car des concentrations trop faibles en oxygène dissous ou trop élevées en ammoniac peuvent entraîner une mortalité des espèces piscicoles et benthiques.

Afin de limiter l'impact de ce type d'opération, les exploitants ont l'obligation de réaliser l'abaissement du plan d'eau sans à-coup hydraulique, et de maintenir les teneurs en MES et azote ammoniacal des eaux de vidange rejetées en-dessous respectivement de 1 g.L^{-1} et 2 mg.L^{-1} en moyenne sur 2 heures. La concentration en oxygène dissous ne doit quant à elle pas être inférieure au seuil de 3 mg.L^{-1} d' O_2 . Des mesures complémentaires peuvent aussi être prises : cela concerne l'abaissement « raisonné » du plan d'eau (vitesse, débit, phase de la vidange, ...), l'établissement de périodes plus propices que d'autres pour effectuer ce genre d'opération (en dehors des périodes de reproduction), la mise en place d'aménagements ou de mesures spécifiques (dispositifs de filtration des sédiments sur le cours d'eau aval, pêche de sauvetage préalable des poissons des retenues et du cours d'eau aval, ...) ...

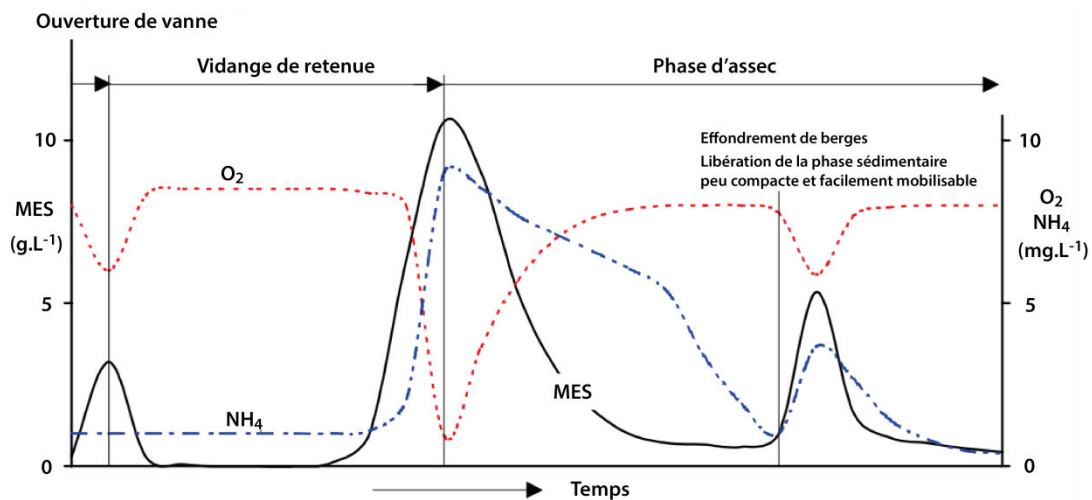


Figure 1.6. Exemple d'évolutions comparées des concentrations en MES, oxygène dissous et azote ammoniacal lors d'une opération de vidange (d'après Cesare 1998 et Rambaud et al. 1988).

3.2.4 Exploitation exceptionnelle : les méthodes d'évacuation des stocks sédimentaires des retenues

La sédimentation et l'envasement des retenues entraînent des dégradations des ouvrages hydroélectriques et des pertes de capacité de stockage parfois importantes contre lesquelles les gestionnaires, acteurs des bassins et les scientifiques ont dû trouver des solutions (Gabbud & Lane, 2016). Ainsi, depuis une trentaine d'années, l'accumulation des sédiments par les barrages n'est plus un phénomène inévitable. De nombreuses techniques ont en effet été développées à l'échelle internationale en prenant en compte cette problématique. Elles peuvent être divisées en trois catégories présentées ci-après (Brandt & Swenning, 1999 ; Brandt, 2000 ; White, 2001 ; Talebbeydokhti & Naghshineh, 2004 ; Kondolf et al., 2014).

Le choix d'une stratégie plutôt qu'une autre et son efficacité sont dépendants des caractéristiques du barrage et de la retenue ainsi que du contexte hydrologique. Il n'est en aucun cas possible de généraliser une solution à l'ensemble des ouvrages (Palmieri *et al.*, 2001).

3.2.4.1 Réduction de la production des sédiments et leur arrivée dans les retenues

Un ensemble de solutions peut être mis en place à l'échelle du bassin versant afin de prévenir la production de la charge sédimentaire et/ou la piéger avant son entrée dans les retenues. Parmi ces solutions, on recense (i) les stratégies de protection des sols notamment via la reforestation des berges, limitant les processus d'érosion et donc la formation sédimentaire ; (ii) la construction de barrages secondaires, souvent qualifiés de « checkdams », en amont des ouvrages hydroélectriques afin de piéger les sédiments avant qu'ils n'arrivent au sein des retenues d'intérêt (Zeng *et al.*, 2009) ; et (iii) la construction de trappes à sédiments qui accumulent les sédiments grossiers à l'amont immédiat des ouvrages, ces dernières étant généralement faciles d'accès de sorte que les gestionnaires puissent les relever régulièrement.

3.2.4.2 Minimiser le dépôt des sédiments dans les retenues

Au contraire des techniques préventives présentées ci-dessus, il s'agit ici de solutions curatives destinées à directement traiter la charge sédimentaire qui arrive au sein des retenues. Elles consistent (i) en la mise en place de canaux ou tunnels de dérivation des eaux directement de l'amont vers l'aval du barrage sans passer par les retenues (*sediment bypass* ou *sediment pass-through*) (Kantoush *et al.*, 2011). Efficace mais onéreuse, cette technique est généralement employée lorsque les eaux sont fortement chargées en particules, ce qui correspond aux périodes de hautes eaux ; (ii) en l'ouverture des vannes de fond du barrage et la vidange de la retenue lorsque les eaux sont chargées en sédiments, autorisant leur passage dans les retenues sans qu'ils ne puissent s'y déposer et en l'évacuation des sédiments accumulés : c'est la chasse d'hydrocurage (*sediment sluicing* ou encore *drawdown routing*). En France, elle est réalisée exclusivement en période de hautes eaux, et peut être mise en œuvre sur des barrages en série. Elle sera traitée individuellement dans la partie I.3.3 de ce manuscrit ; et (iii) en l'ouverture des vannes de fond du barrage sans vidanger la retenue lorsque les eaux sont chargées en sédiments. Variante de la chasse d'hydrocurage, elle est définie par les termes *turbidity current venting* ou *density current venting*. Elle est basée sur la différence de densité qui existe entre les eaux chargées en matières en suspension provenant du bassin et les eaux peu chargées du réservoir, pouvant atteindre deux ordres de grandeur (Valembos, 1965 ; De Cesare, 1998). Les eaux chargées en sédiments vont, généralement, plonger au fond du réservoir du fait de leur forte densité, ce qui va favoriser leur évacuation rapide via les organes d'évacuation de fond sans nécessité d'abaisser le niveau de la retenue (Morris & Fan, 1998). Cette technique nécessite une grande réactivité car la décantation survient rapidement.

3.2.4.3 Augmenter ou recouvrer la capacité de stockage en eau des retenues

Il s'agit de nouveau de solutions curatives destinées à traiter la charge sédimentaire déjà déposée au sein des retenues. Elles se composent (i) des techniques de chasses consistant en l'ouverture des vannes du barrage permettant l'assec et l'évacuation de la charge sédimentaire associée. Mais ces opérations, qualifiées de « *drawdown flushing* », peuvent se dérouler hors périodes de hautes eaux. Dans le cadre des activités du groupe EDF, cette seconde méthode n'est pas utilisée en raison de ses conséquences néfastes sur la qualité des hydrosystèmes (Crosa *et al.*, 2010) ; et (ii) des techniques mécaniques d'enlèvement des sédiments accumulés au sein des retenues par dragage ou curage (*dredging*). Elles nécessitent la mise en place d'outils de pompage ou d'excavation afin d'extraire les sédiments déposés. Elles peuvent intervenir en complément d'une opération de chasse ou de vidange. Une fois extraits, il se pose alors la question du devenir des sédiments. Suivant leur degré de contamination, leur teneur en matière organique et le volume extrait, ils seront rendus au cours d'eau, éliminés (incinération) ou valorisés (produits de construction, techniques routières, agricoles, renforcement de berges, remblaiement de carrière, ...).

3.3 Cas particulier de la gestion des retenues par chasse d'hydrocurage (*sediment sluicing*)

3.3.1 Principe, avantages et réglementation de mise en œuvre : de l'accumulation à la remobilisation directe des sédiments

La chasse d'hydrocurage permet de limiter l'envasement des ouvrages via la remobilisation vers l'aval des sédiments accumulés (Hotchkiss, 1990 ; Tigrek & Aras, 2011 ; Kondolf *et al.*, 2014). Pour ce faire, cette opération nécessite la diminution rapide du niveau d'eau de la retenue par ouverture progressive des vannes de fond du barrage lors de périodes hydrauliques propices, c'est-à-dire quand le débit entrant est important. Au cours de cette opération, l'ouvrage est temporairement transparent, c'est-à-dire qu'il n'a aucune incidence sur le débit du cours d'eau. Ce dernier reprend son cours naturel au sein duquel le transfert des sédiments vers l'aval est facilité par l'établissement d'un régime torrentiel.

Parmi l'ensemble des solutions d'exploitation exceptionnelles de gestion des stocks sédimentaires des retenues évoquées dans le paragraphe 1.3.2.4, la chasse d'hydrocurage apparaît comme l'une des plus efficaces, des plus rapides et des moins onéreuses (Liu *et al.*, 2004). En effet, elle remplit deux critères primordiaux : (i) la limitation du comblement des retenues et du colmatage des prises d'eau par évacuation non seulement des sédiments déposés dans les retenues mais aussi ceux provenant de l'amont ; et (ii) le rétablissement temporaire de la continuité sédimentaire, la charge solide accumulée dans la retenue restant dans le cycle fluvial en étant directement redonnée au cours d'eau en aval de l'ouvrage sans nécessiter la mise en place de techniques ou ouvrages spécifiques.

Pour pouvoir être mise en place, il faut que les ouvrages et le milieu naturel soient compatibles avec ce type de gestion. Il convient également de connaître l'état de contamination de la retenue (présence et nature des contaminants). En France, une réglementation stricte entoure les chasses d'hydrocurage afin de limiter au maximum les effets sur la biodiversité et sur les usages du cours d'eau. Elle est mise en place spécifiquement pour les ouvrages réalisant ce type d'opération.

La réglementation impose (i) un comité de suivi de l'opération, regroupant l'ensemble des acteurs du bassin en lien avec le cours d'eau, ayant pour rôle d'évaluer l'impact de l'opération et qui est responsable de son déroulement (maintien ou arrêt) ; et (ii) les modalités de l'opération, c'est-à-dire les dispositions à respecter, fixées localement au cas par cas par arrêté en fonction des résultats d'études préalables concernant les caractéristiques du cours d'eau et de la retenue en termes de débit, taille, morphologie, réactivité, teneurs en matières en suspension, espèces inféodées, ... Ces dernières regroupent :

- la période de l'opération : dans le cas des petites retenues, il s'agit de la période automnale-hivernale afin d'avoir des débits élevés et d'impacter le moins possible les populations piscicoles (hors période de reproduction) ;
- les conditions de débit : cela concerne le débit minimal à partir duquel l'opération de chasse peut être démarrée ainsi que le débit en dessous duquel l'opération doit être stoppée ;
- la procédure de l'opération : la vitesse d'abaissement de la cote de la retenue, la durée de l'étape de transparence puis celle de la phase de re-remplissage de la retenue ;
- les conditions physicochimiques : l'exploitant doit obligatoirement réaliser et faire réaliser par un organisme indépendant un suivi des paramètres du cours d'eau aval en temps réel, notamment au regard des concentrations en matières en suspension, des conditions d'oxygénation, d'azote ammoniacal et de pH. En différé, sur des échantillons prélevés lors de l'opération, des mesures doivent aussi être réalisées au regard des teneurs en phosphate.

En fonction du site, l'exploitant doit tenir informé les autres gestionnaires du bassin du déroulement des opérations, voire les coordonner avec ces derniers. Ceci est notamment le cas des cours d'eau présentant plusieurs ouvrages successifs (susceptibles d'être chassés ou non).

Enfin, en complément à la demande du comité de suivi, l'exploitant peut être amené à devoir réaliser un contrôle hydro-biologique du cours d'eau aval avant (état zéro) et après une telle opération, à comparer son influence par rapport à un événement naturel (crue).

3.3.2 Conditions nécessaires à la mise en mouvement des sédiments des cours d'eau lors d'épisodes de chasse : de l'approche théorique à l'étude macroscopique « site-spécifique »

D'un point de vue théorique, la mise en mouvement d'un solide (par suspension, charriage, saltation ou reptation) au sein d'un fluide s'effectue lorsque les forces motrices de portance et de traînée exercées par ce fluide génèrent une énergie supérieure aux efforts résistifs gravitationnels (liés au poids) et de frictions du solide qui le maintiennent immobile (Asadi *et al.*, 2011 ; Fig. I.7). Inversement, le dépôt des particules intervient lorsque les forces des conditions hydrodynamiques sont inférieures aux efforts résistifs, empêchant leur mobilisation.

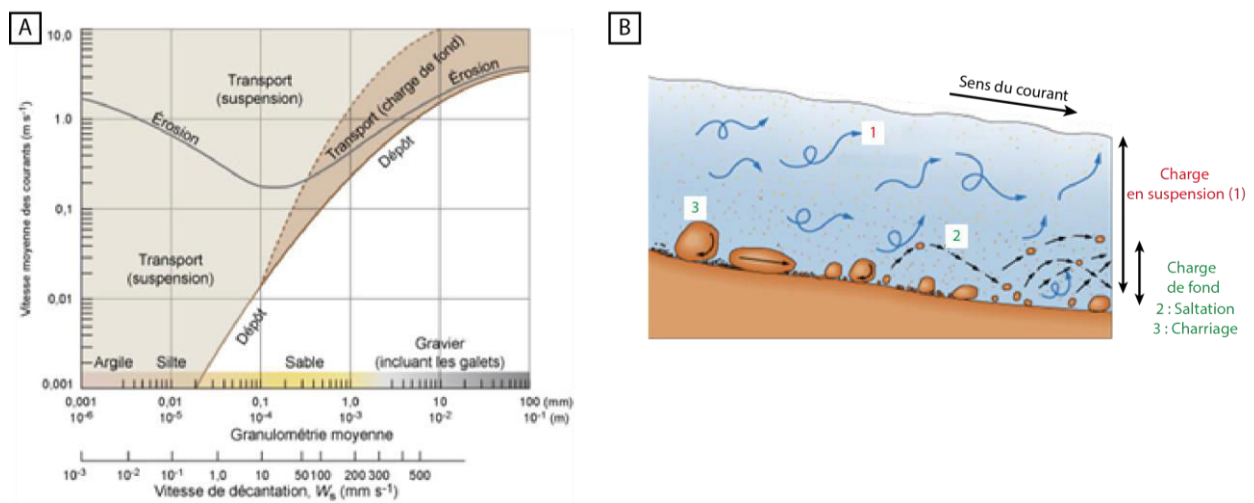


Figure I.7. Diagramme de Hjulström (A) et modes de transport des sédiments (B) (d'après Carlson *et al.*, 2006).

Des seuils respectifs de mises en mouvement et de mise en suspension ont été définis en reliant la force ressentie par la particule aux paramètres de contrôle hydrodynamique (Shields, 1936 ; Van Rijn, 1984, 1993). Quant à la phase de dépôt, elle est aussi conditionnée par les conditions hydrodynamiques et la granulométrie des sédiments.

À l'échelle d'un cours d'eau, les modes de transport théoriques présentés en Figure I.8-B coexistent en fonction des forces d'écoulement mises en jeu et de leur forte interdépendance avec les caractéristiques des sédiments. Cependant, la variabilité et la complexité des systèmes fluviaux en termes de conditions hydrodynamiques, par exemple lors des crues ou des épisodes de chasses, et de composition granulométrique rend difficile la généralisation des seuils de mouvement et suspension théoriques, parfois peu réalistes car soumis à de nombreuses hypothèses (Buffington & Montgomery, 1998). Ces formules partent notamment du principe qu'un équilibre local s'établit instantanément entre le flux transporté et l'écoulement (transport dit « saturé »).

Or, dans la réalité, l'épaisseur de la couverture sédimentaire et sa disponibilité, les variations de débit du fluide ainsi que l'évolution de la nature du lit font dévier le débit solide de ce qu'il serait à l'équilibre (Blandpain, 2009). Ainsi, à l'échelle d'un bassin, des paramètres complémentaires, difficiles à estimer car dépendants de l'espace et du temps, interviennent et doivent être pris en considération.

Tout d'abord, il faut prendre en compte que le transport sédimentaire des systèmes fluviaux n'est pas aléatoire, notamment pour les cours d'eau équipés de barrage. En effet, dès la phase de sédimentation au sein de la retenue, les variations spatiales de conditions hydrodynamiques et la différence de vitesse de chute des particules vont naturellement favoriser la concentration en sédiments les plus fins dans des zones peu dynamiques et à la surface du substrat sédimentaire : on parle alors de dépôt sélectif.

Ceci augmente la susceptibilité naturelle à la mise en mouvement des particules fines. De plus, des zones préférentielles d'érosion et de dépôt se mettent en place, respectivement en rives extérieure et intérieure. Ceci aboutit à la formation de structures topographiques à la surface du lit, telles que des rides, des dunes ou des bancs sédimentaires (Engelund & Fredsoe, 1982 ; Carling *et al.*, 2000) qui modifient le transport solide à des échelles de temps et d'espace très variables car les sédiments interagissent alors de manière directe avec le lit du cours d'eau (Schumm, 1971 ; Blandpain, 2009). En effet, ces figures sédimentaires vont rétroagir sur l'écoulement en modifiant la forme et les propriétés physiques intrinsèques de l'interface sédimentaire, changeant le volume de sédiments mobilisables dans des conditions hydrodynamiques données.

Enfin, les forces exercées entre les particules elles-mêmes (cohésion et agencement des grains) et l'hétérogénéité du compartiment sédimentaire doivent être prises en compte pour apprécier l'évolution du transport sédimentaire des cours d'eau, a fortiori lors d'un épisode de chasse (Shields, 1936 ; Fenton & Abbott, 1977). En effet, elles vont directement conditionner leur résistance hydraulique au sein du lit. L'hétérogénéité du compartiment sédimentaire à l'échelle du bassin favorise un transport dit « sélectif » en fonction des caractéristiques physiques des particules (taille, densité, forme) et l'établissement de mécanismes de tri granulométriques (Brewer & Lewin, 1993). Ce type de transport peut être défini comme la possibilité qu'un type de particules soit plus facilement mobilisé que les autres grains présents, en raison de ses caractéristiques propres (taille, densité ou forme). D'une manière générale, les particules fines sont transportées plus aisément et plus loin que les particules grossières (Shields, 1936), ce qui participe à l'appauvrissement en particules fines. Ceci génère la mise en place d'un pavage, classiquement observé en amont de bassin et de retenues, c'est-à-dire la présence d'une couche exclusivement composée de particules grossières (galets, blocs) au sein de la couche active sous l'effet de courants réguliers et de faibles apports en sédiments fins par rapport aux taux d'érosion du fond (Church, 1978). Cette couche de pavage bloque alors le mouvement des grains sous-jacents, dès lors isolés du courant, et donc par conséquent immobiles (Johnson *et al.*, 2009). Ainsi, au cours du temps, la prépondérance de fractions granulométriques grossières au sein de la matrice sédimentaire des systèmes fluviaux contrebalance les différences de mobilité théoriques qui existent entre les grains de différentes tailles.

La mise en mouvement des sédiments lors d'un épisode de chasse de retenue de barrage est donc un phénomène complexe dépendant de la fraction sédimentaire en elle-même, de la morphologie du cours d'eau et des conditions hydrodynamiques mises en jeu. Le débit choisi, préalablement défini au sein de l'arrêté préfectoral, doit donc être élevé et effectif pendant un temps suffisant pour provoquer un entraînement significatif des sédiments de la retenue puis leur dispersion dans la partie aval du cours d'eau. En effet, une eau trop faiblement chargée en éléments solides favorisera l'érosion du cours d'eau aval, ce qui va à l'encontre de l'objectif recherché de recharger le lit en sédiments. C'est pourquoi cette opération est généralement mise en œuvre lorsque le débit est équivalent à celui enregistré lors de crues annuelles. D'une manière générale, l'opération de chasse est caractérisée par un laps de temps entre la phase initiale de forts débits liquides peu chargés en sédiments et la phase d'évacuation de la charge solide de la retenue en elle-même, préalablement à l'étape de transparence (Brandt & Swenning, 1999). Les débits solides et liquides mis en jeu ainsi que la durée des différentes étapes de l'opération sont les paramètres clefs qui définissent l'incidence environnementale d'une telle opération.

3.3.3 Incidence environnementale avérée des opérations de chasse d'hydrocurage

Les débits liquides et solides mis en jeu lors de la gestion exceptionnelle des barrages peuvent induire des modifications bio-physicochimiques qui s'ajoutent voire, dans la majorité des cas, outrepassent grandement celles engendrées par la présence même des ouvrages (cf. 1.3.1.3).

Tout comme lors de crues naturelles, l'ouverture des vannes du barrage au cours d'une chasse provoque le développement de forts débits. Outre la problématique directement liée à l'hydrologie du milieu, une telle opération de gestion exceptionnelle des retenues va provoquer l'entraînement plus ou moins massif de sédiments dans le cours d'eau aval (Poirel, 2001 ; Antoine *et al.*, 2013). Or, bien que cela puisse aussi être le cas lors d'épisodes naturels (Cohen & Laronne, 2005 ; Mano *et al.*, 2009), des auteurs rapportent lors de chasses des quantités de sédiments totales remobilisées au niveau du barrage allant de la centaine à des milliers de m³ (Wohl & Cenderelli, 2000), avec des pics de matières en suspension présentant des teneurs plus de 1200 fois celles mesurées en période d'exploitation courante (Bergstedt & Bergersen, 1997) (Tabl. 1.7). Ces concentrations maximales dépendent des conditions hydrologiques mises en jeu, du stock sédimentaire disponible et des seuils imposés par la réglementation mise en place sur le site (Crosa *et al.*, 2010 ; Espa *et al.*, 2013).

De tels rejets provoquent tout d'abord des modifications supplémentaires de la morphologie et de la composition solide du cours d'eau aval. Ils sont liés (i) aux phénomènes de dégradation du lit du cours d'eau en lien avec le pouvoir d'érosion de l'eau déversée, ces phénomènes tendant ainsi à diminuer à mesure que l'on s'éloigne du barrage (Brandt & Swenning, 1999 ; Wohl & Cenderelli, 2000) ; (ii) au (re-)dépôt des sédiments chassés, processus conditionné très majoritairement par le régime du cours d'eau et leur granulométrie, car si les particules grossières tendent à se déposer à long terme à l'aval proche de l'ouvrage, les fines en suspension montrent une faible aptitude à sédimenter rapidement (Espa *et al.*, 2013). Les sédiments fins peuvent aussi colmater des substrats grossiers ou de dépôts dans des zones plus calmes ou sur les berges.

Tableau I.7. Changements physicochimiques mesurés lors d'opérations de chasses à l'échelle internationale.

Barrage - Cours d'eau	Taille du barrage - Capacité de la retenue	Année	Evolution des paramètres lors des chasses	Référence
Barrage de Xiaolangdi - Yellow River (CHINE)	160 m 13 milliards m ³	2009 et 2010	MES _{max} = 302 g.L ⁻¹ / O ₂ < 1,1 mg.L ⁻¹ / Mortalité piscicole < 20%	(Baoligao <i>et al.</i> , 2016)
Barrage de Cachí - Reventazón River (COSTA RICA)	80 m 54 Mm ³	2006	MES _{max} = 250 g.L ⁻¹ / Q _{max} > 400 m ³ .s ⁻¹ / Sédiments libérés > 853000 t / Forte dégradation des berges et du lit	(Brandt & Swenning, 1999)
Barrage de Phalaborwa - Olifants River (AFRIQUE DU SUD)	21 m 5,65 Mm ³	1993	MES _{max} > 120 g.L ⁻¹ / O ₂ = 0 mg.L ⁻¹ / Forte mortalité piscicole	(Buermann <i>et al.</i> , 1995)
Barrage de Dashidaira - Kurobe River (JAPON)	77 m 9,01 Mm ³	2011 et 2012	MES _{max} = 3,5 g.L ⁻¹ / Q _{max} = 500 m ³ .s ⁻¹ / Sédiments libérés = 0,59 Mm ³	(Liu <i>et al.</i> , 2004)
Barrage de Saint-Martin-la-Porte - Arc River (FRANCE)		2006	MES _{max} = 30 g.L ⁻¹ / Q _{max} = 130 m ³ .s ⁻¹ / Sédiments libérés = 150000 m ³	(Camenen <i>et al.</i> , 2013)
Barrage de Halligan - North Fork Poudre River (ETATS-UNIS)	18 m 8 Mm ³	1996	Q _{max} = 15 m ³ .s ⁻¹ / Sédiments libérés = 7000 m ³ / 4000 poissons morts	(Wohl & Cenderelli, 2000)
Barrage de Valgrosina - Adda River (ITALIE)	1,3 Mm ³	2006, 2007, 2008 et 2009	MES _{max} = 10 - 80 g.L ⁻¹ / Q _{max} = 80 m ³ .s ⁻¹ / O ₂ > 10 mg.L ⁻¹ (90 % _{saturation}) / Réduction de plus de 70% de la densité de truites et de deux ordres de grandeur des organismes benthiques (plus de 90% de réduction)	(Crosa <i>et al.</i> , 2010 ; Espa <i>et al.</i> , 2013)
Barrage de Cancano - Adda River (ITALIE)	136 m 123 Mm ³	2010, 2011 et 2012	MES _{max} = 40 - 140 g.L ⁻¹ / Q _{max} = 80 m ³ .s ⁻¹ / Sédiments libérés = 110000 tonnes / O ₂ > 10 mg.L ⁻¹ (90 % _{saturation}) / Réduction de la densité des organismes benthiques	(Brignoli <i>et al.</i> , 2015 ; Espa <i>et al.</i> , 2016)
Barrage de Diversion - Wind River (ETATS-UNIS)	11 m 0,9 Mm ³	1988 et 1989	MES _{max} > 14 g.L ⁻¹	(Bergstedt & Bergersen, 1997)
Barrage de Verbois - Rhône River (FRANCE)	22 m 13,1 Mm ³	2003	MES _{max} > 45 g.L ⁻¹	(Hug Peter <i>et al.</i> , 2014)

Des modifications physicochimiques autres que l'augmentation de la turbidité sont aussi classiquement mesurées à l'aval. Plusieurs auteurs indiquent en effet que les chasses provoquent notamment une diminution du taux d'oxygène dissous, et inversement une augmentation de l'azote ammoniacal ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$), de ligands organiques ainsi que de nutriments azotés et phosphorés (Gray & Ward, 1982 ; Hesse & Newcomb, 1982 ; Asaeda & Rashid, 2012 ; Hug Peter *et al.*, 2014). Ces perturbations sont directement corrélées aux teneurs en sédiments du cours d'eau aval, ce qui explique qu'elles soient de moins en moins marquées à mesure que l'on s'éloigne de l'ouvrage. En ce qui concerne les faibles teneurs en oxygène dissous, elles peuvent être aussi liées au rejet des eaux de l'hypolimnion ainsi qu'à l'augmentation de la turbidité, altérant l'activité photosynthétique des producteurs primaires (Brandt, 1999). Ces modifications peuvent perdurer pendant plusieurs jours voire plusieurs mois (Gray & Ward, 1982 ; Asaeda & Rashid, 2012).

Ces modifications physiques et chimiques du cours d'eau entraînent des perturbations écologiques majeures en lien avec les concentrations en sédiments rejetés (effet de seuil). Les organismes les plus directement affectés sont les animaux benthiques et les poissons. En effet, de nombreux articles indiquent que leur abondance, leur groupe d'âge et leur diversité peuvent être fortement réduits au cours et après l'opération (Gray & Ward, 1982 ; Lloyd *et al.*, 1987 ; Doeg & Milledge, 1991 ; Bergstedt & Bergersen, 1997 ; Mastrorillo & Dauba, 1999 ; Bilotta & Brazier, 2008 ; Crosa *et al.*, 2010 ; Kemp *et al.*, 2011 ; Espa *et al.*, 2013, 2015 ; Kjelland *et al.*, 2015 ; Brignoli *et al.*, 2015 ; Baoligao *et al.*, 2016). Un impact indirect sur les populations piscicoles via les modifications induites sur les invertébrés (dont ils se nourrissent) peut aussi se mettre en place. Cette problématique envers les populations piscicoles est d'autant plus importante dans le cas des chasses car ces opérations se déroulent majoritairement pendant la période hivernale, période critique pour leur reproduction, notamment dans le cas des salmonidés. Enfin, dans ses travaux, Asaeda et ses collaborateurs rapportent aussi une augmentation de l'occurrence de la végétation au sein des cours d'eau fréquemment chassés, ce qui peut être lié au relargage massif de nutriments (Asaeda & Rashid, 2012 ; Asaeda *et al.*, 2015). Cette végétalisation participe à la rétention sédimentaire au cours du temps.

3.4 Impact écologique potentiel des opérations de gestion (éclusées, vidange, chasse) des ouvrages hydroélectriques : lien avec le cycle des éléments métalliques

Si l'influence des opérations de gestion quotidienne et exceptionnelle sur les teneurs en matières en suspension et du taux d'oxygène dissous est bien appréhendée, peu d'études se sont intéressées *in situ* au lien entre le changement des conditions physicochimiques du milieu et le devenir des contaminants métalliques associés aux sédiments de barrage, ainsi que leur impact potentiel sur le court et long terme. Or, au sein de l'écosystème aquatique, les modifications de la bio-physicochimie des phases solide et liquide et l'occurrence des phases porteuses, prépondérantes dans la mobilisation des éléments métalliques comme énoncé dans les parties I.1 et I.2, interviennent majoritairement lors de la remobilisation puis le dépôt des sédiments imposés par les conditions hydrologiques.

De très nombreux auteurs ont en effet souligné que c'est lors de la resuspension des sédiments que les flux en éléments métalliques sont les plus intenses. Elle bouleverse la spéciation des éléments métalliques (Feng *et al.*, 2014) et l'équilibre établi dans les différents compartiments du milieu aquatique (Eggleton & Thomas, 2004 ; Huang *et al.*, 2012). En fonction des nouvelles conditions physicochimiques imposées au milieu (potentiel redox, pH, ratio solide/liquide, occurrence, proportion relative et nature des différentes phases porteuses, ...), elle contribue alors soit à l'adsorption/piégeage soit à la solubilisation des éléments métalliques (Saulnier & Mucci, 2000 ; Zoumis *et al.*, 2001 ; Cantwell *et al.*, 2002, 2008 ; Caetano *et al.*, 2003 ; Eggleton & Thomas, 2004 ; Atkinson *et al.*, 2007 ; Hong *et al.*, 2011a, 2011b ; Hamzeh *et al.*, 2014 ; Xie *et al.*, 2015 ; Fisher-Power *et al.*, 2016).

Des pentes élevées (Laronne & Carson, 1976) ou des conditions hydrauliques extrêmes (Eaton & Lapointe, 2001 ; Tabarestani & Zarrati, 2015) favorisent alors la mobilité de l'ensemble des sédiments de surface, réorganisant la couverture sédimentaire. Dans ce contexte, la pression quotidienne exercée par les événements naturels (pluie, courant, crues) et les activités hydroélectriques (éclusées, marnage, chasses, vidanges), les modifications importantes connues des conditions physicochimiques du cours d'eau aval ainsi que la forte concentration de matériel sédimentaire (fin) des retenues sont donc potentiellement des conditions favorables à la solubilisation des éléments métalliques (Hesse & Newcomb, 1982 ; Van den Berg *et al.*, 2001 ; Ibragimow *et al.*, 2013 ; Superville *et al.*, 2015).

Dans la continuité de la phase de resuspension, l'étape de sédimentation peut elle aussi jouer un rôle important dans la redistribution des éléments métalliques (Fetters *et al.*, 2016). En effet, elle dicte l'arrangement des stocks sédimentaires (surface, proportion de particules fines, cohésion des grains...). Du fait de leur faible densité, les particules les plus fines, et donc les plus chargées en contaminants métalliques, vont naturellement se déposer en dernier, augmentant les risques d'exposition. Les sédiments déposés plus en profondeur, peu en contact avec les oxydants, vont quant à eux avoir tendance à se consolider avec le temps, aboutissant à la diminution du taux d'eau interstitielle et par conséquent à la libération des contaminants métalliques associés.

Dans ce contexte, la libération très localisée de grandes quantités de sédiments pourrait aussi induire une diminution de la qualité du cours d'eau aval au regard des teneurs en éléments métalliques, notamment via l'augmentation de leur fraction biodisponible en lien avec des modifications de leur distribution verticale et leur spéciation. La problématique de la redistribution des éléments métalliques dans le cours d'eau aval intervient à des échelles spatiale et temporelle plus importantes que celles de la phase proprement dite de remobilisation, très localisée à l'aval immédiat de l'ouvrage et souvent réduite en termes de temps (24-120 h pour une opération de chasse).

Les interrogations concernant l'impact des opérations de gestion courantes et exceptionnelles des ouvrages hydroélectriques vis-à-vis de l'évolution de la toxicité des éléments métalliques (fractionnement entre les phases dissoutes et particulaires) sont donc nombreuses et peu renseignées. Elles interviennent à des échelles d'espace et de temps diverses, *a priori* fortement dépendantes de l'intensité et de la nature de l'opération réalisée, mais aussi de la mobilité intrinsèque des éléments métalliques ...

L'influence des barrages sur la morphologie du cours d'eau et sur les processus fluviaux revêt une importance particulière dans la gestion des bassins hydrologiques. En effet, ils sont à l'origine de l'accumulation sédimentaire au cours du temps, ce qui perturbe l'ensemble de l'écosystème aquatique associé, réduisant aussi la capacité de stockage en eau des **retenues** et dégradant prématurément les ouvrages. L'**exploitation exceptionnelle par chasse d'hydrocurage** permet d'éviter cette accumulation des sédiments dans la retenue, atténuant ainsi le risque de dégrader la qualité de l'eau lors de l'**exploitation courante** (remobilisation des stocks sédimentaires lors du marnage, d'une vidange ou bien d'une crue). Pour les gestionnaires, elle permet aussi de réduire la vitesse de comblement de la retenue et donc les risques de colmatage des prises d'eau associées tout en garantissant sa capacité de stockage en eau.

Cependant, elle peut devenir problématique au regard des quantités de sédiments déversées dans le cours d'eau ainsi que par le relargage des contaminants métalliques associés. En effet, les particules sédimentaires les plus fines, riches en éléments métalliques, sont préférentiellement entraînées dans la colonne d'eau du fait de leur faible densité, ce qui peut aboutir à un enrichissement de la colonne d'eau. La question est de savoir quels sont les ordres de grandeur des flux en ET et s'ils sont significatifs à l'échelle du cours d'eau ou bien uniquement à l'interface eau/sédiments ? Peuvent-ils participer à la dégradation significative de la qualité des eaux et représenter un risque pour l'écosystème aquatique ? Enfin, si les opérations répétées de chasse permettent de réduire la quantité de sédiments déversée dans le cours d'eau aval, quel est leur effet sur la solubilisation des éléments métalliques ?

Afin de répondre à ces problématiques et comprendre les mécanismes de transfert des éléments métalliques potentiellement mis en jeu, il apparaît primordial de mettre en place des outils de prédiction complémentaires, en conditions de laboratoire, des concentrations en éléments métalliques potentiellement solubilisés en lien avec les conditions hydrodynamiques et physicochimiques mises en jeu au sein des retenues et à l'aval des ouvrages. Il convient également d'appréhender la différence des effets entre (i) la situation en amont de l'ouvrage où les MES et éléments métalliques entrent au gré des épisodes (bien que les affluents majeurs de la retenues soient équipés d'ouvrages) ; et (ii) la situation à l'aval immédiat du barrage où la quantité transitant est en général moindre (elle est diminuée du stock présent dans les sédiments) mais où les concentrations et périodes d'apports sont différentes. *In fine*, une telle étude peut permettre d'orienter les décisions prises en faveur de la préservation de la qualité des cours d'eau.

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

CHAPITRE II : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans ce chapitre sont décrits l'ensemble des approches mises en œuvre pour caractériser et prédire la mobilité des ET associés aux sédiments dans le contexte des retenues de barrage. Cela concerne (i) les campagnes d'échantillonnage et le matériel déployé pour le suivi *in situ* de l'évolution de la charge en suspension, des paramètres physicochimiques et des ET à l'échelle du bassin ; (ii) les conditionnements et protocoles spécifiques mis en place pour les analyses de laboratoire des échantillons collectés ; (iii) les méthodes d'analyses chimiques et minéralogiques destinées à la caractérisation géochimique des différents compartiments du milieu et la spéciation des ET ; et (iv) les outils statistiques et de modélisation géochimique des données expérimentales et de terrain.

1. Campagnes de terrain et analyses *in situ*

1.1 Matrices solides

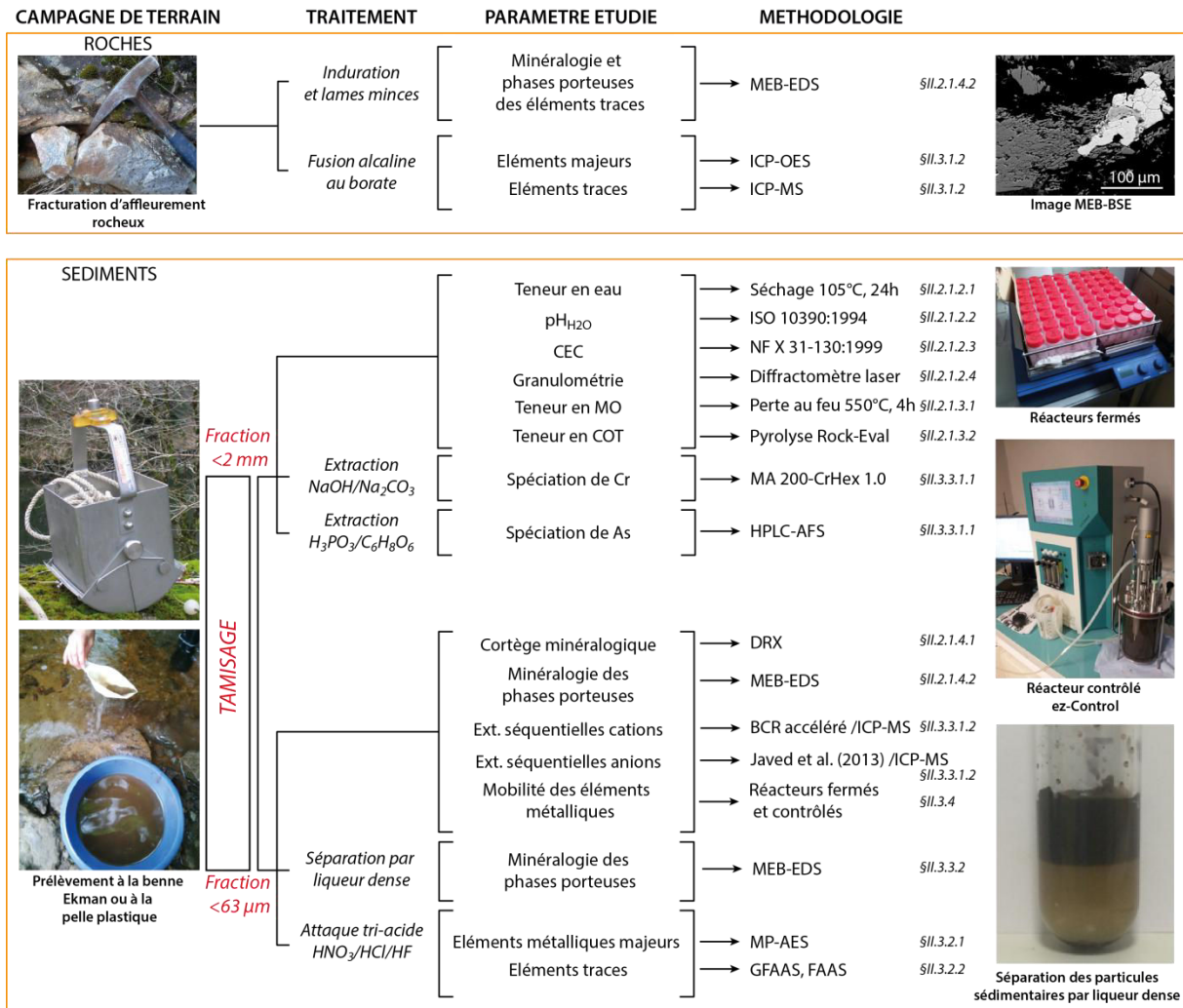


Figure II.1. Méthodologie générale adoptée pour l'étude des échantillons solides.

1.1.1 Compartiment sédimentaire

1.1.1.1 Quantification des stocks sédimentaires : mesures bathymétriques mono- et multi-faisceaux

L'établissement de relevés bathymétriques aussi précis que possible du site est un prérequis indispensable à l'étude car il permet de définir la morphologie du fond de la retenue et d'établir une carte de la distribution des stocks sédimentaires associés. C'est aussi une étape essentielle dans la compréhension de l'évolution morpho-sédimentaire en lien avec la gestion des ouvrages. Des relevés bathymétriques multi-faisceaux ont donc été réalisés, préalablement aux prélèvements des sédiments. Ces levés ont été complétés par des mesures mono-faisceau afin de préciser et faciliter le calage des données préalablement obtenues en multi-faisceaux.

Il est à noter que dans ce type de retenue, le concept de « morphologie de fond » est parfois abstrait, notamment en cas de « crème de vase » qui évolue progressivement vers des sédiments plus consolidés.

En plus des données récoltées spécifiquement dans le cadre de cette étude, des levés bathymétriques complémentaires effectués antérieurement par la société EDF ont aussi été utilisés. A partir des modèles numériques de terrain (MNT) disponibles, des différentiels bathymétriques ont été réalisés afin de décrire le fonctionnement hydro-morpho-sédimentaire de la retenue (zones d'accumulation vs. zones d'érosion). Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel Surfer. L'étude des variations d'altitude entre les différentes campagnes bathymétriques a été effectuée par la méthode de triangulation avec interpolation linéaire. Compte tenu des incertitudes cumulées au regard de la précision du matériel, des conditions hydrologiques de la zone et de la précision de la correction des phénomènes perturbateurs externes (marnage), l'incertitude globale sur les mesures bathymétriques a été estimée au minimum à 15 cm, et pouvant aller jusqu'à 50 cm. Les exigences sur les incertitudes des mesures attendues par EDF sont quant à elles classiquement de $\pm 5 \text{ cm} + 1\% \text{ h}$, soit pour 10 m $\pm 15 \text{ cm}$ et pour 20 m $\pm 30 \text{ cm}$.

L'étude bathymétrique des stocks sédimentaires a été réalisée en collaboration avec le Centres d'Expertise et de Transfert de l'Université François-Rabelais (CETU-Elmis Ingénieries, basé à Chinon). La chaîne de mesure multi-faisceaux utilisée est constituée d'un sondeur ODOM ES3 (240 kHz ; 2 - 60 m), une station inertielle SMC IMU 106 et un GPS de cap Hemisphere V100. Des mesures de célérité de la colonne d'eau ont été effectuées via un célérimètre Teledyne DIGIBAR car la propagation des rayons sonores dans les différentes couches de la colonne d'eau peut ne pas être homogène, ce qui joue un rôle prépondérant dans le traitement des données bathymétriques. L'ensemble est piloté en direct par le logiciel HYSWEEP HYPACK. Les profils transversaux mono-faisceau ont été effectués à l'aide d'une chaîne de mesure constituée d'un sondeur Tritech PA500 (500 kHz ; 0,2 - 50 m). La localisation est assurée par un système DGPS RTK (Real Time Kinematic) Proflex 500 Magellan dont la position est corrigée en temps réel par l'utilisation du réseau Orphéon de la société Geodata. Les levées sont réalisées en planimétrie suivant la projection RGF 93 et suivant le système NGF Z IGN69 (m) en altimétrie. Une référence locale terrestre a également été ponctuellement utilisée afin de favoriser le calage des mesures.

1.1.1.2 Prélèvements et conditionnement des sédiments

Deux stratégies d'échantillonnage ont été mises en place pour le prélèvement des sédiments de surface. La première, réalisée pour les faibles profondeurs (< 0,5 m) et principalement sur les entrants de la retenue et l'échantillonnage des laisses de crue, consiste en un prélèvement manuel à l'aide d'une pelle plastique. Un effort a été porté sur l'échantillonnage de la fraction sédimentaire fine, *a priori* la plus réactive vis-à-vis des éléments métalliques du fait de sa grande surface spécifique.

La seconde technique d'échantillonnage, mise en place sur la retenue de barrage présentant jusqu'à 30 m de profondeur, consiste à prélever les sédiments de surface à l'aide d'une benne de type Ekman (ponctuellement remplacée par une benne petite Ponar ou un cône Berthois pour le prélèvement des sédiments sableux) déployée depuis une embarcation. Pour chaque point de prélèvement, un échantillon composite de sédiments de surface représentant environ 5 m² a été réalisé. Les coordonnées GPS des sites d'échantillonnage ont été enregistrées à l'aide d'un GPS Magellan Meridian Gold.

Les échantillons ont été conditionnés *in situ* dans des sacs plastiques hermétiques ou des flacons (PEHD) de 1 L fermés par un opercule. Ensuite, les échantillons ont été conservés au froid dans des glacières lors de leur transport, puis conservés en chambre froide à 4°C avant d'être traités et conditionnés spécifiquement (Fig. II.1).

1.1.2 Roches

6 échantillons de roches représentatifs des unités géologiques du bassin d'étude ont été collectés. Les points ont été sélectionnés après étude des cartes géologiques (BRGM La Tour d'Auvergne et Riom-ès-Montagnes) et observations de terrain. Ces échantillons ont été conditionnés *in situ* dans des sacs plastiques hermétiques.

1.2 Matrices liquides

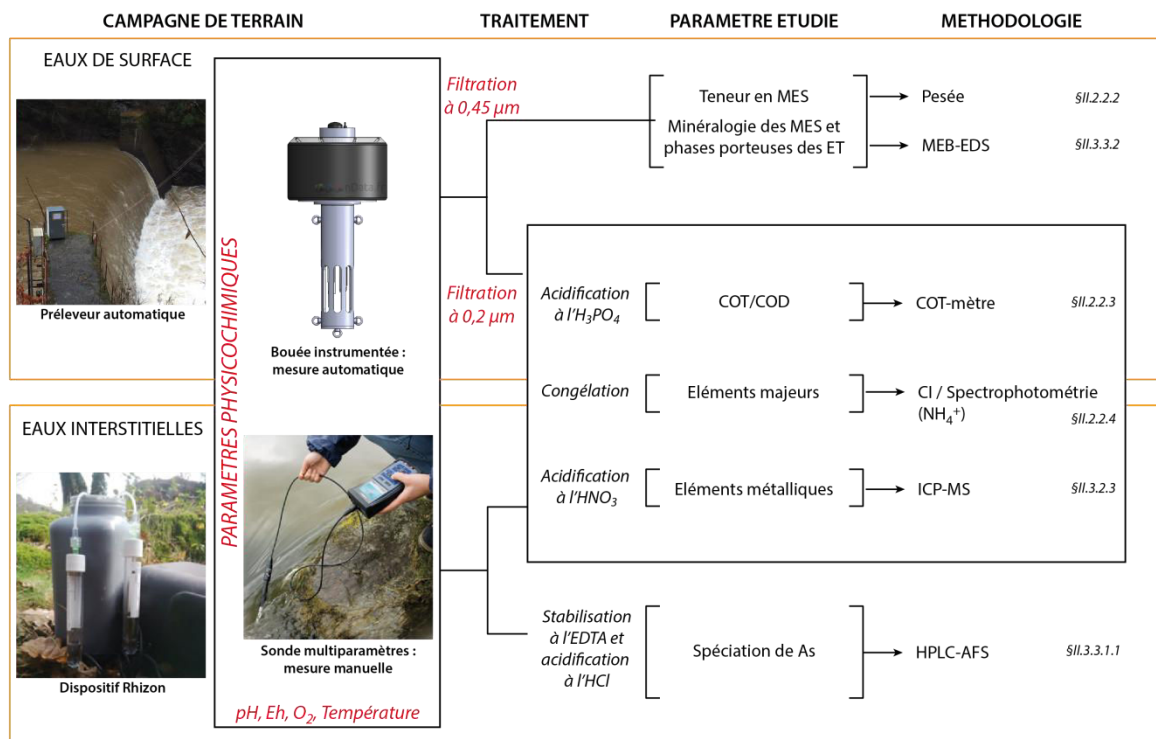


Figure II.2. Méthodologie générale de l'étude des échantillons liquides

1.2.1 Prélèvements

Les prélèvements de sédiments ont été couplés à l'échantillonnage d'eau de surface et de fond ainsi que d'eau interstitielle (Fig. II.2).

1.2.1.1 Eaux de surface

Deux types de dispositifs ont été utilisés pour l'échantillonnage des eaux de surface des cours d'eau et de la retenue de barrage :

- Des prélèvements manuels et ponctuels via un seau jeté directement dans le lit du cours d'eau depuis la berge ou un pont. Les prélèvements ont été effectués dans des zones où l'eau n'est pas stagnante afin d'avoir une eau dont la qualité et la composition est représentative du milieu. Sur chaque point de prélèvement et chaque échantillonnage, une fraction de 1 L a été transvasée dans un flacon plastique préalablement décontaminé à l'acide nitrique 10% pendant 24 h, rincé abondamment à l'eau ultrapure puis avec l'échantillon ;
- Des prélèvements quotidiens réguliers effectués à l'aide de préleveurs automatiques mis en place de manière fixe pendant 19 mois à l'amont (ancien barrage de compensation – 1,65 km de l'ouvrage) et l'aval (station de mesure limnimétrique – 0,37 km de l'ouvrage) de la retenue du site d'étude. Les préleveurs utilisés (Sigma SD900, HACH) sont composés d'un dispositif de pompage permettant l'aspiration des eaux via un tuyau en vinyle muni d'une crépine lestée et leur stockage dans des flacons d'une contenance de 1 L en PEHD. La durée et le volume des prélèvements ont été optimisés afin d'obtenir des échantillons moyens journaliers représentatifs de la période d'échantillonnage. Ainsi, le programme a été adapté au cours du temps en fonction des conditions hydrologiques. En période courante d'exploitation, lors de périodes caractérisées par l'absence ou de faibles précipitations, un prélèvement d'environ 40 mL a été effectué toutes les heures. 24 prélèvements, soit 24 h, sont regroupés dans un flacon afin d'établir un échantillon composite caractéristique de la journée. Lors d'épisodes pluvieux soutenus (débits importants), la fréquence de prélèvement de ces appareils a été augmentée afin d'avoir une plus grande précision concernant l'évolution de la qualité physicochimique du milieu. Elle a alors été fixée à 1 prélèvement d'environ 70 mL tous les quarts d'heure : 8 heures de prélèvement sont regroupés par flacon, soit 3 flacons par jour. Ceci a notamment permis le suivi de l'épisode pluvieux du 10 au 18/02/2016.

1.2.1.2 Eaux de fond

Les prélèvements des eaux de fond de la retenue ont quant à eux été effectués à l'aide d'une bouteille de prélèvement lestée, déployée depuis une embarcation jusqu'à la surface des sédiments. Une fois descendue à la surface des sédiments, la bouteille est ouverte à l'aide de messagers, autorisant l'entrée de l'eau. Une fois remplie, elle est remontée à bord de l'embarcation.

1.2.1.3 Séparation sédiment/eaux interstitielles

Le prélèvement des eaux interstitielles a été réalisé *in situ* quelques minutes après le prélèvement des sédiments de surface de la retenue de barrage à l'aide de Rhizons (Rhizon MOM, Rhizosphere research product).

Ces dispositifs sont constitués d'une partie poreuse, d'une longueur de 10 cm et de 0,1 µm de diamètre, reliée à une aiguille. La partie poreuse est introduite dans une motte de sédiments. Le liquide est extrait par dépression et recueilli dans un tube échantillonneur sous vide. Pour chaque prélèvement, 20 mL d'eaux interstitielles ont été échantillonnés. Des tubes ont été utilisés pour la mesure *in situ* des paramètres physicochimiques, d'autres ont été conservés pour les analyses du carbone organique dissous (COD), des éléments majeurs et des éléments métalliques (Fig. II.2).

1.2.2 Prise de paramètres physicochimiques manuelle et automatique

La prise des paramètres physicochimiques s'est déroulée sur le terrain immédiatement à l'issue des échantillonnages sur les eaux non filtrées (à l'exception des eaux interstitielles).

1.2.2.1 Mesures des paramètres dans les prélèvements manuels

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil de mesure numérique Multi 3420 (WTW) (Fig. II.2). Les sondes utilisées et les conditions de leur utilisation sont précisées dans le Tableau II.1. Pour les eaux de surface des cours d'eau du site d'étude, les sondes ont directement été plongées dans le lit du cours d'eau. Pour les eaux de fond de la retenue, prélevées manuellement, ainsi que pour les eaux interstitielles, les sondes ont été introduites dans les dispositifs de prélèvement.

Tableau II.1. Appareillage et étalonnage mis en place pour le suivi des paramètres physicochimiques. * Potentiels corrigés par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

	Température (°C)	Conductivité (µS.cm ⁻¹)	pH (unités pH)	Oxygène dissous (% _{saturation})	Eh * (mV)
Sonde	TetraCon® 925 ou SenTix® 940-3 ou FDO® 925	TetraCon® 925 (WTW)	SenTix® 940-3 (WTW)	FDO® 925 (WTW)	SenTix® ORP (WTW)
Vérification étalonnage		KCl 10 ⁻³ M (147 µS.cm ⁻¹ à 25°C)	Solutions étalon (pH = 4 et 7)	Sulfite de sodium Na ₂ SO ₃ (O ₂ = 0%) + air (O ₂ = 100%)	Solution étalon (240 mV)
Electrode de référence			Ag/AgCl, [KCl] = 3 M		Ag/AgCl, [KCl] = 3 M

1.2.2.2 Mesures automatiques

En parallèle des prélèvements automatiques effectués dans le lit du cours d'eau, deux stations de mesures autonomes (Hauteur : 70 cm / Diamètre : 40 cm / Poids : 12 kg), commercialisées par la société nData. Elles ont été installées aux mêmes endroits que les préleveurs automatiques afin de mesurer quotidiennement l'évolution en temps réel des paramètres physicochimiques de l'eau de surface entrant et sortant de la retenue (Fig. II.2). Accrochées de berge à berge, ces stations sont constituées (i) d'une partie émergée flottante comportant la batterie et le module de communication (ii) d'une partie immergée regroupant des sondes de température, pH, Eh, conductivité et oxygène dissous de la marque Ponsel. La compensation de l'effet de température sur le rapport de conductivité et de pH est réalisée automatiquement pour des rapports de conductivité mesurés à 25°C. Les sondes pH, Eh et oxygène dissous ont été régulièrement ré-étalonnées à l'aide des mêmes solutions que celles présentées dans le Tableau II.1. Ces bouées sont associées à une base de transmission qui réceptionne, collecte et transmet les données via le réseau téléphonique. Enfin, une interface web regroupe et centralise les données collectées. Elles sont consultables en temps réel depuis un poste distant. Tout comme dans le cas des préleveurs automatiques, le pas de mesure est ajustable : il a été fixé en moyenne à 1 mesure toutes les 15 minutes.

1.2.3 Conditionnement des échantillons

Le conditionnement englobe l'ensemble des étapes de filtration, de stabilisation et de stockage des échantillons prélevés. Il permet de conserver de manière spécifique un ou plusieurs paramètres chimiques afin de garantir leur représentativité jusqu'au moment de l'analyse (Tabl. II.2). Il a été réalisé immédiatement à l'issue de la mesure des paramètres physicochimiques.

Tableau II.2. Méthodes de traitement et conditionnement des échantillons pour l'analyse spécifique des paramètres physicochimiques.

	Quantification des MES (cf. II.2.3.2)	Quantification du COD (cf. II.2.3.3)	Quantification des cations et anions majeurs (cf. II.2.3.4)	Quantification des éléments métalliques dissous (cf. II.3.2)
Lieu de filtration	Laboratoire	- Prélèvements manuels et eaux interstitielles : terrain - Prélèvements automatiques : laboratoire		
Dispositif de filtration	Filtres membrane Nylon, Φ 47 mm, Whatman™ (GE)	- Prélèvements manuels et eaux interstitielles : filtres seringue Nylon (GE) - Prélèvements automatiques : filtres membrane Nylon, Φ 47 mm, Whatman™ (GE)		
Taille de filtration	0,45 μ m	0,2 μ m		
Volume filtré	0,05 – 1 L	20 mL	10 mL	30 mL
Acidification	X	1 goutte d'acide phosphorique	X	1 goutte d'acide nitrique
Flaconnage	PEHD	Verre	PEHD	PEHD
Conservation de l'échantillon (avant filtration ou analyse)	- 4°C	- 4°C	- 20°C	- 4°C

2. Mesures de laboratoire et outils analytiques associés

2.1 Matrices solides

2.1.1 Prétraitement des échantillons

Une partie des sédiments a été tamisée à 2 mm puis 63 μm (tamis en polypropylène, maille Nylon) le jour suivant le prélèvement, avant d'être conservée humide dans des flacons de 1 L fermés hermétiquement en chambre froide (4°C). Une autre partie a été séchée dans une étuve à 40°C pendant une dizaine de jours dans des barquettes plastiques préalablement lavées à l'acide nitrique. Une fois secs, les sédiments ont eux-aussi été tamisés à 2 mm puis 63 μm , et enfin conservés à température ambiante à l'abri de la lumière.

2.1.2 Caractérisation des principaux paramètres physicochimiques

2.1.2.1 Teneur en eau

La détermination de la teneur en eau (ω_e) des échantillons de sédiments a été réalisée selon la norme internationale ISO 11465:1994 (AFNOR, 2004).

5 à 10 g de sédiments humides tamisés à 2 mm (m_1) sont introduits dans des coupelles en céramique préalablement pesées (m_0 , g), puis l'ensemble est séché à l'étuve 105°C pendant 24 heures. Ensuite, les coupelles sont transférées dans un dessiccateur pendant 1 h puis de nouveau pesées (m_2 , g).

La teneur en eau est alors déterminée selon la formule :

$$\omega_e (\%) = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

2.1.2.2 $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$

Le protocole de détermination du pH est basé sur la norme internationale ISO 10390:1994. Le pH d'une suspension de sédiments (ratio solide/liquide 1:5) a été déterminé dans de l'EUP ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$). Le $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ analyse les ions H_3O^+ libres dans la solution du sédiment : cela correspond à son acidité réelle.

5 g de sédiments séchés à 40°C et de granulométrie < 2 mm sont mis en suspension dans 25 mL d'EUP. Après agitation puis décantation, chacune de ces 2 étapes durant 1 h, le pH de la solution de surnageant est mesuré. Afin de vérifier que le pH d'équilibre est bien atteint après 1 heure d'agitation, une deuxième mesure a été réalisée après 3 heures de contact sédiments/phase liquide.

2.1.2.3 Capacité d'échange cationique (CEC)

Le protocole de détermination de la CEC et des cations extractibles a été réalisé selon la méthode au chlorure de cobaltihexammine, comme prescrit dans la norme française NF X 31-130:1999. Le principe de la mesure consiste en l'échange des cations adsorbés à la surface des sédiments avec les ions cobaltihexammine, présents en large excès.

Pour ce faire, 2,5 g d'échantillon de sédiments ont été introduit au contact de 50 mL d'une solution de chlorure de cobaltihexammine $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ à $0,0166 \text{ mol.L}^{-1}$. Après un contact sous agitation (80 rpm) pendant 1 heure, la solution est centrifugée 10 min à 8000 g puis filtrée et analysée à 475 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Varian Cary 50 préalablement étalonné. La quantité échangée, calculée par différence entre la concentration initiale et la concentration d'ions libres dans le filtrat, permet de déterminer la CEC des sédiments par l'application de la formule suivante :

$$\text{CEC (cmol}^+ \cdot 100\text{g}^{-1}) = \frac{300 \times q \times V}{m}$$

Avec m la masse de la prise d'essai (g), V le volume de solution de cobaltihexammine utilisé (mL) et q la quantité d'ions cobaltihexammine échangés (mol.L^{-1}). Etant donné les fortes teneurs en matière organique des sédiments, un facteur correctif, déterminé indépendamment pour chaque échantillon, a été introduit.

2.1.2.4 Granulométrie

La granulométrie de tous les échantillons a été déterminée, ce qui permet de définir l'évolution spatiale de la taille des grains et de corréler les concentrations en éléments traces avec le pourcentage de fraction fine. Elle a été mesurée par granulométrie laser sur des sédiments tamisés à 2 mm au sein de l'E.A 6293 Géo-hydrosystèmes continentaux (GÉHCO) de l'université François Rabelais de Tours. Le granulomètre utilisé est un Mastersizer 3000E (Malvern) combiné à un module de dispersion de l'échantillon en voie liquide. Sa gamme de mesure s'étend de $0,01$ à $2000 \mu\text{m}$. Au sein de cette gamme, 96 classes granulométriques sont définies. Les conditions de mesures utilisées sont :

- Suspension dans l'eau ;
- Dispersion des sédiments favorisée par sonication durant 10 à 20 s préalablement à la mesure ;
- Taux d'obscurité entre 10 et 15%.

Le traitement mathématique et statistique de ces mesures a été effectué à l'aide du logiciel GRADISTAT (Blott & Pye, 2001).

2.1.3 Description de la fraction organique

2.1.3.1 Quantification du taux de matière organique par perte au feu

La perte au feu (*Loss On Ignition* - LOI) donne une indication sur le taux de matière organique présent dans un échantillon solide (sol ou sédiment). En effet, cette dernière est détruite lors du passage des sédiments à haute température (550°C) et libérée sous forme de gaz carbonique (CO₂) et de vapeur d'eau. Le résidu de combustion ne comporte alors plus que la fraction minérale du sédiment initial.

Le protocole qui a été suivi dans le cadre de ce travail est celui proposé par Heiri *et al.* (2001). Ainsi, 1 à 5 g de sédiments (m₁, g) ont été introduits dans des creusets en porcelaine préalablement lavés et pesés (m₀, g). Les sédiments ont ensuite été séchés à l'étuve 105°C pendant 24 h. Après 1 h au dessiccateur, l'échantillon est de nouveau pesé (m₂, g). Ensuite, la matière organique des sédiments est calcinée à 550°C pendant 6 h. Après 1 h au dessiccateur, l'échantillon est une nouvelle fois pesé (m₃, g). La perte de masse entre les étapes à 105 et 550°C étant proportionnelle au taux de matière organique sédimentaire (Dean, 1974), la quantification de cette dernière est obtenue via le calcul suivant :

$$LOI_{550} (\%_{\text{masse sèche}}) = \frac{(m_2 - m_3)}{m_2} \times 100$$

Remarque : à la suite du protocole de perte au feu, une dernière étape de chauffage à 950°C pendant 2 h a été réalisée afin de quantifier la part de la fraction sédimentaire carbonatée (Heiri *et al.*, 2001). Après 1 h au dessiccateur, l'échantillon est une nouvelle fois pesé (m₄, g). La quantification des carbonates est réalisée via le calcul suivant :

$$LOI_{950} (\%_{\text{masse sèche}}) = \frac{(m_3 - m_4)}{m_3} \times 100$$

2.1.3.2 Caractérisation par pyrolyse Rock-Eval

Initialement développée pour l'exploitation pétrolière en vue d'étudier le potentiel de production d'hydrocarbures des roches (potentiel pétrolier), la pyrolyse Rock-Eval est désormais aussi utilisée pour quantifier le COT ainsi qu'étudier l'origine et la qualité de la matière organique des sols et sédiments. Elle consiste en un traitement thermique de l'échantillon et la détection des gaz libérés lors du craquage de la matière organique en sortie de four. Le COT est calculé à partir de la somme du carbone organique libéré au cours de la pyrolyse et l'oxydation, en ramenant à la masse d'échantillon analysé. Il est donné en pourcentage massique. L'indice hydrogène (IH) correspond au poids d'hydrocarbures en milligrammes produit par pyrolyse par gramme de COT. Enfin, l'indice d'oxygène (IO) correspond à la teneur en oxygène dans la matière organique et est déterminée en faisant le rapport entre la masse de CO₂ et la masse de COT. Ces informations ont été utilisées pour estimer l'état de maturation de la MO au sein des sédiments prélevés, d'après les travaux de Copard *et al.* (2006) et Simonneau *et al.* (2014).

L'analyse pyrolyse Rock-Eval a été réalisée au sein de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO) sur un pyrolyseur Rock-Eval 6 Turbo. Environ 150 mg de sédiments de la fraction < 2 mm ont été pyrolysés sous atmosphère inerte (N₂).

La température est maintenue constante à 200°C pendant 3 min. Puis elle est élevée progressivement jusqu'à atteindre 650°C. Ensuite, l'échantillon est transféré dans un four à oxydation. Lors de cette troisième phase, l'échantillon est maintenu à 400°C pendant 3 min, puis porté progressivement à 850°C. Le CO₂ et le CO relâchés au cours de ces étapes sont détectés par absorbance infrarouge.

2.1.4 Caractérisation du cortège minéralogique

2.1.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'étude non destructive utilisée couramment pour identifier les espèces minérales d'une matrice solide. Cette technique permet aussi de distinguer des espèces minérales ayant la même composition chimique mais dont les structures cristallines sont différentes.

L'analyse minéralogique qualitative a été réalisée sur la fraction granulométrique < 63 µm des sédiments au Centre Européen de Céramique de l'université de Limoges. Le diffractomètre utilisé est un Bruker D8 Advance équipé d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été collectés sur un intervalle angulaire compris entre 2° et 80° (2 θ) avec un pas de 0,02°2 θ et un temps de comptage de 2 s/pas. L'exploitation et l'indexation des espèces minérales des diffractogrammes obtenus ont été réalisées à l'aide du logiciel EVA, à partir de la base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

2.1.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour l'observation des principaux minéraux du cortège minéralogique. Le principe de cette analyse est de focaliser, via un jeu de lentilles électromagnétiques, un faisceau d'électrons qui balaie alors la surface de l'échantillon. L'interaction des électrons avec la surface de l'échantillon donne alors naissance à diverses émissions dont celles d'intérêt pour notre étude que sont : (i) les électrons secondaires ; (ii) les électrons rétrodiffusés ; et (iii) le rayonnement X. La détection des électrons secondaires permet d'étudier principalement la topographie de l'échantillon, tandis que l'étude des électrons rétrodiffusés fournit des informations sur la morphologie et la variabilité de composition chimique de l'échantillon. Enfin, l'analyse du rayonnement X a permis d'effectuer des analyses élémentaires semi-quantitatives des échantillons (cf. II.3.3.2).

L'analyse MEB a été réalisée au Centre Européen de Céramique de Limoges sur un microscope Philips XL30 équipé d'un système de microanalyse chimique par Spectrométrie à Dispersion d'Énergie (EDS) contrôlé par le logiciel INCA (Oxford Instruments). Les images électroniques ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés (*Backscattered Electrons* - BSE) sous un vide poussé, avec une tension d'accélération des électrons de 20 kV et un courant d'environ 50 µA.

La distance de travail choisie (*Working Distance* - WD) est de 10 mm. Les analyses en microscopie électronique ont été réalisées sur la fraction sédimentaire < 63 µm. Les échantillons ont été directement déposés sur les plots. Préalablement à l'analyse, tous les échantillons ont été métallisés au carbone : l'épaisseur déposée est de 18 nm (SCD 050 Sputter Coater). Pour ce qui est des roches, l'analyse MEB a été réalisée sur lames minces, les échantillons ayant été préalablement indurés (Araldite, LRWhite, GBS).

2.2 Phases liquides

2.2.1 Généralité sur la détermination des limites de détection et de quantification des outils analytiques utilisés

La limite de détection (LD ou *Detection Limit* - DL) d'une méthode analytique représente la concentration la plus faible d'un composé pouvant être détectée mais non quantifiée dans les conditions expérimentales définies (matrice). Elle est estimée par le calcul de la moyenne de blancs d'analyse indépendants (EUP) et de 3 fois leur écart type (STD) :

$$LD = \text{Moy}(\text{BLANCS}) + 3 \times \text{STD}$$

La limite de quantification (LQ ou *Quantification Limit* - QL) d'une méthode analytique correspond à la concentration minimale la plus faible d'un composé pouvant être quantifiée (avec une incertitude acceptable) dans les conditions expérimentales définies. Elle est estimée par le calcul de la moyenne de blancs d'analyse indépendants (EUP) et de 10 fois leur écart type (STD) :

$$LQ = \text{Moy}(\text{BLANCS}) + 10 \times \text{STD}$$

Dans la suite de ce travail, les LD et LQ de l'ensemble des appareils ont été déterminées selon ces formules.

2.2.2 Quantification des concentrations de matières en suspension (MES)

La détermination des concentrations en MES a été réalisée sur les eaux de surface prélevées manuellement ou par les préleveurs automatiques, conservées non filtrées et non acidifiées à 4°C. Un volume V (en L) a été prélevé puis filtré à 0,45 µm (Nylon), les filtres ayant au préalable été pesés (m_0 , g). Une fois la filtration effectuée, le filtre contenant les matières en suspension est séché 24 h à l'étuve 105°C, puis passé au dessiccateur 1 h, et enfin pesé de nouveau (m_1 , g). La concentration de MES obtenue est donc :

$$C_{\text{MES}} (\text{g.L}^{-1}) = \frac{(m_1 - m_0)}{V}$$

2.2.3 Dosages du carbone organique total (COT) et dissous (COD)

La quantification du COT a été réalisée sur des échantillons prélevés manuellement lors d'épisodes hydrologiques importants, non filtrés, acidifiés avec une goutte d'acide phosphorique et conservés dans des tubes en verre à 4°C. La quantification du COD a été réalisée sur l'ensemble des échantillons d'eau filtrés à 0,2 µm (*in situ* ou au laboratoire), acidifiés avec une goutte d'acide phosphorique et conservés dans des tubes en verre à 4°C.

L'analyse du carbone organique a été réalisée sur un appareil Shimadzu®, modèle TOC 5050A, couplé à un passeur automatique d'échantillons ASI® 5000A. Son fonctionnement est basé sur l'oxydation thermique du carbone organique dans un four à haute température (680°C).

La concentration en carbone organique dissous est déterminée par différence entre le carbone total (CT) et le carbone inorganique (CI). Pour ce faire, deux étapes sont réalisées : (i) une étape d'acidification d'une partie de l'échantillon avec de l'acide phosphorique, transformant le carbone inorganique en CO₂. Ce dernier est alors transporté dans un flux de N₂, préalablement séché dans un tube à perméation, puis envoyé vers un détecteur infrarouge. Le détecteur intègre l'aire sous le pic qui est proportionnelle à la concentration en CI de l'échantillon ; (ii) une étape de chauffage au four à 680°C d'une autre partie de l'échantillon, transformant le CT en CO₂. Ce dernier est alors directement envoyé vers l'analyseur infrarouge. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé dans une gamme de concentrations de 0 à 10 mg.L⁻¹ à partir d'une solution mère de biphtalate de potassium (C₈H₅KO₄, M = 204,22 g.mol⁻¹, dont 96 g de carbone) conservée au froid (4°C) et à l'abri de la lumière. Les solutions étalons ont été préparées dans de l'EUP et renouvelées avant chaque analyse. Les LD et LQ calculées sont respectivement de 0,4 et 0,9 mg.L⁻¹.

2.2.4 Dosages des principales espèces anioniques et cationiques

2.2.4.1 Dosage des anions et cations par chromatographie ionique

Les principaux anions (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, F⁻) et cations (K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺, NH₄⁺) en solution ont été dosés par chromatographie ionique dans les eaux filtrées à 0,2 µm et non acidifiées.

L'analyse a été réalisée à l'aide d'une chromatographie ionique 930 Professional IC Vario (Metrohm, SAS) couplée à un passeur d'échantillons 919. Cet appareil est équipé d'un détecteur conductimétrique et d'un suppresseur chimique MSMII. La colonne utilisée pour la détection des espèces anioniques est une colonne Metrosep A supp 5-250/4.0 associée à une pré-colonne de garde Supp 4/5 Guard. L'éluant est une solution 1 mM NaHCO₃ / 3,2 mM Na₂CO₃, introduit avec un débit de 0,7 mL.min⁻¹. La colonne utilisée pour la détection des espèces cationiques est une colonne Metrosep C6-150/4.0 associée à une pré-colonne de garde C4 Guard. L'éluant est une solution 1,7 mM HNO₃ / 1,7 mM acide dipicolinique, introduit avec un débit de 0,9 mL.min⁻¹. Dans les deux cas, le volume d'échantillon injecté est de 50 µL.

L'appareil est étalonné pour l'analyse des anions et des cations à partir de deux solutions mères distinctes diluées plusieurs fois de façon à couvrir pour chaque espèce le domaine de concentration. Le traitement des données a été réalisé avec le logiciel MagIC Net 3.1. Les LQ ont été déterminées expérimentalement, tandis que les LD ont été déterminées par calcul (Tabl. II.3).

Tableau II.3. Limites de détection et de quantification des ions majeurs de la chromatographie ionique 930 Professional IC Vario.

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺
LD (µg.L ⁻¹)	0,3	6	0,9	9	X	9	7,5	1,5	3	30	15
LQ (µg.L ⁻¹)	1	20	3	30	X	30	25	5	10	100	50

2.2.4.2 Dosage de l'ammonium par spectrophotométrie

A la suite de problèmes rencontrés lors du dosage des ions ammonium en chromatographie ionique, une analyse complémentaire en spectrophotométrie a été réalisée. Le principe du dosage des ions ammonium en spectrophotométrie se base sur l'interaction du bleu d'indophénol avec les ions ammonium en milieu alcalin, selon la norme française NF T90-015-2 (AFNOR, 2001). L'intensité du complexe bleu formé, mesurée à 420 nm, est proportionnelle à la concentration en ions ammonium en solution.

Le protocole consiste en la mise en contact de 10 mL de la solution d'eau à doser avec 0,5 mL de solution complexante et chlorée (préparée par ajout de 2 g de soude, 3,8 g de citrate trisodique, et 80 mL d'EUP). L'ensemble est chauffé pendant 20 min, puis 0,4 g de sel de sodium dichloroisocyanurique sont ajoutés à cette solution, complétée à 100 mL par de l'EUP) et 0,5 mL de solution de nitroprussiate (3,5 g de phénol + 0,04 g de nitroprussiate de sodium + 100 mL d'EUP). Le mélange obtenu est alors agité, puis immédiatement placé à l'obscurité pendant 6 h. A l'issue des 6 h, 1 mL est introduit dans une cuve plastique (trajet optique de 1 cm), puis la lecture de l'absorbance est effectuée à 630 nm. L'appareil utilisé est un Cary 300 Scan UV-Visible (VARIAN), à double faisceau. La LD estimée est de 0,008 mg_{NH₄}.L⁻¹, tandis que la LQ est de 0,06 mg_{NH₄}.L⁻¹.

3. Protocoles et techniques d'étude de la concentration et de la géochimie des éléments traces métalliques

3.1 Mise en solution des éléments métalliques associés au compartiment sédimentaire et aux roches : minéralisation totale par digestion acide assistée par microondes

Les roches et sédiments ont été totalement digérés (dissous) afin de pouvoir ensuite déterminer les teneurs totales en éléments métalliques à l'aide des techniques présentées en paragraphe II.3.2. L'ensemble des réactifs employés ci-après sont de qualité compatible avec l'analyse des éléments traces.

3.1.1 Sédiments

Cette minéralisation consiste en une attaque tri-acides réalisée en système fermé au sein de tubes Teflon[®] fermés hermétiquement.

250 mg de sédiments tamisés à 63 μm ou 2 mm ont été mis au contact de 6 mL d'acide nitrique (HNO_3 69%) et 2 mL d'acide chlorhydrique (HCl 36%) et laissés sous hotte pendant 24 h pour dégazage. A l'issue de cette étape préliminaire, 1 mL d'acide fluorhydrique (HF 70%) a été rajouté à ce mélange. Les échantillons sont ensuite introduits dans un four à microondes Multiwave GO (Anton Paar) puis chauffés à 190°C pendant 1 h (rampe 0 – 190°C atteinte en 20 min). Une fois refroidi à température ambiante, l'excès d'acide fluorhydrique est complexé par ajout de 6 mL d'acide borique (H_3BO_3) 55 g.L^{-1} . Les tubes sont alors de nouveau chauffés à 180°C pendant 40 min. Les échantillons sont ensuite repris dans des fioles jaugées de 50 mL complétées au trait de jauge avec de l'EUP. Ensuite, les solutions résultantes ont été filtrées à 0,2 μm (Nylon) avant d'être analysées.

3.1.2 Roches

Les digestions acides et les dosages des échantillons de roches (analyse par ICP-MS pour les éléments traces, ICP-OES pour les majeurs, analyseur élémentaire CS pour le soufre) ont été effectués au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CRPG (Nancy) selon les protocoles développés par Carignan et al. (2001). Les échantillons ont été préalablement broyés pour les digestions acides effectuées par fusion alcaline au borate.

3.1.3 Echantillons de sédiments et roches de référence

La qualité de la minéralisation totale et de l'analyse des éléments métalliques a été vérifiée par comparaison des valeurs mesurées avec les valeurs certifiées pour trois échantillons de référence :

- échantillon de sédiments de rivière - GBW07318 (LGC-Standards) ;
- échantillon de granite – AC-E (SARM-GRPG) ;
- échantillon de basalte – BE-N (SARM-GRPG).

Les valeurs théoriques et mesurées sont reportées au sein du Tableau III.PS2 du Supplementary Material de Frémion et al. (2016) (cf. III.2.2.1).

3.2 Evaluation des concentrations en éléments métalliques dans les échantillons liquides : techniques analytiques

Les concentrations des éléments présents dans les échantillons liquides, filtrés à 0,2 µm et acidifiés par de l'acide nitrique concentré, ont été déterminées par spectrométrie d'adsorption atomique four et flamme (AAS), spectrométrie d'émission atomique à plasma micro-onde (MP-AES) ou par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Ces différentes techniques ont été mises en place suivant les concentrations et le type de matrice mises en jeu. Ainsi, pour le dosage des ET des échantillons de sédiments minéralisés, échantillons présentant de fortes concentrations en ions chlorures (dus à l'HCl utilisé lors de la minéralisation) à l'origine d'interférences polyatomiques avec le dispositif ICP-MS, seules les techniques d'adsorption et d'émission atomique ont été utilisées. Les éléments majeurs de ces mêmes échantillons ont été déterminés à l'aide du dispositif MP-AES. Enfin, les éléments majeurs et traces des échantillons d'eau ont été analysés en ICP-MS du fait des très faibles concentrations mises en jeu. On notera que pour l'ensemble de ces techniques, un étalonnage interne par ajouts dosés a ponctuellement été réalisé afin de s'assurer de l'absence d'effets de matrice.

3.2.1 Spectrométrie d'absorption atomique

Le principe de la spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'atomisation des éléments métalliques contenus dans les échantillons par chauffage. Ces atomes vont alors spécifiquement absorber des rayonnements lumineux émis par des lampes élément-spécifiques à cathode creuse. En fonction de la concentration de l'élément devant être déterminé dans l'échantillon, une partie de l'intensité des rayonnements de la lampe à cathode creuse est absorbée par les atomes formés. La concentration en élément métallique est déterminée à partir de la différence entre l'intensité du rayonnement incident non atténué et celle du rayonnement ayant traversé la solution à analyser.

3.2.1.1 Absorption atomique four graphite (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, GFAAS)

Au sein de ce dispositif, les éléments métalliques et métalloïdes sont atomisés par chauffage électrique à de très hautes températures au sein d'un four en graphite. Les éléments As, Cd, Cr, Cu, Ni et Pb ont été analysés. Les programmes et conditions d'atomisation ont été adaptés en fonction de l'élément à analyser (Tabl. II.4).

Tableau II.4. Conditions expérimentales du dosage des éléments métalliques et métalloïdes par GFAAS. ^a Limite de détection déterminée dans de l'EUP ; ^b Limite de quantification déterminée dans de l'EUP.

	Longueur d'onde (nm)	Type de four	Programme	Modificateur de matrice	Gamme d'étalonnage ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LD ^a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LQ ^b ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
As	193,7	Avec plateforme	1. 85°C – 5 s 2. 95°C – 40 s 3. 120°C – 10 s 4. 1400°C – 5 s 5. 2600°C – 5 s	Pd(NO ₃) ₂ / Mg(NO ₃) ₂	10 - 40	3,4	10,7
Cd	228,2	Sans plateforme	1. 85°C – 5 s 2. 95°C – 40 s 3. 120°C – 10 s 4. 250°C – 8 s 5. 1800°C – 6 s	X	0,5 - 2	0,05	0,13
Cr	357,9		1. 85°C – 5 s 2. 95°C – 40 s 3. 120°C – 10 s 4. 1000°C – 5 s 5. 2600°C – 6 s	X	2 - 20	0,8	2,4
Cu	324,8		1. 85°C – 5 s 2. 95°C – 40 s 3. 120°C – 10 s 4. 800°C – 8 s 5. 2300°C – 6 s	X	10 - 40	0,9	1,9
Ni	341,5		1. 85°C – 5 s 2. 95°C – 40 s 3. 120°C – 10 s 4. 800°C – 8 s 5. 2400°C – 6 s	X	10 - 40	1,3	4,2
Pb	283,3		1. 85°C – 5 s 2. 95°C – 40 s 3. 120°C – 10 s 4. 400°C – 8 s 5. 2100°C – 5 s	X	10 - 40	0,5	1,0

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre SpectrAA 880 Z avec correction d'effet Zeeman équipé d'un passeur d'échantillon GTA 100Z (Varian). Les dosages ont été effectués en duplicats. Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel SpectrAA. Les gammes d'étalonnage ont été réalisées pour chaque élément à partir de solution mères commerciales à 1 g.L⁻¹ dans l'HNO₃ 2%. Les valeurs de LD et LQ sont reportées dans le Tableau II.4.

3.2.1.2 Absorption atomique flamme (Flame Atomic Absorption Spectrometry, FAAS)

Dans le cas du dosage en FAAS, l'échantillon est atomisé dans une flamme composée d'un gaz combustible et d'un gaz d'oxydation. Le brûleur est positionné de manière à ce que la flamme soit dans le chemin de rayonnement du spectromètre. Cette technique a été utilisée pour l'analyse de Zn (213,9 nm) en présence d'une flamme air/acétylène (2:1 bar).

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre SpectrAA 220 équipé d'un passeur automatique de modèle SPS 5 (Varian). Le bruit de fond a été corrigé par une lampe au deutérium. Le traitement des données a été réalisé à l'aide du logiciel SpectrAA. De même que pour les dosages GFAAS, la gamme d'étalonnage pour l'analyse du Zn a été réalisée à partir d'une solution mère commerciale à 1 g.L⁻¹ dans l'HNO₃ 2%, dans la gamme 0,2 - 1 mg.L⁻¹. Les valeurs de LD et LQ déterminées sont respectivement égales à 21,8 et 64,7 µg.L⁻¹.

3.2.2 Spectrométrie d'émission atomique à plasma microondes (*Microwave Plasma - Atomic Emission Spectrometry, MP-AES*)

L'atomisation des éléments est réalisée dans un plasma, le passage des états de haute énergie aux niveaux fondamentaux provoque l'émission de rayonnements élément-spécifiques. Ainsi, la longueur d'onde des rayonnements est caractéristique et l'intensité est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution. Les éléments majeurs qui ont été dosés sont Al, Ca, Fe, K, Mg, Na et Si.

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre 4200 MP-AES muni d'un nébuliseur concentrique et équipé d'un passeur automatique d'échantillon de modèle ASX-520 (Agilent Technologies). L'atomisation est réalisée au sein d'un flux d'azote. L'étalonnage est réalisé pour chaque élément dans une gamme comprise entre 0 et 1000 µg.L⁻¹. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel MP Expert. Les valeurs de LD et LQ sont reportées dans le Tableau II.5.

Tableau II.5. Récapitulatif des valeurs de LD et LQ obtenues dans l'EUP pour le dosage des éléments métalliques majeurs en MP-AES.

	Al	Fe	Mn	Ca	K	Mg	Na	Si
LD (µg.L ⁻¹)	1,8	9,0	0,7	7,2	2,3	11,1	7,2	39,6
LQ (µg.L ⁻¹)	4,1	24,7	1,8	22,4	5,3	34,5	19,1	87,0

3.2.3 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, ICP-MS)

Le principe de la spectrométrie de masse à plasma avec couplage inductif repose sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Pour ce faire, l'échantillon est dans un premier temps nébulisé.

L'aérosol est ensuite transféré dans le plasma d'argon chauffé à 6000°C, ce qui permet l'ionisation des éléments. Puis, un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse qui sélectionne les ions de rapport masse/charge désiré. Ces derniers heurtent alors le détecteur qui compte alors le nombre de coups, signal proportionnel à la concentration de l'élément en solution.

Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre de masse 7700x ICP-MS couplé à un passeur automatique de modèle AS 90 (Agilent Technologies). Une pompe péristaltique permet l'introduction de la solution dans la chambre de vaporisation où il est transformé en microgouttelettes en présence d'argon. La conversion du nombre de coups en concentration est réalisée grâce à l'utilisation d'étalons externes dans une gamme comprise entre 0 et 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ préparés à partir d'une solution commerciale multiéléments 10 mg.L^{-1} (Carlo Erba) ainsi que d'un standard commercial interne contenant les éléments Ga, In et Bi (Carlo Erba). Les LD et LQ des éléments métalliques ainsi que les valeurs mesurées pour un échantillon certifié SLRS-5 sont reportées dans le Tableau V.PS1 du Supplementary Material de l'article de Frémion et al. (2016b) (cf. V.1.1).

3.3 Évaluation de la spéciation des éléments métalliques du compartiment sédimentaire et des roches

3.3.1 Étude du fractionnement des éléments métalliques par voie indirecte

3.3.1.1 Spéciation « chimique » par extractions sélectives

- Spéciation du chrome

La teneur en Cr(VI) a été déterminée selon la méthode MA 200-CrHex 1.0 (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2003). L'extraction de Cr (VI) se fait en milieu fortement basique et à chaud (90°C) sur des sédiments humides tamisés à 2 mm. Puis, le Cr(VI) réagit avec le diphényl-carbazide (DPC) pour former un complexe rose-violet en milieu acide, dont l'absorbance à 540 nm est proportionnelle à la concentration du Cr(VI) en solution.

1 g de sédiment est introduit dans un erlenmeyer avec 40 mL d'une solution de NaOH (0,5 M) et de Na_2CO_3 (0,28 M). Le mélange est chauffé pendant 1 h à 90°C puis filtré. Le filtrat est ensuite ramené à un pH compris entre 7 et 8 et de nouveau filtré. 5 mL de filtrat sont mélangés à 4 mL de H_2SO_4 1 M, 800 μL d'EUP et 200 μL de DPC 0,5 % préparé dans de l'acétone. Après 5 min de repos à l'obscurité, nécessaire pour la formation du complexe, l'analyse est réalisée à 540 nm. La concentration est obtenue par l'utilisation d'une droite d'étalonnage établie dans les mêmes conditions à partir du dichromate de potassium (0,2 à 1 mg.L^{-1}). La concentration de Cr(III) est alors calculée par simple différence entre le Cr total (déterminé après minéralisation totale) et le Cr(VI).

- Spéciation de l'arsenic

La quantification des différentes formes d'As a été réalisée selon la méthode décrite par Montperrus et al. (2002). Elle a été effectuée par chromatographie liquide haute performance (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC) couplée à une détection par fluorescence atomique (*Atomic Fluorescence Spectrometry* - AFS) avec génération d'hydrures (*Hybride Generation* - HG). Les différentes formes de l'arsenic (As(III), As(V) et les formes méthylées) sont séparées par chromatographie puis volatilisées exclusivement sous forme d'arsine AsH_3 en présence d'un réducteur, le tétraborohydrate de sodium (NaBH_4).

La quantification des différentes espèces d'As des eaux interstitielles a été effectuée sur des échantillons de 5 mL mis en présence *in situ* avec 0,2 g d'EDTA disodique et acidifiés avec 50 μL d'HCl 0,01 M. La spéciation de l'As des sédiments a quant à elle été réalisée sur des échantillons humides après extraction en milieu acide et à chaud (90°C). Pour ce faire, 500 mg de sédiments humides ont été mis au contact avec 25 mL d'une solution d'acide phosphorique 0,3 M / acide ascorbique 0,1 M dans un tube en Téflon® (Sadée *et al.* (2016) ; Montperrus *et al.* (2002)). La solution a ensuite été portée à 80°C pendant 20 min. Après refroidissement, la solution est transférée dans une fiole jaugée de 50 mL complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Le surnageant est enfin filtré à 0,2 μm .

Les solutions récupérées (eaux interstitielles ou surnageant d'extraction) sont successivement introduites dans la colonne chromatographique de modèle Hamilton PRP-X100. Le volume d'échantillon injecté est de 50 μL . L'éluant est un tampon phosphate (30 mM $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), ajusté à pH 6,9 par ajout de NH_3 , introduit avec un débit de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La génération d'hydrure transforme l'As ionisé sous forme de gaz (AsH_3) dans un flux d'argon, alors envoyé vers le détecteur AFS de modèle PSA Analytical Millenium System qui quantifie l'As. L'hydruration a été effectuée par une solution de NaBH_4 (14 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) en présence d'HCl (3 M), injectée à un débit de 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

3.3.1.2 Spéciation « opérationnellement définie » : extractions séquentielles

Les extractions séquentielles correspondent à des extractions successives effectuées à l'aide de réactifs chimiques. Ces réactifs imposent des conditions chimiques différentes entraînant la solubilisation des éléments métalliques par échange d'ions, désorption ou dissolution de phases porteuses. Compte tenu d'une sélectivité imparfaite des solutions d'extraction et d'autres biais tels que des phénomènes de réadsorption, les extractions séquentielles sont dites « opérationnellement définies ».

- Extractions séquentielles des éléments métalliques cationiques

Initialement mise en place à la fin des années 70 par Tessier *et al.* (1979) sur des sédiments de rivières, cette méthode a fait l'objet d'une normalisation européenne en 1993 par le Bureau Communautaire de Référence (BCR), actuellement nommé Standards Measurements and Testing Programme (SMTP) (Ure *et al.*, 1993 ; Bacon & Davidson, 2008). 4 fractions, de mobilités décroissantes, ont été opérationnellement définies : (i) fraction « échangeable et faiblement adsorbée » ; (ii) fraction « réductible », correspondant aux éléments métalliques associés aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse ;

- (iii) fraction « oxydable », regroupant les métaux liés à la matière organique et aux sulfures ;
- (iv) fraction « résiduelle », regroupant les métaux associés à la matrice silicatée.

Les extractions séquentielles des éléments métalliques cationiques ont été réalisées à partir du protocole développé par le BCR et accéléré par ultrasons (Pérez-Cid *et al.*, 1998) (Tabl. II.6). Ces derniers ont été produits par une sonde SONOPULS GM 70 (BANDELIN) avec un mode de fonctionnement continu. Le protocole a été effectué sur 500 mg d'échantillon de sédiments secs préalablement tamisés à 2 mm ou 63 µm.

Tableau II.6. Protocole d'extractions séquentielles accéléré par ultrasons
(Pérez-Cid *et al.*, 1998)

Fractions	Extractants	Puissance et durée des ultrasons
Fraction « échangeable et faiblement adsorbée »	20 mL d'acide acétique 0,11 M	20 W durant 7 min
Fraction « réductible »	20 mL d'hydroxylamine hydrochloride 0,1 M (ajusté à pH 2 à l'aide d'acide nitrique)	20 W durant 7 min
Fraction « oxydable »	10 mL d'H ₂ O ₂ 30%, 25 mL d'acétate d'ammonium 1 M (ajusté à pH 2 à l'aide d'acide nitrique)	20 W durant 2 min, 20 W durant 6 min
Fraction « résiduelle »	Minéralisation totale (cf. II.3.1)	Digestion assistée par microondes

Après chaque extraction, des centrifugations ont été réalisées à 8000 *g* pendant 20 min (centrifugeuse Multifuge X3 FR, Thermo Scientific). Les surnageants d'extraction ont été filtrés à l'aide de filtres seringues 0,2 µm (Nylon) et acidifiés à l'acide nitrique concentré. Entre chacune des quatre extractions, les culots ont été lavés avec 10 mL d'EUP (remise en suspension manuelle, 3 min) afin de limiter les interférences entre les différents réactifs. Le dosage des éléments métalliques dans les quatre fractions a été effectué par ICP-MS ou spectrométrie d'absorption atomique. L'étalonnage a été effectué dans les différentes solutions d'extraction. Les concentrations des éléments métalliques des différentes fractions ont été comparées aux teneurs totales obtenues indépendamment suite aux minéralisations totales.

- Extractions séquentielles spécifiques pour l'arsenic

L'utilisation de la procédure d'extractions séquentielles du BCR est discutable pour l'étude de la distribution des éléments anioniques car leur état d'oxydation peut être modifié par les réactifs employés qui possèdent des propriétés oxydantes ou réductrices, et leur mobilité est défavorisée par les pH mis en jeu. Par conséquent, afin de ne pas fausser les résultats d'extraction pour As, un protocole adapté proposé par Javed *et al.* (2013) a été utilisé. Le choix a été fait de modifier l'extractant de la fraction associée au fer cristallin d'après les recommandations de Wenzel *et al.* (2001).

Sept fractions, de mobilités décroissantes, ont été choisies et opérationnellement définies : (i) As faiblement adsorbé ; (ii) As fortement adsorbé ; (iii) As lié aux carbonates ; (iv) As associé aux oxyhydroxydes amorphes ; (v) As coprécipité avec les oxyhydroxydes cristallins ; (vi) As lié à la fraction oxydable ; et (vii) As lié à la fraction résiduelle (Tabl. II.7). Ce protocole a été réalisé sur 500 mg d'échantillon de sédiments préalablement tamisés à 2 mm ou 63 µm.

Tableau II.7. Protocole d'extractions séquentielles de l'arsenic
(Javed et al., 2013 ; Pérez-Cid et al., 1998 ; Wenzel et al., 2001)

Fractions	Extractants	Conditions expérimentales
As « échangeable et faiblement adsorbé »	20 mL d'acétate de sodium 1 M (ajusté à pH 8,2)	100 rpm durant 2 h
As « échangeable et faiblement adsorbé »	20 mL de phosphate de sodium 1 M (ajusté à pH5)	100 rpm durant 16 h
As « lié aux carbonates »	20 mL d'acétate de sodium 1 M (ajusté à pH 5)	100 rpm durant 5 h
As « coprécipité avec les oxyhydroxydes de Fe-Mn-Al amorphes »	20 mL de réactif de Tamm's 0,2 M (ajusté à pH 3)	100 rpm durant 2 h à l'obscurité
As « coprécipité avec les oxyhydroxydes de Fe-Mn-Al cristallins »	20 mL de réactif de Tamm's 0,2 M + acide ascorbique 0,1 M (ajusté à pH 3,25)	96°C durant 30 min (modifié d'après Wenzel et al. 2001)
As « lié à la matière organique et aux sulfures »	10 mL d'H ₂ O ₂ 30%, 25 mL d'acétate d'ammonium 1 M (ajusté à pH 2 à l'aide d'acide nitrique)	20 W durant 2 min, 20 W durant 6 min (d'après Pérez-Cid et al., 1998)
As « résiduel »	Minéralisation totale (cf. II3.1)	Digestion assistée par microondes

Les surnageants et culots ont été traités de la même manière que pour l'extraction des éléments cationiques. Le dosage des éléments métalliques dans les sept fractions a été effectué par ICP-MS. Les pourcentages de solubilisation des éléments métalliques pour chaque fraction ont été obtenus par comparaison des concentrations extraites avec les teneurs totales obtenues indépendamment par minéralisations totales.

3.3.2 Etude du fractionnement des éléments métalliques par voie directe : spéciation « solide » et analyse semi-quantitative

Le couplage MEB-EDS a été employé dans le but d'obtenir des informations sur la composition et la morphologie des phases porteuses des éléments métalliques des sédiments et des roches. Pour ce faire, des analyses élémentaires ponctuelles ont été effectuées grâce aux émissions de rayons X. Les raies d'émissions X sont caractéristiques des transitions électroniques d'un élément métallique donné. Ces analyses en microscopie électronique ont été réalisées sur les :

- Sédiments (< 63 µm) et roches non traités ;
- Sédiments séparés par liqueur dense de polytungstate de sodium ($3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ce qui permet la séparation des minéraux en fonction de leur densité. Ce traitement a donc permis de concentrer les fractions minérales denses, c'est-à-dire notamment les oxydes, les ferromagnésiens et les sulfures, connus pour leur grande affinité envers les éléments métalliques, au contraire des minéraux légers (feldspaths et quartz) intervenant peu dans la sorption des éléments métalliques. Cette liqueur dense a été utilisée car, au contraire des autres composés chimiques de séparations (bromoforme, tétrabromoéthane), le polytungstate de sodium est un composé peu toxique et recyclable. La densité de la liqueur choisie pour la séparation de ces deux types de minéraux a été fixée à 2,8 (Torresan, 1987). Pour ce faire, 10,97 mL d'eau ultrapure ont donc été ajoutés à 50 g de $3\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 9\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le mélange a ensuite été agité intensément jusqu'à dissolution complète du solide. Puis, 6 mL de liqueur dense ont été versés sur 1 g de sédiments dans un flacon de faible diamètre. Le mélange obtenu a ensuite été passé pendant 30 min aux ultrasons afin de favoriser la désagrégation des particules sédimentaires et leur contact avec la liqueur. Enfin, les échantillons ont été laissés au repos pendant 24 h afin de permettre la séparation densimétrique. A la suite des 24 h de séparation, les composés surnageants ont été récupérés par pipetage, séparés par filtration (0,45 µm, Nylon) et abondamment lavés avec de l'EUP. Quant au culot, il a été récupéré sur un second filtre (0,45 µm, Nylon) et lui aussi lavé à l'EUP. Enfin, il a été séché à l'étuve 40°C (30 min) et directement déposé sur les plots. A la fin de la séparation, la liqueur dense est régénérée par séchage du filtrat à l'étuve 40°C.

Le matériel et la technique de métallisation au carbone sont ceux présentés dans le paragraphe II.2.1.4.2.

3.4 Lien entre la mobilité des éléments métalliques et les conditions physicochimiques : extractions cinétiques, sélectives et réacteurs

De nombreuses méthodes ont été mises au point afin d'étudier le comportement et la mobilité des éléments métalliques des sédiments. Elles consistent généralement à suivre des concentrations en éléments métalliques de sédiments libérées dans la colonne d'eau en fonction du temps et dans des conditions physicochimiques données. Ces méthodes adoptent une démarche purement quantitative, c'est-à-dire qu'au contraire des extractions séquentielles, elles sont réalisées sans prendre en compte les formes chimiques sous lesquelles se trouvent les éléments métalliques extraits. Afin de déterminer ces différentes formes chimiques potentielles, des analyses complémentaires de fractionnement chimique décrites précédemment (cf. II.3.3.1) ou de modélisation (cf. II.4.3) peuvent être réalisées.

3.4.1 Cycles d'humidification/séchage des sédiments

La mobilité des éléments métalliques associés aux sédiments lors de périodes successives d'assec et de remise en suspension, comme cela peut être le cas en période d'étiage ou bien à la suite d'opérations d'entretien sur les retenues, a été testée en conditions de laboratoire.

Les expériences ont été réalisées avec deux rapports solide/liquide fixés à 10 et 50 g.L⁻¹. Elles ont été menées sur la fraction sédimentaire < 63 µm dans des flacons indépendants de 25 mL en PEHD afin de limiter l'adsorption des éléments métalliques sur les parois. Les sédiments ont été mis en suspension dans l'eau pendant 12 h, sous agitation continue à l'aide d'une table d'agitation HS501-digital à une vitesse de 180 rpm. Ensuite, le surnageant est extrait par centrifugation, filtré à 0,2 µm (Nylon) puis acidifié avec de l'HNO₃ concentré. Les sédiments sont quant à eux introduits à l'étuve 35°C pendant 12 h. A l'issue de cette incubation, ils sont remis en suspension dans de l'eau durant 12 nouvelles heures. 8 cycles successifs d'humidification/séchage ont été réalisés. Les dosages des éléments métalliques solubilisés ont été effectués par ICP-MS.

3.4.2 Cinétiques de solubilisation des éléments métalliques

Des expériences ont été réalisées afin de déterminer la cinétique des processus de désorption des éléments métalliques et leur degré de mobilité. Les teneurs solubilisées ont été comparées avec les teneurs totales dans les sédiments, données obtenues indépendamment par minéralisation totale.

Dans le cadre de ce travail, les expériences ont été réalisées dans de l'EUP, avec un rapport sédiments secs/eau fixé à 1 g.L⁻¹. Elles ont été menées sur la fraction sédimentaire < 63 µm dans des flacons indépendants de 100 mL en PEHD. Les flacons ont été maintenus fermés, à 20 ± 2°C et sous agitation continue sur une table d'agitation HS501-digital à une vitesse de 180 rpm. Les cinétiques de désorption ont été étudiées à pH6 et 9, le pH étant ajusté durant les expérimentations par micro-ajouts d'HNO₃ ou de NaOH.

Les extractions ont été arrêtées après un temps de contact sédiments/eau de 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 8 ; 24 ; 48 ; 72 ; 120 ; 144 ; 168 ; 216 ; 264 et 288 h. Les échantillons ont été filtrés à 0,2 µm (Nylon) puis acidifiés avec HNO₃ concentré (69%). Les dosages des éléments métalliques ont été effectués par ICP-MS.

3.4.3 Mobilité des éléments métalliques en réacteurs fermés en fonction du pH, du ratio Solide/Liquide (S/L) et du potentiel redox (Eh)

La solubilité des éléments métalliques a été testée vis-à-vis des paramètres physicochimiques pH, ratio S/L et Eh, par le biais de tests en flacon. Ils ont été réalisés pour un temps de pseudo-équilibre déterminé grâce aux cinétiques de solubilisation des éléments métalliques (cf. II.3.4.2).

Les conditions expérimentales (température, type des flacons, mode d'agitation) de ces expériences sont également similaires à celles des cinétiques de désorption. Ces expériences ont été réalisées sur des sédiments secs ou humides de granulométrie inférieure à 63 µm ou 2 mm. Afin de respecter le ratio S/L, le taux d'humidité des échantillons non séchés a été pris en compte. Une fois le pseudo-équilibre atteint, les paramètres physicochimiques (pH, Eh, conductivité, O₂ dissous, température) des surnageants ont été mesurés puis les échantillons ont été filtrés à 0,2 µm (Nylon) et enfin acidifiés avec HNO₃. L'analyse a par la suite été effectuée par ICP-MS.

L'effet du pH sur la solubilisation des éléments métalliques a été testé dans la gamme 4-10. Les expériences ont été réalisées indépendamment sur des sédiments séchés et humides, pesés précisément afin d'avoir un ratio S/L final de 1 g.L⁻¹. La phase liquide utilisée a été EUP ou de l'eau de surface du site d'étude. L'ajustement du pH a été effectué tous les jours par ajout de NaOH ou HNO₃. Bien que ce dernier possède des propriétés oxydantes, et donc par conséquent affecte directement les conditions d'oxydoréduction de la suspension, son utilisation a été préférée à celle d'autres acides, comme conseillé par Kosson et al. (2002), afin de minimiser les risques de précipitation et de complexation des éléments métalliques en solution ainsi que les problèmes d'interférences analytiques observés avec d'autres acides. Après 288h de contact, les solutions ont été filtrées à 0,2 µm (Nylon) puis acidifiées à l'HNO₃ concentré.

L'effet du ratio S/L a quant à lui été testé pour huit rapports S/L (0,05 ; 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 4 ; 5 et 8 g.L⁻¹). Les ratios sédiments/eau testés n'ont pas dépassé les 8 g.L⁻¹, seuil réglementaire maximal de gestion des stocks sédimentaire par chasse d'hydrocurage du site d'étude. Ces expérimentations ont été réalisées dans de l'EUP ou de l'eau de surface à pH libre. Le pH dépend alors majoritairement du pouvoir tampon des sédiments et de l'eau naturelle quand elle est utilisée. Comme dans le cas du pH, les expériences ont été réalisées de manière indépendante sur des sédiments secs et humides.

Enfin, l'effet du Eh sur la solubilisation des éléments métalliques a été évalué en utilisant des solutions d'ascorbate de sodium (C₆H₇NaO₆) de concentrations croissantes pour imposer des conditions réductrices de plus en plus fortes. Ce réactif a été choisi car il est connu pour sa qualité d'agent réducteur des oxydes de fer et de manganèse sans modifier significativement le pH (Pareuil *et al.*, 2008). Les sédiments secs ou humides ont été mis en contact avec des solutions d'ascorbate de concentrations différentes (0,005 ; 0,01 ; 0,04 ; 0,05 ; 0,08 ; 0,1 ; 0,5 et 1 M) pour un ratio S/L de 1 g.L⁻¹. La gamme de Eh balayée est comprise entre -40 et +460 mV. L'ascorbate de sodium a été préparé dans de l'EUP. Le pH des échantillons n'a pas été fixé : il est donc imposé par la nature de la solution d'extraction. Préalablement au dosage des éléments métalliques solubilisés, une minéralisation acide assistée par microondes des échantillons a été réalisée afin de limiter les effets de matrice en lien avec la présence d'ascorbate de sodium. Adaptée de la norme EPA 3015, 5 mL d'échantillon de surnageant filtré à 0,2 µm ont été mis au contact de 3 mL d'H₂O₂ 30% et 3 mL d'HNO₃ 69% dans des tubes Téflon[®]. L'ensemble a été porté à 165°C pendant 10 min, puis à 170°C pendant 10 min supplémentaires au sein du dispositif Multiwave GO (Anton Paar). Les échantillons sont ensuite repris dans des fioles jaugées de 20 mL complétées au trait de jauge avec de l'EUP.

3.4.4 Abaissement/élévation des conditions d'oxydoréduction et resuspension des sédiments en conditions contrôlée de pH : réacteur contrôlé ez-Control

Afin de simuler des changements de conditions d'oxydoréduction sans ajout de réactifs chimiques, le dispositif ez-Control (Applikon Biotechnology®) du Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (CEREGE) d'Aix-en-Provence a été utilisé. Un échantillon de sédiments humides prélevé au sein de la retenue a ainsi été soumis à des épisodes successifs de remobilisation en conditions contrôlées de pH et Eh au sein de la cuve hermétique (3 L) du réacteur.

L'abaissement du Eh a été réalisé par insufflation de N₂, tandis que les conditions oxydantes ont été imposées par insufflation d'air directement dans la cuve à l'aide d'une pompe péristaltique réglée sur un débit de 480 mL.min⁻¹. L'agitation a été effectuée à l'aide d'un système de pales (200 rpm) combiné à un barreau magnétique.

Le ratio S/L choisi pour les expérimentations est de 1 g.L⁻¹ : afin de respecter ce ratio S/L, le taux d'humidité des échantillons a été pris en compte. Ainsi, 11,1 g de sédiment humide ont été introduits dans 2,8 L d'eau de la retenue préalablement désoxygénée par insufflation de N₂. Deux expériences ont été réalisées avec ce ratio S/L : (i) pH fixé à 6, et (ii) pH fixé à 5 par ajout d'HNO₃ ou NaOH 0,1 M. L'impact de telles conditions de pH et Eh vis-à-vis de l'évolution des teneurs en éléments métalliques solubilisées a été étudié en prélevant à intervalles de temps réguliers 3 mL de la phase dissoute. Tous les prélèvements ont été filtrés à 0,2 µm (Nylon), acidifiés avec une goutte d'HNO₃ concentré puis analysés par ICP-MS. L'évolution des paramètres physicochimiques a été enregistrée en continu au cours des expérimentations à l'aide des logiciels BioexpertLife et HDM. La température (°C), pH et oxygène dissous (% saturation) ont été mesurés toutes les minutes dans la solution, la sonde pH ayant été préalablement étalonnée, tandis que le Eh (mV) a été mesuré toutes les 10 s à l'aide d'une sonde Hamilton (Ag/AgCl, KCl 3 M) elle aussi préalablement calibrée.

4. Calculs, analyses statistiques et modélisation

4.1 Calculs

4.1.1 Estimation de l'intensité et de la nature de la contamination métallique du compartiment sédimentaire : facteur d'enrichissement (*Enrichment Factor* – EF)

Pour discriminer l'origine naturelle ou anthropique des éléments métalliques, un EF a été calculé. Le principe du calcul de cet indice repose sur la comparaison des teneurs en éléments métalliques au sein du compartiment sédimentaire par rapport à celles du fond géochimique (Barbieri, 2016). Ce dernier a été adapté localement aux concentrations en éléments métalliques des roches prélevées sur le site, et nationalement aux concentrations moyennes des éléments métalliques des sédiments des cours d'eau français, concentrations regroupées au sein de la base de données FOREGS. Dans les deux cas, le calcul a été normalisé par la teneur d'un élément métallique réputé relativement conservatif et invariant.

Les éléments Al, Fe, Cs, Li, Rb ainsi que Sc sont les plus couramment utilisés (Ackermann, 1980 ; Windom *et al.*, 1989 ; Loring, 1991 ; Grousset *et al.*, 1995 ; Summers *et al.*, 1996 ; Delgado *et al.*, 2010 ; Barbieri, 2016). Dans le cadre de ce travail, l'aluminium a été choisi comme élément de référence dans la mesure où il est présent en forte concentration dans la matrice phyllosilicatée tout en étant peu affecté par les processus diagénétiques. Cela permet d'estimer l'augmentation de la quantité d'un élément dans les sédiments par rapport à la quantité de ce même élément dans un échantillon de référence (roche mère) et ainsi quantifier un potentiel apport anthropique. Ainsi, le calcul de l'EF a été réalisé selon l'équation suivante :

$$EF = \left(\frac{[EM]}{[Al]} \right)_{\text{sédiments}} \times \left(\frac{[Al]}{[EM]} \right)_{\text{roches/FOREGS}}$$

Les valeurs de facteurs d'enrichissement obtenues ont été comparées avec le système de classification proposé par Sakan *et al.* (2014) (Tabl. II.8).

Tableau II.8. Seuils de facteurs d'enrichissement et conséquences sur le milieu (Sakan *et al.*, 2014).

	Enrichissement
EF < 1	Nul
1 ≤ EF ≤ 3	Mineur
3 ≤ EF ≤ 5	Modéré
5 ≤ EF ≤ 10	Modérément sévère
10 ≤ EF ≤ 25	Sévère
25 ≤ EF ≤ 50	Très sévère
EF > 50	Extrêmement sévère

4.1.2 Flux de MES et éléments métalliques

Les concentrations en MES et éléments métalliques des échantillons d'eau, obtenues lors des suivis de terrain de 19 mois (cf. II.1.3.1.1), ont été couplées aux débits sur différentes périodes de temps (journée, année) afin d'estimer les flux transportés dans le cours d'eau. Dans le cadre de ce travail, du fait du type de prélèvement ou de la filtration (0,45 et 0,2 µm), seule la charge sédimentaire en suspension et les éléments métalliques dissous ont été estimés, selon les formules :

$$\Phi_{MES}(X_i) = \int_T \varphi_{MES}(X_i, t) dt$$

$$\Phi_{EM}(X_i) = \int_T \varphi_{EM}(X_i, t) dt$$

Avec $\Phi_{MES}(X_i)$ et $\Phi_{EM}(X_i)$, respectivement le flux total de particules et éléments métalliques X_i exprimé en kg par unité de temps sur la période T , $\varphi_{MES}(X_i, t)$ et $\varphi_{EM}(X_i, t)$, la masse de particules ou éléments métalliques dissous à un instant t .

Les incertitudes sur les calculs de flux ont été estimées en sommant les différentes sources d'erreurs qui entrent en jeu dans le calcul du flux global, à savoir celle réalisée indépendamment sur la détermination de la concentration instantanée en MES ou en éléments métalliques, et celle réalisée sur la mesure du débit instantané. Ainsi, la variance relative du flux instantané peut s'exprimer comme la somme des variances relatives liées au débit et à la concentration en MES ou métaux. Dans le cadre de ce travail, on simplifiera le calcul en considérant une unique valeur de variance pour l'ensemble des stations de mesure, indépendamment du temps, que le prélèvement soit réalisé de manière manuelle ou automatique. L'incertitude sur les valeurs de débit provient essentiellement de la mesure en elle-même. Ces valeurs ont été fournies et mesurées par la société EDF à l'amont et à l'aval de l'ouvrage, l'incertitude maximale a été estimée à 10%. L'incertitude sur la mesure des teneurs en MES et en éléments métalliques dissous est quant à elle multiple car liée non seulement à la méthode d'analyse, mais aussi à l'échantillonnage du fait de l'hétérogénéité spatiale de la concentration dans la section échantillonnée du cours d'eau, c'est-à-dire sur ses composantes verticales et horizontales. D'après les travaux de Ghestem (2009), ainsi que ceux de Le Coz *et al.* (2012) et Antoine *et al.* (2013), l'incertitude globale moyenne sur les concentrations en MES et éléments traces métalliques (As, Cr, Cu, Ni et Zn) a été estimée à 20%.

4.2 Analyses statistiques

4.2.1 Analyse par composantes principales (ACP ou *Principal Component Analysis* – PCA)

L'ACP est une méthode statistique descriptive qui a été utilisée afin d'évaluer graphiquement les relations de corrélation et anti-corrélation se développant entre les variables physicochimiques (concentrations en éléments métalliques, granulométrie, teneur en matière organique, CEC, ...) des échantillons de sédiments prélevés.

Deux variables sont considérées comme corrélées lorsqu'elles sont proches du cercle de corrélation (-1 ou +1) et proches entre elles dans l'espace. Les données entrées dans le logiciel Systat 12 sont les concentrations en éléments métalliques ainsi que les variables compositionnelles des sédiments (granulométrie, teneur en matière organique, HI, pH, CEC). Préalablement à l'utilisation de l'ACP, des tests ont été effectués afin de tester la normalité de ces variables. Ces dernières ont ensuite été transformées en log à l'aide du logiciel, à l'exception du pH, de la CEC et de l'indice hydrogène (HI). Les données de sortie représentent les corrélations entre ces différentes variables.

4.2.2 Régression des moindres carrés partiels (*Partial Least Squares* – PLS)

La PLS est une méthode statistique destinée à prédire et quantifier les corrélations entre les variables, et non pas simplement à les identifier comme cela est le cas de la PCA. Pour ce faire, elle procède de manière indirecte en extrayant des composantes générales T d'après les variables explicatives X afin de décrire le plus fidèlement possible des composantes U décrivant les variations des variables Y à expliquer.

Il s'agit d'une méthode qui fonctionne par itérations, les composantes T et U étant choisies pour obtenir une liaison optimale, c'est-à-dire que l'on cherche les directions de l'espace des variables explicatives liées aux plus fortes variations dans l'espace des variables expliquées. Dans le cadre de ce travail, les tests PLS ont été utilisés afin d'expliquer la variation des concentrations de chaque élément métallique des échantillons de sédiments prélevés par leur granulométrie (<63 μm) et leur teneur en matière organique. Ces analyses ont été réalisées sur des données transformées en log car cette transformation améliore la normalité des données.

4.2.3 Analyse compositionnelle

L'analyse compositionnelle est une méthode statistique qui a été utilisée afin d'évaluer les relations et variations relatives des éléments métalliques associés aux sédiments les uns par rapport aux autres au sein du cours d'eau. Cela permet d'identifier des groupes d'éléments qui varient ensemble et des éléments qui ont un comportement indépendant. Elle a été réalisée sur les concentrations en éléments métalliques, préalablement transformées en log ratio centré (LRC), à l'aide du logiciel CoDaPack (Comas & Thio-Henestrosa, 2011). Par principe, ces données sont considérées comme ayant le même poids, strictement positives et faisant partie d'un ensemble clos (sous-composition) sommant à 100% (Aitchison, 1986). Ainsi, cela signifie que les éléments métalliques non dosés n'interviennent pas dans les résultats, que chaque donnée est dépendante des autres et donc que toute augmentation d'une composante est accompagnée d'une réduction d'au moins une autre composante. Par conséquent, comme énoncé par plusieurs auteurs, chaque composante ne peut pas être interprétée indépendamment des autres car une partie de l'information concernant une variable est contenue dans les autres variables (Aitchison, 1986 ; Pawlowsky-Glahn & Egozcue, 2006 ; Bábek *et al.*, 2015).

4.3 Modélisation de la spéciation chimique en solution

Le logiciel Visual MINTEQ version 3.0 (Gustafsson, 2011) a été utilisé afin d'évaluer la spéciation des éléments métalliques en solution. Le modèle NICA-Donnan a été utilisé afin de représenter la matière organique dissoute. Ces résultats renseignent sur la mobilité et la toxicité des éléments métalliques dans les différentes phases liquides étudiées et leur évolution en fonction des variations des conditions physicochimiques. De plus, cela a permis d'estimer la possibilité thermodynamique de formation de phases minéralogiques qui peuvent limiter la solubilisation des éléments métalliques.

Les données d'entrée sont les concentrations en éléments métalliques, les concentrations en COD ainsi que les paramètres physicochimiques (pH, Eh, système en équilibre avec P_{CO_2} atmosphérique, température). Un calcul de l'équilibre thermodynamique du système est alors effectué en tenant compte de la force ionique calculée et de la température. Les données de sortie représentent la distribution et la forme des différents éléments métalliques en solution en équilibre avec les phases solides susceptibles de se former. Les indices de saturation renseignent sur les phases solides minérales susceptibles de se former sur des critères purement thermodynamiques.

**CHAPITRE III : QUALITÉ DES SÉDIMENTS
DE SURFACE DU BASSIN DE LA RIVIÈRE
RHUE AU NIVEAU DE LA RETENUE DE
VAUSSAIRE**

CHAPITRE III : QUALITÉ DES SÉDIMENTS DE SURFACE DU BASSIN DE LA RIVIÈRE RHUE AU NIVEAU DE LA RETENUE DE VAUSSAIRE

Avant d'analyser les conséquences de l'exploitation hydroélectrique du site de Vaussaire sur la qualité des eaux de la rivière Rhue lors de la remobilisation des stocks sédimentaires accumulés, il est indispensable d'étudier dans un premier temps la composition chimique et minéralogique de ces derniers. L'origine, les ordres de grandeur et l'étendue spatiale de la contamination en éléments métalliques doivent également être détaillés.

Les résultats de cette partie sont regroupés dans l'article intitulé « Influence of dams on sediment continuity: A study case of a natural metallic contamination » (*Science of The Total Environment*, vol. 547, 282-294). L'article est précédé d'une description du site d'étude afin de pouvoir appréhender les enjeux environnementaux et économiques afférents, et comprendre la gestion spécifique dont il fait l'objet. Des résultats complémentaires à l'échelle méso à microscopique des sédiments et roches sont aussi présentés, permettant de préciser l'origine des ET et d'identifier les phases porteuses à l'échelle du bassin versant.

1. Description et caractérisation générale du bassin d'étude

1.1 Un bassin présentant un réseau hydrographique dense caractérisé par des activités hydroélectriques intenses

1.1.1 Cadre géographique et hydrologique

1.1.1.1 La rivière Rhue : un cours d'eau majeur de Haute-Dordogne

La Dordogne, fleuve du Centre Ouest de la France, prend sa source à 1737 m d'altitude au Puy de Sancy, dans le Puy de Dôme, le plus haut sommet du Massif central (Fig. III.1). Elle s'écoule sur un linéaire de 476 km et forme avec la Garonne, dans sa partie aval, le plus grand estuaire d'Europe : la Gironde (Fig. III.1A). Le débit moyen annuel de la Dordogne à sa confluence avec la Garonne est de $380 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui en fait le cinquième fleuve de France (indice de Strahler 7). La Dordogne draine un bassin versant d'environ 24500 km^2 (soit $1/20^{\text{e}}$ du territoire national) constitué de près de 5300 km de cours d'eau d'au moins 15 km de long. Ce bassin est composé de quatre sous-bassins principaux : Isle-Dronne, Vézère, Cère et Dordogne. Il s'étend sur 11 départements avec une faible densité de population par rapport à la moyenne nationale ($45 \text{ hab} \cdot \text{km}^{-2}$ vs $188 \text{ hab} \cdot \text{km}^{-2}$, un peu plus d'un million d'habitants en hiver, données INSEE).

À la tête du bassin de la Dordogne, c'est-à-dire dans sa partie orientale, se situe la Haute-Dordogne. La zone concernée représente environ 2000 km^2 , soit 8% de la superficie du bassin de la Dordogne (Fig. III.1B). Sur ce secteur, la rivière Dordogne s'écoule sur 55 km, de sa source au barrage de Bort-les-Orgues, et elle conflue avec six cours d'eau principaux :

- En rive droite : le Chavanon (27,8 km, Strahler 4, Q_{moy} à Messeix = $6,40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), le Dognon (26 km, Strahler 1) et le Lys (17 km, Strahler 1) ;
- En rive gauche : la Mortagne (17 km, Strahler 1), la Burande (27 km, Strahler 3, Q_{moy} à Singles = $2,98 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), la Tialle (22 km, Strahler 2, Q_{moy} à La Pradelle = $1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), **la Rhue** (57 km, Strahler 4, Q_{moy} à Egliseneuve d'Entraigues = $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Au sein de ce réseau, la rivière Rhue tient une place prépondérante (Fig. III.1C). En effet, son bassin couvre une surface de 896 km^2 , soit 45% de la superficie totale du bassin versant de la Haute Dordogne (3,6% du bassin de la Dordogne). Il traverse trois départements : le Puy-de-Dôme, le Cantal et la Corrèze. Son bassin versant est délimité dans sa partie sud par les monts du Cantal, les monts du Cézallier au Nord-Est, les monts Dore dans sa partie Nord et le plateau de Millevaches à l'ouest. Son réseau hydrographique est très dense, comprenant près de 6000 km de cours d'eau d'importances variables, des ruisseaux aux rivières. Ce réseau et le périmètre du bassin sont tributaires des aménagements à vocation hydroélectrique (cf. III.1.2).

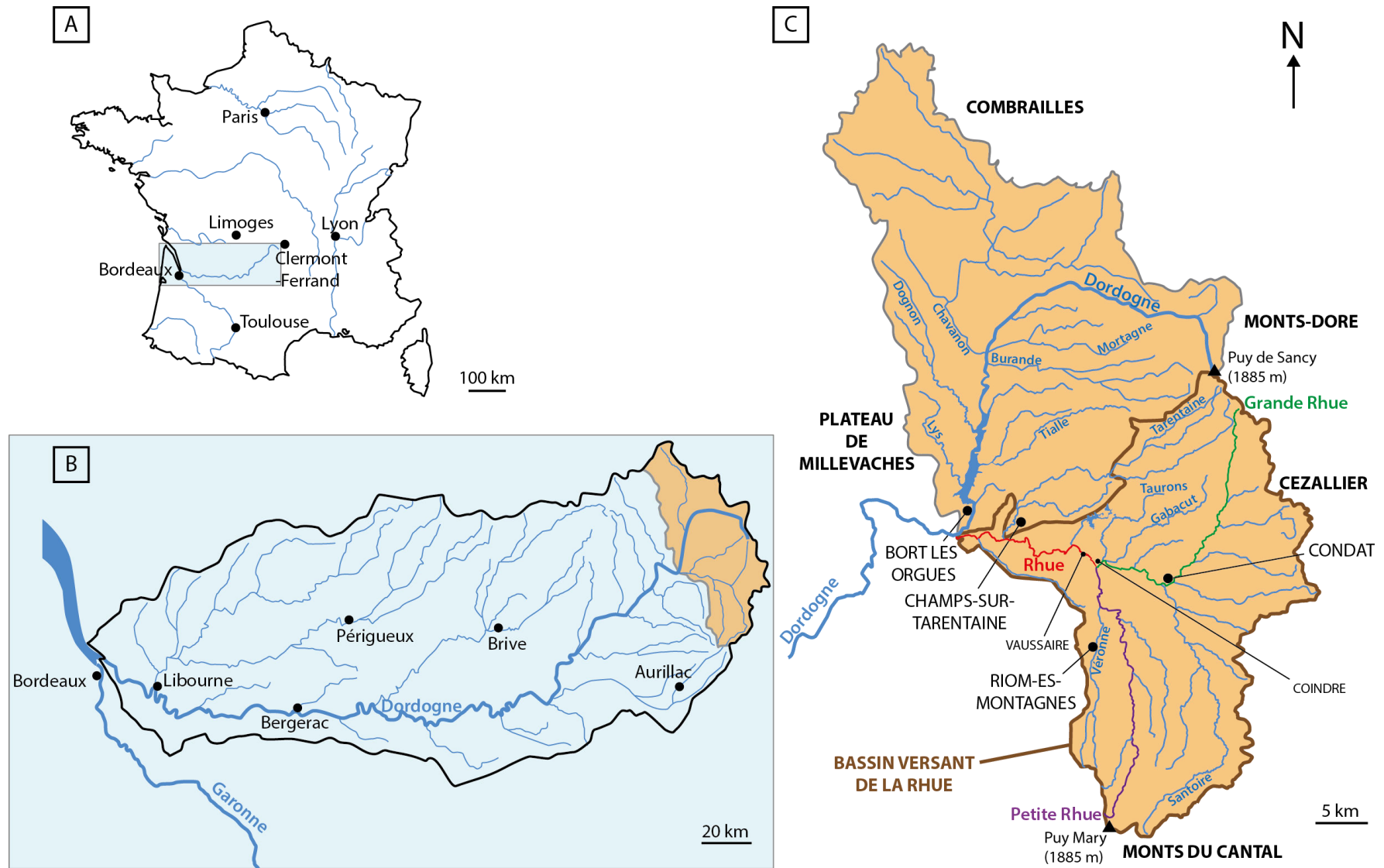


Figure III.1. Cartes présentant la situation géographique et hydrologique du bassin de la Rhue. (A) Localisation du bassin de la Dordogne ; (B) Les bassins de la Dordogne et de la Haute-Dordogne (orange) ; (C) Hydrologie de la Haute-Dordogne et du bassin versant de la Rhue.

1.1.1.2 Composantes principales de la rivière Rhue

La rivière Rhue se forme par confluence entre deux cours d'eau, au niveau de Coindre (Fig. III.1C) :

- la Grande Rhue, le cours d'eau principal (Strahler 4, Q_{moy} à Condat = $5,66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, Q_{moy} à Vaussaire = $19,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), prenant sa source sur la commune d'Egliseneuve-d'Entraigues dans la chaîne du Sancy à 1270 m d'altitude. Elle coule dans une direction Nord-Sud, puis infléchit son cours vers l'ouest au niveau de la ville de Condat. Ses principaux affluents sont la Santoire (40,9 km, Strahler 3, Q_{moy} à Condat = $4,62 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en rive gauche, le Gabacut (19,3 km, Strahler 1) et le Taurons (13,7 km, Strahler 1) en rive droite ;
- la Petite Rhue, le cours d'eau secondaire (Strahler 3, Q_{moy} à Journiac = $6,18 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), qui naît quant à elle à 1780 m d'altitude sur le flanc Nord-Est du Puy Mary dans les monts du Cantal. Elle s'écoule dans une direction générale Sud-Nord. Son principal affluent est la Véronne (19,7 km, Strahler 2, Q_{moy} à Riom-ès-Montagnes = $1,31 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en rive gauche.

L'ensemble Grande Rhue - Rhue s'étend sur un linéaire de 56,6 km, tandis que la longueur de la Petite Rhue est de 36,9 km. Le principal affluent de la rivière Rhue, la Tarentaine (35,3 km, Strahler 3, Q_{moy} à Champs-sur-Tarentaine = $5,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), se situe en rive droite. La Rhue conflue naturellement avec la Dordogne, 4,5 km en aval du barrage de Bort-les-Orgues.

1.1.2 Relief et climat

Le bassin de la Rhue est caractérisé par la présence de deux entités géographiques distinctes :

- Le bassin Nord-Est et Sud, respectivement des monts Dore et monts du Cantal, caractérisé par une altitude élevée (1200 à 1800 m) ainsi qu'un réseau hydrographique très dense présentant une pente moyenne supérieure à 4% et des courants forts. Les fonds des cours d'eau sont donc, par définition, majoritairement formés de blocs car le régime torrentiel ($Q_{\text{moy}} > 5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) favorise le transport des particules fines. Le fort courant engendre des eaux turbulentes et bien oxygénées. Les cours d'eau sont très majoritairement bordés d'une ripisylve abondante dans un environnement naturel (forêts). Le climat y est froid et humide en hiver et au printemps tandis que les étés sont plutôt doux et secs. Les pluies sont abondantes (environ $1400 \text{ mm} \cdot \text{an}^{-1}$). La neige est également présente sur les massifs entre décembre et mars. Elle constitue un stock d'eau important qui influence fortement les débits en période de fonte (augmentation au printemps). Les températures annuelles y sont basses (5 à 8°C en moyenne annuelle). Cette tête de bassin est ainsi caractérisée par un climat à tendance montagnarde par ses températures et atlantique par ses précipitations ;

- Le bassin occidental inférieur présente une altitude modérée (500 à 700 m) du fait de son relief moins marqué. C'est la région de l'Artense et du plateau de Millevaches, surface d'aplanissement qui descend progressivement vers la partie de la Dordogne la plus aval. Le réseau hydrographique perd alors en densité, les cours d'eau y sont plus larges et caractérisés par de faibles pentes (0,3 à 2% en moyenne), diminuant la force du courant et donc le transport solide : les fonds sont ainsi constitués d'une granulométrie plus fine (sables, limons, graviers). Les cours d'eau coulent dans un environnement naturel de forêts, et traversent quelques parcelles agricoles (pâturages). L'influence atlantique y est forte du fait de l'orientation Est-Ouest de la vallée : elle joue un rôle tampon en atténuant les extrêmes thermiques. Les précipitations annuelles moyennes sont comprises entre 800 et 1200 mm et des températures de 8 à 11°C (Fig. III.2).

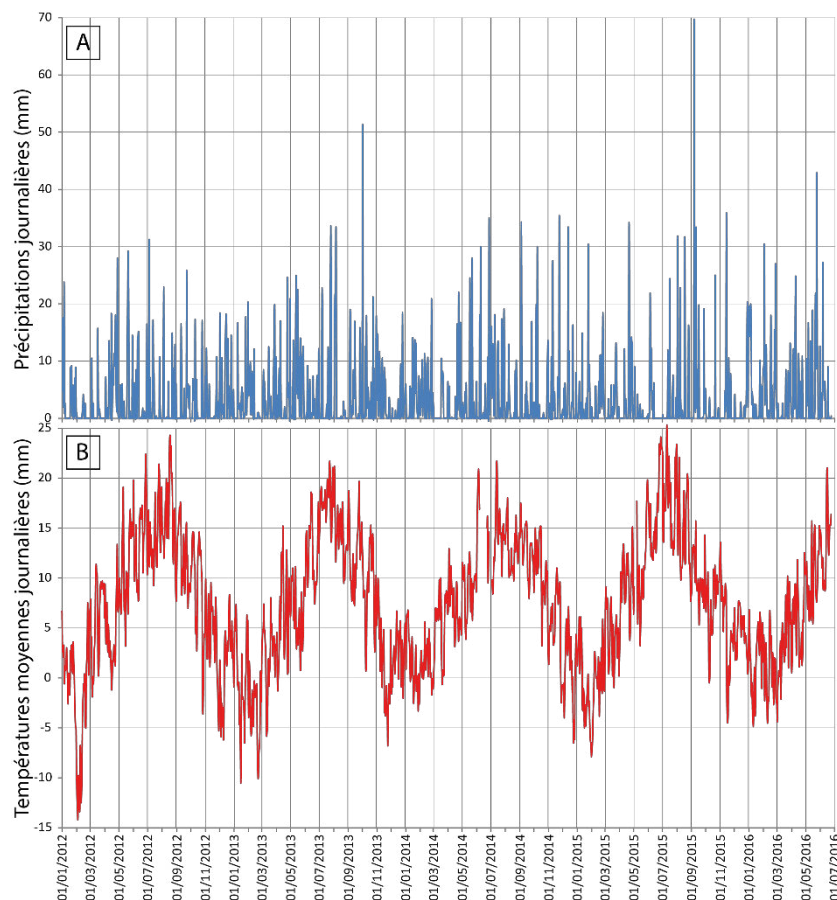


Figure III.2. Évolution (A) des précipitations (mm) et (B) températures de l'air (°C) journalières moyennes à Condat sur la période du 01/01/2012 au 01/07/2016 (source Météo France).

En résumé, du fait de sa proximité avec la bordure atlantique et du Massif Central, le bassin de la Rhue est donc soumis à un climat humide océanique à influence montagnarde. En moyenne, 3 à 5 épisodes de crues sont mesurés chaque année, principalement entre octobre et février, période concernée par l'arrêté préfectoral autorisant les opérations de chasse d'hydrocurage des ouvrages hydroélectriques du cours d'eau. Le débit moyen des crues biennales depuis 1971 au niveau de Condat est de 182 m³.s⁻¹.

1.1.3 Cadre géologique et hydrogéologique

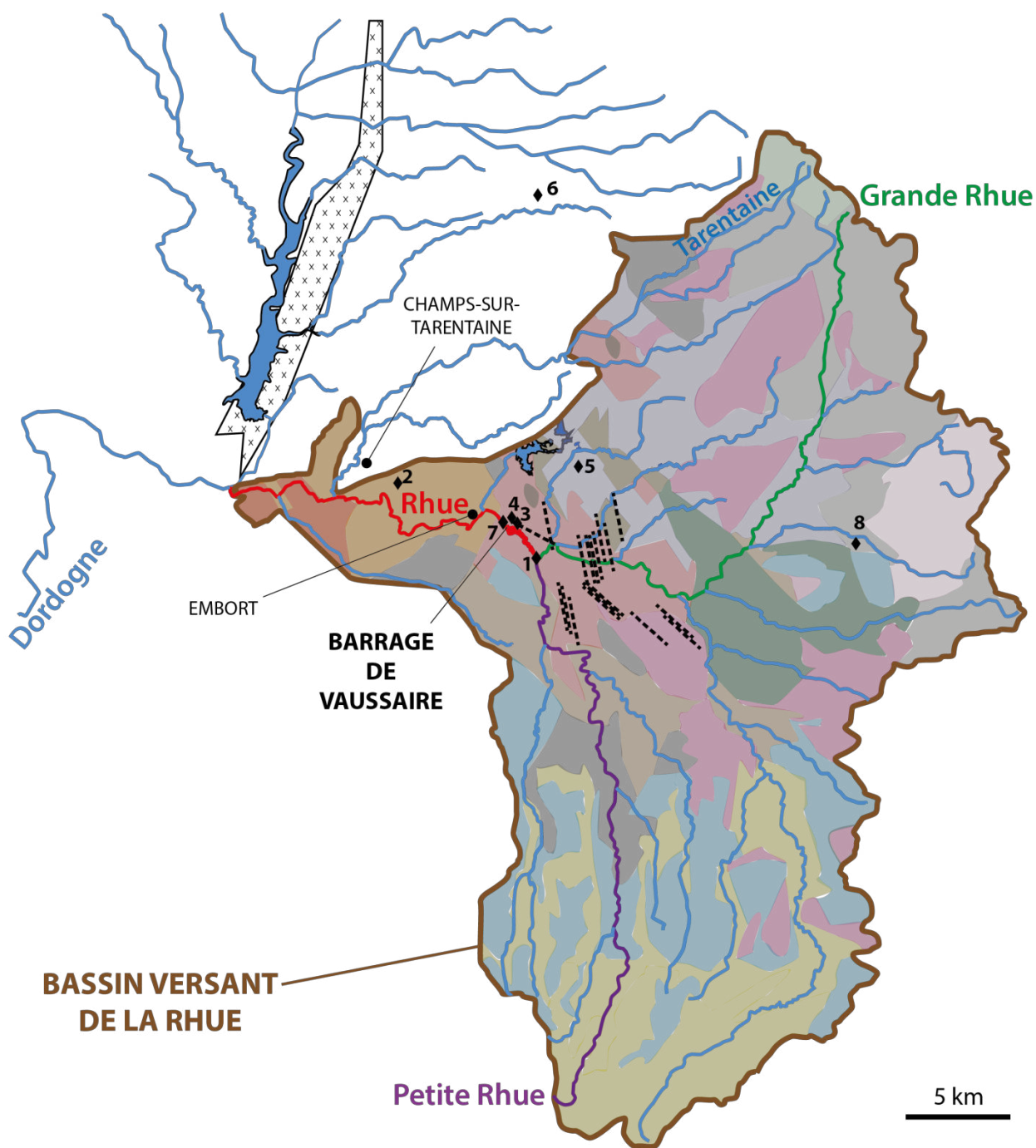
1.1.3.1 Description générale

Suivant la localisation au sein du bassin versant de la Haute-Dordogne, on retrouve des roches d'origines et de compositions très diverses. Dans leur grande majorité, il s'agit de formations métamorphiques anciennes (schistes, micaschistes et gneiss ; ces derniers présentent des amphiboles en interstratification) ponctuées de roches granitiques. Elles constituent le socle primaire du bassin. On les retrouve toujours sur le bassin occidental moyen et inférieur (Fig. III.3). En revanche, dans leurs parties amont, les cours d'eau s'écoulent sur les roches volcaniques de la chaîne du Sancy et des monts du Cantal (Fig. III.3) qui résultent d'une activité volcanique quaternaire récente. Ainsi les parties amont des cours d'eau principaux de la Haute-Dordogne (Dordogne, Tarentaine, Santoire, Grande Rhue et Petite Rhue) traversent des coulées basaltiques. Des formations sédimentaires, bien que peu représentées, occupent les zones de lacs naturels et artificiels (Lastiouilles, la Crégut), d'étangs et de tourbières. Enfin, on notera la présence des failles en rive droite de la Dordogne, coupant les formations granitiques et métamorphiques, en particulier le sillon houiller.

L'action érosive de l'eau sur le socle a abouti à la formation de nombreuses gorges, notamment au niveau de la Rhue. Dans sa partie amont, le socle cristallin du Massif central est relativement perméable, les fissures et fractures profondes facilitant la circulation de l'eau, à l'origine des sources thermo-minérales exploitées dans les stations de la Bourboule et du Mont-Dore. En revanche, dans sa partie intermédiaire et aval, le bassin de la Rhue est quant à lui caractérisé par une très faible perméabilité des roches, expliquant le faible développement des aquifères et la forte densité du réseau hydrographique.

1.1.3.2 Composition des roches des ensembles métamorphiques et volcaniques du bassin de la Rhue : définition du fond géochimique local

Le socle métamorphique et granitique ne se retrouve que sur le bassin occidental inférieur de la Rhue descendant progressivement vers la Dordogne, et au fond des vallées des cours d'eau principaux de la Tarentaine, Grande Rhue et Petite Rhue (Fig. III.3). À l'exception du sillon houiller, les roches granitiques se rencontrent quant à elles seulement sous la forme de petits massifs ou filons disséminés (Fig. III.3). Les produits pyroclastiques dominent dans la zone du massif cantalien (Fig. III.3 ; Brousse 1972). Les formations magmatiques autres que le socle granitique primaire du bassin supérieur de la Rhue et associées à la chaîne du Sancy, des Monts du Cézallier et du Cantal sont composées d'ankaramites, de mugéarites et de roches basaltiques (basanite à nodules de périclase, phénocristaux d'olivine, pyroxène et amphibole) dont la composition en éléments majeurs et traces est présentée dans le Tableau III.1.



----- Amphibolite	Anatexite	Ankaramite	Blastomylonite
Migmatite	Granite	Gneiss leptynique	Gneiss à biotite et sillimanite
Orthogneiss	Paragneiss	Mugéarite	Lahar et tephra
Phonolite	Roche basaltique	Sillon houllier	Prélèvement de roche : 1-8

Figure III.3. Carte présentant les principales formations géologiques du bassin de la Rhue (source BRGM).

En revanche, les formations cristallophylliennes sont abondantes sur le bassin et peuvent être séparées en trois unités, composées de :

- (i) paragneiss, plus ou moins leptyniques et migmatitiques, à biotite et sillimanite, et d'orthogneiss. Ces roches sont situées dans le domaine de Champs-sur-Tarentaine ;
- (ii) gneiss leptynique et amphibolique, ainsi que des anatexites. Des amphibolites sont également retrouvées en plus faible abondance, sous la forme de filons, notamment au niveau de la confluence entre la Grande et la Petite Rhue ;
- (iii) blastomylonite : ce faciès se situe dans la zone intermédiaire entre le domaine de Champs-sur-Tarentaine et celui de la Tarentaine.

Tableau III.1. Composition chimique en éléments majeurs (%) et traces (mg.kg^{-1}) des roches du bassin de la Rhue. * Galet, matériel allochtone ; ** Valeurs moyennées, $n=2$; ND : Non déterminé.

Auteur	Migmatite		Amphibolite		Blastomylonite	Granite	Ankaramite	
	Frémion #1	Brousse #2	Frémion #3	Brousse #4	Brousse #5	Brousse #6	Frémion * #7	Brousse** #8
SiO₂	71,78	68,30	48,96	48,30	69,70	65,90	41,43	42,85
Al₂O₃	14,35	15,70	14,03	13,60	14,50	14,90	14,19	15,35
Fe₂O₃	1,55	0,57	10,05	2,33	0,39	1,16	14,87	7,19
FeO	0,88	3,99	7,45	6,37	3,70	2,92	8,57	7,41
MgO	0,57	1,60	8,88	13,60	1,80	3,00	6,79	8,11
CaO	1,46	1,20	9,54	9,50	1,95	1,30	10,57	10,53
Na₂O	3,04	2,40	2,00	1,30	3,10	2,60	3,86	3,13
K₂O	4,86	3,40	2,24	2,30	3,20	5,25	1,77	1,57
TiO₂	0,18	0,90	0,80	0,50	0,10	0,70	3,54	0,53
MnO	0,02	0,08	0,22	0,16	0,05	0,07	0,23	0,07
H₂O	0,96	1,70	2,18	2,60	0,82	2,10	2,21	2,51
Zn	15,7	101	186,5	99	95	55	156,6	ND
Ni	11,4	ND	92,1	307	ND	ND	35,2	ND
Cr	19,2	ND	351,9	846	ND	ND	14,0	2018
Cu	14,6	ND	7,5	0	ND	ND	46,5	ND

L'ensemble de ces formations a fait l'objet d'études géochimiques. Quelques résultats des analyses chimiques réalisées à partir des échantillons de roches collectés dans le cadre de cette étude et celles réalisées par Tempier et Suire (Tempier (1974) et Suire (1979), cités dans Brousse (1990)) sont présentés dans le Tableau III.1. En lien avec la présence des roches basiques et ultra-basiques (ankaramites ; Soubrand-Colin *et al.* (2005, 2007)), amphibolites et migmatites (Rodgers, 1969 ; Vaish *et al.*, 2010 ; Randive *et al.*, 2015), un fond géochimique anormal en chrome et nickel est mis en évidence.

1.1.3.3 Identification des phases porteuses des ET

Lors de leur altération, les roches deviennent des sources de pollution diffuse en éléments métalliques. Leur influence sur les teneurs en ET dissous et particulaires (sédiments qui en découlent) dépend des teneurs initiales et de la plus ou moins grande mobilité des éléments qui leur sont associés. Cela est régi par la nature et l'occurrence des phases porteuses minérales : leur identification est donc une étape essentielle afin d'évaluer le devenir des contaminants métalliques. L'analyse des phases porteuses a été réalisée à l'échelle de la particule par MEB-EDS (cf. II.2.1.4.2).

Migmatites (#1) : leur étude microscopique montre les minéraux principaux suivants : quartz, feldspaths potassiques (fortement kaolinisés), plagioclases et biotites. Trois phases porteuses en ET sont mises en évidence lors des 32 analyses effectuées (Fig. III.4) : (i) les (oxy-)hydroxydes de fer (sub-)automorphes (n = 24) auxquels de faibles teneurs en éléments métalliques sont associées, avec en moyenne 1,11 ; 0,07 ; 0,22 ; 0,10 et 0,44wt.% respectivement pour As, Cr, Cu, Ni et Zn ; (ii) les spinels, ülvospinel et la magnétite titanifère (nommée ici « Ti-magnétite ») (n = 5), qui présentent des concentrations modérées en Cr et Ni, respectivement jusqu'à un maximum de 0,07 et 0,03wt.% ; et (iii) les sulfures de fer, peu abondants (n = 3) et principalement sous formes de pyrite et troilite, présentant des teneurs élevées en As (1,55wt.%) et Cu (0,39wt.%).

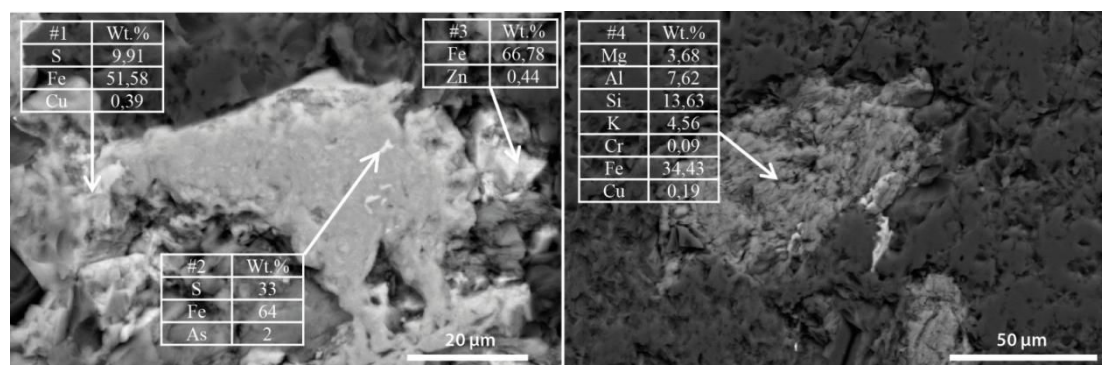


Figure III.4. Images MEB-BSE des principales phases porteuses d'ET identifiées au sein des migmatites. #1 : Sulfate de fer ; #2 : Troilite ; #3 : Goethite ; #4 : Chamosite.

Amphibolites (#3) : collectées à hauteur du barrage de Vaussaire, les amphibolites sont en grande partie constituées d'amphiboles de type hornblende et de plagioclases. Les minéraux accessoires sont le grenat, le quartz et la calcite. Leurs phases porteuses majoritaires des ET sont, par ordre d'importance (Fig. III.5) : (i) les minéraux argileux (n = 17), qui contiennent du Cr (0,07 - 0,13wt.%), Ni (0,14 - 0,18wt.%) et Cu (0,07 - 0,56wt.%) ; (ii) les sulfures de fer (n = 14), dont des chalcopyrites, qui contiennent du Cr (0,15wt.%), Ni (0,12 - 0,37wt.%), Cu (0,77 - 35,64wt.%) et Zn (0,25wt.%) ; et (iii) les (oxy-)hydroxydes de fer (n = 12), goethite pour l'essentiel, avec du Cr (0,1wt.%), Cu (0,2 - 3,05wt.%) et Ni (0,03 - 0,44wt.%).

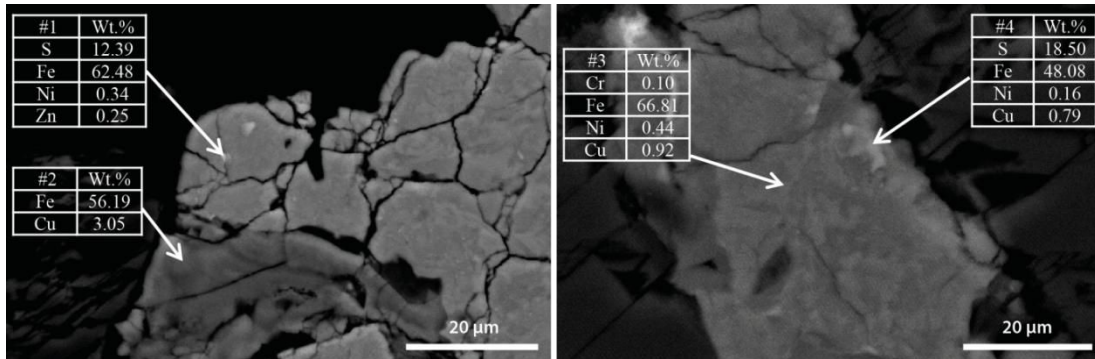


Figure III.5. Images MEB-BSE des principales phases porteuses d'ET identifiées au sein des amphibolites. #1, 4 : Sulfate de fer ; #2-3 : Goethite.

Ankaramites (#7) : ces roches ultra-basiques présentent des teneurs faibles en Ni et Cu, modérées en Zn ($> 150 \text{ mg.kg}^{-1}$), et faibles à élevées en Cr ($> 2000 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Tabl. III.1). Ce sont des roches à phénocristaux d'olivines et de pyroxènes. Les olivines, minéraux silicatés ferro-magnésiens, sont toutes iddingsitisées, c'est-à-dire qu'elles s'altèrent progressivement en un ensemble de minéraux argileux secondaires et d'oxyde de fer plus ou moins bien cristallisés. La caractérisation minéralogique à l'échelle de la particule a permis d'identifier que les oxydes de titane, sous la forme de Ti-magnétite, rutile, spinel et ülvospinel, sont les uniques porteurs des éléments Cr (0,19 - 1,50wt.%) et Zn (0,11 - 0,37wt.%) (Fig. III.6).

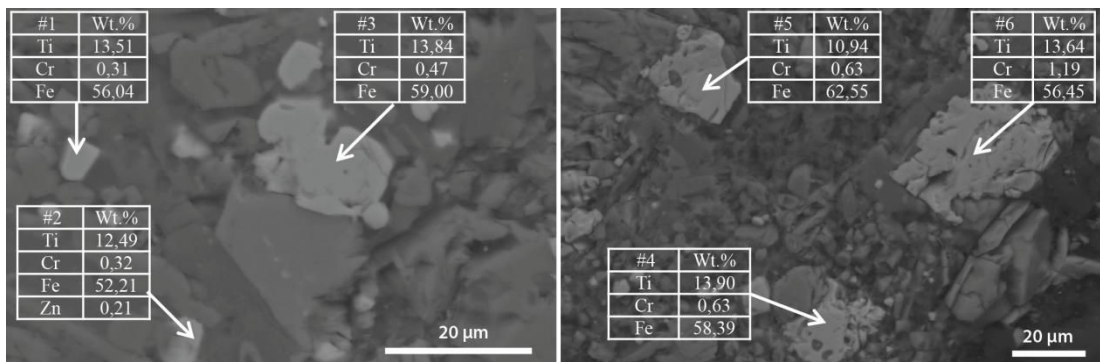


Figure III.6. Images MEB-BSE des principales phases porteuses d'ET identifiées au sein des ankaramites. #1-3, 4, 6 : Titanomaghemite ; #5 : Ti-magnétite.

L'analyse MEB des roches mères a donc permis de confirmer et préciser l'origine principale des divers ET. En accord avec des études antérieures (Soubrand-Colin *et al.*, 2005), les roches basiques à ultra-basiques (ankaramites et basaltes), représentant 41% des roches du bassin, sont la source majeure en Cr. Parmi les roches métamorphiques, représentant 52% de la géologie du bassin, les migmatites sont la principale source en As et les amphibolites présentent les plus fortes teneurs en Ni et Cu. Zn est quant à lui plus ubiquiste, avec toutefois des teneurs plus élevées dans les migmatites. Les migmatites et amphibolites sont les roches qui contiennent des sulfures sur le bassin, sensibles aux variations des conditions d'oxydoréduction : elles sont donc potentiellement des sources non négligeables en ET.

1.1.4 Cadre économique : un tissu urbain et industriel épars mais une exploitation hydroélectrique soutenue

Le bassin de la Dordogne présente un caractère rural et marqué par une faible urbanisation (1% de l'occupation totale du sol du bassin versant de la Rhue). S'il ne présente pas de pôle industriel de taille majeure, le bassin regroupe néanmoins un certain nombre d'établissements d'importance notable répartis sur l'ensemble de la Haute-Dordogne. Ils concernent principalement deux secteurs d'activités, l'agroalimentaire et la papeterie, qui s'appuient sur les ressources agricoles et sylvicoles de la région. Au niveau du bassin de la Rhue, les terres agricoles et les forêts représentent respectivement 34 et 20% des surfaces occupées. L'activité agricole est localisée en périphérie ou en fond de vallées du fait du relief peu adapté aux cultures et au pâturage en tête de bassin. L'agriculture concerne essentiellement l'élevage de bovins destinés à la production de viande et à l'industrie laitière. Outre la macro-pollution agricole, d'autres activités industrielles plus ponctuelles peuvent également être citées, telles que la transformation agroalimentaire (salaison à Condat), la gravière de St Thomas sur la rivière Rhue proche de la confluence avec la Dordogne, la décharge communale de Condat, la pollution domestique (engrais liquides) et industrielle à St-Étienne-de-Chomeil, ou encore les stations-services. Les enjeux environnementaux qui découlent de ces activités concernent principalement la maîtrise des effluents d'élevage et laitiers, la réduction des engrais et des pesticides. Ces activités influencent la qualité de la rivière Rhue. En revanche, les tanneries et exploitations de charbon, activités historiques connues des environs de Bort-les-Orgues, ainsi que la STEP de la ville, n'ont aucune incidence sur la Rhue car situées à l'aval de cette dernière.

Le bassin versant de la Dordogne présente une forte valeur environnementale, à l'origine des activités touristiques, parce qu'il abrite une grande biodiversité. La richesse des milieux qu'il possède offre des habitats de grande qualité à de nombreuses espèces rares et menacées sur d'autres territoires. À ce titre, il a été classé en 2012 en tant que Réserve mondiale de biosphère par l'UNESCO. Ainsi, en Haute-Dordogne, un site NATURA 2000 d'une surface totale de 958 hectares concerne les gorges de la rivière Rhue. Au sein de ce contexte préservé, le fleuve Dordogne et ses affluents constituent un support majeur du développement économique régional et national. 19 usages de l'eau ont en effet été identifiés parmi lesquels on recense notamment le thermalisme, l'irrigation, l'alimentation en eau potable, la pisciculture, la pêche, la baignade, la navigation, ou bien encore la production hydroélectrique.

Cette dernière constitue l'un des aspects fondamentaux du bassin. La Dordogne est, avec la Truyère, la Durance, le Rhin et le Rhône, l'un des plus importants bassins de France pour la production hydroélectrique. En effet, quatre grandes chaînes hydroélectriques (Dordogne, Maronne, Cère, Vézère) concentrent plus de 35 grands barrages stockant 1,3 milliard de m³ d'eau, ainsi que 31 centrales hydroélectriques. Elles développent une puissance de 1775 MW et un productible de 2917 GWh/an. À ces aménagements s'ajoutent environ 200 ouvrages plus modestes au sein des basses vallées, fonctionnant au fil de l'eau et développant une puissance de 91 MW, soit 5% de la puissance totale installée sur le bassin. Au total, cela représente une puissance de 1866 MW, soit 8,8% de la puissance nationale, et une production annuelle de 3233 GWh, soit 4,3% du productible français.

Une partie de ses eaux est donc ponctuellement retenue, collectée, transportée artificiellement et enfin déversée d'une retenue à une autre. Avec cette organisation, le bassin de la Rhue joue un rôle central dans la modification du régime hydrique en Haute-Dordogne. Le module des cours d'eau concernés par ces installations peut évoluer à un pas horaire, journalier, hebdomadaire voire saisonnier en fonction des besoins énergétiques. Outre l'artificialisation marquée des débits en lien avec leur exploitation courante (éclusées), la disparition de nombreuses petites crues et le déplacement de volumes d'eau au fil des saisons, une partie de ses ouvrages (Vaussaire sur la Rhue, Journiac sur la Petite Rhue, les Essarts sur la Grande Rhue) font aussi l'objet d'opérations de gestion événementielles fréquentes et spécifiques des stocks sédimentaires depuis plusieurs années.

1.2 Importance de la Rhue et de l'ouvrage de Vaussaire dans le fonctionnement des aménagements hydroélectriques de Haute-Dordogne

1.2.1 Un site stratégique de production hydroélectrique et de dérivation

Les principaux affluents de la Dordogne sont dérivés à l'aide de galeries pour déboucher artificiellement en amont de leur confluence naturelle afin d'assurer le remplissage des différentes retenues aux cotes maximales définies par les hauteurs de barrages. Au total, c'est plus de 45 km de galeries et conduites forcées qui ont été creusées entre les différents ouvrages, participant grandement au fonctionnement des aménagements du haut-bassin de la Dordogne. Ceci est notamment le cas de la retenue de Bort-les-Orgues, d'une capacité de 477 millions de m³. En effet, son remplissage ne peut être atteint par le cumul des débits naturels de la Dordogne et du Chavanon. C'est dans le but de soutenir ces débits naturels que l'ouvrage de Vaussaire a été construit. Ainsi, via une galerie de dérivation de 13,6 km, des eaux sont déplacées depuis la retenue de Vaussaire afin de participer au remplissage de la retenue de Bort (Fig. III.8). Au total, les eaux de la Rhue participent à plus de 45% des apports en eaux de la retenue de Bort-les-Orgues, à un débit maximum de 60 m³.s⁻¹. Avant d'être déversées dans la retenue de Bort-les-Orgues, les eaux de Vaussaire sont turbinées à l'usine hydroélectrique de la Rhue sous la crête du barrage de Bort-les-Orgues depuis 1987.

En outre, la retenue de Vaussaire joue un rôle prépondérant dans le complexe hydroélectrique de la Haute-Tarentaine. Elle centralise l'ensemble des eaux de la Rhue et ses affluents naturels Grande Rhue et Petite Rhue, mais concentre aussi une partie des eaux amenées par le complexe de la Haute-Tarentaine, composé d'un réseau de galeries souterraines et de l'usine hydroélectrique d'Auzerette (Fig. III.7 et III.8). En effet, une grande partie des eaux de l'Eau Verte (affluent rive gauche de la Tarentaine) est détournée sur le Tact (autre affluent de la Tarentaine), lui-même détourné sur les lacs de la Crégut puis de Lastiouilles (1,7 millions de m³) qui alimente enfin l'usine d'Auzerette au niveau du barrage de Vaussaire. La présence de cet important complexe permet une production d'énergie instantanée qui, avec les autres usines de la chaîne Dordogne, contribue à la fourniture d'électricité de pointe en période de forte demande. De plus, il permet le stockage d'énergie et, en remontant les eaux, d'absorber les pics de production.

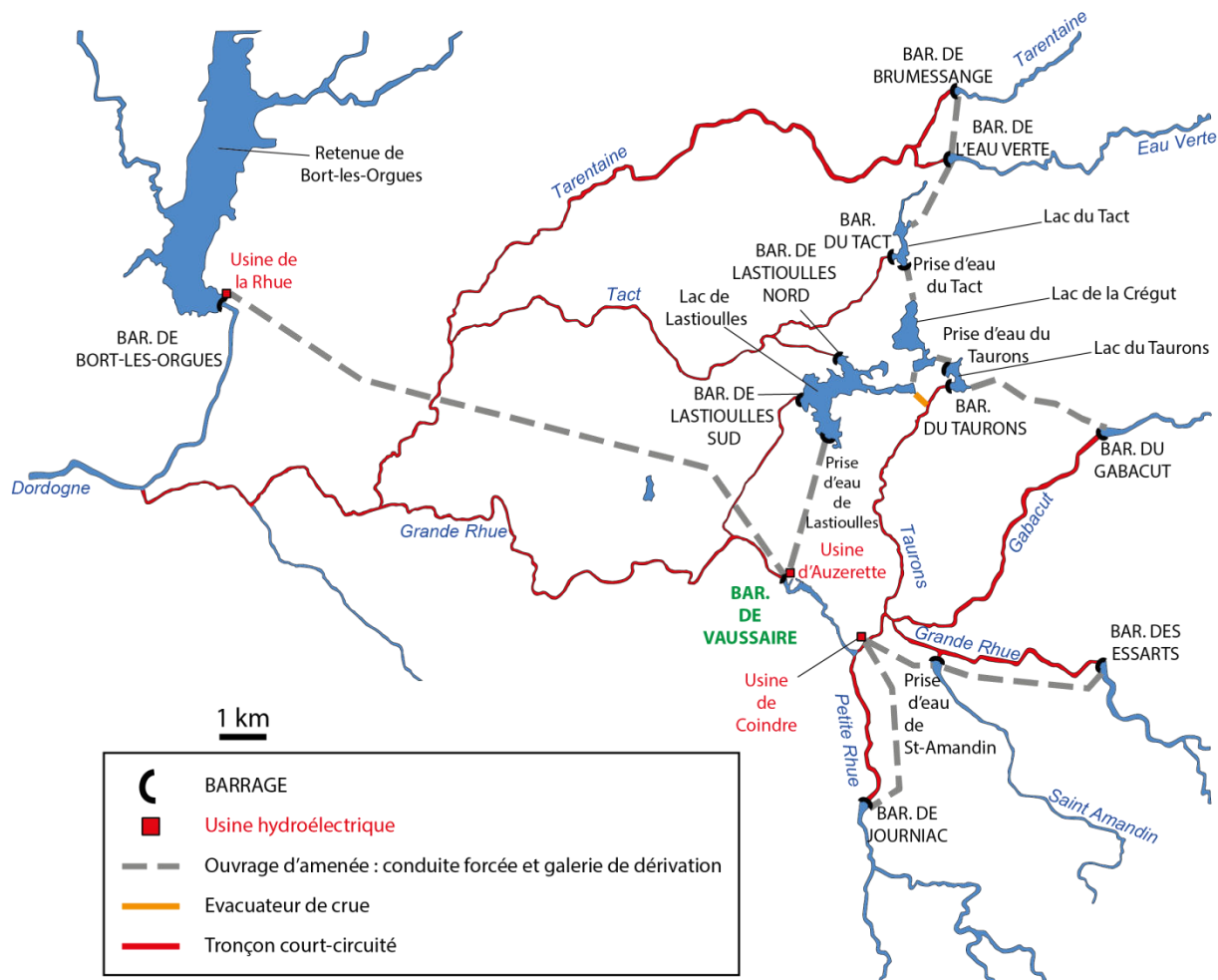


Figure III.8. Carte présentant les ouvrages liant les complexes hydroélectriques de Haute-Dordogne, Haute-Tarentaine et de la Rhue.

1.2.2 Hydrologie naturelle et influencée

En cumulé, le linéaire mis en débit réservé par la présence des aménagements et dérivations hydroélectriques du complexe Haute-Dordogne / Haute-Tarentaine / Rhue représente environ 70 km (ce qui représente 1% de linéaire impacté si on se réfère aux 6000 km de ruisseaux et rivières qui composent le bassin versant de la Rhue).

Le module naturel interannuel de la Rhue de $1,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à la station d'Égliseneuve d'Entraigues est donc fortement perturbé. En effet, les 18 km de tronçon court-circuité de la Rhue en aval du barrage de Vaussaire sont alimentés en permanence par le débit réservé, soit $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ depuis le 18/01/2013 (antérieurement $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Le long de ce linéaire, la Rhue conflue avec des cours d'eau de plus ou moins grande importance (notamment la Tarentaine), participant ainsi à l'augmentation progressive de ce débit. Selon les apports des affluents Petite Rhue et Grande Rhue (également soumis aux débits réservés de Journiac et des Essarts qui dérivent les eaux vers l'usine de Coindre) et l'exploitation des systèmes de Lastiouilles, le barrage de Vaussaire peut aussi déverser dès lors que le débit entrant total dépasse les $66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Cela dépend aussi de l'exploitation de la dérivation vers Bort-les-Orgues. Sur la période 1991-2007, ces phénomènes se sont produits en moyenne 35 jours par an, majoritairement entre octobre et mars (EDF-CIH, 2008).

1.2.3 Eléments d'hydromorphologie

Si le substrat du tronçon court-circuité du barrage jusqu'à la confluence avec la Dordogne est quasiment exclusivement constitué de blocs, galets et graviers, la morphologie du lit évolue quant à elle parallèlement au débit le long du linéaire aval. D'après la codification des faciès de Malavoi and Souchon (2002), les faciès de type mouille dominant à l'aval de Vaussaire (44% du bassin), tandis que les secteurs de radiers et rapides représentent près de 20% chacun (EDF-LDA26, 2008). Dans les 12 premiers km, la pente est faible (0,3-0,9%) et l'écoulement est inférieur à $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, le cours d'eau est de faible profondeur ($< 100 \text{ cm}$) et peu large (5-15 m). Situés dans un secteur de gorges, les versants sont abrupts et recouverts par la forêt, s'élargissant néanmoins sur la vallée et des parcelles cultivées au niveau de la commune d'Embort. Un passage à gué est situé à environ 400 m en aval du barrage. Ensuite, au niveau de la confluence avec la Tarentaine, le cours d'eau s'élargit (25-30) et la vitesse d'écoulement diminue ($< 1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, à l'exception des cascades du saut de la Saule) et les sables dominant (environ 55% du substrat total). La pente est majoritairement faible (0,1%) sur 3 km, et s'accroît sur 1 km (5,4%). Enfin, sur les 2 derniers km avant la confluence avec la Dordogne, le tracé de la rivière retrouve une morphologie plus naturelle. La pente est faible (0,1-0,9%) et le substrat toujours grossier (blocs, graviers).

1.3 Fonctionnement et gestion spécifique du barrage et de la retenue de Vaussaire

1.3.1 Exploitation courante

Le barrage de Vaussaire (long. $2,64498047^\circ$; lat. $45,36531455^\circ$) a été mis en service en 1953. Situé 18 km en amont de la confluence de la Rhue avec la Dordogne et géré par EDF, il est caractérisé par une hauteur de 32 m, une longueur de couronnement de 96 m et la présence de deux vannes de fond. Le bassin versant de la Rhue au niveau du barrage est de 641 km^2 . Le module interannuel de la Rhue au niveau du barrage est de $19,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ce barrage remplace un barrage plus petit (4 m), dit « barrage de compensation » ou barrage « régulateur », construit en 1927 et servant anciennement à l'alimentation de scieries et à démoduler les éclusées de la centrale amont de Coindre (EDF-LDA26, 2008). Non détruit à la suite de l'implantation de l'ouvrage actuel de Vaussaire, il est actuellement noyé dans la retenue de Vaussaire. Il se situe 1,65 km en amont de l'ouvrage actuel. Noyé jusqu'à la cote 564,50 m NGF, il présente deux pertuis ouverts et actuellement comblés de $1,6 \times 1 \text{ m}$ à la cote 558,04 m NGF. L'ancienne retenue de Coindre, par conséquent incluse à l'heure actuelle dans celle de Vaussaire, est dégagée à l'occasion de chaque baisse sensible du niveau d'eau. Elle s'avère entièrement comblée par des sédiments grossiers charriés par la Rhue.

La retenue formée consiste en un simple élargissement de la rivière Rhue en amont de l'ouvrage. Elle présente une forme allongée de 2,5 km de long et de 175 m de large au maximum. La hauteur d'eau est de 25 m dans la partie la plus profonde près du barrage et de 16 m en moyenne. Sa surface est de 23 ha à la cote de retenue normale d'exploitation (568,5 mNGF), pour un volume de $1,7 \text{ hm}^3$.

La cote minimale d'exploitation est de 562 mNGF. En période d'exploitation courante, le temps de renouvellement moyen des eaux dans la retenue de Vaussaire est inférieur à 1 jour. Selon la demande en énergie, c'est donc jusqu'à $12,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ d'eau provenant de la centrale d'Auzerette, alimentée en eaux par le lac de Lastioulles, et $28,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ d'eau provenant de la centrale de Coindre, alimentée en eaux par les ouvrages de Journiac, des Essarts et de St-Amandin, qui peuvent être déversés dans la retenue et s'ajoutent au débit naturel (Fig. III.8 et III.9). Inversement, en période de forte demande énergétique, jusqu'à $40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ d'eau peuvent être soustraits à la retenue de Vaussaire via la galerie de dérivation ($\Phi = 4,5 \text{ m}$), en rive droite de l'ouvrage, en direction de la retenue de Bort-les-Orgues et turbinées à la centrale de la Rhue (Fig. III.8 et III.9). Enfin, lorsque le débit entrant est très soutenu, 30 à $60 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ d'eau de la Rhue peuvent également être dérivés sans turbinage en passant par la vanne d'adduction directe (VAD) située en rive droite au niveau du barrage (Fig. III.8). Si le débit entrant dépasse les $66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, l'ouvrage déverse. Lors de tels épisodes, des ouvertures de vannes sont possibles par l'intermédiaire d'un automate.

Les variations de cote de la retenue de Vaussaire ne correspondent qu'aux variations de volumes d'eau liées à l'adaptation du débit entrant (naturel et usines de Coindre et d'Auzerette) et du débit dérivé (vers l'usine de la Rhue) : il n'y a pas de gestion annuelle de la cote. Celle-ci peut donc varier fortement d'un jour à l'autre en fonction des précipitations, température et demande en énergie. Sous l'effet de ces différentes variables, le marnage journalier de la retenue est irrégulier et peut dépasser les 4 m (Fig. III.9).

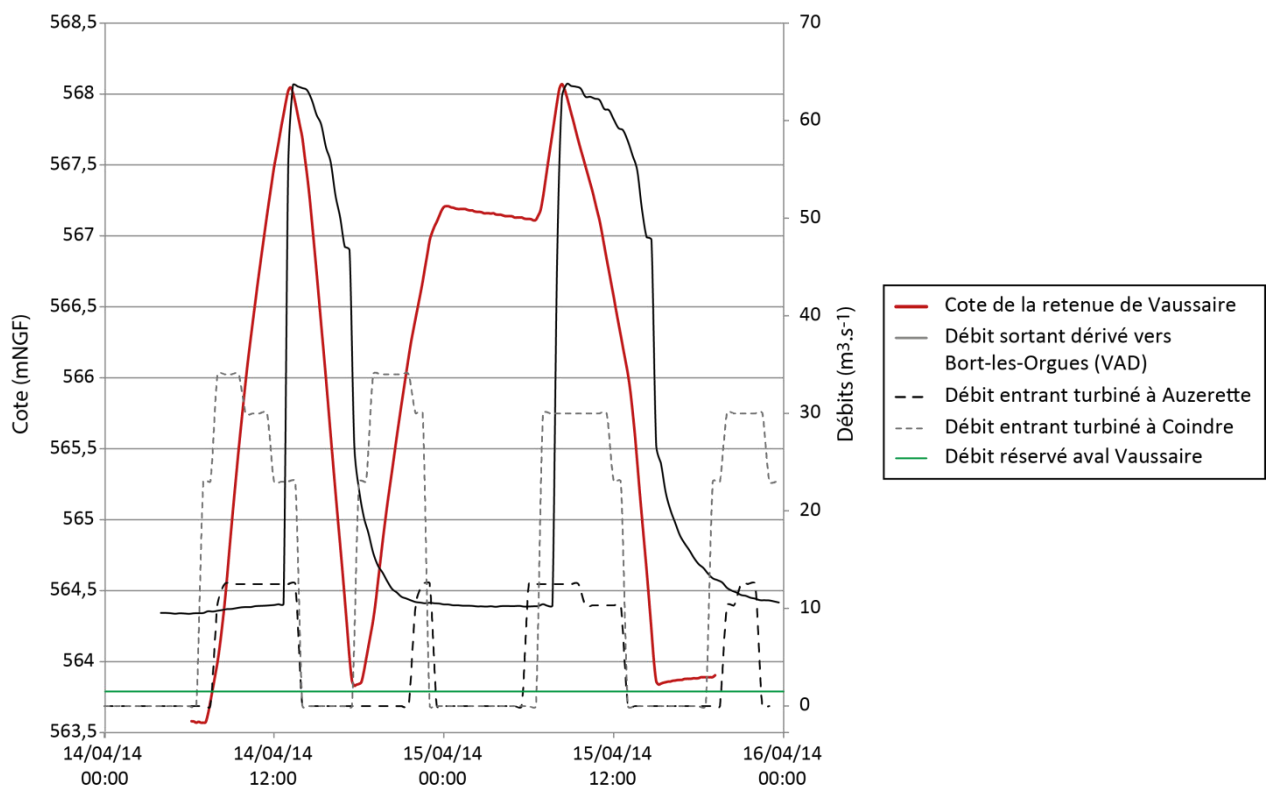


Figure III.9. Exemple d'évolution de la cote de la retenue de Vaussaire en fonction de l'exploitation (avril 2014, données EDF).

1.3.2 Modalités et historique des opérations d'entretien et de gestion des stocks sédimentaires : évolution des paramètres physicochimiques

Des abaissements rapides événementiels de la cote de la retenue peuvent être réalisés pour atteindre des valeurs inférieures à 546 mNGF lors des différentes opérations de mise en transparence du barrage, c'est-à-dire lorsqu'il n'a plus d'influence sur le débit sortant : le barrage laisse alors passer l'intégralité des débits entrants augmentés des apports d'eaux interstitielles.

1.3.2.1 Opérations de mise en transparence de l'ouvrage de Vaussaire : chasses d'hydrocurage

Les apports solides provenant de la Grande Rhue et de la Petite Rhue sont en partie bloqués dans les retenues des Essarts et de Journiac. Cependant, ces retenues font l'objet d'opérations de maintenance (chasses régulières, vidanges) qui s'ajoutent aux ouvertures automatiques des vannes de fond lors des épisodes de crue. Ainsi, une partie des sédiments accumulés dans ces retenues est transférée vers celle de Vaussaire. Le volume de sédiments ainsi déposé est lui-aussi maintenu à un niveau non gênant pour l'exploitation via la réalisation régulière d'opérations de transparence par chasse d'hydrocurage, qui permet la restitution des matériaux solides accumulés dans le cours d'eau aval (cf. 1.3.3).

Ces opérations sont réalisées en routine depuis 2003, exclusivement en période de hautes eaux (crues), c'est-à-dire lorsque le débit de la Rhue à l'amont de l'ouvrage est en phase ascendante et dépasse $110 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. La période de chasse autorisée par l'arrêté préfectoral du 28 octobre 2002 n°2002-1887 comprend la période du 1^{er} novembre au 31 mars. Cinq phases peuvent être distinguées lors de cette opération : (i) déversement d'eau dans le cours d'eau aval par surverse ; (ii) abaissement de la cote de la retenue (10-15 h) par ouverture progressive des deux vannes de fond de l'ouvrage. La capacité d'évacuation des vannes de fond peut atteindre $121 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; (iii) mise en transparence de l'ouvrage (3-6 h) ; (iv) remontée du plan d'eau suite à la fermeture progressive des vannes (15-20 h) ; et (v) déversement d'eau dans le cours d'eau aval (2-3 jours). Cette deuxième étape de déversement permet de transporter les sédiments chassés le plus loin possible de l'ouvrage. Ces transparences font également l'objet de suivis environnementaux, en particulier pour les paramètres tels que le taux de matières en suspension, dont les teneurs doivent être inférieures à $8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, l'oxygène dissous dont la limite minimale est fixée à $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, et l'ammonium. En cas de dépassement des seuils, l'opération doit être régulée voire suspendue.

Six opérations de chasse ont été réalisées entre 2003 et 2012. Un déstockage de MES irrégulier a été mis en évidence au cours des 10 ans de suivi (Remon & Versanne-Janodet, 2012). En effet, lors des opérations de 2003 et 2004, les taux de MES maximum ont temporairement excédé les $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, avec des teneurs moyennes durant l'opération supérieures à $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Tabl. III.2). Au total, approximativement 15000 et 13000 t de MES ont été libérées dans le cours d'eau aval (Remon & Versanne-Janodet, 2012). Cela correspond à l'évacuation des stocks sédimentaires accumulés depuis la mise en œuvre de la précédente opération (1991 : 15000 tonnes de MES évacués, max $5,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q = 126 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

À partir de 2007, l'efficacité des chasses opérées de façon régulière est clairement ressentie au regard de ce paramètre : les taux de MES maximaux et flux associés sont respectivement divisés au moins d'un facteur 4 et 2 par rapport aux deux premières opérations (Tabl. III.2 ; Remon and Versanne-Janodet 2012). Depuis 2009, les teneurs en MES ne dépassent la valeur de 1 g.L⁻¹ que pendant une heure au maximum, et les flux de MES sont inférieurs à 2000 t.

Les pH minimaux et maximaux mesurés au cours de ces épisodes sont respectivement de 6,0 et 9,0 unités (Tabl. III.2). Les variations de pH enregistrées en 24 h sont en moyenne de 1,3 unités, et au maximum de 2 unités en 2012. Les valeurs moyennes de pH dans le cours d'eau aval sont globalement inférieures à celles déterminées à l'amont, ce qui est lié aux fortes teneurs en sédiments libérés au cours de l'épisode, de pH_{H2O} faible (cf. III.2.4.1). Les eaux amont et aval restent bien oxygénées lors des opérations, avec des taux de saturation en O₂ moyens supérieurs à 80% (Tabl. III.2). Bien que les concentrations en O₂ dissous soient restées supérieures au seuil réglementaire de 6 mg.L⁻¹, les conditions d'oxygénation montrent néanmoins de grandes amplitudes de variations, attestant d'une dégradation temporaire de la qualité des eaux. Les taux de saturation en oxygène maximaux du cours d'eau aval sont supérieurs à ceux mesurés à l'amont, probablement sous l'effet du brassage important des eaux. Enfin, les teneurs en NH₄⁺ mesurées dans le cours d'eau aval au cours des chasses sont significativement supérieures à celles de l'amont, ce qui est en lien avec la remobilisation des sédiments (Tabl. III.2). Les concentrations maximales dépassent les 1 mg.L⁻¹ lors des quatre premières opérations, attestant de la dégradation de la qualité du milieu. Depuis 2009, le déclassement de la qualité du milieu au regard de ce paramètre n'est plus constaté, ce qui est lié aux teneurs plus limitées en MES libérées.

Tableau III.2. Historique des variations environnementales mesurées lors des opérations de chasse d'hydrocurage sur le site de Vaussaire (Remon & Versanne-Janodet, 2012). Les mesures ont été effectuées à l'amont (1800 m) et à l'aval (400 m) de l'ouvrage.

		MES (mg.L ⁻¹)			Temp. (°C)			pH			O ₂ (% saturation)			NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)		
		min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy
2003	Amont	50	132	78	2,0	2,0	2,0	6,5	7,8	7,8	99	103	101	0,15	0,29	0,21
	Aval	57	4198	1465	2,0	2,5	2,0	6,5	8,0	7,2	99	108	103	0,2	1,6	0,7
2004	Amont	75	171	106	6,4	8,2	7,1	6,9	8,4	7,5	97	136	114	0,16	0,23	0,19
	Aval	133	4173	1308	6,5	8,1	7,1	6	8,3	7,2	90	140	112	0,2	1,6	0,8
2007	Amont	18	161	61	6,6	7,5	6,9	6,9	7,3	7,2	74	88	85	<0,05	<0,05	<0,05
	Aval	17	3003	301	6,8	7,7	7,1	6,3	7,2	6,9	64	87	81	<0,05	1,7	0,2
2009	Amont	50	170	78	2,5	4,5	2,8	7,6	8,8	8,1	103	131	118	0,1	0,3	0,2
	Aval	90	800	270	2,4	4,0	2,7	6,8	8,5	8,0	105	139	123	0,18	1,1	0,3
2010	Amont	18	249	47	7,2	9,1	7,9	7,7	8,2	8,0	63	109	94	0,09	0,26	0,15
	Aval	16	1048	145	7,4	8,8	7,9	7,8	8,2	8,0	74	112	96	0,1	0,6	0,2
2012	Amont	7	57	17	5,1	5,6	5,3	7,0	9,0	8,2	94	108	105	<0,05	0,14	0,06
	Aval	13	2077	261	4,9	5,6	5,2	7,0	9,0	8,2	90	120	111	<0,05	0,3	0,1

En conclusion, si les paramètres MES et NH_4^+ soulignent une diminution temporaire de la qualité des eaux à l'aval immédiat de l'ouvrage lors des chasses, les seuils réglementaires ne sont cependant pas atteints. Les différents rapports d'exécution tendent à indiquer le rôle important de l'apport d'eau claire bien oxygénée, sans MES et peu d'ammonium en provenance de l'usine d'Auzerette, dans l'atténuation de l'impact potentiel des chasses sur le déclassement des paramètres du milieu aval.

1.3.2.2 Opérations d'entretien de l'ouvrage de Vaussaire : vidanges

Depuis le décret du 11 décembre 2007, l'Etat impose une visite des parties immergées afin de s'assurer de la pérennité et la sécurité de l'ouvrage. Sur le site de Vaussaire, cette visite est réalisée à la suite de la vidange complète de la retenue. S'il s'agit également d'une opération aboutissant à la mise en transparence temporaire de l'ouvrage, une telle opération n'a pas vocation à déstocker les sédiments de la retenue (si ce n'est au pied de l'ouvrage pour faciliter son inspection), à l'inverse des opérations de chasse. L'abaissement de la cote est scrupuleusement surveillé pour minimiser l'entraînement des sédiments.

La première vidange pour des raisons de visite décennale a eu lieu en 1974. Deux autres vidanges ont été réalisées, en 1986 et 2009. Ces opérations sont mises en place par arrêté préfectoral, en collaboration avec la SHEM exploitant les ouvrages amont. Trois phases peuvent être distinguées lors de cette opération : (i) l'abaissement (4-5 jours) ; (ii) l'assec (15 semaines) ; et (iii) la remontée du plan d'eau (2-3 jours). L'abaissement progressif de la cote de la retenue à 559 puis 556 mNGF est réalisé par dérivation des eaux à l'aide de la VAD en direction de l'usine de la Rhue à Bort-les-Orgues. La vitesse d'abaissement est fixée à 25 cm.h^{-1} , ce qui est très en deçà de la vitesse d'abaissement de cote des chasses qui peut atteindre un maximum de 5 m.h^{-1} . Les eaux sont ensuite progressivement reportées depuis les galeries de dérivation vers le cours d'eau aval par ouverture progressive des vannes de fond. Un débit qualifié de « débit dissuasif » est alors maintenu entre 8 et $10 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ à l'aval de l'ouvrage. La retenue est alors vidée.

Comme lors des chasses, ces opérations font l'objet d'un suivi en temps réel des paramètres physicochimiques amont/aval (MES, d'ammonium et d'oxygène dissous) réglementaire réalisé par un laboratoire indépendant. Les valeurs seuil de l'arrêté interpréfectoral sont reportées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Valeurs réglementaires admissibles en termes de MES, O_2 dissous et NH_4^+ lors d'une opération de vidange de la retenue de Vaussaire.

	Valeurs moyennes sur 2 heures	Valeurs moyennes sur 24 heures
MES (g.L^{-1})	< 1	< 3
O_2 dissous (mg.L^{-1})	> 3	> 2
NH_4^+ (mg.L^{-1})	< 2	< 5

Le rapport de l'opération de 2009 conclut que la vidange (10 au 12/06) puis l'assec (12/06 au 06/10) ont eu un impact environnemental limité car les teneurs observées sont restées modérées pour l'ensemble des paramètres suivis. En effet, lors du passage du culot sédimentaire, les valeurs maximales mesurées à l'aval immédiat de l'ouvrage (400 m) ont été de 2,37 g.L⁻¹ pour les MES (la valeur de 1 g.L⁻¹ n'ayant été dépassée que pendant 30 min), de 0,43 mg.L⁻¹ pour l'ammonium, et l'oxygénation du milieu n'a pas été inférieure à 8,4 mg.L⁻¹. Ces résultats s'expliquent essentiellement par l'apport d'eau « claire » via les centrales d'Auzerette et de Coindre pendant l'opération (notamment le passage du culot) et la pratique préalable régulière des chasses décrites précédemment (dont une effectuée en 2009 préalablement à la vidange) ayant permis de limiter les stocks sédimentaires disponibles. Néanmoins, sur les cinq premiers jours d'exploitation, il a été estimé qu'approximativement 1300 tonnes de sédiments en suspension ont été libérées dans le cours d'eau aval, ce qui tend à également à souligner leur sensibilité à la suspension malgré la gestion de la vidange, probablement du fait de leur aspect peu cohésif.

Le bassin de la Rhue est peu affecté par les pressions anthropiques au regard de la qualité de l'eau. La carte d'occupation des sols illustre son caractère agricole, d'autant plus limité dans sa partie supérieure difficile d'accès et présentant des zones classées en « forêts et zones semi-naturelles » (gorges de la Rhue, zone NATURA 2000). En revanche, ce bassin présente des caractéristiques très intéressantes pour la production hydroélectrique (fortes pentes, gorges encaissées...). Il regroupe des ouvrages organisés en « chaînes hydroélectriques », des conduites forcées et galeries de dérivation, permettant d'adapter la production à la consommation en énergie.

De par leur aspect central, le barrage et la retenue de Vaussaire jouent un rôle stratégique pour les activités hydroélectriques des bassins de la Rhue et du cours supérieur de la Dordogne. Les pressions quotidiennes s'y concentrent : sa gestion par éclusées et l'artificialisation des débits ont notamment des impacts sur d'importants linéaires de cours d'eau. Des variations fréquentes de hauteurs d'eau (de l'ordre de quelques heures à quelques jours, notamment en période automnale et hivernale) et changements de paramètres physicochimiques lors de déversements et prises d'eau de la retenue sont mesurés. L'intégrité de l'ouvrage et le maintien de la capacité de stockage de sa retenue font l'objet d'une attention particulière. Les stocks sédimentaires de la retenue sont ainsi gérés par chasses fréquentes, réalisées annuellement ou tous les deux ans (suivant les conditions hydrologiques) depuis 2003.

Si l'évolution des teneurs en MES et l'évolution des paramètres physicochimiques des eaux et sédiments font l'objet d'un suivi régulier, notamment lors des opérations d'exploitation exceptionnelle, il n'y a pas ou peu de suivi des teneurs en éléments métalliques dans ces conditions. Or les enjeux environnementaux qui découlent de cette gestion courante et exceptionnelle sont réels au regard de ces contaminants sur le bassin. Cela est lié au fond géochimique riche en Cr et Ni ainsi que des traces en Zn et As du fait de leur présence naturelle au sein des migmatites, amphibolites et roches ultra-basiques.

Préservée des activités humaines autres que la production hydroélectrique, la retenue de Vaussaire s'inscrit donc comme un site idéal pour l'étude de l'évolution des concentrations en éléments métalliques ainsi que leur stabilité en lien avec leur accumulation dans les retenues et leur remobilisation suite à des crues ou des opérations de gestion. Les sédiments du bassin ont donc été étudiés afin d'évaluer leur contribution dans l'évolution des teneurs dissoutes du bassin au cours du temps. Dans ce cadre, des analyses élémentaires, des expériences de fractionnement des éléments métalliques et de caractérisation de leurs minéraux porteurs ont dans un premier temps été réalisées.

On notera que (i) ce travail intervient dans le contexte général de renouvellement de la concession hydroélectrique de la Haute-Dordogne annoncé en avril 2010 par le ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement ; et (ii) la gestion événementielle réalisée par les gestionnaires s'inscrit dans une démarche locale d'optimisation du mode de production et de réduction de l'empreinte environnementale des ouvrages (procédure notamment formalisée dans le cadre du contrat de Rivière Haute-Dordogne, engagé en 1996 et mis en œuvre à partir de 2003).

2. Qualité des sédiments et des eaux du bassin de Vaussaire

2.1 Prélèvements des sédiments et des eaux

2.1.1 Préambule : bathymétrie de la retenue de Vaussaire

La morphologie de fond de la retenue et la localisation des stocks sédimentaires sont susceptibles d'évoluer au cours du temps du fait de la gestion du site par chasses fréquentes. Or les observations bathymétriques les plus récentes dataient de mars 2008, soit cinq ans et trois opérations de chasses avant le début de cette étude. Par conséquent, préalablement à la campagne d'échantillonnage des sédiments de la retenue, des relevés bathymétriques ont été réalisés afin d'évaluer la hauteur des stocks sédimentaires et de préciser la localisation des zones de sédimentation privilégiées (cf. II.1.1.1.1). L'enregistrement des profils longitudinaux et transversaux (tous les 50 m environ, depuis l'embouchure de la retenue au niveau de l'ancien barrage de compensation jusqu'au barrage) a été réalisé en décembre 2013 (Fig. III.10). La réalisation de cet état initial devra aussi permettre d'évaluer les stocks sédimentaires chassés.

On notera que ces études bathymétriques préliminaires comportent des limites. Tout d'abord, la précision des profils bathymétriques a été limitée par l'évolution de la hauteur d'eau (marnage) de la retenue lors de l'acquisition des données (l'évolution des côtes a été pris en compte lors du traitement des données). De plus, les eaux turbinées de l'usine d'Auzerette entrant dans la retenue à 80 m en amont du barrage génèrent un mélange thermique aléatoire difficile à quantifier à l'aide d'un enregistreur de célérité classique : cela engendre des imprécisions pour la calibration des sondeurs acoustiques. Et surtout, l'encaissement du site de la retenue, avec des massifs rocheux assez abrupts au niveau des méandres amont et aval, limite le passage du signal GPS et perturbe la réception GSM. Ceci a pour conséquence de dégrader le calcul de la position GPS, voire de contraindre la fenêtre de travail.

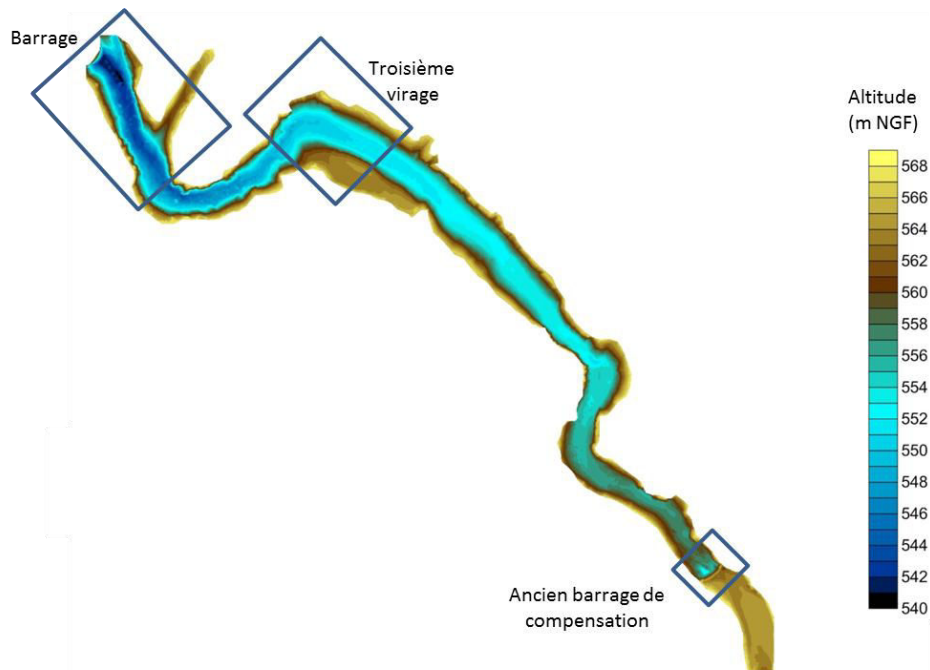


Figure III.10. Topographie de la retenue de Vaussaire.

L'examen détaillé de la bathymétrie de la retenue fait apparaître une morphologie de fond peu complexe. D'une manière générale, les profils montrent que les formes d'origine de la retenue sont conservées car on repère très distinctement le chenal du cours d'eau et les berges (Fig. III.10 et III.11). Le fond de la retenue est parfaitement défini : il présente un relief peu accidenté. Cet état général bien conservé et défini des fonds de la retenue est à mettre en lien avec les chasses réalisées durant les années 2000 qui ont permis d'éliminer une grande partie de la charge sédimentaire de la retenue.

Les berges descendent de façon abrupte dans la retenue et présentent des blocs rocheux. Les profondeurs augmentent progressivement de l'amont vers le barrage. Au voisinage de la centrale d'Auzerette et de l'ouvrage de Vaussaire, les profondeurs atteignent un maximum de 25 m.

Néanmoins, des zones moins profondes sont identifiées (les chasses n'ont pas d'effets sur les banquettes sédimentaires). Tout d'abord, un comblement significatif du tronçon situé en amont de l'ancien barrage de compensation est observé. Cela représente une accumulation sédimentaire de l'ordre de 4 m. Ensuite, une seconde zone de sédimentation d'un peu plus d'1 m de hauteur et environ 50 m de longueur est localisée dans l'intrados du troisième virage de la retenue. Ce banc sédimentaire, massif et dont la surface est régulièrement mise à sec lors de la baisse du niveau d'eau en lien avec l'exploitation de la retenue (marnage), est favorisé par les faibles conditions de courant de la retenue. Une troisième zone d'accumulation sédimentaire, plus restreinte que la précédente, est localisée en rive droite de la retenue, au niveau du bras mort longeant la partie amont de l'usine d'Auzerette. Enfin, en rive droite à l'amont immédiat de l'ouvrage (et à l'aval de l'usine hydroélectrique), une dernière zone de sédimentation est repérée. Cela est lié à la présence d'une zone à pente douce favorable à la sédimentation et initialement destinée à la mise à l'eau des embarcations.

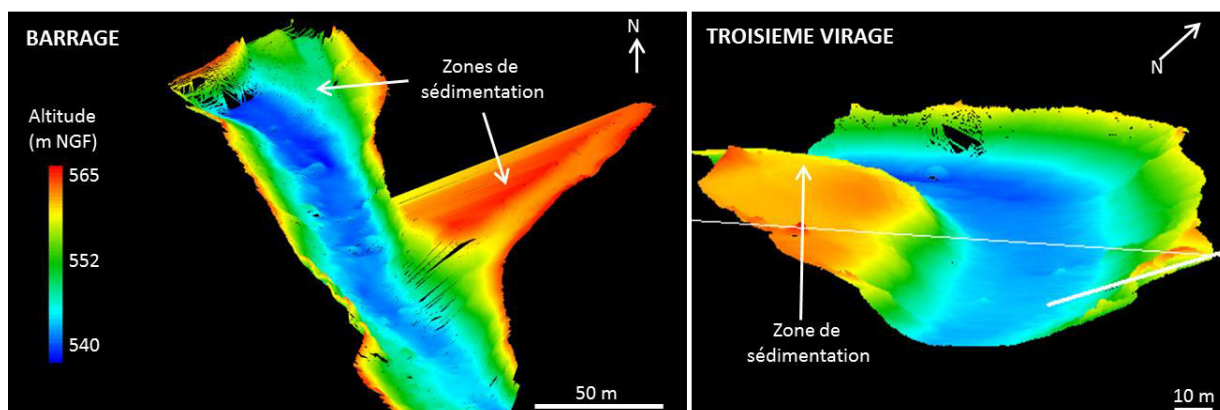


Figure III.11. Localisation de trois zones de sédimentation majeures de la retenue de Vaussaire.

Une approche complémentaire mettant en œuvre des outils géophysiques (sondeur de sédiment ; Parker *et al.* (2010)) a été menée et confirme les interprétations de la bathymétrie, à savoir (i) des accumulations en aval du barrage de compensation et à l'amont des vannes de fond, et (ii) un « nappage » de sédiments fins non cohésifs sur l'ensemble de la retenue.

Une étude de l'évolution des stocks accumulés dans la retenue sera développée dans le chapitre V.

2.1.2 Sites de prélèvements

Compte tenu des faibles hauteurs d'accumulation, les campagnes de prélèvements ont donc été effectuées en périodes de hautes eaux (automne-hiver) sur les sédiments de surface (0-5 cm) :

- des principaux affluents directs en amont de la retenue (stations Up1 - Up2 et Tr1 - Tr3 ; Fig. III.12) ;
- de la retenue de Vaussaire (stations Re1 - Re15 ; Fig. III.12) ;
- du cours d'eau aval de l'ouvrage de Vaussaire (stations Do1 - Do4) et son principal affluent, la Tarentaine (station Tr5) (Fig. III.12).

Lors de ces campagnes, des prélèvements manuels d'eaux de surface et de fond ont également été effectués aux mêmes stations (stations noires - Fig. III.12). Des prélèvements d'eaux de surface ont aussi été réalisés à l'aide des préleveurs automatiques en entrée (Re2) et sortie de retenue (Do1) (stations rouges - Fig. III.12). Les prélèvements des eaux interstitielles de la retenue ont quant à eux été réalisés sur des sédiments collectés aux stations Re9, Re14 et Re15 en novembre 2015 et juillet 2016 (stations blanches - Fig. III.12).

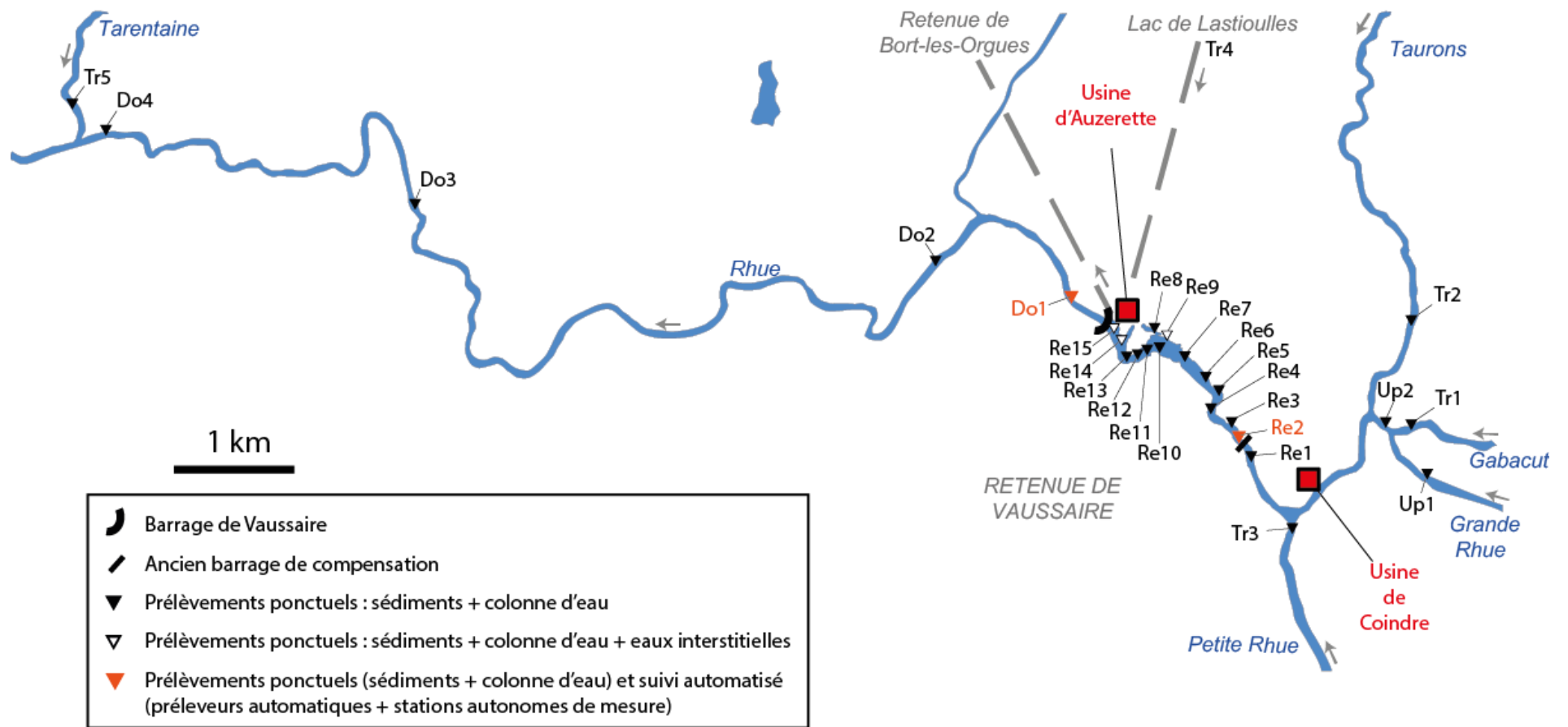


Figure III.12. Localisation des points de prélèvement d'eau et de sédiments sur la retenue de Vaussaire, ses affluents majeurs ainsi que sur le tronçon court-circuité à l'aval de l'ouvrage. Up = Upstream ; Tr = Tributary ; Re = Reservoir ; Do = Downstream.

2.2 Qualité du compartiment sédimentaire

2.2.1 Importance des caractéristiques sédimentaires et du contexte minéralogique dans l'évolution spatiale des teneurs en éléments métalliques

L'étude de la contamination en éléments métalliques du compartiment sédimentaire est un prérequis indispensable pour comprendre l'évolution des teneurs métalliques à l'échelle du bassin. En effet, ce compartiment peut se comporter comme un puits ou une source en éléments métalliques suivant les conditions physicochimiques. Cela dépend fortement de sa nature et composition. Ainsi, les caractéristiques (granulométrie, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, teneur en MO, COT) ainsi que le degré de contamination métallique de 26 échantillons de sédiments de surface (les plus à même d'être soumis à des phénomènes de resuspension dans le contexte d'une retenue de barrage) du bassin ont été étudiés. L'influence de la présence de l'ouvrage de Vaussaire sur l'évolution des propriétés de la charge sédimentaire du bassin a notamment été analysée.

L'évolution de la qualité spatiale des sédiments sur le bassin a également été évaluée et discutée par comparaison avec les seuils de qualité nationaux (arrêté du 9 août 2006) et internationaux (législations américaine et canadienne). Afin de mettre en évidence l'origine de ces éléments traces, et notamment la part des apports anthropiques dans leurs concentrations par rapport aux concentrations naturelles locales et nationales, le calcul de facteurs d'enrichissement (EF) a été réalisé. Enfin, des tests statistiques multivariés en analyse en composantes principales (ACP) et régression des moindres carrés partiels (PLS) ont permis de mettre en évidence les relations inter-éléments ainsi que les propriétés de la matrice sédimentaire expliquant leur plus ou moins grande occurrence, aussi bien en termes de concentration que de répartition spatiale.

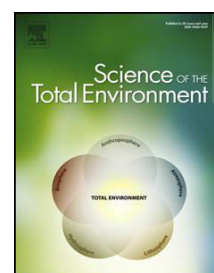
Publication n°1

Influence of dams on sediment continuity: a study case of a natural metallic contamination

Franck Frémion, François Bordas, Brice Mourier, Jean-François Lenain,
Tim Kestens, Alexandra Courtin-Nomade*

* Corresponding author: alexandra.courtin@unilim.fr

Published in: Science of the Total Environment, 547 (2016) 282-294
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.023>



Received on October the 7th of 2015, and accepted on January the 5th of 2016

Highlights

- Dams presence significantly affects the sediments continuity;
 - Cr-Ni from natural origin show higher concentrations than for human-affected areas;
 - Statistical tests show no relationships between trace elements and organic fraction;
 - Continuous inputs of fresh OM minimize the effective metallic contamination.
-

Influence of dams on sediment continuity: a study case of a natural metallic contamination

Franck Frémion ^a, François Bordas ^a, Brice Mourier ^a, Jean-François Lenain ^a, Tim Kestens ^b,
Alexandra Courtin-Nomade ^{a,*}

Science of the Total Environment, 547 (2016) 282-294

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.023>

^a Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^b EDF – DPIH, Unité de Production Centre, 19 bis avenue de la Révolution, BP 406, 87012 Limoges Cedex, France

* Corresponding author: alexandra.courtin@unilim.fr

Abstract

Sediments play an important role on the quality of aquatic ecosystems, notably in the reservoir areas where they can either be a sink or a source of contaminants, depending on the management and hydrological conditions. The physicochemical properties of 25 surface sediments samples of a reservoir catchment (Vaussaire, Cantal, France) were studied. Results show a strong influence of dam presence, notably on the grain size and organic matter (OM) contents. The concentrations of trace metals and metalloids (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) were also measured and compared with worldwide reservoir concentrations and international sediment quality guideline levels in order to assess the intensity of the metallic contamination. Cr and Ni are the trace elements presenting the significantly highest values at the catchment scale. Enrichment Factors (EF), calculated using both local and national backgrounds, show that metals have mainly a natural origin, explaining especially the Cr and Ni values, linked with the composition of parental rocks. Unexpectedly, all the observed metal concentrations are lower in the reservoir than upstream and downstream, which might be related to the high fresh OM inputs in the reservoir, diluting the global metallic contamination. Multivariate statistical analyses, carried out in order to identify the relationship between the studied metals and sediment characteristics, tend to support this hypothesis, confirming the unusually low influence of such poorly-degraded OM on trace element accumulation in the reservoir.

Keywords: Dam reservoir; Metallic Elements; Enrichment Factor; Lithogenic background; Organic Matter.

1. Introduction

Sediments play a fundamental but complex role in terrestrial and aquatic ecosystems (Ellis, 1936; Groffman and Bohlen, 1999) and act as a sink for organic and inorganic contaminants. In the hydrological cycle, it has been demonstrated that over 90% of inorganic pollutants can be trapped in sediments (Salomons and Stigliani, 1995; Viers *et al.*, 2009). Whereas organic pollutants can be partly degraded by microorganisms, the inorganic contaminants, such as metallic elements, are persistent, creating permanent environmental pressure on aquatic media. Their presence is linked to both natural and anthropogenic sources due to rocks weathering, atmospheric inputs, and human activities (Accornero *et al.*, 2008; Beck *et al.*, 2013). The diversity of metallic sources as well as the persistence of these elements explain their occurrence in waters and biota in spite of the settlement of environmental legislation (Water Framework Directive, 2013/39/EU) and the decrease of industrial inputs for the last decades.

Dam reservoirs are typical sites where sediments accumulation is favored, which may alter the quality of the concerned areas (Vrhovnik *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2013). Indeed, dams are physical barriers limiting the natural transfer of water, leading to a decrease in water flow velocity and consequently an increase in sediment residence time, allowing their deposition (Friedl and Wüest, 2002). As long as the physicochemical conditions remain stable, metals mobility and bioavailability are limited due to their natural tendency to be associated with sediments. They are sequestered (essentially adsorption or coprecipitation) with host phases, notably with those presenting high surface specific area (Evans, 1989; Horowitz and Elrick, 1987), such as clay minerals, sulfides, iron and manganese oxyhydroxides, or organic matter (Cappuyens and Swennen, 2006; Du Laing *et al.*, 2009; Eggleton and Thomas, 2004; Grosbois *et al.*, 2011; Hochella and White, 1990).

However, when facing environmental changes related to reservoir management (hydropeaking operations, dredging, flush valve opening), the physicochemical conditions may vary. This includes parameters such as pH, solid/liquid ratio, redox conditions, temperature and salinity, whose influence on the mobility and fate of sediment-bound metals has been largely reviewed (Calmano *et al.*, 1993; Du Laing *et al.*, 2009; Eggleton and Thomas, 2004). This can lead to the release of metals, previously associated with the sediments, in the water column through the oxidization of sulfides or the degradation of the sediments organic fraction (Caetano *et al.*, 2003; Cantwell *et al.*, 2002). In such cases, sediments act therefore as a source of metallic elements, affecting not only their speciation, but also their transport and bioavailability, constituting therefore a potential source of contamination for aquatic biota (Chapman *et al.*, 1998; Colas *et al.*, 2013b), even for communities far from the dam, due to downstream transfers.

The main objective of this study is to assess the influence of a highly exploited reservoir (Vaussaire, Cantal, France) on the distribution of sediments and their associated metallic elements contents. This site is part of a large hydroelectric complex at the watershed scale and has the particularity to be submitted to daily hydropeaking operations and large water-level range. Moreover, it is subjected to a very specific management, completed almost once every two years. It consists in flush valve opening during favorable periods, that is to say when the inflow is important, in order to evacuate the sediments in the river downstream from the dam. To this day, such management has been performed six times since 2003. As a consequence, the studied sediments are freshly deposited. Moreover, their continuity is strongly altered, notably regarding their grain size and OM content. The originality of this work also comes from the fact that the studied watershed is poorly affected by human activities and metallic contamination, if any, may be related to natural sources. Indeed, the presence and distribution of trace elements of anthropogenic origin in dam reservoirs have been quite extensively investigated in the last decade worldwide (e.g., Dhivert *et al.*, 2015; Hamzeh *et al.*, 2014) but few information are available on the importance of the watershed lithology.

2. Study area

2.1 Geographical and hydrological characteristics

Located in the French Massif central, the Rhue River is 56 km long and flows into the Dordogne River (Fig. III.P1A). The Rhue catchment represents approximately 900 km² of surface area. It has an oceanic climate characterized by low-flow period in August and peaks in water discharge in fall, winter and the beginning of spring.

The Vaussaire dam was constructed in 1952 over the Rhue River, 18 km upstream from its confluence with the Dordogne River. The mean annual instream flow is 19.3 m³.s⁻¹. The reservoir maximum capacity is 1.5 hm³. It serves as water reserve for covering peaks in energy demand at the Rhue hydroelectric plant located upstream the Bort-les-Orgues reservoir (Fig. III.P1A), for which it provides water through an 18 km pipeline. It is approximately 3 km long and characterized by the presence of a former regulating dam, located 1.6 km upstream from the actual Vaussaire dam. The former regulating dam (7 m) was constructed in 1927 and was completely covered by the waters after Vaussaire dam construction (Fig. III.P1B and C).

Five major tributaries (Tr1 to Tr5) flow into the Rhue River, the major one being the Tr5 (Fig. III.P1A and B). Downstream the Vaussaire dam, the short-circuited section over 18 km of the Rhue River's length receives the instream flow. The Vaussaire catchment is subjected to a permanent pressure due to water management as it takes part of an important hydroelectric complex composed by more than 10 dams, notably the one of Bort-les-Orgues over the Dordogne River (Fig. III.P1A). Thus, water flow in Vaussaire reservoir fluctuates on a daily basis according to the natural supply, the hydropeaking operations performed on the dams of the tributaries as well as the functioning of the Rhue plant.

2.2 Geological setting

The main geological units of the catchment area are: (i) metamorphic bedrocks such as gneisses, migmatites, amphibolites, anatexites and blastomylonites, covering more than 52% of the surface area; (ii) volcanic and volcanoclastic rocks such as basalts representing more than 41% of the catchment surface (Fig. III.P1A); (iii) granitic rocks corresponding to 2% of the site surface; and (iv) quaternary alluvia and glacial deposits along the river covering 5% of the surface (Brousse, 1972, 1990; <http://infoterre.brgm.fr>).

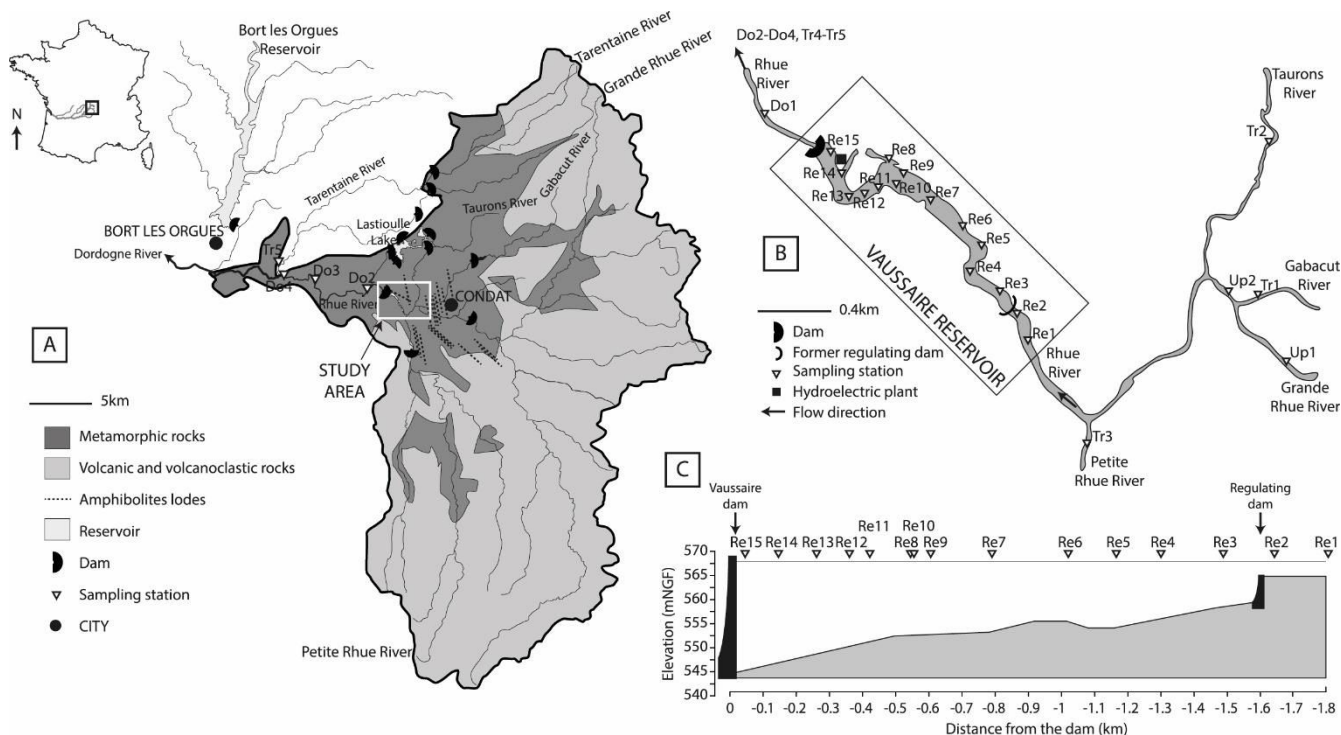


Figure III.P1. (A) Location and geology of the Vaussaire catchment (studied area) and position of the sampling sites downstream the Vaussaire reservoir; (B) Zoom in on the study area and sampling sites; (C) Schematic longitudinal view of the Vaussaire reservoir and the sampling stations.

3. Materials and methods

3.1. Sampling

Surface sediment sampling was conducted along the Rhue river (Up1, Up2, and Do1–Do4), 15 representative zones of the reservoir (Re1–Re15) as well as its feeding tributaries (Tr1–Tr3 and Tr5) in the winter 2013 (Fig. III.P1A, B and C). Stations Re1 and Re2 belong to the reservoir and are located upstream from the former regulating dam. The sampling locations in the reservoir were selected based on bathymetric maps (not shown) performed the day prior the sampling campaign. Within each zone, composite samples of 2 x 2 m area were selected based on the sedimentation area. Surface sediment samples of the reservoir were collected using Ponar and Eckman stainless steel grabs, just below the surface water and up to 26 m depth immediately upstream from the Vaussaire dam (Table III.PS1). Sediments of the tributaries and downstream were collected manually using a plastic scoop. The collected composite samples were then transferred to plastic bags, sealed and stored at 4°C before laboratory processing. They were then homogenized in pre-cleaned polyethylene boxes and dried at 40°C for 10 days. Finally, sediments were sieved at 2 mm and 63 µm (Nylon meshes), due to the affinity of such fine fractions towards trace elements compared to coarser fraction.

Parameters like pH, conductivity, dissolved oxygen and redox potential were measured within the dissolved phase in contact with the surface sediments using portable multi-parameter instruments (WTW, Multi 3420 SET G).

3.2. Analytical procedure

3.2.1. Physical sediment characterization

The mineralogy of the <63 µm fraction was determined by X-ray Diffraction (XRD) using the $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ radiation (between 2° and 80°2θ with a step size of 0.02°2θ and a counting time=2 s/step), on a Bruker D8 advance diffractometer. The mineralogical phases determination was carried out with the EVA software using the ICDD database.

Sediment grain size was determined on the <2 mm fraction using laser diffraction particle size analyzer (Malvern, Mastersizer 3000). Used refractive index was 1.45 (=silica). The sediment was dispersed in 1 L of deionized water using ultrasonic treatment to ensure its dispersion. The samples were flushed onto the measurement cell in order to obtain approximately 10% obscuration of the laser beam. Assuming the spherical geometry of particles, only the median diameter (D50) of particles was used. Analyses were performed in triplicates.

3.2.2. Chemical sediment characterization

The $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ of the <2 mm fraction was measured with a 1:5 solid–liquid ratio in ultrapure water, agitated for 2 h on an orbital device (80 rpm), according to the NF ISO 10390:1994 protocol (AFNOR, 2004). The quantification of cationic exchange capacity (CEC) of the sediments (2.5 g, <2 mm fraction) was determined according to the NF X 31-130 norm (AFNOR, 1999) using hexammine cobalt(III) chloride $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$. Due to the high organic fraction of the sediments, an organic matter correction was performed as noted in the previously mentioned norm.

Organic matter (OM) content was determined on 1 g of the <2 mm sediment fraction by loss of ignition at 550°C (LOI_{550}) as described by Heiri *et al.* (2001). Rock-Eval pyrolysis was used to specify the content of the organic fraction associated with sediment samples (ISTO laboratory, Fr). Total Organic Carbon (TOC) and the quantity of hydrocarbon liberated per gram of organic carbon during the pyrolysis stage (Hydrogen Index, HI) were in particular used to discriminate the specific signature of each compartment (Copard *et al.*, 2006).

The quantification of total metal concentrations associated with sediment samples was performed after total microwave-assisted acid digestions. In Teflon[®] tubes (pre-cleaned with HNO_3 10% for at least 24 h and rinsed repeatedly with ultrapure water), 0.25 g of dry sediment sample was digested at 180°C for 1 h with a concentrated mixture composed of nitric acid (HNO_3), hydrochloric acid (HCl) and fluoric acid (HF) in a ratio of 5:2:1 (HNO_3 :HCl:HF). A successive HF complexation using a saturated H_3BO_3 solution (6 mL) was performed at 160°C for 20 min. The mixture is then completed to 50 mL with ultrapure water and filtered at $0.2\ \mu\text{m}$ (Nylon) before analysis. All digestions were performed in triplicates. Total metal concentrations of Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Si and Zn were then determined using Atomic Absorption Spectrophotometers, respectively in air/acetylene flame (Varian SpectrAA-220, deuterium background correction), in a graphite furnace (Varian SpectrAA-880, Zeeman background correction), or using Atomic Emission Spectrometer in nitrogen plasma (Agilent 4200 MP-AES) depending on the quantification and detection limits of each method. Total trace metal concentrations were expressed in mg.kg^{-1} dry sediments.

Analytical blanks and standard reference materials were run in triplicates using the same procedure and acid matrix as for the samples. Sediment reference material GBW07318, with close metallic concentrations as those found in Vaussaire sediments, and two standard rocks (granite and basalt), constituting an important part of the lithological background of the studied catchment, were used to ensure the efficiency of mineralization procedure and the accuracy and precision of analytical method. Results of triplicate analyses, including for 3 reference materials, showed good reproducibility of the equipment (lower than 6%). The recoveries were satisfactory for all metals regarding their certified concentrations (Table III.PS2).

Polished $30\ \mu\text{m}$ -thick thin sections of sediments (<63 μm) were prepared using an epoxy resin polymerizing at room temperature. They were analyzed with a Philips XL-30 Scanning Electron Microscope (SEM) using an accelerating voltage of 20 kV coupled to an Energy Dispersive X-ray Analyzer system (EDAX) after carbon coating. This technique was coupled to sequential extractions procedure, performed on 0.5 g of dry sediments, according to the accelerated BCR protocol (Pérez-Cid *et al.*, 1998) on 11 samples (two subsamples each). The BCR method, largely applied for separation of trace elements in sediment matrix, leads to three operationally defined fractions. The first fraction (F1), known as the exchangeable fraction, corresponds to the acetic acid (20 mL, 0.11 M) extractable metals; the second one (F2), designed as the acid reducible fraction, is obtained following hydroxylamine hydrochloride (20 mL, 1 M, pH 2) extraction, permitting to liberate metals associated with oxides and hydroxides; and the third fraction (F3), called the oxidizable fraction, performed by adding hydrogen peroxide (10 mL, 30%) and ammonium acetate (25 mL, 1 M, pH 2), permits the extraction of metals linked with organic and sulfide fractions. The residual fraction (F4) was determined by total acid digestion as previously described. In all cases, the supernatant were separated by centrifugation (8000 g), filtrated ($0.2\ \mu\text{m}$, Nylon) and acidified with concentrated nitric acid. Between each fraction, a cleaning step with 20 mL ultrapure water was performed. Analytical measurements were performed in duplicates.

3.3 Data analyses

Enrichment Factors (EF) were calculated to have information about the potential origin of metallic elements (i.e., anthropogenic vs. lithogenic). Aluminum was used as it is considered as invariant element, not affected by biological and diagenetic processes (Brumsack, 2006; Din, 1992; Summers *et al.*, 1996; Windom *et al.*, 1989).

In this study, two geochemical background datasets were used to evaluate whether surface sediments from the reservoir are enriched: (i) local geochemical background, i.e., 5 representative rocks collected on the watershed which can be considered as containing natural metal values, and (ii) national background using the FOREGS database (119 analyses of stream sediments in France). This database was chosen due to the high number of samples inventoried, representing the diversity of French sediment material in term of composition, organic matter content, type of soil from which they derive, etc.

EF were then calculated as follows:

$$EF = \left(\frac{[\text{trace element}]}{[\text{Al}]} \right)_{\text{sample}} \times \left(\frac{[\text{Al}]}{[\text{trace element}]} \right)_{\text{reference}}$$

With [trace element] and [Al] respectively the concentrations of trace element and aluminum, the reference corresponding to the local geochemical background or the FOREGS data. As mentioned by Sakan *et al.* (2014), depleted elements have an EF < 1, which may reflect remobilization and loss of this element, whereas any enrichment due to either natural causes or anthropogenic influence is expressed by an EF > 1.

The data were also statistically analyzed using Systat 12 software in order to distinguish the parameters dictating the distribution of trace elements in the Vaussaire sediments. All statistical procedures were performed only on the reservoir samples to get rid of from group effects between downstream/upstream vs. reservoir sediments. All variables were log-transformed except for pH, CEC and HI to be close enough to normality and homoscedasticity. Statistical analyses included metal contents, sediments grain size and OM content. The grain size was represented by the D50 and R_GRAN parameters. D50 represents the median diameter of the particle size (in μm), whereas R_GRAN is defined as the ratio between the fraction coarser than 63 μm and the fraction finer than 63 μm . Spearman rank method was used to give inter-correlation probabilities (Spearman's ρ). Bonferroni method was used for correlation matrices to keep the global error less than 5%. From Zar table, the corresponding threshold is of ± 0.5 (Zar, 1984). In this study, it corresponds to an individual error risk of about 0.2%. Principal Component Analysis (PCA) was only used as a descriptive tool. The coordinates of the variables on the factors (loadings) are the correlations with these factors. The accuracy of the PCA representations is given by the R^2 of the variables with the factors. Both Spearman and PCA methods were completed by Partial Least Squares (PLS) regression in order to test dependencies between metallic elements and sediment composition (grain size and OM). These techniques were associated with a compositional approach that use log ratio variance in order to describe the relationship and variability of metallic elements (Aitchison, 1986; Bábek *et al.*, 2015; Pawlowsky-Glahn and Egozcue, 2006). Such analysis was performed with Codapack software (Comas and Thio-Henestrosa, 2011).

4. Results and discussion

4.1 Characteristics of bed sediments and water column

4.1.1 Longitudinal distribution of grain size

The longitudinal grain size distribution along the sediments collected in the Rhue catchment showed good relationship with the locations of the two dams: their presence leads to a distinct disruption in sediments continuity (Fig. III.P2). D50 index is about one order of magnitude higher upstream the former regulating dam and downstream the Vaussaire dam (800 μm) than in the reservoir (49 μm). Therefore, within the reservoir, the low current velocity and dam presence only permits the fine sediments accumulation. It may explain why sediments of the sampling stations Re1 and Re2, belonging to the reservoir but located upstream the regulating dam, show very different grain size profiles compared to the other reservoir samples. Once downstream the Vaussaire dam, the fine sediments are easily transported downstream by the river (torrential flows), explaining their absence and consequently the dominance of the coarse fraction in samples Do1 to Do4 and Tr5. Spearman correlation matrix underlined a significant negative correlation between grain size and the distance to the dam, introduced as the DIST variable (Table III.P1). This result is coherent with the inherent progressive decrease in water velocity while getting closer to the dam, which progressively segregates the flow of sediments according to their size and density.

Table III.P1. Spearman correlation coefficient matrix for physicochemical parameters of the Vaussaire reservoir sediments. The correlations were evaluated using Bonferroni method for multiple tests: the significant threshold was ± 0.5 . Bold type indicates significant correlations.

	DIST	OM	R_GRAN	D50	TOC	pH	CEC	HI
DIST	1							
OM	-0.34	1						
R_GRAN	-0.74	0.03	1					
D50	-0.73	0.02	0.99	1				
TOC	-0.87	0.38	0.63	0.62	1			
pH	-0.84	0.32	0.56	0.54	0.78	1		
CEC	-0.25	-0.51	0.17	0.16	0.14	0.54	1	
HI	-0.33	-0.09	0.26	0.26	-0.09	0.37	0.41	1

4.1.2 Contents and origin of sediments organic matter

The average OM content represents 2.4% of the total sediments dry weight upstream the reservoir (Tr1-Tr3, Up1-Up2) (Fig. III.P2). In the reservoir, this content corresponds to almost 2% of the total sediment dry weight for samples Re1 and Re2 (before the regulating dam), and reaches 21% for samples Re3 to Re15. Downstream the Vaussaire dam, it goes back to low values, around 1% of total sediment weight. OM occurrence in the sediments of the reservoir can thus be related to its functioning as well as the topography of the study area. Indeed, the reservoir is subjected to low current velocity which allows particulate OM deposition, as stated by the significant negative correlation between OM content and the distance from the dam (Table III.P1). The reservoir is surrounded by deciduous trees, contributing to continuous fresh OM inputs, which accumulates and complexes with sediment matrix, and that explain why they exhibit higher OM content. Thus, reservoir presence not only influences sediments transport but also affects their composition regarding OM. Nevertheless, if OM and grain size show relatively well opposed distributions along the catchment, no significant correlations could be found between these two variables when focusing only on the reservoir sediment samples, on the contrary to previous works (Bergamaschi *et al.*, 1997; Hedges *et al.*, 1993; Lin *et al.*, 2002). As expected, the TOC content, determined by Rock-Eval pyrolysis procedure, correlates finely with the evolution of OM along the catchment. It is also clearly dependent on the grain size variables and consequently, on the distance to the dam: the closer from the dam, the higher the TOC content is (Table 1). When representing Rock-Eval pyrolysis results on a Hydrogen Index (HI) versus 1/TOC diagram, it can be observed that the reservoir sediments Re3-Re15 and those collected upstream and downstream present different signatures, attesting distinct origins. Indeed, sediments of the reservoir present homogeneous characteristics, with HI values exceeding $250 \text{ mg}_{\text{HC}} \cdot \text{g}^{-1} \text{ TOC}$ and high organic content ($\text{TOC} \sim 10\%$). Reservoir sediments exhibit properties mainly of non-altered fresh terrestrial debris from surface soil organic horizons (Copard *et al.*, 2006; Sebag *et al.*, 2006) (Fig. 3). This tends to confirm that the organic fraction sampled with the sediment matrix has a very probable in situ origin which might be in link with the predominance of broad-leaved forests. On the contrary, samples collected upstream and downstream the reservoir present typical OM of lake sediments, with significant low HI and TOC values (Simonneau *et al.*, 2014).

4.1.3 Physicochemical parameters

pH, conductivity, dissolved oxygen and redox potential were measured within the water column surrounding the surface sediments (Table S1). In the reservoir (Re1–Re15), the respective min–max values are: 7.2–7.4 pH units, 85–105 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 12.1–13.8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and 110–213 mV (Ag/AgCl reference). Upstream the reservoir (including tributaries), these respective values are 6.8–7.7 pH unit, 47–95 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 9.9–10.7 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and 198–242 mV, whereas downstream the dam, these values are 7.3–7.8 pH units, 56–89 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 10.0–13.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and 190–263 mV. Results indicate that the reservoir has no impact on the pH of waters of the Rhue watershed. On the contrary, the conductivity of the reservoir waters is slightly higher than the values measured upstream (including tributaries) and downstream, indicating a higher ionization of chemical species. Redox and dissolved oxygen data confirm the high oxygenation of the water column, which was expected considering the short turnover of waters due to the intense dam exploitation.

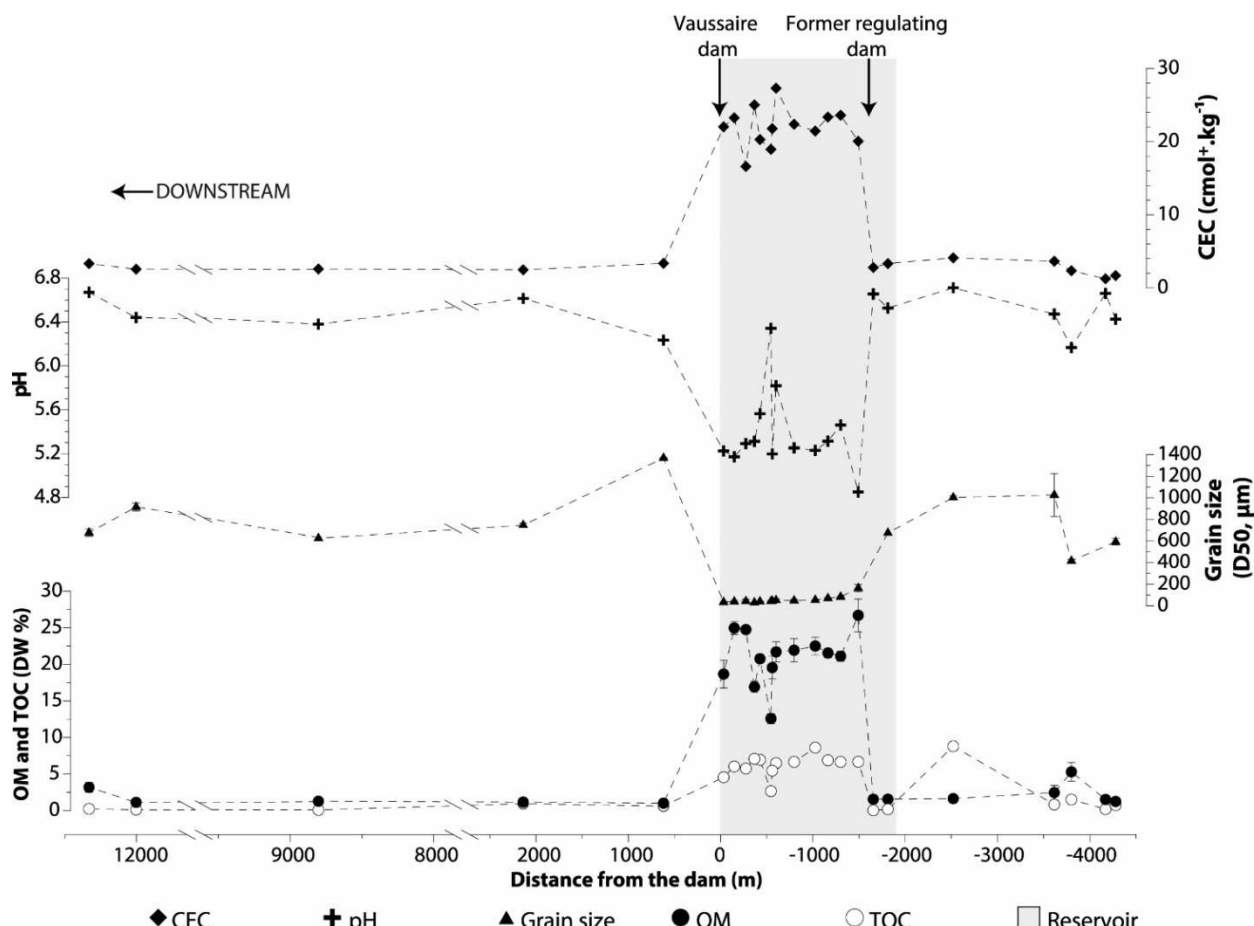


Figure III.P2. Evolution of pH, CEC, grain size, OM and TOC in the sediments along the Rhue River and tributaries.

On the contrary to the water column, $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ measurements performed on the <2 mm fraction of the surface sediments of the reservoir showed lower values than those determined in the sediments collected upstream and downstream (Fig. III.P2). Indeed, mean pH of the sediments of the reservoir is 5.4 ± 0.4 pH units, whereas it is 6.5 ± 0.2 pH units in the sediments upstream the former regulating dam (including tributaries), and downstream the Vaussaire dam. The evolution of pH along the reservoir is significantly negatively correlated with the dam distance as well as strongly correlated with grain size and TOC variables (Table III.P1). It is related with the decomposition of OM, more present in the reservoir, that leads to CO_2 release as well as additional phenomena including nitrogen cycle (NH_4^+ release) that might participate in medium acidification (Ståhlberg *et al.*, 2006). Moreover, decomposition of OM also leads to humic and fulvic acids release. These phenomena are responsible for major proton inputs resulting in pH decrease.

Finally, CEC values present also a clear discontinuity along the Rhue catchment in relation with the presence of the dams and the OM content (Fig. III.P2; Table III.P1). Indeed, the fine fractions of the sediments (clays and silts) have a high organic content which shows a high number of complexation sites on their surface contributing to CEC enhancement (Caravaca *et al.*, 1999; Lin and Chen, 1998; Syers *et al.*, 1970). It explains why the fine organic sediments of the reservoir (Re3 to Re15) have the highest CEC values (min–max of 16.6 – 27.3 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$) compared with the coarser inorganic sediments found upstream from the former regulating dam and downstream the Vaussaire dam, whose respective min–max CEC values are 1.3 – 4.1 and 2.5 – 3.4 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$.

4.1.4. Mineralogical phases

The mineralogy of the <63 μm fraction of the sediments of the Rhue catchment is homogeneous from upstream the reservoir to downstream. Sediments composition is highly dominated by quartz, silicates (albite, anorthite, augite, diopside, muscovite) and clay minerals (vermiculite) reflecting the inherited primary mineralogy. It correlates the importance of metamorphic and volcanic rocks on the studied watershed. Among these primary minerals, some Fe and Ti oxides have been identified such as hematite, magnetite and anatase (XRD, data not shown).

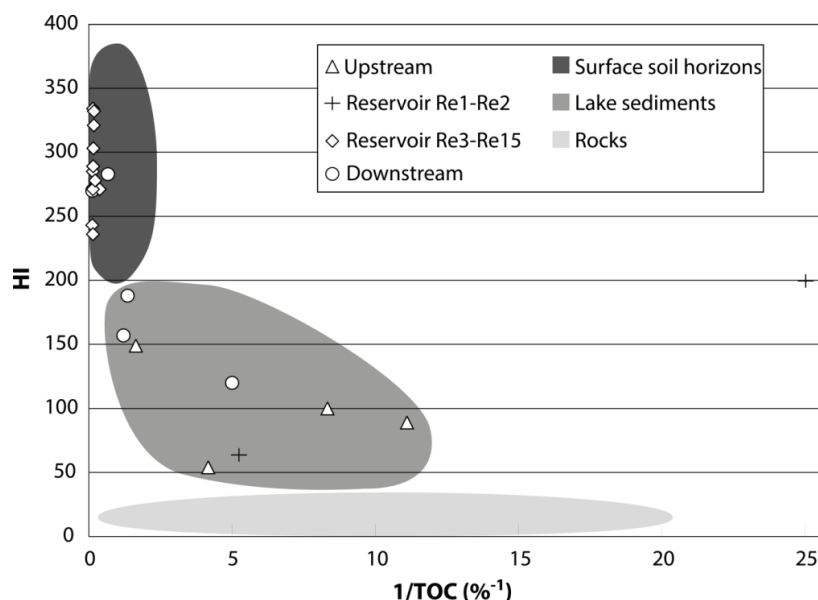


Figure III.P3. Hydrogen Index versus 1/Total Organic Carbon diagram for sediments of the Vaussaire catchment. Areas represent characteristic patterns of soils (dark grey), lake sediment (medium grey) and rocks (light grey) according to Copard et al. (2006) and Simonneau et al. (2014).

Table III.P2. Comparison of measured metal concentrations in superficial sediment (0–5 cm) samples of several reservoirs with international guideline values. On the contrary to Canadian legislation, US and French guidelines define two different levels for assessing the potential ecological risk induced by sediment-bound contaminants release over aquatic ecosystem. Below L1 level, this potential impact is considered as neutral or negligible; between L1 and L2, complementary analyses may be required to better investigate this potential hazard; above L2 level, complementary specific analyses (e.g., ecotoxicological tests) are mandatory. NV: no value.

Site	Trace Element (mg.kg _{DW} ⁻¹)							Enriched elements due to anthropogenic activities	References
	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn		
Vaussaire Reservoir, Rhue River, France (n=15)	9.4	0.4	157.6	27.2	58.3	19.3	159.4		Present study
Reservoir 1, Ain River, France	10.6	<0.2	21.3	4.1	9.4	9.1	26.9		Colas et al., 2013a
Reservoir 2, Bienne River, France	4.6	<0.2	14.9	24.0	10.8	11.5	52.4		
Reservoir 3, Ain River, France	4.9	0.2	32.8	32.2	16.9	32.0	78.2		
Reservoir 4, Bienne River, France	5.9	0.3	12.8	45.3	6.5	23.9	85.7		
Villerest Reservoir, Upper Loire River, France	44.7	1.7	116.0	52.3	39.4	87.8	217.0	As, Cd, Cu, Pb, Zn	Dhivert et al., 2015
Poses Dam, Seine River, France	NV	6.2	98	133	31	138	448	Cd, Cu, Pb, Zn	Hamzeh et al., 2014
Wettingen Reservoir, Limmat River, Switzerland	NV	0.4	25.3	37.5	36.4	34.4	121.5	Cd, Cu, Pb, Zn	Wildi et al., 2004
Klingnau Reservoir, Aare River, Switzerland		0.3	60.0	42.0	35.0	49.0	126.0		
Wohlen Reservoir, Aare River, Switzerland		0.3	45.0	53.0	28.5	30.9	141.0		
Verbois Reservoir, Rhône River, Switzerland		0.2	ND	22.6	33.8	19.5	57.5		
Malter Reservoir, Rote Weißeritz River, Germany	NV	22	200	200	NV	420	1300	Cd, Cr, Cu, Pb, Zn	Müller et al., 2000
Iron Gate I Reservoir, Danube River, Serbia and Montenegro	9.2	3.0	93.3	57.6	74.5	43.6	307.8	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	Milenkovic et al., 2005
Iron Gate II Reservoir, Danube River, Serbia and Montenegro	3.2	2.1	71.1	31.6	59.2	28.0	197.5		
Kapulukaya Reservoir, Kizilirmak River, Turkey	19.4	0.9	327.0	19.2	65.8	21.4	45.8	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	Kankiliç et al., 2013
Kafrain Dam, Wadi Kafrain River, Jordan	NV	10.7	82.6	22.9	84.7	132.4	64.1	Cd, Pb, Zn	Ghrefat et al., 2011
Manwan Reservoir, Lancang River, China	40.6	1.4	54.7	38.9	NV	47.1	156.7	As, Cd, Zn	Wang et al., 2012 Zhao et al., 2013
	47.2	1.5	61.9	39.9	31.3	50.0	167.7		
Three Gorges Reservoir, Yangtze River, China	17.0	0.9	92.3	80.9	49.0	61.9	163.0	As, Cd, Cu	Tang et al., 2014
Yuqiao Reservoir, Jiyun River, China	NV	0.3	59.4	31.6	29.8	24.0	83.9	Cd	Wu et al., 2011
Nine-Mile Reservoir, Spokane River, USA	1.1	2.3	41	16	18	41	430	Cd, Zn	Grosbois et al., 2002
Jose Antonio Alzate Reservoir, Lerma Santiago River, Mexico	NV	2.5	85	35	33	26	145	Cr	Avila-Pérez et al., 1999
French sediment quality guidelines	L1	25	1.2	90	45	37	100	276	Decree 08/09/2006, NOR : DEVO0650505A
	L2	50	2.4	180	90	74	200	552	
US sediment quality guidelines	L1	3	6	25	25	20	40	90	U.S. Environmental Protection Agency, 1995
	L2	8		75	50	50	60	200	
Canadian sediment quality guidelines		5.9	0.6	37.3	35.7	NV	35	123	CCME, 1999

4.2. Trace elements contamination in the sediments of the Rhue catchment

Metals and metalloids associated with studied sediments were measured in <63 μm fraction. In order to estimate the potential impact of the release of such contaminated sediments on aquatic ecosystem, comparisons were performed with (i) other hydroelectric reservoir sediments from different parts of the world; (ii) French, Canadian and American sediment quality guideline values (Table III.P2). Whereas US and Canadian guideline values are close, French ones are at least twice higher, except for Cu and Ni elements. However, French regulation is among the most severe in Europe.

The spatial distribution of the total metal concentrations (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in the Rhue River sediments and its main tributaries are shown in Fig. III.P4, light grey (detailed values in Table S3). The total average metal concentrations in the sediments decreased in the order of Cr = Zn > Ni > Cu = Pb > As > Cd. Their contents greatly vary along the Rhue catchment (Fig. III.P4; Table III.PS3).

It can be noticed that Cr, Ni and Zn concentrations associated with the sediments of the studied reservoir (Re1–Re15) are relatively high when compared with sediment concentrations of other hydroelectric reservoirs, even for human impacted sites (Table III.P2). Indeed, among the 14 studies reported, only two reservoirs (Kankılıç *et al.*, 2013; Müller *et al.*, 2000) show sediments with Cr concentration exceeding those measured in the studied dam. High concentrations in Ni and Zn are more frequently reported in the literature (Table III.P2). In the catchment, concentrations in Cr and Ni even exceed the highest values of US, Canadian and French guidelines, including for the 4 upstream tributaries, suggesting a widespread contamination over the catchment. It characterizes the very probable presence of risk contamination of the release of such sediment material over the catchment. Upstream tributaries Up1 (Grande Rhue) and Tr3 (Petite Rhue) are major contributors for these three metals, confirming their wide distribution along the catchment.

The average As content calculated for the sediments of the reservoir is in the lowest range compared with the other listed reservoir sediments (Table III.P2). However, such concentrations are higher than the levels of US and Canadian guidelines. It is also notable that the most contaminated samples are from one upstream tributary, Up1–Up2 (Grande Rhue River samples) exhibiting As concentrations 6 to 10 times higher than those found in the reservoir and exceeding the second level of the 2006 French Prefectural decree. The other tributaries show values in the same range than those of the sediments sampled in the reservoir. The absence of a widespread contamination, as noted for Cr and Ni, tends to indicate the presence of a more local As source.

All the other trace elements, i.e. Cd, Cu and Pb, along the catchment present concentrations belonging to the lowest range compared to the other listed reservoir sediments, some of them being severely impacted by anthropogenic activities (Table III.P2). Moreover, such values are almost twice lower than the international threshold levels, suggesting the very probable absence of risk of contamination over the catchment. The sediments of the Tr1 station (Gabacut River) are the most enriched in Cd, whereas the Grande Rhue River (Up1–2) is the main contributor to Cu inputs in the reservoir. Concerning Pb, concentrations determined in the sediments indicate that tributaries participate equally to its input in the reservoir.

Overall, immediately upstream from the former regulating dam, almost all trace elements concentrations are higher than in the reservoir (Fig. III.P4). Sediments of stations Re1 and Re2 contain respectively up to 50 and 20 $\text{mg.kg}_{\text{dw}}^{-1}$ more Cr and Pb than the other samples of the reservoir. In the same way, significantly higher Cd, Cr, Cu, Ni and Zn values were also determined at Do1 and Do2 sampling sites in comparison with the reservoir samples. Due to their location and the preferential sampling of the finest sediment fraction, it is possible to hypothesize that such contaminated sediments might have been released downstream Vaussaire dam after flush valve openings.

4.3. Variability and mobility of trace elements in the sediment matrix

Due to the relative homogeneity of trace element concentrations in the reservoir, compositional statistical analyses were performed to describe their relationships and variability. Such approach neutralizes the influence of the non-measured elements. It pointed out the presence of two distinct groups of elements in term of variability: As, Ca, Cd, Mn and Pb elements, showing high variability, on the contrary to Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Si and Zn elements, showing low variance coefficients (<0.02) reflecting a stable behavior along the reservoir (Table III.PS4). In order to understand these different distributions, SEM and sequential extractions were performed to investigate element speciation.

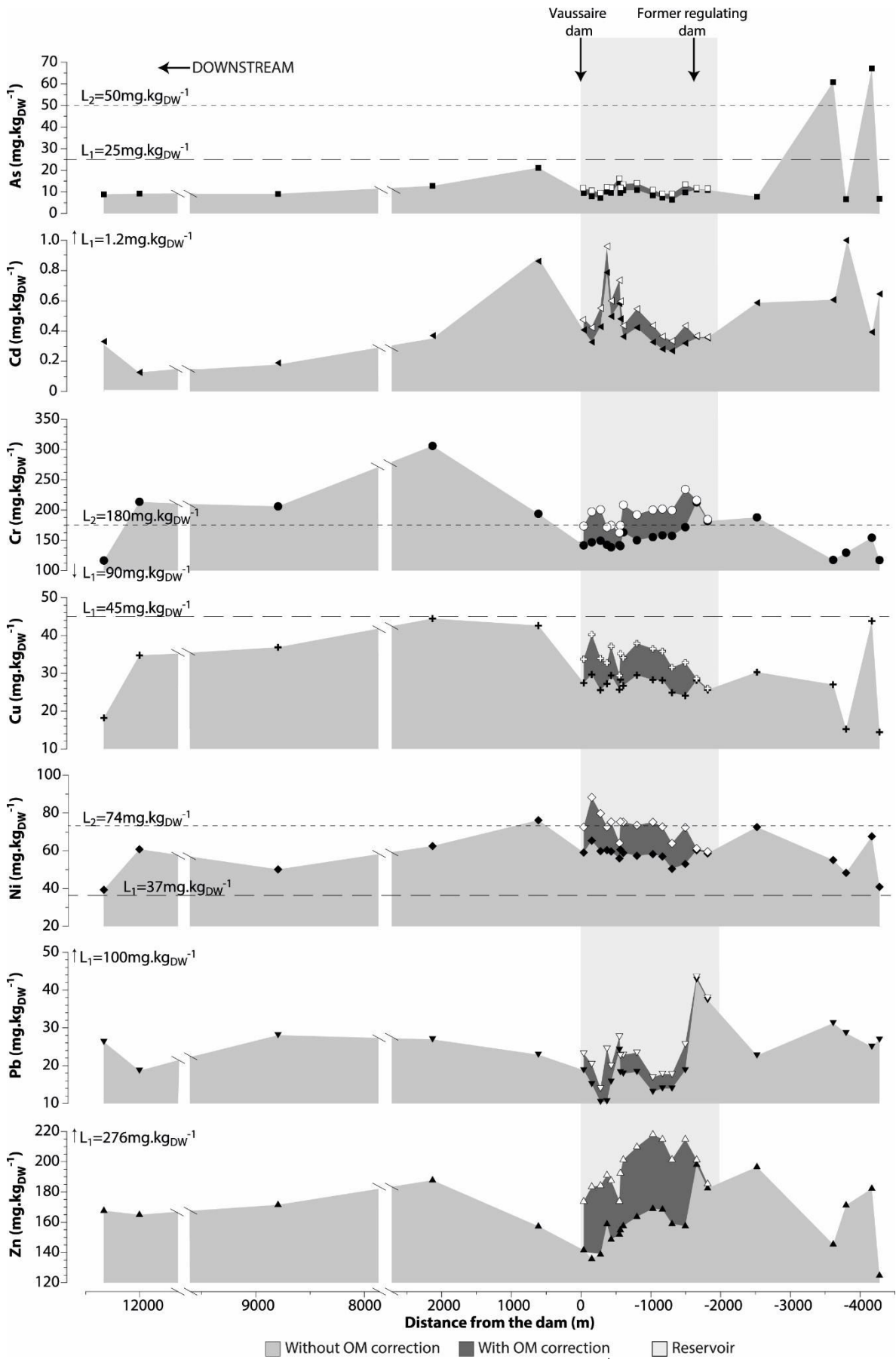


Figure III.P4. Evolution of trace element contents (in $\text{mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$) along the surface sediments of Vaussaire catchment and comparison with the levels of 09/08/2006 French Prefectural decree. Light grey and associated black symbols correspond to the concentration of metallic elements in the bulk sediments. Dark grey and associated white symbols correspond to the concentration of metallic elements in the mineral fraction.

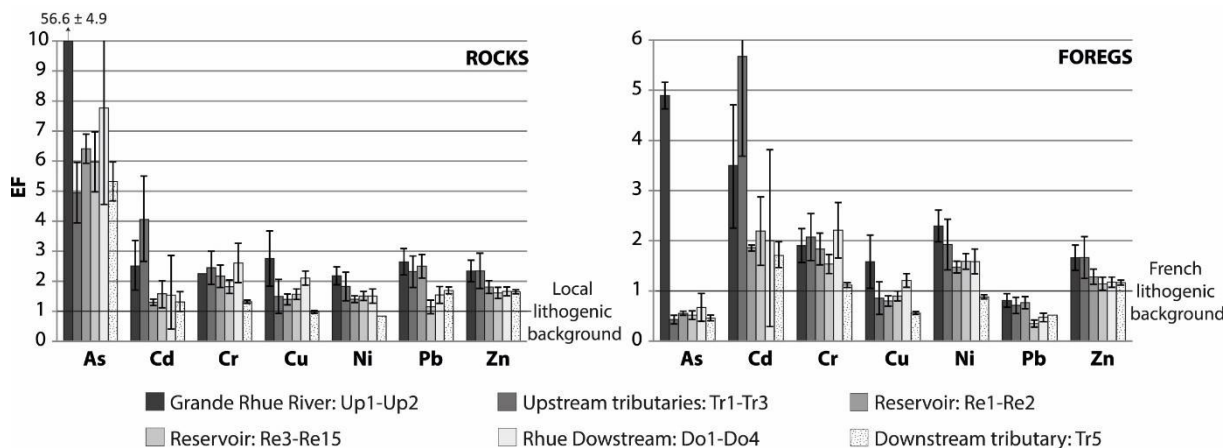


Figure III.P6. Evolution of Enrichment Factors along the Rhue catchment. Calculations were performed either according to local bedrocks (ROCKS) or national stream sediments (FOREGS), data being normalized according to their respective aluminum content.

4.4. Origin of metallic elements: impact of the watershed lithology

Because element speciation did not fully explain differences in metal distribution along the reservoir, further investigations were performed on the origin of these contaminants and whether it can influence their behavior and distribution. Even if no significant industrial activities other than agricultural practices and scarce inhabited areas were determined on the watershed, the probable anthropogenic contributions on trace element concentrations were estimated from the metal enrichment relative to different background levels. The resulting EF of surface sediments differ depending on the reference background used (Fig. III.P6). Calculated EF after the rocks issued from the studied catchment present higher values than those calculated after FOREGS dataset, except for Cd element which is highly mobile (Fig. III.P5). This might be due to the fact that rocks do not integrate erosion processes on the contrary to sedimentary material, influencing metal enrichment. It thus highlights the importance of using the appropriate background contents for the evaluation of anomalies in sediment chemistry. The global spatial distribution patterns of metal enrichment calculated in surface sediments permit to point out that significantly higher EF values were found in upstream sediments.

Calculated EF interpretation show that As, and Cd to a lesser extent, are the most severely enriched elements, notably upstream from the former regulating dam, when comparing with both reference. Cr, Ni and Zn elements present minor enrichment, whereas Cu and Pb present no enrichment. As and Cd high respective EF values at one particular site may indicate that these metals have a common human origin, perhaps in link with fertilizers and pesticides uses, as referred in previous works (Lv *et al.*, 2013). Nevertheless, their very local preponderance (Grande Rhue sampling area) could also be explained by the lithology of the watershed crossed by this river, notably characterized by numerous amphibolites lodes (Fig. III.P1A) which can naturally contain up to 1000 ppm of As (Artignan *et al.*, 1995). Therefore, run off and soil erosion from agricultural lands as well as lithogenic anomalies could be considered as potential combined sources for As and Cd.

Concerning Cr, Ni and Zn, they present a spatially homogeneous EF value ~ 2 , indicating low enrichment on the Rhue catchment, and similar patterns for both background materials: it may therefore imply that they have a probable common origin, as stated by compositional analysis (Table III.PS4). Their respective average background concentrations, higher than the different international standard levels for Cr and Ni, tend to indicate that they are naturally present at high concentrations in the Rhue catchment soils. This may be due to migmatites and amphibolites, two rocks widely present along the catchment and characterized by naturally high Cr and Ni concentrations, e.g., for amphibolites, Ni = 307 mg.kg_{DW}⁻¹; Cr = 846 mg.kg_{DW}⁻¹; Zn = 99 mg.kg_{DW}⁻¹ (Brousse, 1990).

Indeed, the mineralogical assemblages described for the migmatites are silicates minerals such as orthopyroxene (enstatite) and muscovite, as well as oxides such as spinel (Deibl *et al.*, 2003), which are well-known for containing these two metals (Randive *et al.*, 2015; Vaish *et al.*, 2010). In the same way, amphibolites are composed of amphibole minerals and plagioclase feldspar as well as minor amounts of pyroxene, magnetite and chlorite, being also known for their high trace of Cr and Ni contents (Randive *et al.*, 2015; Rodgers, 1969; Vaish *et al.*, 2010).

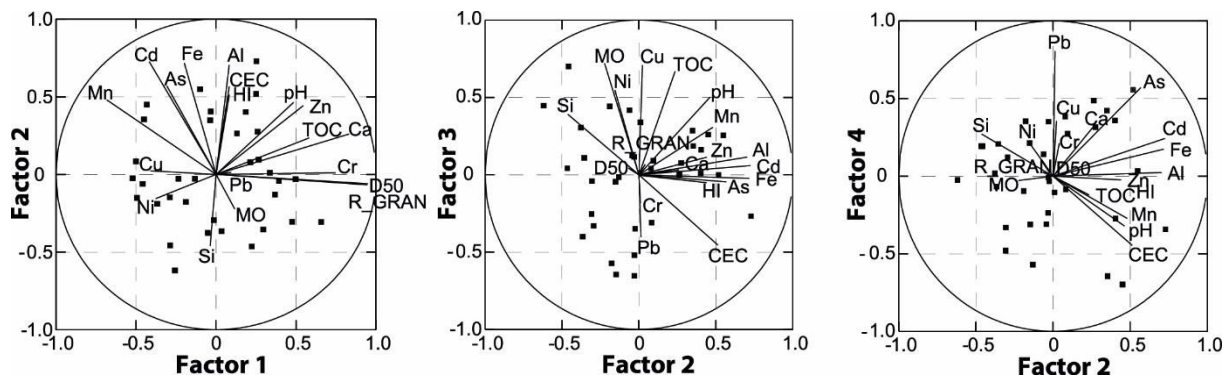


Figure III.P7. Representation of the principal component analysis (PCA) loadings of log-transformed data and the scores of the Vaussaire reservoir sediment samples.

Overall, the source of the metallic elements seems to well match with the differences in metal mobility and distribution observed through compositional analysis as well as speciation analyses (Table III.P5; Fig. III.P5). Such results are consistent with the fact that lithogenic trace contaminants, notably Cr, Cu and Ni, are generally very stable because they are strongly bound to the sediment matrix. On the contrary, metals from anthropogenic origin, generally introduced into the environment as inorganic complexes or hydrated ions, are more highly labile, as observed for Cd element (Bartoli *et al.*, 2012).

4.5. Relationships between sediment characteristics and metal concentrations: the unusually low influence of OM

Spearman test demonstrates that the sedimentation process in relation with the distance from the dam influence Ca and Zn concentrations (Table III.P3). This suggests that the reservoir presence and its functioning not only influence the sediment properties, as previously demonstrated (Fig. III.P2; Table III.P1), but also their associated metallic content. As expected, in the PCA, the points are not clustered in the reservoir so that metallic variations are not due to discrimination between groups (Fig. III.P7). Four main factors explain more than 69% of the total variance. The first factor accounts for 29% of the total variance and is mainly based on grain size variables (D50, R_GRAN) which lies close to the circle of correlation one (Fig. III.P7). Ca, Cr, Mn and Zn are well correlated with the first factor: it is therefore possible to postulate that the sediment grain size plays a great role in the level of these metallic elements with a distribution in relation with specific grain size fractions of the sediments. PCA and Spearman correlation matrix show that, on the contrary to the other major element, Mn has a negative correlation with the sediments grain size and so that its content is higher in the finest fraction (Fig. III.P7; Table III.P3). Similar metallic tendencies were observed between TOC and pH with grain size due to their mutual dependence, as already demonstrated in Table 1 (Fig. III.P7; Table III.P3).

Table III.P3. Spearman's correlation matrix between Vaussaire dam distance, sediment variables and metallic element concentrations. The correlations were evaluated using Bonferroni method for multiple tests: the significant threshold was ± 0.5 . Bold type indicates significant correlations.

	DIST	OM	R_GRAN	D50	TOC	pH	CEC	HI
Al	-0.26	-0.01	0.19	0.20	0.28	0.40	0.07	0.23
As	0.21	0.06	-0.38	-0.37	-0.14	-0.17	0.00	0.06
Ca	-0.65	0.14	0.78	0.80	0.52	0.54	0.13	0.37
Cd	0.25	-0.05	-0.48	-0.46	-0.26	-0.14	0.04	0.22
Cr	-0.41	0.07	0.63	0.63	0.31	0.29	0.04	0.19
Cu	-0.09	0.51	-0.20	-0.19	0.26	-0.04	-0.41	-0.40
Fe	0.00	-0.29	-0.22	-0.24	0.04	0.14	0.17	0.19
Mn	0.11	0.18	-0.52	-0.54	-0.02	0.09	0.13	-0.13
Ni	0.29	0.34	-0.22	-0.21	-0.19	-0.27	-0.55	-0.28
Pb	0.32	-0.30	-0.07	-0.02	-0.31	-0.36	-0.05	0.09
Si	-0.10	0.01	0.12	0.11	0.17	0.10	-0.22	-0.08
Zn	-0.76	0.17	0.47	0.47	0.63	0.56	0.36	0.30

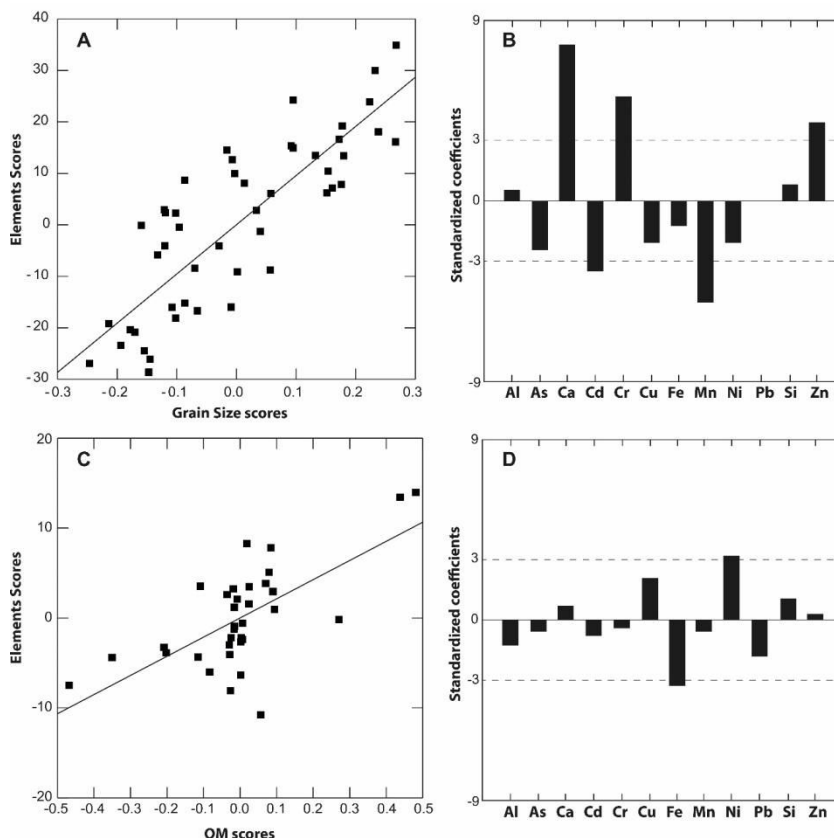


Figure III.P8. Representation of the Partial Least Squares (PLS) regression results for the Vaussaire reservoir samples. Figures (A) and (C) are the PLS regression representations, while (B) and (D) are regression coefficients standardized by their standard deviation to allow their comparison.

Accordingly to orthogonality, the noticeable relationships on the following factors (F2, F3 and F4) are free of the grain size effect. The second factor explains 17% of the total variance and mainly consists of the Al, Fe, Cd and As variations. Factor F2 underlines the differences in the composition of the Vaussaire sediments based on Si concentration. This fact is confirmed by the negative correlation between (Fe, Al) elements and Si in the PCA. Thus, components of this factor may represent the variation of native rock composition. The third factor accounts for 14% of the total variance and mainly consists of Cu and organic fraction (OM, TOC) variations (Fig. III.P7; Table III.PS5; Table III.P3). This is the well-known and fundamental role of OM in Cu contents (Wojtkowska, 2013). The fourth factor explains 9% of the total variance and comes from the Pb variation which shows a residual correlation with As (Fig. III.P7). F4 vs. F2 scatterplot well described the As relations: it is equally linked to Pb and to Cd, Al and Fe. Because F2 and F4 are orthogonal to F1 and F3, it is possible to conclude that Pb and As seem quite independent of grain size and OM contents.

Overall, the scatterplots permit to distinguish three distinct groups of trace elements: (i) As and Cd, which seem to be linked to the major metallic elements; (ii) Cr, Cu, Ni and Zn which are correlated with the main sediments characteristics, either grain size or OM; (iii) Pb, which is not dependent on the two above cited factors. Thus, PCA and Spearman analysis results confirm the compositional values and EF data. They strengthen the fact that the distinct distribution and behavior of Cr, Cu, Ni and Zn vs. As and Cd trace elements is dictated by their origin, as already suggested in previous works (Yang *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2010). Indeed, such results highlight again the fact that Cr, Cu, Ni and Zn elements share natural origin, whereas As and Cd are related to anthropogenic sources. The high correlation notably between As, Cd and major elements could reflect the fact that after their release in aquatic medium, they sorb through time onto Al- and Fe-oxides present in high concentration in sediments matrix.

Partial Least Squares (PLS) regression was performed to precisely specify the role of sediment grain size and OM in compositional variations (Fig. III.P8). The variables to be explained are the elements and the explicative variables are either the grain size (Fig. III.P8A and B) or the OM (Fig. III.P8C and D). The PLS regression of the elements on the grain size shows a strong relationship (Fig. III.P8A, Table III.PS6). The standardized coefficients given by the PLS procedure allow comparison between elements (Fig. III.P8B), while standard regressions measure the relation strength (error risk) of each element to the grain size (Table III.PS6).

As extensively reported in the literature, this parameter has a strong influence on metallic elements content (Horowitz and Elrick, 1987; Lin *et al.*, 2002; Windom *et al.*, 1989), explaining metals and grain size similar distributions as presented previously in Figs. 2 and 3. The most significant relationships concern Ca, Cd, Cr, Mn and Zn ($p < 0.001$) whereas As, Cu, Ni show lower correlations ($p = 0.02-0.03$), confirming results of Spearman's matrix (Table 3).

On the contrary, the second regression, performed on OM (Fig. III.P8C), presents several defects: outliers and high leverage effects (Table III.PS6). When removing the problematic samples, the significant relationships found for Cu, Ni and Fe (Fig. III.P8D) become insignificant, which is not in agreement with the PCA (Fig. III.P7), sequential extractions results (Fig. III.P5D) as well as several articles of the literature, reporting the high influence of OM on metallic elements concentrations (Lin and Chen, 1998; Lin *et al.*, 2002). This can be explained by the fact that the tested samples (Re3–Re15) have similar OM contents so that the regression slopes depends only on four or five very different samples. PLS statistical analyses results highlight the absence of affinity between OM and trace elements contents in this area. When upstream samples show typical lake sediments OM signature (Fig. III.P3, medium gray area), favoring high complexation capacity towards metallic elements, the reservoir OM present a typical signature of fresh organic soil layers, resulting in a poor complexation capacity (Fig. III.P3, dark gray area). Furthermore, metallic elements present a relatively low mobility due to their solid speciation underlined by SEM and BCR analyses (Fig. III.P5).

Within the reservoir, OM is 20 times higher than upstream and downstream (except for Re1 and Re2). This high and continuous OM input in the reservoir could thus minimize the importance of the effective metallic contamination preventing comparisons to be made. For example, almost 30% of Cu is associated with the oxidizable fraction. This fraction represents 20% (in dry weight) of the sediments of the reservoir, whereas it is less than 1% of the sediments collected upstream and downstream the dams (Fig. III.P2). So, an organic matter correction should be applied in order to distinguish its influence on trace element contents. Balancing the total metal sediments content with their corresponding percentage of OM (Fig. III.P4, dark gray), the total average metal concentrations associated with mineral fraction in the reservoir becomes: As, $11.7 \pm 2.2 \text{ mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$; Cd, $0.51 \pm 0.16 \text{ mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$; Cr, $192.3 \pm 17.2 \text{ mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$; Cu, $33.7 \pm 3.6 \text{ mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$; Ni, $72.0 \pm 7.1 \text{ mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$; Pb, $23.9 \pm 8.0 \text{ mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$; Zn, $195.5 \pm 14.1 \text{ mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$. Except for As (stations Up1 and Up2), which is subjected to high enrichment due to local source, and Cr (Do2), no significantly different concentrations were then observed between mineral matter of the reservoir and the similarly corrected values determined from samples collected upstream and downstream. It tends to prove that this freshly deposited organic matter does not participate in increasing the sediments metal content but, on the contrary, act as a dilution factor for the overall metallic contamination. This dilution effect is favored by the low settling processes occurring in the Vausaire reservoir. Moreover, the frequent flush valve openings prevent the biogeochemical transformations occurring during early diagenesis and therefore does not permit the metallic elements redistribution within the sediment matrix (Alves Martins *et al.*, 2015).

5. Conclusion

Dams dictate the distribution and composition of sediments. At the catchment scale, their presence leads to a significant discontinuity in term of grain size and OM contents. Moreover, the associated measured trace metals, despite their lithogenic origin in relation to widespread migmatites and local amphibolites lodes parental rocks, are also affected by dam presence. In spite of their natural source, Cr and Ni show higher concentrations than in similar human contaminated areas. This origin is coherent with the sequential extraction and compositional analysis results showing that metallic elements are largely coprecipitated with sediment siliceous matrix and only a negligible part of them is exchangeable, which explain their low bioavailability.

Due to the specific management of the studied reservoir, consisting in frequent flush valve openings, OM collected in the reservoir is fresh, continuously feed by broad-leaved forests nearby, and therefore poorly degraded, diluting the overall metallic contaminants as demonstrated by statistical analyses. Taking into account this organic dilution factor, results show a continuum of metal concentrations between the sediments of the reservoir and the ones collected elsewhere along the Rhue catchment. Thus, it is against the common assertion that dams always play a role in contaminants accumulation.

Eventually, one can assume that, for similar settings (poorly industrialized watershed, reservoir layout, specific management, ...) and humid temperate climate, the OM content and quality of reservoir sediments acts as a dilution factor on contaminant contents.

Acknowledgments

This research was fully funded by EDF and the Partnership Foundation of the University of Limoges through the Research Chaire 'Large Dam Reservoirs and Water Quality' — 'Grandes Retenues et Qualité des Eaux' (<http://fondation.unilim.fr/chaire-grqe>). Authors thank Patrice Fondanèche for his help on analyses.

References

- Accornero, A., Gnerre, R., Manfra, L., 2008. Sediment concentrations of trace metals in the Berre lagoon (France): an assessment of contamination. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 54, 372–385. <http://dx.doi.org/10.1007/s00244-007-9049-6>.
- Adams, J.P., Kirst, R., Kearns, L.E., Krekeler, M.P.S., 2008. Mn-oxides and sequestration of heavy metals in a suburban catchment basin of the Chesapeake Bay watershed. *Environ. Geol.* 58, 1269–1280. <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-008-1628-y>.
- Aitchison, J., 1986. *The Statistical Analysis of Compositional Data*.
- AFNOR, 1999. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles: NF X 31-130, Mai 1993. *Qualité des sols*. Volume 1. Association Française de Normalisation, Paris, France
- AFNOR, 2004. Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles: NF ISO 10390, Novembre 1994. *Qualité des sols*. Volume 1. Association Française de Normalisation, Paris, France
- Alves Martins, M.V., Mane, M.Â., Frontalini, F., Santos, J.F., Sobrinho da Silva, F., Terroso, D., Miranda, P., Figueira, R., Mattos Laut, L.L., Bernardes, C., Mendonça Filho, J.G., Coccioni, R., Alveirinho Dias, J.M., Rocha, F., 2015. Early diagenesis and clay mineral adsorption as driving factors of metal pollution in sediments: the case of Aveiro Lagoon (Portugal). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 10019–10033. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-015-4185-4>.
- Artignan, D., L, C., Husson, Y., 1995. Valorisation de l'inventaire géochimique du département de l'Ardèche.
- Avila-Pérez, P., Balcázar, M., Zarazúa-Ortega, G., Barceló-Quintal, I., Díaz-Delgado, C., 1999. Heavy metal concentrations in water and bottom sediments of a Mexican reservoir. *Sci. Total Environ.* 234, 185–196.
- Bábek, O., Grygar, T.M., Faměra, M., Hron, K., Nováková, T., Sedláček, J., 2015. Geochemical background in polluted river sediments: how to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? *Catena* 135, 240–253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2015.07.003>.
- Bartoli, G., Papa, S., Sagnella, E., Fioretto, A., 2012. Heavy metal content in sediments along the Calore river : relationships with physical–chemical characteristics. *J. Environ. Manag.* 95, 9–14. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.02.013>.
- Beck, M., Böning, P., Schückel, U., Stiehl, T., Schnetger, B., Rullkötter, J., Brumsack, H.-J., 2013. Consistent assessment of trace metal contamination in surface sediments and suspended particulate matter: a case study from the Jade Bay in NW Germany. *Mar. Pollut. Bull.* 70, 100–111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.02.017>.
- Benjamin, M.M., Leckie, J.O., 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 79, 209–221. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90063-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(81)90063-1).
- Bergamaschi, B.A., Tsamakis, E., Keil, R.G., Eglinton, T.I., Montluçon, D.B., Hedges, J.I., 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1247–1260. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00394-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00394-8).
- Brousse, 1972. Notice de la carte géologique au 1/50000 (Riom-Es-Montagne).
- Brousse, 1990. Notice de la carte géologique au 1/50000 (La tour d'Auvergne).
- Brumsack, H.-J., 2006. The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 232, 344–361. <http://dx.doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.05.011>.
- Caetano, M., Madureira, M.-J., Vale, C., 2003. Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study. *Water Air Soil Pollut.* 143, 23–40.
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sci. Technol.* 28, 223–235.

- Cantwell, M.G., Burgess, R.M., Kester, D.R., 2002. Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. *Environ. Sci. Technol.* 36, 5328–5334.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2006. Comparison of metal release from recent and aged Fe-rich sediments. *Geoderma* 137, 242–251. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.013>.
- Caravaca, F., Lax, A., Albaladejo, J., 1999. Organic matter, nutrient contents and cation exchange capacity in fine fractions from semiarid calcareous soils. *Geoderma* 93, 161–176. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061\(99\)00045-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7061(99)00045-2).
- CCME, 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canadian Council of Ministers of the Environment Winnipeg.
- Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G., Allen, H.E., 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 55, 2221–2243.
- Colas, F., Archaimbault, V., Féraud, J.-F., Bouquerel, J., Roger, M.-C., Devin, S., 2013a. Benthic indicators of sediment quality associated with run-of-river reservoirs. *Hydrobiologia* 703, 149–164.
- Colas, F., Baudoin, J.-M., Danger, M., Usseglio-Polatera, P., Wagner, P., Devin, S., 2013b. Synergistic impacts of sediment contamination and dam presence on river functioning. *Freshw. Biol.* 58, 320–336. <http://dx.doi.org/10.1111/fwb.12060>.
- Comas, M., Thio-Henestrosa, S., 2011. CoDaPack 2.0: a stand-alone, multi-platform compositional software. In: Egozcue, J.J., Tolosana-Delgado, R., Ortego, M.I. (Eds.), 4th International Workshop on Compositional Data Analysis, pp. 1–10 (Girona).
- Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P., Olivier, J.-E., 2006. Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. *Earth Surf. Process. Landf.* 31, 135–153. <http://dx.doi.org/10.1002/esp.1319>.
- De Vitre, R., Belzile, N., Tessier, A., 1991. Speciation and adsorption iron oxyhydroxides of arsenic on diagenetic. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1480–1485.
- Decree 08/09/2006, NOR: DEVO0650505A, JO 24 Sept. Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 de la nomenclature annexée à l'article R. 214-1 du code de l'environnement.
- Deibl, I., Tropper, P., Mirwald, W., Finger, F., 2003. Petrology of spinel-bearing migmatites from the Sauwald, Southern Bohemian Massif. *J. Czech Geol. Soc.* 48, 40–41.
- Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Lefèvre, I., Desmet, M., 2015. Influences of major flood sediment inputs on sedimentary and geochemical signals archived in a reservoir core (Upper Loire Basin, France). *Catena* 126, 75–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2014.10.030>.
- Din, Z.B., 1992. Use of aluminium to normalize heavy-metal data from estuarine and coastal sediments of Straits of Melaka. *Mar. Pollut. Bull.* 24, 484–491. [http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X\(92\)90472-I](http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X(92)90472-I).
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., 2009. Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Sci. Total Environ.* 407, 3972–3985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.07.025>.
- Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30, 973–980. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2004.03.001>.
- Ellis, M., 1936. Erosion silt as a factor in aquatic environments. *Ecology* 17, 29–42. <http://dx.doi.org/10.2307/1932951>.
- Evans, L.J., 1989. Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1046–1056. <http://dx.doi.org/10.1021/es00067a001>.
- Friedl, G., Wüest, A., 2002. Disrupting biogeochemical cycles — consequences of damming. *Aquat. Sci.* 64, 55–65.
- Ghrefat, H.A., Abu-Rukah, Y., Rosen, M.A., 2011. Application of geoaccumulation index and enrichment factor for assessing metal contamination in the sediments of Kafraïn Dam, Jordan. *Environ. Monit. Assess.* 178, 95–109. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-010-1675-1>.
- Groffman, P.M., Bohlen, P.J., 1999. Soil and sediment biodiversity: cross-system comparisons and large-scale effects. *Bioscience* 49, 139–148. <http://dx.doi.org/10.2307/1313539>.
- Grosbois, C.A., Horowitz, A.J., Smith, J.J., Elrick, K.A., 2002. The effect of mining and related activities on the sediment trace element geochemistry of the Spokane River Basin, Washington, USA. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 2, 131–142.

- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Robin, E., Bril, H., Tamura, N., Schäfer, J., Blanc, G., 2011. Fate of arsenic-bearing phases during the suspended transport in a gold mining district (Isle river Basin, France). *Sci. Total Environ.* 409, 4986–4999. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.045>.
- Hamzeh, M., Ouddane, B., Daye, M., Halwani, J., 2014. Trace metal mobilization from surficial sediments of the seine river estuary. *Water Air Soil Pollut.* 225, 1878. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-014-1878-0>.
- Hedges, J.I., Keil, R.G., Cowie, G.L., 1993. Sediment diagenesis: organic perspectives with inorganic overlays. *Chem. Geol.* 107, 487–492.
- Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* 25, 101–110.
- Hochella, M.F., White, A.F., 1990. Mineral water interface geochemistry. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society Of America, Washington, D.C., p. 603.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl. Geochem.* 2, 437–451.
- Kankılıç, G.B., Tüzün, İ., Kadioğlu, Y.K., 2013. Assessment of heavymetal levels in sediment samples of Kapulukaya Dam Lake (Kirkkale) and lower catchment area. *Environ. Monit. Assess.* 185, 6739–6750. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-013-3061-2>.
- Lin, J., Chen, S., 1998. The relationship between adsorption of heavy metal and organic matter in river sediments. *Environ. Int.* 24, 345–352. Lin, S., Hsieh, I.-J., Huang, K.-M., Wang, C.-H., 2002. Influence of the Yangtze River and grain size on the spatial variations of heavy metals and organic carbon in the East China Sea continental shelf sediments. *Chem. Geol.* 182, 377–394. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(01\)00331-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(01)00331-X).
- Lv, J., Zhang, Z., Li, S., Liu, Y., Sun, Y., Dai, B., 2013. Assessing spatial distribution, sources, and potential ecological risk of heavy metals in surface sediments of the Nansi Lake, Eastern China. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 299, 1671–1681. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-013-2883-2>.
- Milenkovic, N., Damjanovic, M., Ristic, M., 2005. Study of heavy metal pollution in sediments from the iron gate (Danube River), Serbia and Montenegro. *Pol. J. Environ. Stud.* 14, 781–787.
- Müller, J., Ruppert, H., Muramatsu, Y., Schneider, J., 2000. Reservoir sediments — a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). *Environ. Geol.* 39, 1341–1351.
- Pawlowsky-Glahn, V., Egozcue, J.J., 2006. Compositional data and their analysis: an introduction. In: Buccianti, A., Mateu-Figueras, G., Pawlowsky-Glahn, V. (Eds.), *Compositional Data Analysis in the Geosciences: From Theory to Practice*, pp. 1–10. <http://dx.doi.org/10.1144/GSL.SP.2006.264.01.01>.
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1998. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Anal. Chim. Acta.* 360, 201–210.
- Randive, K.R., Korakoppa, M.M., Muley, S.V., Varade, A.M., Khandare, H.W., Lanjewar, S.G., Tiwari, R.R., Aradhi, K.K., 2015. Paragenesis of Cr-rich muscovite and chlorite in green-mica quartzites of Saigaon–Palasgaon area, Western Bastar Craton, India. *J. Earth Syst. Sci.* 124, 213–225.
- Rodgers, K.a., 1969. Olivine, pyroxene, feldspar, and spinel in ultramafic nodules from Auckland, New Zealand. *Mineral. Mag.* 37, 375–390. <http://dx.doi.org/10.1180/minmag.1969.037.287.11>.
- Sakan, S., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I., Sakan, N., Đorđević, D., 2014. Risk assessment of trace element contamination in river sediments in Serbia using pollution indices and statistical methods: a pilot study. *Environ. Earth Sci.* 73, 6625–6638. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3886-1>.
- Salomons, W., Stigliani, W., 1995. Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses.
- Sebag, D., Disnar, J.R., Guillet, B., Di Giovanni, C., Verrecchia, E.P., Durand, A., 2006. Monitoring organicmatter dynamics in soil profiles by “Rock-Eval pyrolysis”: bulk characterization and quantification of degradation. *Eur. J. Soil Sci.* 57, 344–355. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2389.2005.00745.x>.
- Simonneau, A., Chapron, E., Garçon, M., Winiarski, T., Graz, Y., Chauvel, C., Debret, M., Motelica-Heino, M., Desmet, M., Di Giovanni, C., 2014. Tracking Holocene glacial and high-altitude alpine environments fluctuations from minerogenic and organic markers in proglacial lake sediments (Lake Blanc Huez, Western French Alps). *Quat. Sci. Rev.* 89, 27–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2014.02.008>.
- Ståhlberg, C., Bastviken, D., Svensson, B.H., Rahm, L., 2006. Mineralisation of organic matter in coastal sediments at different frequency and duration of resuspension. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 70, 317–325. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2006.06.022>.

- Summers, J.K., Wade, L.T., Engle, V.D., 1996. Normalization of metal concentrations in estuarine sediments from the Gulf of Mexico 1, 2. *Estuaries* 19, 581–594.
- Sun, Y., Zhou, Q., Xie, X., Liu, R., 2010. Spatial, sources and risk assessment of heavy metal contamination of urban soils in typical regions of Shenyang, China. *J. Hazard. Mater.* 174, 455–462.
- Syers, J.K., Campbell, A.S., Walker, T.W., 1970. Contribution of organic carbon and clay to cation exchange capacity in a chronosequence of sandy soils. *Plant Soil* 33, 104–112. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01378202>.
- Tang, Q., Bao, Y., He, X., Zhou, H., Cao, Z., Gao, P., Zhong, R., Hu, Y., Zhang, X., 2014. Sedimentation and associated trace metal enrichment in the riparian zone of the Three Gorges Reservoir, China. *Sci. Total Environ.* 479-480, 258–266. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.122>.
- U.S. Environmental Protection Agency, 1995. Proposed Sediment Quality Criteria, In: Quality Assurance Technical Document 7 - Compilation of Sediment & Soil Standards, Criteria & Guidelines. The Resources Agency Department of Water Resource State of California.
- Vaish, A.K., Nayak, B., Goswami, M.C., Singh, S.D., Singh, D.P., Gupta, R.C., 2010. Magnetite ore of Nagaland — its mineralogy and reduction kinetics. XI International Seminar on Mineral Processing Technology, pp. 1064–1072.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: new insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853–868. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.053>.
- Vrhovnik, P., Dolenc, T., Serafimovski, T., 2013. The occurrence of heavy metals and metalloids in surficial lake sediments before and after a tailings dam failure. *Pol. J. Environ. Stud.* 22, 1525–1538.
- Wang, C., Liu, S., Zhao, Q., Deng, L., Dong, S., 2012. Spatial variation and contamination assessment of heavy metals in sediments in the Manwan Reservoir, Lancang River. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 82, 32–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.05.006>.
- Water Framework Directive, 2013/39/EU, Official Journal of the European Union, L226 of 12 August 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the council. Wildi, W., Dominik, J., Loizeau, J.-L., Thomas, R.L., Favarger, P.-Y., Haller, L., Perroud, A., Peytremann, C., 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes Reserv. Res. Manag.* 9, 75–87. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1440-1770.2004.00236.x>.
- Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith Jr., R.G., Burney, L.C., Lewis, F.G., Rawlinson, C.H., 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 23, 314–320.
- Wojtkowska, M., 2013. Migration and forms of metals in bottom sediments of Czerniakowskie Lake. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90, 165–169. <http://dx.doi.org/10.1007/s00128-012-0881-7>.
- Wu, G.H., Cao, S.S., Chen, S.R., Cao, F.T., 2011. Accumulation and remobilization of metals in superficial sediments in Tianjin, China. *Environ. Monit. Assess.* 173, 917–928. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-010-1434-3>.
- Zar, J.H., 1984. *Biostatistical Analysis*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Zhao, Q., Liu, S., Deng, L., Dong, S., Wang, C., 2013. Longitudinal distribution of heavy metals in sediments of a canyon reservoir in Southwest China due to dam construction. *Environ. Monit. Assess.* 185, 6101–6110. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-012-3010-5>.

6. Supplementary Material

Table III.PS1. Evolution of physicochemical parameters at sampling stations along the Rhue catchment. ^a Results from bathymetry analysis performed in the reservoir during the dec.13 sampling mission; ^b Reference temperature 20°C; ^c Ag/AgCl Reference. Samples collected in the reservoir are labeled Re and the tributaries (Tr) are indicated in italics. NV: No value.

Sample Name	Distance from the Dam (m)	Depth (m) ^a	pH	Conductivity ($\mu\text{S.cm}^{-1}$) ^b	Redox potential (mV) ^c	Dissolved Oxygen (mg.L^{-1})
Up1	-4170	0-0.05	6.8	64	213	10.7
<i>Tr1 (Gabacut River)</i>	-3800	0-0.05	7.3	47	230	10.2
Up2	-3615	0-0.05	7.6	73	242	10.3
<i>Tr2 (Taurons River)</i>	-4280	0-0.05	7.3	47	220	9.9
<i>Tr3 (Petite Rhue River)</i>	-2520	0-0.05	7.7	95	198	10.2
Re1	-1812	6	7.4	90	205	12.1
Re2	-1654	7	7.3	90	128	12.1
Re3	-1491	8	7.2	92	44	12.9
Re4	-1300	12	7.3	89	213	12.8
Re5	-1163	13	7.3	86	110	12.8
Re6	-1025	10	7.3	85	139	12.8
Re7	-796	14	7.3	93	132	13.1
Re8	-545	0-0.05	NV	NV	NV	NV
Re9	-601	13	7.3	91	166	13.0
Re10	-559	5	NV	NV	NV	NV
Re11	-426	8	NV	NV	NV	NV
Re12	-366	21	7.4	94	202	12.8
Re13	-274	22	7.4	94	208	13.8
Re14	-148	8	7.3	94	198	13.1
Re15	-32	26	7.3	105	194	12.3
Do1	619	0-0.05	7.8	82	190	15.8
Do2	2139	0-0.05	7.7	80	192	11.1
Do3	8803	0-0.05	7.4	80	224	13.4
Do4	12003	0-0.05	7.8	89	263	13.2
<i>Tr5 (Tarentaine River)</i>	12331	0-0.05	7.3	56	224	13.0

Table III.PS2. Results of the analyses of certified reference materials (in $\text{mg.kg}_{\text{DW}}^{-1}$).

	GBW07318 (Stream sediment)		AC-E (Granite)		BE-N (Basalt)	
	Certified	Measured	Certified	Measured	Certified	Measured
As	18 ± 2	16.3 ± 0.2	2.3 ± 5.5	2.7 ± 0.3	1.8 ± 0.56	2.0 ± 0.3
Cd	0.20 ± 0.03	0.17 ± 0.02	0.6 ± 0.9	0.45 ± 0.08	0.12 ± 0.08	0.08 ± 0.01
Cr	243 ± 16	211.0 ± 18.7	3.4 ± 4.1	1.3 ± 0.5	360 ± 48.8	321.7 ± 3.8
Cu	66 ± 6	51.2 ± 8.3	4 ± 3.2	2.6 ± 0.3	72 ± 10.9	42.6 ± 19.0
Ni	87 ± 9	64.1 ± 10.7	1.5 ± 4.4	0.5 ± 0.1	267 ± 26.5	206.7 ± 30.3
Pb	66 ± 6	54.1 ± 8.1	39 ± 10.4	31.7 ± 4.1	4 ± 5.4	2.0 ± 0.2
Zn	165 ± 15	180.6 ± 7.7	224 ± 26	231.2 ± 0.2	120 ± 49.7	139.4 ± 10.2

Table III.PS3. Evolution of ETM concentrations ($\text{mg.kg}_{\text{dw}}^{-1}$) and associated enrichment factor in the sediments of the reservoir (<63 μm fraction). ^a Presented as mean \pm Standard Deviation; ^b Determined from parental rocks sampled in the Rhue catchment ($n=5$, triplicates); ^c French Stream sediments ($n=119$).

	As		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	Conc. ^a	EF ^b	Conc. ^a	EF ^b	Conc. ^a	EF ^b	Conc. ^a	EF ^b	Conc. ^a	EF ^b	Conc. ^a	EF ^b	Conc. ^a	EF ^b
Up1	67.2 \pm 1.2	58.7 \pm 1.0	0.37 \pm 0.13	1.9 \pm 0.7	154.3 \pm 1.9	2.5 \pm 0.1	43.8 \pm 1.0	3.4 \pm 0.1	67.6 \pm 1.7	2.4 \pm 0.1	25.0 \pm 12.3	2.3 \pm 1.2	182.2 \pm 3.5	2.6 \pm 0.1
Tr1	6.6 \pm 1.2	5.7 \pm 0.8	0.99 \pm 0.07	5.7 \pm 1.1	129.5 \pm 12.7	2.5 \pm 0.3	15.2 \pm 1.7	1.4 \pm 0.3	48.3 \pm 1.6	1.9 \pm 0.1	28.6 \pm 3.4	2.9 \pm 0.8	171.2 \pm 14.8	2.8 \pm 0.6
Up2	60.8 \pm 10.8	54.4 \pm 15.6	0.60 \pm 0.04	3.1 \pm 0.5	117.5 \pm 9.9	2.0 \pm 0.4	27.0 \pm 2.6	2.1 \pm 0.2	55.1 \pm 4.4	2.0 \pm 0.3	31.2 \pm 5.3	3.0 \pm 0.7	145.4 \pm 3.3	2.1 \pm 0.3
Tr2	6.8 \pm 0.9	5.4 \pm 1.3	0.64 \pm 0.07	3.2 \pm 0.1	117.2 \pm 8.4	1.9 \pm 0.3	14.4 \pm 1.1	1.0 \pm 0.1	40.9 \pm 2.9	1.3 \pm 0.2	26.9 \pm 4.5	2.2 \pm 0.1	124.7 \pm 2.6	1.7 \pm 0.1
Tr3	7.8 \pm 3.0	3.8 \pm 0.1	0.58 \pm 0.48	3.1 \pm 2.5	187.9 \pm 37.8	3.0 \pm 0.3	30.3 \pm 7.9	2.1 \pm 0.3	72.5 \pm 3.5	2.3 \pm 0.3	22.7 \pm 8.0	1.9 \pm 0.2	196.6 \pm 43.4	2.6 \pm 0.3
Re1	10.9 \pm 0.1	6.1 \pm 0.1	0.38 \pm 0.02	1.2 \pm 0.1	181.7 \pm 1.0	1.9 \pm 0.1	25.6 \pm 0.4	1.3 \pm 0.1	58.7 \pm 1.9	1.3 \pm 0.1	37.3 \pm 1.8	2.2 \pm 0.2	182.4 \pm 0.1	1.7 \pm 0.1
Re2	11.1 \pm 0.8	6.8 \pm 0.8	0.38 \pm 0.07	1.4 \pm 0.3	212.8 \pm 17.6	2.4 \pm 0.3	28.1 \pm 2.0	1.5 \pm 0.2	60.3 \pm 0.6	1.58 \pm 0.1	42.8 \pm 0.5	2.8 \pm 0.2	198.1 \pm 2.1	2.0 \pm 0.1
Re3	9.7 \pm 0.5	6.4 \pm 0.8	0.31 \pm 0.03	1.2 \pm 0.1	171.6 \pm 2.5	2.1 \pm 0.2	24.1 \pm 2.8	1.4 \pm 0.2	53.1 \pm 0.8	1.4 \pm 0.1	18.8 \pm 0.4	1.3 \pm 0.1	157.5 \pm 3.0	1.7 \pm 0.1
Re4	6.9 \pm 1.1	5.1 \pm 0.6	0.27 \pm 0.03	1.1 \pm 0.1	157.3 \pm 1.0	2.1 \pm 0.1	24.9 \pm 1.0	1.6 \pm 0.1	50.4 \pm 4.5	1.5 \pm 0.2	13.9 \pm 1.6	1.1 \pm 0.2	158.9 \pm 1.7	1.9 \pm 0.2
Re5	7.3 \pm 0.2	5.1 \pm 0.5	0.29 \pm 0.03	1.2 \pm 0.2	158.2 \pm 15.6	2.1 \pm 0.2	28.1 \pm 1.3	1.8 \pm 0.2	57.0 \pm 3.0	1.6 \pm 0.2	14.0 \pm 1.5	1.1 \pm 0.2	168.5 \pm 7.1	1.9 \pm 0.2
Re6	8.4 \pm 0.1	5.4 \pm 1.0	0.33 \pm 0.01	1.3 \pm 0.3	155.2 \pm 0.7	1.9 \pm 0.3	28.3 \pm 1.6	1.8 \pm 0.3	58.2 \pm 0.8	1.6 \pm 0.3	13.1 \pm 0.8	0.9 \pm 0.2	168.9 \pm 3.0	1.8 \pm 0.4
Re7	10.9 \pm 1.6	6.7 \pm 1.1	0.43 \pm 0.05	1.6 \pm 0.2	150.0 \pm 5.7	1.8 \pm 0.1	29.5 \pm 1.8	1.6 \pm 0.1	57.4 \pm 0.9	1.4 \pm 0.1	18.3 \pm 3.3	1.2 \pm 0.2	163.6 \pm 10.6	1.7 \pm 0.2
Re8	14.2 \pm 1.4	8.3 \pm 0.8	0.59 \pm 0.05	2.0 \pm 0.2	142.0 \pm 2.7	1.6 \pm 0.1	25.7 \pm 0.5	1.3 \pm 0.1	56.0 \pm 3.7	1.3 \pm 0.1	24.2 \pm 1.8	1.5 \pm 0.1	151.9 \pm 2.1	1.4 \pm 0.1
Re9	10.6 \pm 1.8	6.2 \pm 1.0	0.37 \pm 0.06	1.2 \pm 0.2	163.1 \pm 11.4	1.8 \pm 0.1	26.7 \pm 1.7	1.4 \pm 0.1	58.9 \pm 2.5	1.4 \pm 0.1	17.9 \pm 2.3	1.1 \pm 0.1	157.5 \pm 3.9	1.5 \pm 0.1
Re10	9.5 \pm 1.9	5.6 \pm 1.4	0.47 \pm 0.03	1.6 \pm 0.2	140.5 \pm 21.8	1.5 \pm 0.3	28.3 \pm 0.3	1.5 \pm 0.1	60.6 \pm 0.5	1.4 \pm 0.1	18.3 \pm 1.0	1.1 \pm 0.1	154.8 \pm 11.0	1.5 \pm 0.1
Re11	9.5 \pm 1.6	5.4 \pm 0.9	0.47 \pm 0.02	1.6 \pm 0.1	138.4 \pm 2.3	1.5 \pm 0.1	29.4 \pm 0.6	1.5 \pm 0.1	59.7 \pm 2.8	1.4 \pm 0.1	15.8 \pm 1.1	1.0 \pm 0.1	148.6 \pm 1.0	1.4 \pm 0.1
Re12	10.2 \pm 1.6	6.4 \pm 1.1	0.79 \pm 0.03	2.9 \pm 0.1	142.6 \pm 3.8	1.7 \pm 0.1	27.2 \pm 2.0	1.5 \pm 0.2	60.3 \pm 0.7	1.6 \pm 0.1	10.6 \pm 1.9	1.3 \pm 1.1	158.8 \pm 3.3	1.6 \pm 0.1
Re13	7.2 \pm 1.2	4.5 \pm 1.1	0.42 \pm 0.09	1.5 \pm 0.5	149.3 \pm 29.8	1.7 \pm 0.2	25.6 \pm 2.2	1.4 \pm 0.3	59.9 \pm 1.1	1.5 \pm 0.2	10.4 \pm 1.7	0.7 \pm 0.1	138.7 \pm 9.1	1.4 \pm 0.3
Re14	7.9 \pm 0.7	5.5 \pm 1.1	0.32 \pm 0.07	1.3 \pm 0.3	146.7 \pm 16.1	1.9 \pm 0.3	29.6 \pm 2.2	1.8 \pm 0.3	65.4 \pm 1.1	1.8 \pm 0.3	15.1 \pm 1.3	1.1 \pm 0.2	135.7 \pm 3.8	1.5 \pm 0.2
Re15	9.5 \pm 1.2	6.9 \pm 1.6	0.40 \pm 0.07	1.7 \pm 0.5	141.6 \pm 11.1	1.9 \pm 0.4	27.5 \pm 1.2	1.8 \pm 0.3	59.1 \pm 3.2	1.7 \pm 0.3	19.8 \pm 3.3	1.5 \pm 0.4	141.5 \pm 4.1	1.7 \pm 0.3
Do1	21.2	14.3	0.85	3.2	193.8	3.8	42.6	2.3	76.2	2.1	22.9	1.6	157.3	1.8
Do2	12.8 \pm 2.2	11.2 \pm 1.3	0.37 \pm 0.09	1.3 \pm 0.3	315.4 \pm 17.2	4.5 \pm 0.2	44.5 \pm 6.6	3.5 \pm 0.4	62.5 \pm 3.0	2.2 \pm 0.1	27.0 \pm 7.4	2.5 \pm 0.5	187.8 \pm 11.0	4.7 \pm 0.1
Do3	9.1 \pm 0.2	7.9 \pm 0.2	0.19 \pm 0.04	0.7 \pm 0.1	206.1 \pm 3.7	3.4 \pm 0.1	36.9 \pm 1.0	2.9 \pm 0.1	50.2 \pm 2.0	1.8 \pm 0.2	28.1 \pm 1.0	2.6 \pm 0.1	171.5 \pm 6.2	2.4 \pm 0.1
Do4	9.2 \pm 1.4	8.1 \pm 0.9	0.13 \pm 0.01	0.5 \pm 0.1	213.7 \pm 1.3	3.5 \pm 0.1	34.8 \pm 1.2	2.7 \pm 0.1	60.8 \pm 2.0	2.2 \pm 0.1	18.7 \pm 1.0	1.7 \pm 0.1	164.9 \pm 4.4	2.3 \pm 0.1
Do5	8.8 \pm 1.1	7.7 \pm 0.7	0.33 \pm 0.07	1.2 \pm 0.2	116.6 \pm 4.9	1.9 \pm 0.1	18.2 \pm 0.9	1.4 \pm 0.1	39.4 \pm 5.5	1.0 \pm 0.1	26.3 \pm 1.7	2.5 \pm 0.1	167.6 \pm 6.9	2.4 \pm 0.1
Background ^b	1.8		0.31		95.7		20.2		44.4		16.8		110.4	
FOREGS Database ^c	11.5		0.45		62.4		19.5		23.3		30.3		86.0	

Table III.PS4. Variation array: variance of Log-ratio elements of reservoir samples. Blue color indicates the low variance, red color indicates strong variability.

	Al	As	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Si	Zn	clr variances
Al		0.052	0.028	0.058	0.025	0.027	0.013	0.041	0.025	0.077	0.036	0.025	0.016
As			0.059	0.044	0.049	0.030	0.037	0.043	0.039	0.043	0.054	0.033	0.022
Ca				0.090	0.013	0.037	0.029	0.075	0.031	0.062	0.037	0.020	0.022
Cd					0.077	0.049	0.053	0.044	0.054	0.088	0.087	0.059	0.040
Cr						0.022	0.018	0.058	0.014	0.050	0.029	0.013	0.012
Cu							0.014	0.024	0.005	0.054	0.017	0.012	0.006
Fe								0.028	0.013	0.062	0.019	0.012	0.006
Mn									0.026	0.103	0.039	0.036	0.025
Ni										0.057	0.018	0.016	0.007
Pb											0.070	0.059	0.042
Si												0.024	0.017
Zn													0.007

Table III.PS5. Percentage of the total variance for each factor.

	Factor			
	1	2	3	4
Al	1	50	1	0
As	9	32	0	32
Ca	69	7	0	10
Cd	17	53	0	6
Cr	56	0	3	2
Cu	17	0	50	13
Fe	4	52	0	3
Mn	47	23	9	7
Ni	14	2	30	5
Pb	1	0	16	65
Si	0	21	15	7
Zn	30	20	1	0
D50	90	0	0	0
R_GRAN	90	0	0	0
pH	23	21	25	10
CEC	1	26	21	20
TOC	34	6	45	2
MO	1	5	52	0
HI	2	25	0	1

Table III.PS6. Standardized PLS coefficients and linear regression Student tests of elements relations to grain size and OM contents. All variables are log-transformed.

	Grain size			OM		
	PLSStd. Coeff.	Error risk (%)	R-Square Prediction (%)	PLSStd. Coeff.	Error risk (%)	R-Square Prediction (%)
Al	0.51	61.3	0	-1.26	12.0	0
As	-2.38	2.4	2.9	-0.32	80.1	0
Ca	7.75	0	52.3	0.46	49.2	0
Cd	-3.47	0.3	10.8	-0.65	61.1	0
Cr	5.25	0	31.1	-0.24	80.3	0
Cu	-2.12	3.7	1	1.90	1.3	0.03
Fe	-1.12	39.2	0	-3.20	1.9	0.08
Mn	-4.98	0	31.1	-0.32	82.9	0
Ni	-1.99	3.6	0.5	3.08	4.2	0.04
Pb	0.03	97.5	0	-1.77	20.7	0
Si	0.64	58.3	0	0.85	29.5	0
Zn	3.75	0	15.2	0.11	89.6	0

2.2.2 Minéralogie du compartiment sédimentaire du bassin et spéciation des ET

Des analyses DRX et des observations en microscopie électronique de la fraction sédimentaire < 63 µm ont été réalisées afin d'évaluer l'importance relative des principales phases porteuses (cf. II.2.1.4). Comme cela a été mis en évidence précédemment, les particules naturelles organiques sont essentiellement composées de débris de végétaux (et diatomées) ne contenant qu'une faible partie de l'ensemble des EM : l'accent a donc été mis sur l'identification des principaux groupes de particules minérales.

2.2.2.1 Caractérisation du cortège minéralogique des sédiments

L'analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier les minéraux cristallisés composant la fraction < 63 µm des sédiments de la retenue. Leurs abondances relatives sont indiquées dans le Tableau III.4, tandis que les diffractogrammes obtenus sont présentés dans les Annexes 1 et 2. Au sein du bassin, les résultats de l'analyse DRX sont homogènes. Les minéraux primaires tels que le quartz, les feldspaths potassiques (microcline, sanidine, orthoclase) et plagioclases (albite et anorthite) ou encore les micas (muscovite principalement) ont été identifiés pour tous les échantillons du bassin. Ces minéraux ubiquistes sont caractéristiques des roches volcaniques et métamorphiques, très présentes sur le bassin. Leur forte occurrence au sein de la matrice sédimentaire souligne donc que ces roches sont la source majeure des particules minérales sédimentaires.

Tableau III.4. Abondance relative des phases cristallisées observées par DRX dans la fraction < 63 µm des échantillons de sédiments du bassin de la Rhue.

	Très abondant	Abondant	En trace
Amont	Quartz Vermiculite Albite Anorthoclase	Dickite Diopside Orthoclase Muscovite	Hématite Magnétite Amphibole Richterite Enstatite Pargasite Kaolinite
Retenue	Quartz Vermiculite Albite Anorthite Muscovite	Dickite Diopside Orthoclase Sanidine Enstatite Microcline	Hématite Magnétite Ti-magnétite Spinel Illite Ilmenite Aerinite Kaolinite Pigeonite Phlogopite Riebeckite
Aval	Quartz Vermiculite Albite Muscovite		Montmorillonite

Des minéraux moins abondants mais également caractéristiques de la lithologie locale ont parfois été identifiés comme certains pyroxènes (augite, diopside, enstatite, pigeonite) ou amphiboles (pargasite, richterite, riebeckite). Enfin des minéraux argileux tels que l'illite, la montmorillonite, la kaolinite ou la chlorite (chamosite) sont également présents dans plusieurs échantillons. Outre ces silicates, des oxydes de fer tels que l'hématite ou Ti-magnétite, des oxydes de titane (ilménite, rutile) et des spinels Zn-Ti sont également retrouvés ponctuellement dans les échantillons. Malgré sa concentration importante dans les sédiments du bassin, le fer est peu exprimé au sein des phases majeures cristallisées. Il est essentiellement présent au sein des pyroxènes, amphiboles et de certains minéraux argileux comme la vermiculite. La présence de phases amorphes mal cristallisées (par exemple des (oxy-)hydroxydes de fer), potentiellement porteuses d'ET, peut donc être suspectée.

2.2.2.2 Distribution des ET : identification des phases porteuses minérales

Les informations minéralogiques obtenues à partir des DRX ont été complétées et approfondies par l'analyse MEB de 5 échantillons de sédiments des affluents amont de la retenue (Up1 - Up2 et Tr1 - Tr3 : 185 analyses chimiques), 9 échantillons de la retenue (Re1, 2, 4, 5, 7, 9, 12, 14 et 15 : 361 analyses chimiques) dont 2 ayant été préalablement séparés par liqueur dense (Re9 et 15 : 40 analyses chimiques), ainsi que 5 échantillons du cours d'eau aval (Do1 - Do4 et Tr5 : 131 analyses chimiques). Seuls les ET présentant des teneurs significatives dans les sédiments, à savoir Cr, Cu et Zn voire Ni et As dans une moindre mesure ont été suivis. L'absence d'observation de particules contenant d'autres ET (Cd, Pb) peut s'expliquer du fait de leurs faibles teneurs à l'échelle du bassin, d'une distribution probablement plus diffuse et de la limite de détection trop élevée de l'EDS.

Les observations MEB révèlent majoritairement des particules isolées, dont la taille varie entre 2 et 50 μm . Des agrégats, de taille supérieure à 50 μm , sont également retrouvés : ils sont composés d'un ensemble de minéraux liés entre eux, vraisemblablement via la matière organique abondante sur le bassin. Ces analyses ont aussi mis en évidence la présence de squelettes de diatomées au sein des sédiments de la retenue, attestant d'une activité biologique et de conditions physicochimiques vraisemblablement favorables au développement des organismes aquatiques. Le couplage avec les analyses EDS a permis de confirmer la nature du cortège minéralogique principal déjà identifié par DRX.

D'une manière générale, les observations des échantillons de sédiments montrent une répartition hétérogène des ET, dont l'occurrence est faible. Les particules présentent des formes géométriques bien définies et sont peu émoussées, ce qui indique qu'elles sont majoritairement d'origine détritique et issues de sources relativement proches.

Au niveau des affluents amont de la retenue, on peut noter des éléments dont l'origine est multiple quand d'autres sont mesurés de façon beaucoup plus ponctuelle, uniquement au sein des sédiments d'un ou deux affluents. Ainsi l'élément As n'a été retrouvé que pour une seule analyse (0,27wt.%), sur le cours d'eau Grande Rhue (Up1), ce qui est cohérent avec les teneurs anormalement élevées mesurées sur ce site lors des dosages suite à la minéralisation totale des échantillons (Fig. III.P4). De même, l'élément Pb n'a été retrouvé que sur la Grande Rhue (Up1, 0,09 - 048wt.%, n = 3).

Cr, Cu, Ni et Zn sont en revanche des éléments ubiquistes des affluents du bassin. Cr présente des teneurs moyennes plus élevées sur les cours d'eau Grande Rhue (0,95wt.%) et Petite Rhue (0,76wt.%) par rapport au Taurons et Gabacut (0,45wt.% en moyenne). Ces résultats sont également conformes aux analyses chimiques. Cu est retrouvé sur 5 à 30% des phases porteuses totales à des teneurs moyennes comprises entre 0,21wt.% (Tr2) et 0,95wt.% (Tr3). Les sources principales de Ni sont la Grande Rhue (0,22 - 0,39wt.%, n = 6), le Taurons (0,24 - 0,69wt.%, n = 4) et la Petite Rhue (0,22 - 0,39wt.%, n = 3). Enfin, Zn a été retrouvé dans l'ensemble des échantillons des affluents. Au regard des teneurs maximales déterminées, ses sources majeures sont la Grande Rhue (1,25wt.%, n = 17), le Gabacut (2,32wt.%, n = 4) et la Petite Rhue (1,05wt.%, n = 7).

Les trois groupes de phases porteuses minérales majeures qui constituent le compartiment sédimentaire du bassin de Vaussaire sont, par ordre d'occurrence dans la matrice :

- (i) les minéraux silicatés, majoritairement retrouvés sous formes de feldspaths (K, Ca, Na), de diopsides (Ca, Mg), d'argiles (Si, Al) et de micas (Fe, Mg). Ils sont observés sur l'ensemble des cours d'eau du bassin, des affluents amont aussi bien que dans la retenue ou à l'aval de l'ouvrage. Il s'agit principalement d'agrégats de minéraux argileux (Si et Al) constituant la matrice et incluant des phases particulières riches en Fe. Présents en fortes concentrations dans la matrice sédimentaire (~85% des minéraux), ce sont néanmoins des porteurs relativement peu riches en ET (Fig. III.13).

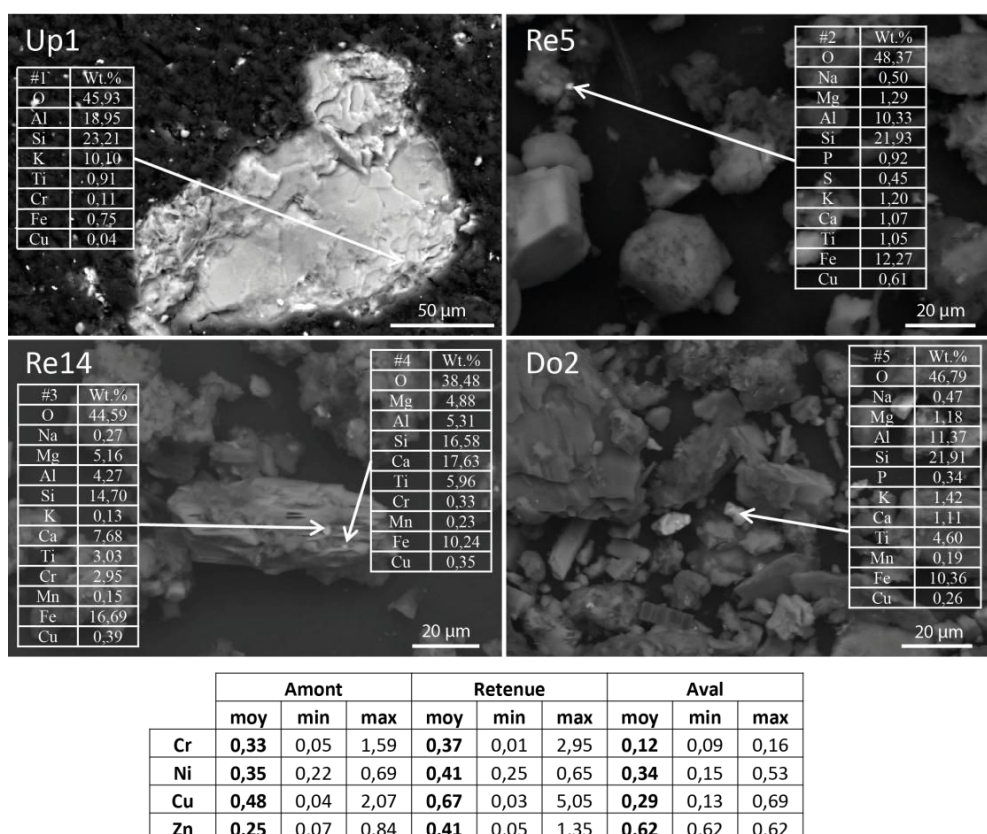


Figure III.13. Images MEB-BSE de minéraux silicatés. #1 : Illite ; #2 : Osumilite riche en fer ; #3 et 4 : micro-inclusions de pumpellyite Fe^{3+} au sein d'une augite ; #5 : Osumilite riche en fer. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux des ET dans ces phases porteuses sur le bassin de la Rhue.

- (ii) les oxydes de titane, majoritairement retrouvés sous la forme de rutile ou associés au fer pour former des magnétites riches en Ti, des titanomaghémites et des ilménites. Représentant approximativement 10% des minéraux de la matrice sédimentaire, ce sont des phases porteuses majeures des éléments Cr, Cu et Zn (Fig. III.14).

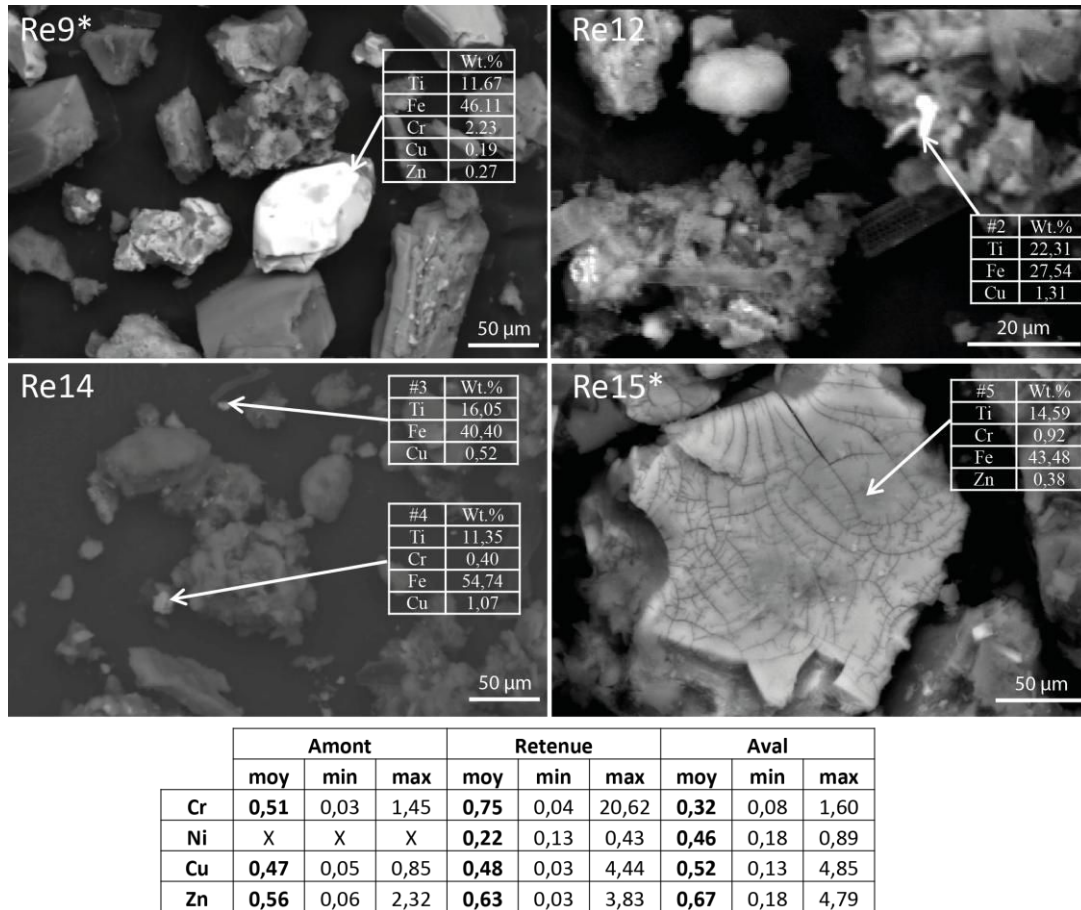
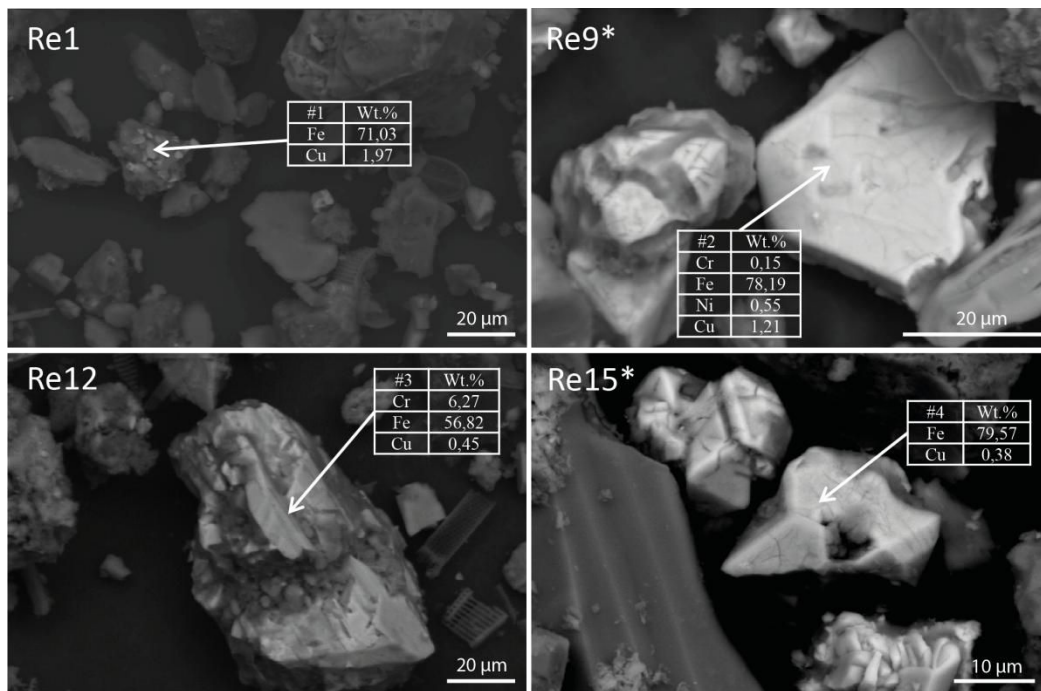


Figure III.14. Images MEB-BSE d'oxydes de titane. #1 : Ülvo-spinel ; #2 : Ilmenite ; #3 : Ülvo-spinel ; #4 : Titanomaghémite ; #5 : Ülvo-spinel. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux et moyens des ET dans ces oxydes sur le bassin de la Rhue.

* Après séparation par liqueur dense.

- (iii) les oxydes de fer, qui présentent une couleur rouge/orange-brique caractéristique. Peu présents dans la matrice sédimentaire (~5% des minéraux), ils présentent une capacité élevée de piégeage des éléments des ET, notamment Cr et Cu (Fig. III.15).



	Amont			Retenue			Aval		
	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max
Cr	1,67	0,11	9,45	4,86	0,02	25,22	2,08	0,09	5,97
Ni	0,35	0,30	0,40	0,55	0,38	0,88	0,47	0,25	0,78
Cu	0,73	0,24	2,05	1,10	0,21	5,31	0,61	0,21	1,33
Zn	0,48	0,11	0,91	0,28	0,09	0,50	0,29	0,29	0,29

Figure III.15. Images MEB-BSE d'oxydes de fer. #1 : Magnétite ; #2 : Wustite ; #3 : Akaganéite ; #4 : Wustite. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux et moyens des ET dans ces oxydes de fer sur le bassin de la Rhue.

* Après séparation par liqueur dense.

- (iv) les sulfures, dominés par les espèces contenant du fer (pyrite et marcassite). Ils sont peu présents dans les sédiments du bassin de Vaussaire (< 1% des minéraux). Seul le Cu est associé à ces phases porteuses (Fig. III.16).

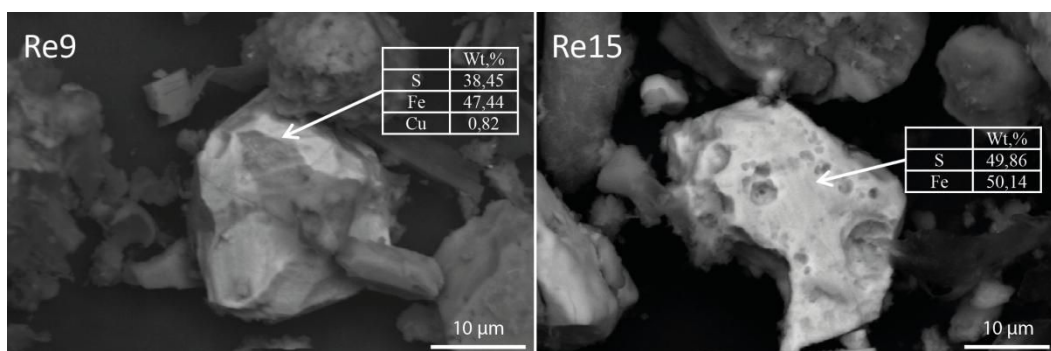


Figure III.16. Images MEB-BSE de sulfures de fer et ET associés au sein des sédiments de la retenue de Vaussaire.

Les analyses des échantillons indiquent que les ET sont présents sous forme diffuse au sein de la matrice sédimentaire. Ils sont essentiellement portés par des phases de type (oxy-)hydroxydes de fer et de titane, issues des phénomènes d'altération et d'oxydation. Ce phénomène est particulièrement visible dans le cas du Cu qui se redistribue à l'échelle du bassin, depuis les sulfures des amphibolites et des migmatites oxydés à la suite de leur altération, vers les trois autres phases porteuses, stables en conditions oxydantes dans les sédiments. Les principaux porteurs des autres ET sont les mêmes dans les sédiments que dans les roches-mères. En effet, les éléments Cr, Ni et Zn conservent leur association, notamment avec les oxydes métalliques des roches mères, résistants à l'altération (Soubrand-Colin *et al.*, 2005). Ainsi, la fraction minérale des éléments Cr, Ni et Zn apparaît peu mobile, confirmant les résultats des extractions séquentielles. Enfin, le fait que l'élément As n'ait été retrouvé que dans un unique échantillon de sédiment est cohérent avec ses faibles teneurs au sein du bassin et le fait que l'As géogénique associé aux sulfures des migmatites ait été solubilisé.

De par leur association avec les (oxy-)(hydr-)oxydes métalliques, le comportement des éléments traces Cr, Cu, Ni et Zn au cours du temps va donc dépendre principalement des variations de pH et conditions d'oxydoréduction.

2.2.3 Description complémentaire de la spéciation de Cr et As au sein de la matrice sédimentaire

Le chrome est en concentration élevée au sein de la matrice sédimentaire du bassin. Or, il présente naturellement deux états d'oxydation stables. Alors que le Cr(III) est un oligo-élément essentiel pour les organismes vivants, le Cr(VI) est reconnu comme étant hautement toxique. Il est donc important de quantifier ces deux formes. Pour ce faire, la détermination du chrome hexavalent a été réalisée par colorimétrie (cf. II.3.3.1.1) pour quatre échantillons de sédiments de surface de la retenue et un échantillon du cours d'eau aval (Tabl. III.5). Les résultats indiquent que les teneurs en Cr(VI) sont négligeables par rapport à celles du Cr(III) pour l'ensemble des échantillons. Cela est cohérent avec l'origine naturelle de cet élément et les résultats des fractionnements chimiques des extractions séquentielles. En effet, il est connu que le Cr(III) est généralement très peu mobile, bien que cela dépende de la forme sous laquelle il est présent (Fendorf, 1995). En effet, le Cr est majoritairement piégé dans la matrice cristalline ou associé à des oxydes bien cristallisés, donc sous forme de Cr(III). Bien que l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) puisse être induite par des réactions avec des oxydes de manganèse (Fendorf & Zasoski, 1992 ; Kozuh *et al.*, 2000), la faible présence de tels oxydes comme indiqué par les analyses MEB conforte la faible présence de Cr(VI). Enfin, l'occurrence de matière organique et d'(oxy-)hydroxydes de fer dans les sédiments étudiés sont également des facteurs qui diminuent la présence de Cr(VI) au sein de la matrice sédimentaire (Buerge & Hug, 1997 ; Shtiza *et al.*, 2008).

Tableau III.5. Teneurs totales en Cr et concentrations en Cr(VI) (mg.kg^{-1}) dans les échantillons de sédiments du bassin de la Rhue. Les valeurs sont issues de mesures réalisées en duplicats (échantillons indépendants).

	Cr total (mg.kg^{-1})	Cr(VI) (mg.kg^{-1})	% Cr(VI) moyen dans l'échantillon
Re1	182 ± 1	13 ± 7	7 ± 4
Re4	157 ± 1	4 ± 3	3 ± 2
Re9	163 ± 11	3 ± 1	2 ± 1
Re15	142 ± 11	9 ± 1	6 ± 1
Av1	194	4 ± 2	2 ± 1

De la même manière, l'arsenic est présent sous deux formes stables, As(III) étant plus soluble et toxique que As(V). De plus, il présente un enrichissement significatif sur le bassin. Il apparaît donc important de quantifier ses deux formes afin d'évaluer sa potentielle toxicité sur le milieu. Pour ce faire, les différentes formes chimiques de trois échantillons de sédiments de surface de la retenue ont été extraites, séparées par chromatographie liquide haute performance, puis dosées par fluorescence atomique (cf. II.3.3.1.1). Les résultats, présentés dans le Tableau III.6, indiquent que dans les sédiments, 2/3 des 60% de As total extrait sont sous la forme As(III). Les plus fortes concentrations en As(III) par rapport à As(V) peuvent s'expliquer par le fait que la forme trivalente est la plus soluble, et donc la plus facilement extractible, tandis que la forme pentavalente est fortement piégée par les sédiments riches en oxydes de fer et de manganèse (Oscarson, 1981 ; Huang *et al.*, 1982). Si 100% de l'As contenu dans les sédiments avait été extrait, As(III) pourrait représenter un maximum de 82 à 85% de l'As total associé aux sédiments. Néanmoins, au regard de la forte affinité de As(V) vis-à-vis des particules minérales sédimentaires, il est plus vraisemblable que l'As non extrait soit cette forme.

Tableau III.6. Teneurs totales en As et concentrations en As(III) et As(V) dans les échantillons de sédiments du bassin de la Rhue (en mg.kg^{-1}). * Valeurs obtenues en duplicats, AFS (échantillons indépendants) ; ** Valeurs obtenues en triplicats, ICP-MS (échantillons indépendants).

	As(III) *	As(V) *	As extrait total (spéciation) *	As total dans échantillon **	% As extrait
Re9	3,8 ± 0,3	1,9 ± 0,1	5,7 ± 0,2	11 ± 2	53,8
Re15	4,8 ± 0,2	1,4 ± 0,1	6,2 ± 0,2	10 ± 2	65,3

2.3 Qualité et composition des eaux du bassin

2.3.1 Évolution amont/aval de la qualité de la colonne d'eau

Les concentrations moyennes journalières en MES et COD des eaux de la Rhue collectées de manière automatisée entre décembre 2014 et juillet 2016 en entrée (ancien barrage de compensation, station Re2) et sortie (tronçon court-circuité, station Do1) de retenue de Vaussaire sont présentées dans la Figure III.17.

Elles sont mises au regard des débits entrants et sortants (données exploitant, GU Bort-les-Orgues) ainsi que des précipitations (données météo France, station de Condat). Les paramètres physicochimiques associés (pH, température, oxygène dissous, conductivité), mesurés *in situ* de manière automatisée, et les espèces chimiques majeures sont reportés au Tableau III.7. Ces données moyennées sont complétées par celles mesurées manuellement lors des différentes campagnes de prélèvements (Annexes 3 et 4). L'évolution des concentrations des éléments métalliques des eaux de surface sont quant à elles présentées dans la Figure III.18 (moyennes journalières) et en Annexe 3. Les variables physicochimiques ont été étudiées entre elles puis au regard des quantités d'ET dissous à l'amont et à l'aval de l'ouvrage : les matrices de corrélation de Spearman sont présentées en Annexe 5. Le choix de travailler sur les rangs a été fait (i) au regard du nombre de données réduit pour certains paramètres ; (ii) la transformation en rangs (sur les données de As) s'est montrée plus efficace que la transformation Log usuelle au vu des diagnostics fournis par les régressions. Les probabilités pour les matrices de corrélation de Spearman ont été testées à l'aide de la méthode de Bonferroni qui fournit un risque correspondant à une seule erreur pour l'ensemble de la matrice (et non pas un risque d'erreur pour chaque coefficient). Le risque global accepté est de 10%.

La discussion ci-dessous se focalise sur les variations physicochimiques de la colonne d'eau dans l'espace et dans le temps en période d'exploitation courante. Les épisodes de gestion exceptionnelle, opérations de chasses (repérées par les encadrés noirs sur les Figures III.16 et III.17) et ouverture automatique des vannes de fond, font l'objet d'une étude spécifique présentée au sein du chapitre V. Des résultats complémentaires y seront alors apportés afin d'affiner les conclusions concernant l'impact de ces types de gestion sur l'évolution de la physicochimie et de la qualité de la retenue et du cours d'eau aval.

Température : sur le bassin de Vaussaire, la température montre un comportement classique avec des valeurs minimales en période hivernale (débits élevés), notamment au mois de février (0-3°C), et un maximum en été au mois de juillet (18-21°C) (Tabl. III.7). En été, les prélèvements ponctuels mettent en évidence des températures maximales inférieures sur les affluents amont par rapport à celles mesurées dans la retenue (Annexe 3). Les faibles conditions de courant de cette dernière peuvent justifier un tel réchauffement des eaux en surface (Annexe 5 ; Bhateria & Jain, 2016 ; Mazumder & Taylor, 1994). Les données de profils verticaux réalisés dans le cadre du rapport EDF de fin de concession confortent cette thermocline de faible ampleur, avec des températures légèrement supérieures au sein des quatre premiers mètres sous la lame d'eau en été (Annexe 4 ; EDF-CIH 2008). Les eaux libérées à aval de l'ouvrage, prélevées en fond de retenue (-20 m), retrouvent des températures similaires à celles des affluents présents en amont. Cela est cohérent avec la thermodynamique des eaux, les moins chaudes s'établissant en fond de retenue par différence de densité.

pH : la moyenne des pH des eaux des affluents et du tronçon aval est comprise entre 6,8 et 7,8 (ramené à 25°C - Annexe 3), ce qui est cohérent avec la lithologie du bassin supérieur dominé par la présence des roches basiques et ultra-basiques (cf. III.1.1.3). Ces résultats sont également conformes avec les valeurs mesurées classiquement sur la Grande Rhue et la Petite Rhue (EDF-CIH, 2008 ; EDF-LDA26, 2008 ; Conseil Général du Cantal et MAGE, 2012).

Tableau III.7. Influence saisonnière de la retenue de Vaussaire sur l'évolution de la physicochimie des eaux de surface. Les concentrations des espèces majeures sont exprimées en mg.L⁻¹. Les teneurs en phosphates ne sont pas présentées. n : nombre de jours de suivi.

		Temp. (°C)	pH	Cond. (µS.cm ⁻¹)	O ₂ dissous (mg.L ⁻¹)	O ₂ dissous (% sat.)	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
Automne	Amont (Re2)	n	59				28										
		moy	7,1	7,8	73	12,5	102	0,04	4,81	0,03	2,50	2,67	4,43	0,06	2,35	6,96	3,07
		min	3,1	7,5	60	10,2	85	0,03	3,27	0,01	0,04	1,44	2,98	0,01	1,07	5,88	2,36
		max	11,7	8,0	84	15,1	115	0,05	7,76	0,14	8,13	5,28	5,88	0,14	5,54	8,71	4,12
	Aval (Do1)	n	127				28										
		moy	7,0	7,6	91	13,7	111	0,03	4,42	0,03	3,67	2,48	4,28	0,08	2,14	6,83	2,97
min		2,4	7,1	56	11,0	100	0,02	1,96	0,01	0,68	1,60	2,24	0,01	0,88	4,90	1,78	
Hiver	Amont (Re2)	n	35				83										
		moy	2,8	7,7	70	14,1	104	0,03	4,52	0,02	4,06	2,59	3,61	0,11	1,84	4,01	5,20
		min	0,1	7,2	50	12,9	94	0,02	1,49	0,00	1,61	1,10	1,39	0,01	0,45	1,66	1,26
		max	9,7	7,8	84	17,9	156	0,04	9,94	0,05	8,84	5,97	5,23	0,60	8,59	8,35	9,83
	Aval (Do1)	n	88				83										
		moy	2,3	7,6	75	15,6	113	0,03	4,05	0,02	4,03	2,21	3,36	0,08	2,02	3,67	4,74
min		0,0	7,3	34	13,9	107	0,02	1,69	0,01	2,04	0,67	1,65	0,01	0,55	1,56	1,22	
Printemps	Amont (Re2)	n	0				80										
		moy	X	X	X	X	X	0,04	2,85	0,09	2,47	1,85	3,42	0,14	1,19	3,91	5,33
		min	X	X	X	X	X	0,03	1,45	0,01	0,60	1,20	1,92	0,01	0,65	1,59	1,50
		max	X	X	X	X	X	0,05	9,29	0,45	9,75	2,55	4,81	1,09	5,30	7,35	9,67
	Aval (Do1)	n	0				80										
		moy	X	X	X	X	X	0,03	2,77	0,07	2,52	1,76	3,28	0,07	1,14	3,66	5,07
min		X	X	X	X	X	0,02	1,56	0,01	0,77	1,07	1,69	0,03	0,71	1,42	1,65	
Eté	Amont (Re2)	n	18				23										
		moy	16,5	8,6	110	14,4	146	0,05	5,42	0,13	3,08	2,69	6,15	0,05	2,40	9,26	3,82
		min	12,1	7,8	94	10,0	99	0,04	2,23	0,01	0,12	0,73	3,26	0,00	1,28	5,64	2,27
		max	21,2	9,4	121	19,1	200	0,09	9,61	0,81	8,88	6,32	9,20	0,27	5,25	11,56	4,63
	Aval (Do1)	n	25				23										
		moy	14,4	7,7	108	12,0	116	0,05	5,40	0,07	2,59	2,61	6,03	0,02	2,64	9,41	3,83
min		12,5	7,4	70	10,5	112	0,04	2,26	0,01	0,51	1,05	3,77	0,00	1,24	6,65	2,86	
		max	18,9	7,9	137	13,1	124	0,08	9,60	0,35	6,78	6,38	8,35	0,12	9,07	11,14	4,39

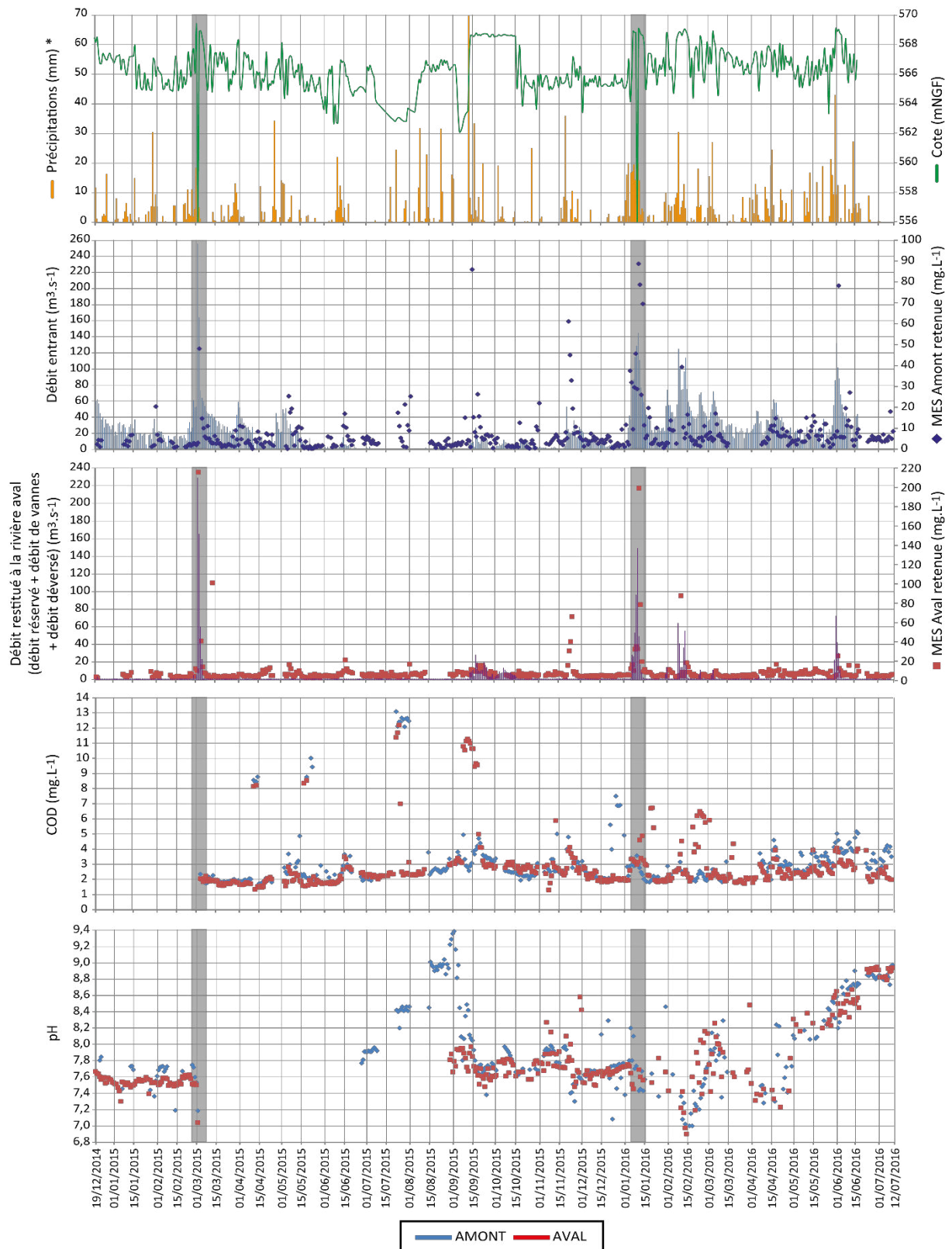


Figure III.17. Évolution spatio-temporelle des teneurs en MES et COD (en mg.L^{-1}) ainsi que du pH en fonction des précipitations et de l'exploitation de l'ouvrage de Vaussaire.

* Précipitations à la station de mesure de Condat.

Encadrés gris : opérations de chasses d'hydrocurage, traitées spécifiquement au chapitre V.

En ce qui concerne les eaux de surface de la retenue, les valeurs de pH sont similaires à celles mesurées sur le reste du bassin durant l'ensemble de l'année, à l'exception de la période estivale pour laquelle des pH supérieurs à 9 sont mesurés (Tabl. III.7 ; Fig. III.17). Ces valeurs de pH, déjà mentionnées dans des rapports antérieurs (EDF-CIH, 2008 ; EDF-LDA26, 2008 ; Conseil Général du Cantal et MAGE, 2012), sont positivement corrélées avec les conditions hydrodynamiques faibles de la retenue (précipitations nulles, débit d'étiage) et les températures élevées (Annexe 5). Ces dernières favorisent l'évaporation et l'activité photosynthétique algale, paramètre clé de l'augmentation du pH des eaux (Bhateria & Jain, 2016). Ces pH élevés de la période estivale déclassent la qualité de l'eau au regard des seuils définis dans le SEEE.

Conductivité : les valeurs de conductivité mesurées manuellement sur l'ensemble du bassin sont comprises entre 47 et 103 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Annexe 3). Celles mesurées de manière automatique en entrée et sortie de retenue présentent des variations dans une gamme similaire de valeurs (Tabl. III.7). Les valeurs limitées de conductivité à l'échelle du bassin témoignent de la faible minéralisation du milieu, ce qui est cohérent avec le fait qu'elles drainent essentiellement des roches métamorphiques et basiques (Meybeck, 1984). La conductivité des eaux de la retenue est anti-corrélée avec le débit moyen journalier : elle est en moyenne supérieure lors de la période estivale par rapport au reste de l'année (Annexe 5). Cela est expliqué par les faibles volumes d'eau mis en jeu (évaporation), ce qui augmente la concentration des espèces en solution (Gupta & Paul, 2013). Cela est également très lié à l'origine des eaux, à savoir le ruissellement superficiel en période de crue, sub-surface en hautes eaux et eaux de nappes ou eaux profondes en étiage, ce qui implique un temps de contact différent avec les roches. En été, certains ions sont "consommés" par les algues et végétaux...

Oxygène dissous : les concentrations en oxygène dissous mesurées manuellement et automatiquement varient entre 8,9 et 19,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, avec des pourcentages de saturation hivernaux et estivaux moyens respectivement supérieurs à 85 et 92% : les cours d'eau du bassin sont donc toujours bien oxygénés (Tabl. III.7 ; Annexe 3). En période estivale, du fait du réchauffement des eaux de la retenue et des processus de photosynthèse (Bhateria & Jain, 2016), leurs pourcentages dans l'épilimnion atteignent 200% de saturation. L'eau plus froide du fond de la retenue (hypolimnion) s'appauvrit en oxygène en lien avec la décomposition de la MO et l'absence de photosynthèse (Annexe 4). À l'exception de la période estivale, les eaux de la station située à l'aval immédiat de l'ouvrage de Vaussaire présentent des teneurs en oxygène supérieures à celles de la retenue, ce qui est cohérent avec le fait que les eaux déversées dans le tronçon court-circuité soient brassées lors de leur déversement. En résumé, les eaux du bassin sont de bonne qualité pour le développement des organismes aquatiques d'après la classification du SEEE, à l'exception de la retenue en période estivale.

Eh : du fait de la dérive constatée des capteurs redox des dispositifs de mesure automatique, seules les mesures ponctuelles ont été prises en compte dans cette interprétation. Elles présentent des valeurs positives variant entre +234 et +442 mV (Annexe 3), ce qui est cohérent avec les teneurs en oxygène dissous élevées, caractéristiques d'un milieu oxique.

MES : les teneurs en MES des affluents de la retenue sont faibles durant l'ensemble de l'année, notamment pour le Taurons et les eaux turbinées à l'usine d'Auzerette (Annexe 3). Au sein de la retenue, leurs concentrations dépendent de l'intensité des précipitations et des débits mis en jeu (Fig. III.17 ; Annexe 5). En période d'exploitation courante, en l'absence de pluie, elles n'excèdent pas les 8 mg.L^{-1} . Ceci est à mettre en lien avec le fait qu'elle se situe à l'aval d'un complexe hydroélectrique stoppant une grande partie de la charge sédimentaire (décantation avant l'entrée dans la retenue de Vaussaire). De plus, la végétation des berges des différents cours d'eau est importante, ce qui est un facteur minimisant leur érodabilité (Römkens *et al.*, 2001). Des teneurs élevées sont mesurées dans les périodes automnale et hivernale du fait des précipitations plus soutenues, favorisant le transport sédimentaire et le lessivage des sols. Les concentrations moyennes journalières déterminées à l'amont de l'ouvrage à la suite d'épisodes pluvieux soutenus sont comprises entre 30 et 90 mg.L^{-1} (Fig. III.17). Elles sont en revanche faiblement corrélées à l'évolution de la cote de la retenue car cette dernière est par ailleurs affectée par les apports/retraits d'eau en lien avec l'exploitation du complexe hydroélectrique de la Rhue (Annexe 5). A l'aval de l'ouvrage, les concentrations moyennes en MES sont de $5,9 \text{ mg.L}^{-1}$. La présence intrinsèque de l'ouvrage atténue la dépendance des MES aux épisodes pluvieux de faible ampleur, tamponnant leurs flux en favorisant la sédimentation d'une partie des particules. En revanche, lors de l'ouverture (automatique) des vannes de fond de l'ouvrage suite à des pluies soutenues, leurs concentrations dans le cours d'eau aval dépassent celles mesurées en entrée de retenue, atteignant un maximum de 214 mg.L^{-1} sur la période de suivi. Cela correspond à la libération des stocks sédimentaires, notamment ceux accumulés à l'aplomb de l'ouvrage.

COD : les teneurs ponctuelles et journalières en COD des eaux du bassin présentent des valeurs faibles, en moyenne égales à $2,3 \text{ mg.L}^{-1}$ sur les affluents amont, $3,1 \text{ mg.L}^{-1}$ dans la retenue et $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$ sur le tronçon aval (Fig. III.17 ; Annexe 3). Ces faibles valeurs sont cohérentes avec l'anthropisation limitée du bassin, principale contributrice des apports organiques via les résidus urbains et/ou industriels (boues de station d'épuration, hydrocarbures). Lors des épisodes pluvieux, les concentrations en COD augmentent en parallèle avec les MES jusqu'à un maximum de 13 mg.L^{-1} , ce qui peut être expliqué par l'apport de matière organique des végétaux supérieurs des berges via les eaux de ruissellement ainsi que la resuspension de la MO associée à la charge sédimentaire (Baurès *et al.*, 2013). La concentration en COD des eaux du bassin est également positivement corrélée avec le pH et la température du milieu, augmentant significativement en période estivale, pour atteindre en moyenne $3,6 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette augmentation est en lien avec (i) l'apport de matière organique autochtone produite par les organismes photo-autotrophes, abondants dans la retenue en cette période, et (ii) sa dégradation du fait des pH mis en jeu, de l'activité bactérienne et des organismes brouteurs (Baurès *et al.*, 2013).

Éléments majeurs et métalliques : les concentrations des espèces anioniques et cationiques majeures sont faibles et homogènes sur le bassin, confirmant les faibles valeurs de conductivité (Tabl. III.7 ; Annexe 3). Les teneurs en nitrates et phosphates mesurées dans les eaux de surface des sites de prélèvements sont respectivement inférieures à 10 mg.L^{-1} (jusqu'à 100 fois inférieures) et $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$, ce qui traduit le bon état des eaux et la faible influence des activités et usages du bassin. Néanmoins, les concentrations moyennes en nitrates sont supérieures à 1 mg.L^{-1} , valeur seuil au-dessus de laquelle le risque d'eutrophisation des eaux stagnantes est considéré comme probable (IFEN, 2006). Les concentrations en sulfates mesurées varient entre $0,67$ et $7,01 \text{ mg.L}^{-1}$.

Pour ce qui concerne les éléments cationiques K^+ , Mg^{2+} , Na^+ et Ca^{2+} , ils sont également en faibles concentrations, notamment dans les eaux provenant du lac de Lastiouilles (Annexe 3). Cela souligne la faible dureté et le faible pouvoir tampon de l'eau sur le bassin. Ils sont en plus fortes concentrations dans les eaux de la retenue pendant la période estivale, ce qui est cohérent avec les valeurs de conductivité plus élevées en lien avec la modification du rapport entre les eaux de ruissellement et les eaux de fond ainsi que, dans une moindre mesure, l'augmentation du processus d'évaporation (Mosley, 2015). Enfin, les teneurs moyennes journalières en NH_4^+ des eaux de surface du bassin de Vaussaire sont inférieures à $0,14 \text{ mg.L}^{-1}$, ce qui traduit le bon état chimique de l'eau au regard de ce paramètre.

Les éléments métalliques majeurs Al, Fe et Mn sont caractérisés par des teneurs faibles (Fig. III.18). La colonne d'eau étant oxygène, le manganèse (Mn^{2+}) et le fer dissous (Fe^{2+}) sont en faibles concentrations dans l'ensemble des eaux de surface du bassin (Fig. III.17 ; Annexe 3) car précipités sous la forme d'(oxy-)hydroxydes insolubles. Lors des prélèvements manuels, leurs concentrations n'ont ainsi pas excédé respectivement 34, 89 et $21 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. A l'échelle de la retenue, leurs concentrations moyennes journalières atteignent un maximum de 109, 189 et $86 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$. Les concentrations maximales sont toutes mesurées à l'aval de l'ouvrage hors période estivale, à la suite de précipitations soutenues voire d'ouvertures de vannes. Ainsi, leur solubilisation est corrélée avec les débits et la libération de MES dans le milieu associé (Annexe 5). Elle résulte majoritairement de phénomènes de désorption, et dans une moindre mesure de la dissolution des oxydes métalliques du fait des changements physicochimiques provoqués par la remise en suspension sédimentaire. Dans la retenue, leurs concentrations dissoutes diminuent en période estivale du fait des conditions élevées de pH, défavorables aux processus de désorption des éléments métalliques cationiques à l'interface eau/sédiments (Fig. III.18 ; Annexe 5). De plus, à de tels pH, la formation d'hydroxydes métalliques de Fe et Al est aussi favorisée, expliquant la diminution de leurs concentrations dissoutes.

Le métalloïde As présente des teneurs ponctuelles dissoutes faibles à l'amont et à l'aval du barrage (Fig. III.18 ; Annexe 3). Au sein de la retenue, il est caractérisé par une évolution globale montrant des teneurs dissoutes faibles en périodes automnale et hivernale (moyenne journalière $0,28 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$), et une augmentation globale de ces teneurs en été (moyenne journalière maximale égale à $1,04 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). Ces teneurs estivales sont confirmées par les mesures ponctuelles effectuées en parallèle des prélèvements des sédiments. Ceci s'explique par les changements de conditions hydrologiques, physicochimiques (Annexes 4 et 5) le rôle du phytoplancton et probablement aussi l'apport de phosphates. Les pH élevés du mois d'août favorisent ensuite la solubilisation des éléments anioniques du fait de leur compétition avec les ions hydroxydes pour les sites de surface des sédiments (Cappuyens & Swennen, 2008). À l'échelle annuelle, les concentrations dissoutes en As sont plus de 10 fois inférieures à la NQE moyenne annuelle définie dans le cadre du SEEE ($4,2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$). L'augmentation des teneurs en As en période estivale est observée sur l'ensemble des cours d'eau, indépendamment de la présence des ouvrages (Masson *et al.*, 2007).

En ce qui concerne les ET cationiques Cr, Cu, Ni et Pb, ils sont caractérisés par des comportements similaires au cours du temps et en fonction de l'hydrologie du milieu (Fig. III.18). Ils présentent des concentrations dissoutes faibles et homogènes sur l'ensemble du bassin, ce qui est conforme avec leur faible mobilité globale comme souligné par les résultats des extractions séquentielles et leur minéralogie.

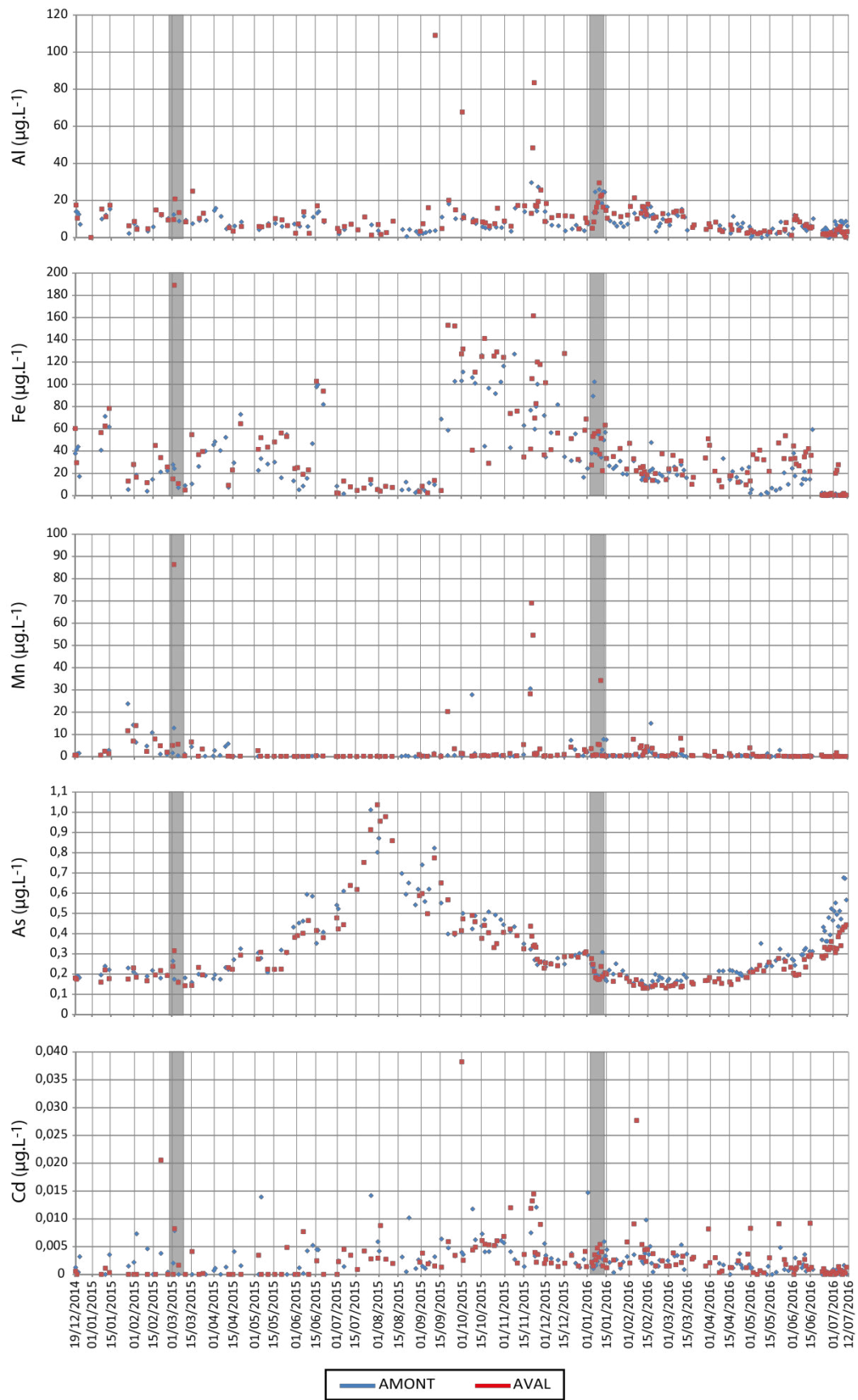


Figure III.18. Évolution des concentrations dissoutes des éléments métalliques majeurs et traces en entrée (station Re2) et sortie (station Do1) de retenue.
 Encadrés gris : opérations de chasses d'hydrocurage, traitées spécifiquement au chapitre V.

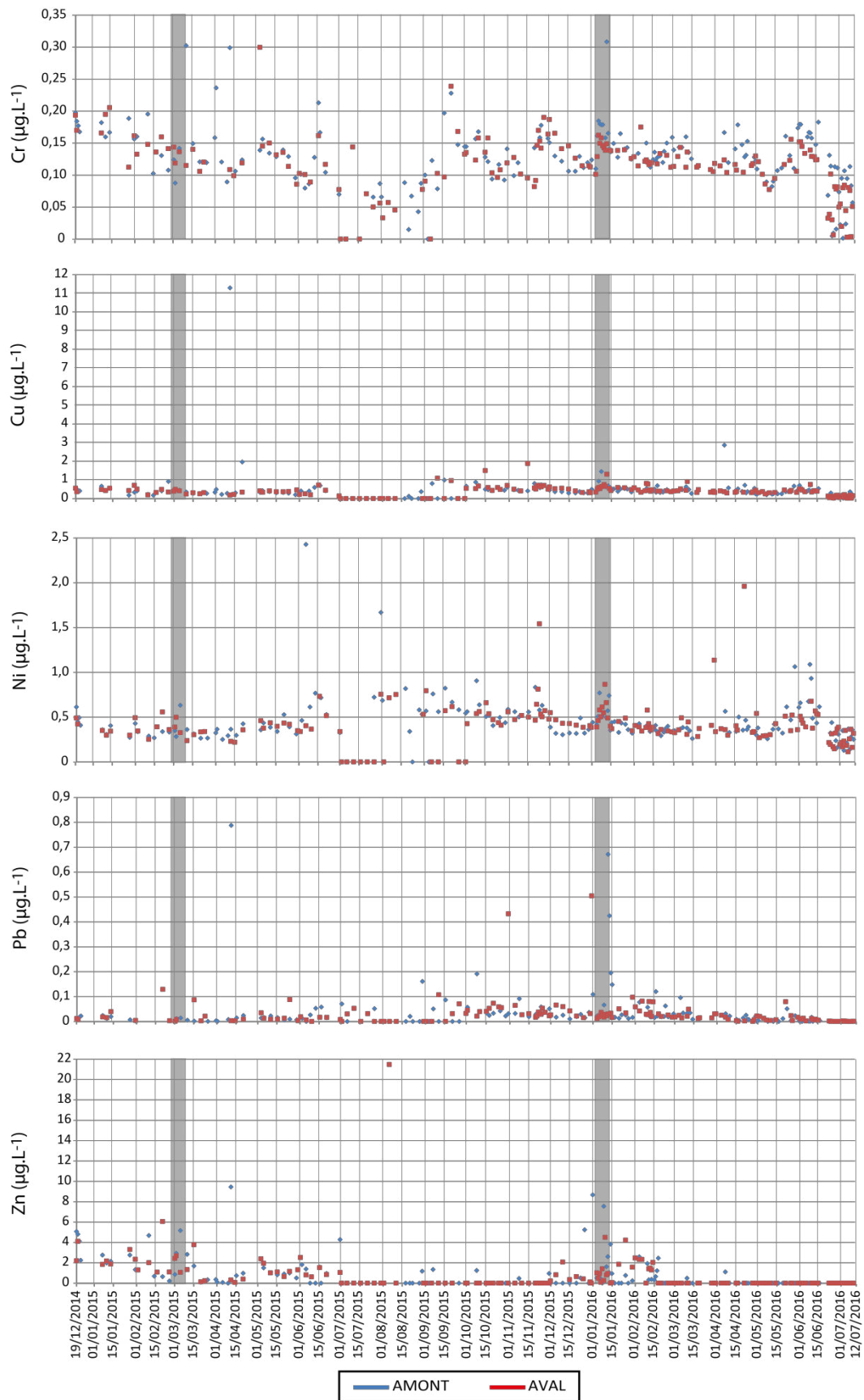


Figure III.18. (suite) Évolution des concentrations dissoutes des éléments métalliques majeurs et traces en entrée (station Re2) et sortie (station Do1) de retenue. Encadrés gris : opérations de chasses d'hydrocurage, traitées spécifiquement au chapitre V.

Leurs concentrations moyennes dans la retenue à l'échelle du suivi sont respectivement de 0,13 ; 0,52 ; 0,46 et 0,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$, soit au moins 10 fois inférieures aux seuils de qualité du SEEE. Au contraire de As, leurs concentrations dissoutes sont plus faibles durant la période estivale que pendant le reste de l'année du fait des conditions élevées de pH, défavorables à la désorption des éléments cationiques de la surface des particules (Fig. III.18 ; Annexe 5). Bien que les concentrations en Cu et Ni soient proches, voire temporairement inférieures à la LQ lors des analyses, elles ont été considérées car (i) elles sont conformes avec les concentrations dissoutes mesurées antérieurement sur le bassin et (ii) leur cohérence entre expériences (solubilisation de laboratoire et in situ) permet de leur accorder une certaine signification. Les évolutions des éléments Cd et Zn ne sont quant à elles présentées ici qu'à titre informatif, les concentrations moyennes mesurées étant respectivement 2 et 5 fois inférieures à la LD analytique.

2.3.2 Caractérisation des eaux interstitielles

Les eaux interstitielles, échantillonnées à l'aide de Rhizons au sein des sédiments fraîchement prélevés, ont également fait l'objet d'un suivi physicochimique durant les saisons hivernale et estivale. Les valeurs de pH mesurées, indépendantes de la saison, sont en moyenne de 7,0 (Tabl. III.8). Elles sont donc plus de deux unités inférieures à celles des eaux de surface de la retenue en été.

Cette acidification, constatée dès les premiers centimètres sous l'interface eau/sédiments, est à mettre en lien avec les faibles $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ de la colonne sédimentaire suite à la dégradation de leur forte charge organique, ce qui atteste de la mise en place des processus de diagenèse précoce (cf. I.2.4.1). Ceci est confirmé par la diminution significative des teneurs en oxygène dissous et valeurs de potentiel redox, en lien avec la dégradation de la MO fraîche ainsi que la faible diffusion de l'oxygène dans la matrice sédimentaire. En effet, si les valeurs observées dans les eaux de surface mettent clairement en évidence des conditions oxydantes, le taux d'oxygénation des eaux interstitielles est faible et le potentiel redox perd plus de 200 mV.

La diminution du taux d'oxygène est plus marquée en été qu'en automne-hiver, ce qui peut être lié à une activité biologique plus intense. L'augmentation significative de la conductivité par rapport aux valeurs mesurées dans la colonne d'eau s'explique également par la minéralisation de la MO du compartiment sédimentaire et un contact prolongé et intime avec ce dernier, ce qui enrichit les eaux interstitielles en espèces dissoutes. Enfin, les teneurs en COD, faibles dans la colonne d'eau pour l'ensemble des points avec des concentrations annuelles moyennes de 3 mg.L^{-1} , augmentent fortement sous l'interface eau/sédiment : elles sont comprises entre 6 et 20 mg.L^{-1} suivant la saison. Ceci est lié à la libération des composés organiques associés au compartiment sédimentaire.

Tableau III.8. Evolution des paramètres physicochimiques et teneurs en éléments majeurs et traces des eaux interstitielles en hiver et été.

Date		Re9		Re15	
		nov-15	juil-16	nov-15	juil-16
Profondeur (m)		8		27	
Temp. (°C)		16	17	18	17
pH		7	7	6,9	7
O ₂ dis. (mg.L ⁻¹)		5,7	2,6	5,7	4,6
O ₂ dis. (%sat.)		59	31	62	49
Cond. (µS.cm ⁻¹)		331	475	252	215
Eh (mV ENH)		106	65	119	85
COD (mg.L ⁻¹)		6	15,6	17,3	20,1
F ⁻	mg.L ⁻¹	0,02	0,08	0,03	0,08
Cl ⁻		6,65	3,61	11,68	3,79
NO ₂ ⁻		0,02	0,02	5,55	0,01
NO ₃ ⁻		0,06	0,14	3,33	0,08
SO ₄ ²⁻		0,11	0,47	0,29	0,20
Na ⁺		2,91	6,10	2,98	5,13
NH ₄ ⁺		0,37	5,95	0,19	3,70
K ⁺		7,22	4,16	1,93	2,98
Mg ²⁺		10,39	18,03	10,58	9,16
Ca ²⁺		4,06	42,2	3,48	20,97
Al	µg.L ⁻¹	58	25	94	18
As		12,0	21,3	7,5	16,3
Cd		0,02	0,02	0,01	0,01
Cr		0,49	0,64	0,48	0,53
Cu		< LD	3,81	< LD	5,81
Fe		13454	29348	14190	16410
Mn		1504	4817	1803	2640
Ni		1,69	5,95	1,27	3,16
Pb		0,04	0,12	0,09	0,08
Zn		< LD	< LD	< LD	< LD

Dès le passage de l'interface eau/sédiments, la diminution du potentiel d'oxydoréduction provoque la dissolution des oxydes métalliques (Canavan *et al.*, 2007 ; Tabl. III.8). Ceci explique que les concentrations des éléments Fe et Mn dans les eaux interstitielles soient plus de 1000 fois supérieures à celles des eaux de surface. Ces teneurs sont caractéristiques des sédiments de zones suboxiques au sein desquelles ces deux éléments n'ont pas encore précipité sous formes de sulfures. Comme souligné par Koretsky *et al.* (2006), la composition des eaux interstitielles, notamment en termes de teneurs en MO, et les conditions physicochimiques varient selon la saison. Cela affecte ses teneurs en éléments métalliques. Ainsi, lors de la période estivale, Fe et Mn présentent des teneurs maximales, respectivement 29 et 4,8 mg.L⁻¹, ce qui est cohérent avec le fait que les conditions soient plus réductrices en été en lien avec la forte activité bactérienne. Ce comportement est contraire à ce qui a été observé dans la colonne d'eau pour laquelle l'augmentation du pH en été défavorise leur solubilisation. Les résultats des calculs de modélisation indiquent que Fe est présent à 90 % sous forme de Fe²⁺ et 10 % lié à la MO, tandis que 99 % du Mn est sous forme de Mn²⁺.

Les concentrations des éléments traces As, Cr et Ni sont significativement plus élevées dans les eaux interstitielles que dans la colonne d'eau (Tabl. III.8). En effet, en été, elles sont respectivement jusqu'à 100, 2 et 10 fois supérieures aux teneurs observées dans les eaux de surface.

Contrairement à la colonne d'eau, au sein de laquelle la mobilité des ET était majoritairement expliquée via des mécanismes de désorption liés aux conditions de pH, l'évolution des concentrations en ET des eaux interstitielles s'expliquent par (i) le temps de contact sédiments/eau important avec un renouvellement faible de cette dernière ; (ii) la forte occurrence de ligands organiques, favorisant le maintien des ET en solution via des processus de complexation et de compétition pour les sites de sorption de surface des sédiments (Bauer & Blodau, 2006) ; et (iii) des conditions d'oxydoréduction favorables à la dissolution des oxydes métalliques, et donc la libération des ET associés sous l'effet de processus biotiques et abiotiques (Gounou *et al.*, 2010). Ce phénomène de dissolution réductive des oxydes est confirmé par le fait que le comportement des ET soit bien corrélé avec celui des éléments Fe et Mn.

Le comportement de As dans les eaux interstitielles, présentant des concentrations élevées en lien avec la dissolution des (oxy-)hydroxydes de fer, est cohérent avec de nombreuses études antérieures (Belzile & Tessier, 1990 ; Sullivan & Aller, 1996). Des tests complémentaires de spéciation de l'As indiquent que sur les 75% d'As extrait des eaux interstitielles, 57 à 72% sont sous la forme As(V), c'est-à-dire la forme la moins toxique (Tabl. III.9).

Ces résultats sont très différents de ceux de la modélisation à l'aide du logiciel Visual MINTEQ qui indiquent que 99% de As total est sous forme As(V) via HAsO_4^{2-} (52%) et H_2AsO_4^- (48%). Ces différences pourraient être expliquées par la mise en place de phénomènes de complexation d'une partie de As(III) avec la MO, processus non pris en compte par le logiciel (Catrouillet, 2015).

Cr est quant à lui uniquement sous forme de Cr(III) et associé à la fraction organique, tandis que seuls 9% du Ni total est lié à la MO, le reste étant sous forme Ni^{2+} .

Quant à Cu, il présente des concentrations 10 fois supérieures à celles de la colonne d'eau uniquement pendant la période estivale. Cela peut s'expliquer par la plus forte dissolution des oxydes métalliques ainsi que l'occurrence et teneurs en matière organique dissoute, favorisant son maintien dans les eaux interstitielles. Ceci est confirmé par les calculs de spéciation sous Visual MINTEQ qui indiquent que 98% du Cu en solution est lié à la MO. Enfin, les teneurs en Cd et Pb dans les eaux interstitielles sont faibles pour chaque site de prélèvement sans évolution significative par rapport à leurs teneurs dans la colonne d'eau. Cela traduit leur faible solubilisation, ce qui est cohérent avec leur comportement naturel, ces deux éléments étant connus pour avoir des cinétiques d'échange dissous-particulaire rapides. Ainsi, une fois solubilisés suite à la dissolution des oxydes métalliques, ils peuvent précipiter facilement sous formes de sulfures.

Tableau III.9. Teneurs totales en As et concentrations en As(III) et As(V) dans les échantillons d'eau interstitielle. * Valeurs obtenues en duplicats, AFS (échantillons indépendants) ; ** Valeurs obtenues en triplicats, ICP-MS (échantillons indépendants).

	As(III) *	As(V) *	As extrait total (spéciation) *	As total dans échantillon **	% As extrait
Re9	8,0 ± 0,4	10,7 ± 0,1	18,7 ± 0,4	21,3	87,8
Re15	2,8 ± 0,1	7,2 ± 0,2	10,0 ± 0,2	16,3	61,5

3. Conclusion

La distribution, nature et composition du compartiment sédimentaire de Vaussaire ont été déterminées. À l'échelle du bassin versant, la distribution des sédiments et leur granulométrie ne sont pas homogènes. Ainsi, les particules grossières sont localisées très majoritairement à l'amont de la retenue et à l'aval de l'ouvrage, tandis que les particules fines sont majoritaires dans cette dernière. L'abondance des particules organiques au sein des sédiments limoneux de la retenue (20 - 25% en masse sèche) intervient via la décomposition des débris végétaux des berges dont les témoins visibles sont les feuilles et bois morts ayant décanté dans la retenue au cours du temps.

L'influence de la granulométrie et de la fraction organique sur les teneurs en ET des sédiments de la retenue a également été examinée. Si la taille des particules joue, comme attendu, un rôle majeur dans l'accumulation en éléments métalliques, l'influence de la matière organique fraîche abondante est apparue non significative. Au contraire, la présence de cette fraction organique fraîche concentrée par la présence de l'ouvrage, tend à diluer les éléments métalliques de la retenue. Ceci est à mettre en relation avec la quasi-absence d'apports métalliques anthropiques, et la faible mobilité des éléments métalliques d'origine géogénique (notamment Cr et Ni). Les sources naturelles de chacun des ET ont pu être clairement identifiées, les ankaramites pour Cr, les migmatites pour As et les amphibolites pour Cu et Ni. Zn est l'élément le plus ubiquiste, présent sous forme diffuse à l'échelle du bassin. Des analyses complémentaires de débris organiques de la fraction grossière auraient permis d'apporter des informations sur la quantité d'ET associés à la fraction organique fraîche. Il convient également de noter qu'une partie des éléments métalliques est associée à la MO acido-soluble, fraction non appréciable à l'aide du protocole d'extractions séquentielles.

L'altération de ces roches participe à l'alimentation en ET au sein du bassin. L'oxydation des sulfures des amphibolites suite à leur altération et au cours de leur transport est le principal moteur de la redistribution des ET associés au sein des phases porteuses silicatées et des oxydes métalliques de la matrice sédimentaire. Les ET associés aux minéraux argileux et aux oxydes de Fe et Ti issus des ankaramites, migmatites et amphibolites ne se redistribuent pas au sein de nouvelles phases : ils sont immobilisés dans des phases détritiques ou des agrégats (silicates/oxydes) de la matrice sédimentaire.

La physicochimie de la colonne d'eau du bassin de la Rhue a aussi été évaluée. L'ensemble des résultats indiquent qu'elle est de qualité très bonne durant la période automnale-hivernale, les paramètres étant favorables au développement aquatique : le renouvellement important des eaux de la retenue de Vaussaire en lien avec la gestion du complexe hydroélectrique Tarentaine-Rhue-Bort ne permet pas la mise en place d'une stratification des paramètres de pH et d'oxydoréduction. En revanche, les eaux de surface de la retenue sont de qualité moyenne en été au regard des conditions de pH et d'oxygénation mises en jeu selon le SEEE (2015). Ceci est induit par les faibles conditions de courant, l'évaporation ainsi que le développement de l'activité algale et bactérienne. La présence de la retenue favorise donc ici le déclassement temporaire et local de la qualité physicochimique de l'eau.

En ce qui concerne les teneurs moyennes en espèces majeures et éléments métalliques dissous, elles sont systématiquement inférieures aux seuils réglementaires imposés par le SEEE. Cela est de nouveau lié à leur faible concentration et mobilité dans les conditions physicochimiques mises en jeu sur le bassin. D'un point de vue spatial, les eaux de la retenue et celles déversées dans le cours d'eau à l'aval immédiat de l'ouvrage sont caractérisées par des teneurs en ET proches.

Cependant, ces teneurs diffèrent temporairement de celles mesurées plus en amont et sur le cours d'eau aval, notamment les eaux de l'affluent Taurons et du lac de Lastioules (eaux turbinées à l'usine d'Auzerette) présentent les concentrations en ET les plus faibles. Les différences de vitesses d'écoulement et de conditions physicochimiques, exacerbées durant la période estivale en lien avec la présence de l'ouvrage, expliquent ces différences spatiales. Ces paramètres gouvernent les teneurs en éléments métalliques dans l'environnement immédiat de l'ouvrage et expliquent les différences de composition entre les eaux de l'environnement immédiat de l'ouvrage avec celles du reste du bassin.

Ainsi, les pH estivaux élevés de la retenue interviennent dans l'augmentation de la rétention des éléments métalliques cationiques majeurs et traces, parmi lesquels Fe et Mn qui précipitent sous forme d'(oxy-)hydroxydes. Inversement, la désorption de As est alors favorisée, ce qui explique que ses concentrations solubilisées augmentent au minimum d'un facteur 2 par rapport à celles mesurées dans les conditions hivernales. Le rôle de la MO autochtone, en forte concentration en période estivale, et vraisemblablement non négligeable notamment au regard de l'évolution des teneurs en As, n'a pas été investigué (à l'aide de trappes à sédiments) et reste encore à définir.

Enfin, dans les eaux interstitielles, les éléments As, Cr, Cu et Ni présentent des concentrations jusqu'à deux ordres de grandeur supérieurs à celles mesurées dans la colonne d'eau. Ces eaux sont potentiellement stratifiées, ce qui sous-entend que les concentrations mises en jeu ne sont certainement pas homogènes dans la colonne sédimentaire. De par les concentrations mises en jeu, particulièrement en période estivale, elles peuvent générer une toxicité envers les organismes inféodés à la charge sédimentaire. Leur transfert dans la colonne d'eau suite à la remobilisation des stocks sédimentaires aboutit à un déclassement du milieu. En effet, durant la période estivale, les concentrations des éléments As, Cu et Ni dépassent les seuils de qualité des eaux de surface du SEEE au maximum d'un facteur 5. Contrairement à la colonne d'eau, au sein de laquelle les processus de désorption étaient majoritairement mis en jeu, la solubilisation des ET de l'eau interstitielle dépend des plus faibles valeurs de pH et de Eh en lien avec la mise en place des processus diagénétiques. Ils favorisent les phénomènes de désorption des ET, la minéralisation de la matière organique ainsi que les processus de dissolution des oxydes de fer et manganèse. Du fait de la présence d'oxygène par diffusion interstitielle, le métalloïde As y est majoritairement présent sous sa forme oxydée As(V), la moins toxique. Il a donc tendance à s'oxyder en passant en solution puisqu'au sein de la matrice sédimentaire, il est majoritairement sous sa forme réductrice As(III) (Bisceglia *et al.*, 2005).

**CHAPITRE IV : ÉVALUATION
EXPÉRIMENTALE DE LA MOBILITÉ DES
ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS
AUX SÉDIMENTS**

CHAPITRE IV : ÉVALUATION EXPÉRIMENTALE DE LA MOBILITÉ DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ASSOCIÉS AUX SÉDIMENTS

Le site de Vaussaire fait l'objet de pressions parfois quotidiennes en lien avec la production hydroélectrique, induisant des changements brutaux du régime hydraulique et un marnage élevé (jusqu'à 4 m en une demi-journée) pouvant aboutir respectivement à la remobilisation des stocks sédimentaires et leur séchage. Au regard des résultats obtenus dans le chapitre III, les éléments métalliques du milieu sont soumis à des conditions de pH, ratio S/L, conditions d'oxygénation, conditions et teneurs en COD très diverses suivant la nature et l'intensité de l'exploitation, les saisons et leur emplacement dans l'écosystème aquatique (colonne d'eau ou sédiments). Or, les conditions physicochimiques du milieu gouvernent le devenir des éléments métalliques. Ainsi, bien qu'en faibles concentrations sur le bassin de la Rhue (à l'exception de Cr et Ni), les éléments métalliques pourraient au moins temporairement dégrader la qualité du milieu, voire générer une toxicité envers les organismes aquatiques suite à ces modifications des conditions physicochimiques saisonnières et événementielles.

Des expérimentations ont donc été mises en œuvre afin d'estimer la mobilité des ET associés aux sédiments de la retenue de Vaussaire dans toute l'étendue des conditions physicochimiques environnementales. Ces tests, réalisés en réacteurs fermés, ont été adaptés à partir de protocoles normés déjà mis en place sur différents types de matrices solides (U.S. Environmental Protection Agency, 1992 ; Van Der Sloot, 1996 ; Batchelor, 1998 ; Meng *et al.*, 2001 ; Cappuyens & Swennen, 2008 ; Garrabrants *et al.*, 2012 ; Martín-Torre *et al.*, 2014). Ce type d'étude de laboratoire a été choisi car il présente l'avantage de pouvoir faire varier à volonté les paramètres du milieu et de tester des conditions extrêmes sur des échelles de temps diverses. Ces tests ont également été menés car ils permettent de préciser les hypothèses et compléter les informations concernant les mécanismes mis en jeu dans la sorption/solubilisation des ET, processus ayant lieu parfois à des échelles de temps très courtes et difficiles à suivre *in situ*. Ils permettent enfin d'identifier les facteurs physicochimiques les plus influents sur la mobilisation des éléments métalliques. Comme rapporté dans de nombreuses études, les résultats et conditions ont *in fine* été confrontés aux résultats des analyses de spéciation des ET, conditionnant leur aptitude à la solubilisation, et comparés aux données *in situ* (Singh *et al.*, 2000 ; Hamzeh *et al.*, 2014).

Les résultats sont repris dans l'article intitulé « Factors affecting the mobility of metallic elements associated with sediments of a daily managed reservoir » soumis à Water Research. L'article est suivi de résultats complémentaires concernant les modifications des conditions d'oxydoréduction à pH fixé en réacteur contrôlé.

1. Cinétique de mobilisation des éléments métalliques et teneurs solubilisées

Pour ces expérimentations, le ratio S/L a été fixé à 1 g.L^{-1} , valeur moyenne pouvant être rencontrée lors des événements naturels et opérationnels (chasse et vidange). La phase liquide choisie est l'eau ultrapure (EUP). D'après les recommandations de Kosson *et al.* (2002) et Van der Sloot & Kosson (2012), les tests cinétiques ont été effectués dans deux conditions de pH : pH6 et pH9. Cela correspond aux valeurs minimale et maximale rencontrées sur le site de Vaussaire, ce qui permet d'apprécier l'aptitude à la solubilisation des ET dans toute l'étendue de la gamme environnementale.

1.1 Evolution des paramètres physicochimiques

La Figure IV.1 présente les évolutions comparées de la conductivité et du Eh dans les surnageants des tests de solubilisation effectués à pH6 et pH9 pour les deux échantillons de sédiments sélectionnés en fonction du temps.

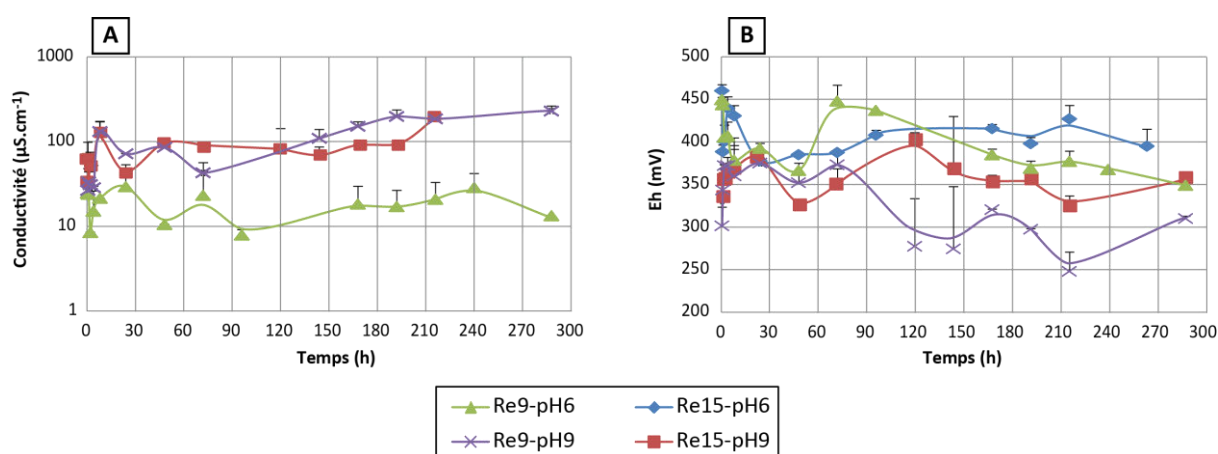


Figure IV.1. Évolution (A) de la conductivité et (B) du Eh mesurés dans les surnageants au cours des cinétiques de mobilisation des éléments métalliques associés aux sédiments Re9 et Re15. Expériences réalisées en réacteurs fermés. L'évolution de la conductivité du milieu n'a pas été mesurée pour l'échantillon Re15 à pH6.

La conductivité augmente progressivement avec le relargage des éléments majeurs (Guo & Yang, 2015) et métalliques. Les valeurs de conductivité à pH6 (moy = $18 \mu\text{S.cm}^{-1}$) sont plus faibles que celles à pH9 (moy = $82 \mu\text{S.cm}^{-1}$) car la stabilisation du pH nécessite de plus nombreux ajouts de NaOH que ne le nécessite la stabilisation à pH6, proche du $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ des sédiments. De plus, la solubilisation des éléments est plus marquée à pH9 par rapport à pH6, ce qui est vraisemblablement lié à des phénomènes de désorption des éléments anioniques et de libération des éléments associés à la fraction organique.

Quant au potentiel d'oxydoréduction, il reste relativement stable tout au long de l'expérience et compris entre +350 et +400 mV (Fig. IV.1-B). Ses variations au cours du temps sont liées (i) aux ajouts d' HNO_3 et (ii) à la dégradation de la fraction organique au cours du temps sous l'influence de processus microbiologiques.

1.2 Teneurs en éléments métalliques solubilisés et cinétiques associées

La Figure IV.2 ci-dessous présente les pourcentages de solubilisation des éléments métalliques As, Cr, Cu et Ni en fonction du temps.

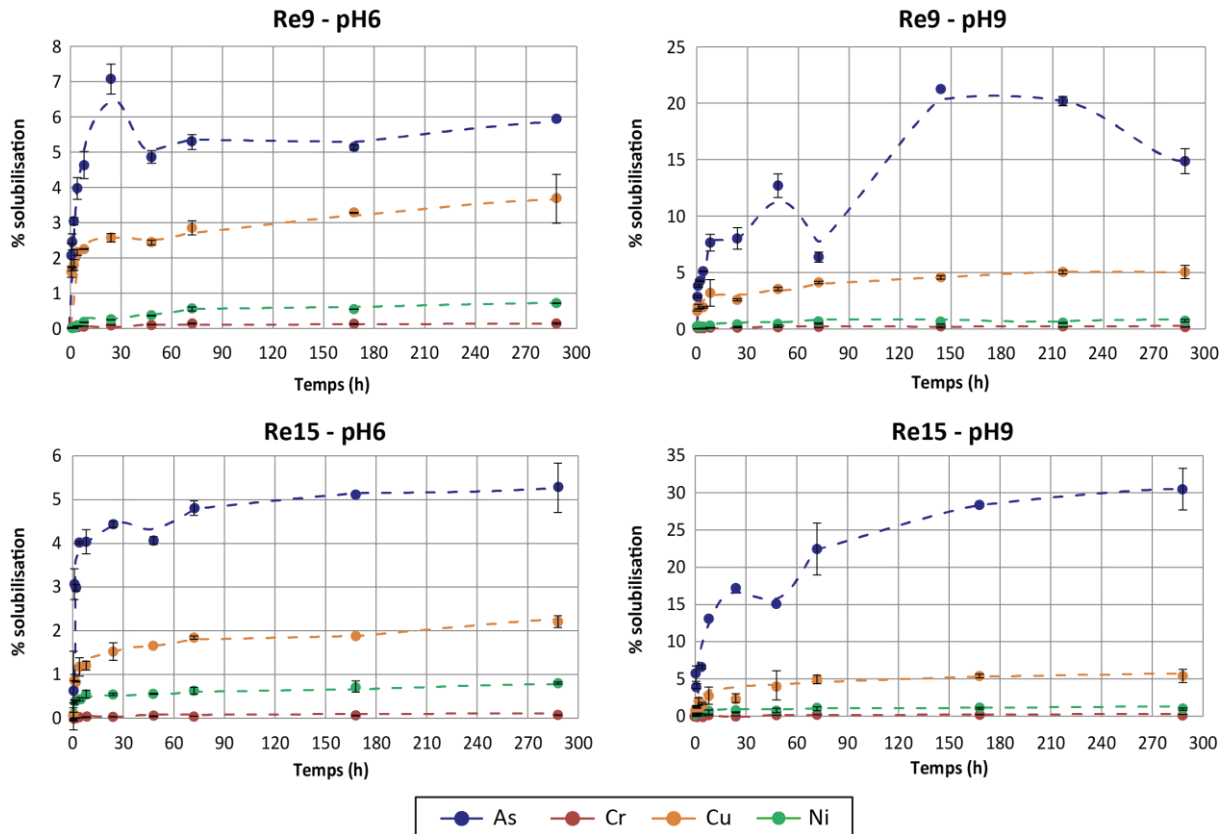


Figure IV.2. Évolution des pourcentages de solubilisation des ET par rapport au stock total de l'élément métallique dans les échantillons Re9 et Re15. Expériences réalisées en réacteurs fermés, pendant 12 jours et pour un ratio $S/L = 1 \text{ g.L}^{-1}$.

Les courbes d'évolution temporelle des ET solubilisés présentent des allures similaires. Tout d'abord, elles sont caractérisées par une phase de désorption rapide durant les premières heures d'agitation. En effet, en 1 h, en moyenne 50 ; 14 ; 44 et 45 % du total de la fraction aisément solubilisable des éléments As, Cr, Cu et Ni a été libérée dans la phase dissoute à pH6. A pH9, le pourcentage en ET moyen solubilisé par rapport à la fraction échangeable totale est plus limité, et estimé à 26 ; 15 ; 30 et 23 % respectivement pour As, Cr, Cu et Ni. En 24h, c'est-à-dire à l'échelle d'une opération d'entretien telle une chasse d'hydrocurage, le pourcentage moyen libéré de la fraction facilement solubilisable représente 87 ; 60 ; 69 et 51 % des éléments As, Cr, Cu et Ni à pH6, et respectivement 55, 42, 48 et 42% à pH9.

Suite à la désorption des éléments métalliques aisément solubilisables, un pseudo-palier est atteint après 72 h jusqu'à 144 h d'agitation. A pH6, la solubilisation de As est plus rapide par rapport aux autres éléments. Inversement, pour As, le palier est atteint moins rapidement à pH9 que pour les éléments cationiques.

Ceci témoigne de comportements et d'aptitudes à la solubilisation distinctes comme souligné lors des extractions séquentielles. Pour la suite de l'étude, un temps de pseudo-équilibre de 288h sera utilisé pour étudier la désorption des quatre éléments métalliques dans une large gamme de pH.

Après 12 jours d'agitation à pH6, les quantités de As, Cr, Cu et Ni libérées correspondent en moyenne, pour les 2 échantillons de sédiments, respectivement à 3,9 ; 0,1 ; 2,6 et 0,7% de leur contenu total au sein de la matrice sédimentaire (Fig. IV). A pH9, les quantités solubilisées représentent au maximum 30,5 ; 0,2 ; 5,2 et 0,8% respectivement pour As, Cr, Cu et Ni total (Fig. IV.2D).

La solubilisation marquée des éléments métalliques à pH9 s'explique par le fait qu'à de tels pH, (i) la désorption des éléments anioniques associés aux sédiments, par exemple As, est favorisée par compétition avec les ions hydroxydes pour les sites de surface chargés positivement ; et (ii) la matière organique est vraisemblablement en partie solubilisée, ce qui aboutit au relargage dans la colonne d'eau des contaminants associés (cf. I.3.4.2). Parmi eux, il y a notamment Cu, connu pour sa grande affinité avec la matière organique comme l'indiquent les résultats des extractions séquentielles présentés en Figure III.P5 (cf. III.2.3). La solubilisation des éléments métalliques est enfin plus marquée à pH9 car les sédiments sont dans des conditions plus éloignées de celles mesurées *in situ* par rapport à pH6.

Cr et Ni sont les éléments présentant les plus faibles pourcentages de solubilisation, aussi bien à pH6 qu'à pH9. Ce comportement peut s'expliquer au regard des résultats des analyses de fractionnement chimique du BCR et les observations MEB-EDS quant à leur distribution au sein de la matrice sédimentaire (cf. III.2.3 et III.2.4). Ils sont en effet sous des formes peu solubles, majoritairement piégés au sein de minéraux stables, ce qui limite leur mobilité. La solubilisation de As est importante et représente 20 à 30% de son total au sein de la matrice sédimentaire. Cela est en accord avec les résultats des extractions séquentielles spécifiques des espèces anioniques qui attestent en effet de la grande mobilité de cet élément pour les sédiments du bassin (cf. IV.3). L'emploi de ce protocole de fractionnement a été motivé par le fait que le comportement de As lors des cinétiques à pH9 était en désaccord avec les résultats du BCR. En effet, plus de 20% de As total est libéré dans la colonne d'eau alors que les fractions mobiles du BCR ne représentaient qu'au maximum 10% de As total. Ce décalage n'est pas étonnant car ce protocole, bien que couramment utilisé pour l'étude de la répartition d'oxyanions, a été développé pour évaluer spécifiquement la répartition des espèces cationiques entre les différentes phases des matrices solides. Les conditions physicochimiques mises en jeu, notamment en termes de pH, ne sont donc pas adaptées pour déterminer l'aptitude à la solubilisation des éléments anioniques.

2. Influence des conditions physicochimiques sur la mobilité des éléments métalliques du compartiment sédimentaire

Afin de caractériser le potentiel de transfert des ET associés au compartiment sédimentaire et la stabilité de ses phases porteuses, des tests de fractionnement chimique ont été utilisés. Des tests de solubilisation en réacteurs fermés et contrôlés ont également été menés afin de préciser les mécanismes expliquant la distribution des éléments métalliques à l'interface eau/sédiments et la stabilité de leurs phases porteuses respectives dans une large gamme de valeurs de pH, Eh et de ratio S/L (Hatje *et al.*, 2003 ; Tiwari *et al.*, 2015). Au regard des évolutions physicochimiques mises en évidence dans la colonne d'eau et la colonne sédimentaire (eaux interstitielles) en périodes courante et exceptionnelle, ainsi que des seuils réglementaires imposés, les gammes de travail des tests de solubilisation choisies sont :

$$\begin{aligned} \text{pH} &: [4 - 10] \\ \text{Pourcentage d'O}_2 \text{ dissous} &: [0 - 100]\% \\ \text{Eh} &: [0 - 460] \text{ mV /ENH} \\ \text{Ratio S/L} &: [0 - 8] \text{ g.L}^{-1} \end{aligned}$$

Un effort a également été fait pour reproduire des variations complémentaires subies par les sédiments dans le contexte des retenues de barrage, notamment en ce qui concerne les modifications des conditions d'écoulement (étiage/crue) et d'humidité (alternance humidité/séchage en lien avec le marnage), et déterminer leur impact sur la mobilité des ET associés (Cappuyens & Swennen, 2005). Enfin, une attention particulière a été portée à l'étude de l'influence de la composition des eaux au contact des sédiments sur la distribution des éléments métalliques associés. En effet, les changements des conditions d'écoulements de par la présence intrinsèque de l'ouvrage, ainsi que les phénomènes d'éclusées et de dérivation via des conduites forcées ou des galeries de dérivation (arrivée d'eau d'autres bassins, ...) font que la composition des eaux des sites aménagés de barrages ne dépend plus uniquement de leurs affluents naturels et des saisons. Ceci peut aboutir à des changements des conditions d'immobilisation des éléments métalliques (Garnier *et al.*, 1997). Outre leur importance environnementale dans le contexte des cours d'eau équipés de barrage, les modifications des conditions physicochimiques, d'humidité et de composition chimique de la colonne d'eau revêtent un intérêt méthodologique certain. En effet, ce sont des paramètres susceptibles de varier suite au conditionnement des échantillons de sédiments. Cette étude permet donc également d'appréhender l'influence des conditions de traitement des échantillons de sédiments de surface de cours d'eau bien oxygénés sur la stabilité des phases porteuses des ET.

Ces fractionnements chimiques et tests de solubilisation ont été réalisés sur deux échantillons de sédiments de la retenue, Re9 et Re15. Ils ont été choisis car ils présentent des caractéristiques (granulométrie, texture, composition) représentatives du matériel sédimentaire de la retenue. De plus, de par leur emplacement au sein de cette dernière, ce sont des sédiments susceptibles de subir des changements physicochimiques majeurs, respectivement en lien avec les variations de hauteurs d'eau et les opérations de chasse.

Publication n°2 (actuellement en soumission à Water Research)

Factors affecting the mobility of metallic elements associated with sediments in a case of a daily-managed reservoir

Franck Frémion ^a, Brice Mourier ^a, Alexandra Courtin-Nomade ^{a,*}, Jean-François Lenain ^a, Amal Annouri ^b, Patrice Fondanèche ^a, Thierry Hak ^a, François Bordas ^a

* Corresponding author: alexandra.courtin@unilim.fr

Highlights

- Reservoir sediments are subjected to frequent pH, Eh and S/L variations;
 - Between pH 6 and 8, As dissolved concentrations are enhanced by a factor 5;
 - Drying affects metallic elements speciation and mobility;
 - Water composition influences metallic elements sensitivity to solubilization.
-

Factors affecting the mobility of metallic elements associated with sediments in a case of a daily-managed reservoir

Franck Frémion ^a, Brice Mourier ^a, Alexandra Courtin-Nomade ^{a,*}, Jean-François Lenain ^a, Amal Annouri ^b, Patrice Fondanèche ^a, Thierry Hak ^a, François Bordas ^a

^a Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^b Université Polytechnique Mohammed VI, LOT 660 – Hay Moulay Rachid, 43150 Ben Guerir, Maroc

* Corresponding author: alexandra.courtin@unilim.fr

Abstract

In hydroelectric reservoir areas, sediments are subjected to remobilization events, water-level fluctuations (drawdown) and moderate to high physicochemical changes related to their specific management (from sub-daily to monthly time scale). Depending on their associated metallic content and the subsequent physicochemical conditions, surficial oxic to suboxic sediments could therefore constitute a major source of metals. In order to identify the influence of such management, sediments were subjected to resuspension experiments performed in a wide range of pH, solid/liquid ratio (S/L) and redox (Eh) conditions, chosen according to the values measured in situ. In these tests, special attention was also given to samples treatment, i.e., drying and leachate composition (ultrapure water vs. natural water from the reservoir), on the preservation of sediments environmental characteristics and its influence on metallic elements spills. Results of this study show that the pH, solid/liquid ratio (S/L) and redox (Eh) parameters are key variables in metals solubilization. Indeed, at environmental conditions, their evolution can lead to more than 20% solubilization of the most mobile elements, i.e., As and Cd. On the other hand, drying and aeration treatments, which can occur during drawdown, induce changes in metals speciation, notably altering the distribution of the most weakly bound elements. Indeed, there is almost twice less metallic elements associated with the exchangeable fraction in dry than in wet sediments. Even if the solubilization patterns show no significant differences between dry and wet sediment depending on the physicochemical conditions, the magnitude of their release is significantly affected. Solubilization percentages were higher in the ultrapure phase than in reservoir water due to the low pH involved, enhancing the equilibrium displacement towards desorption range.

Keywords: Metallic elements; Solubilization tests; Drying treatment; Dam sediments; Resuspension; Water composition.

1. Introduction

Sediments act as a major sink for metallic elements (Viers et al., 2009; Zhang et al., 2014). This is especially the case in rivers equipped with dams because the water flow is low, favoring particles sedimentation and metals scavenging (Zhao et al., 2013). Nevertheless, sediments retention may not be a definitive statement, so that metals concentrations and their partitioning are largely influenced by (i) the sediment characteristics (e.g., parent lithology and mineralogical composition); (ii) the intrinsic properties of metallic elements (i.e., natural vs. anthropogenic origin and speciation) and (iii) external factors (physicochemical and hydrological conditions, water column composition) (e.g., Eggleton and Thomas 2004; Alves Martins et al. 2015). As a result, the fate of trace metals is complex and similar contents in sediments are more or less mobile and bioavailable for biota.

The analysis of binding forms is frequently achieved through operationally-defined partitioning protocols and selective extractions (Tessier et al., 1979). Specific attention to physicochemical conditions should be paid during handling and experimental treatment of sediments, notably regarding aeration and drying phenomena, which can occur during the pretreatments prior to extraction. Some authors demonstrated that they could lead to modifications of solid speciation and bearing phases alterations, therefore promoting an evolution of metallic solubilization process (Baeyens et al., 2003; Bordas and Bourg, 1998). Such pretreatments notably dictate the evolution of pH and Eh parameters, two of the key factors in metals mobility (Tack et al., 1996). Interestingly, these a priori laboratory and methodologically restricted issues meet strong environmental resonance in dam context.

Indeed, similar changes can be generated by the intensive managing operations at a short time scale (sub-daily basis, sluicing events) and natural events through water flow velocity changes (runoff, floods, seasonal changes, nocturnal/diurnal variations). They induce frequent modifications in the circulation and level of the water column, leading to high and rapid evolutions in oxygenation status. Top sediments are subjected to severe resuspension events during the water release/intake, suffering partial to complete aeration and drying during reservoir drawdown as well as subsequent pH, Eh and solid/liquid ratio (S/L) rapid changes.

If the effects of such experimental and environmental changes on the mobility of metals have been studied separately, notably in the case of highly contaminated and/or anoxic sediments (Bordas and Bourg, 1998; Kersten and Förstner, 1987, 1986; Larner et al., 2008), they have received low combined attention in the case of a daily-managed reservoir characterized by naturally-contaminated oxic to suboxic sediments. Thus, a systematic comparison was performed between methodological results and *in situ* environmental relevance to gain new insights on the potential effect of recurrent drying and remobilizations of reservoir surficial sediments on the mobility of metals and, consequently, water quality. For that purpose, *in situ* monitoring as well as independent laboratory sequential extractions and solubilization tests were performed. The importance of the main variables dictating the mobility of metals was studied: sample preparation through drying, solid and liquid phases compositions and physicochemical conditions (pH, redox conditions, S/L ratio and contact time).

2. Material and Methods

2.1 Hydroelectric complex description

The Rhue watershed (Cantal, France) is characterized by low anthropogenic activities except for hydroelectric production management, massively settled since the 1920's. Vaussaire dam (Long. 2.64498047°; Lat. 45.36531455°) and reservoir play a key role in the basin highly developed hydroelectric complex (Frémion et al., 2016a). Depending on the season and energy demand, the Vaussaire reservoir is subjected to intensive water intake/uptake, leading to water level fluctuations which can reach up to 4 m (personal observation). To preserve its water storage capacity, the reservoir undergoes specific annual (or biennial) sluicing operations since 2003, i.e., the opening of dam bottom valves during high flows to release sediments in the downstream river (1200 – 15000 tons). The reservoir (1.5 hm³) is thus entirely emptied and refilled in approximately 24 h. Such management prevents the formation of sediments stocks so that sediments of the reservoir close to the dam are fresh and deposited in the year or two years preceding the previous sluicing event (Frémion et al., 2016b). Given this intensive current and exceptional management as well as seasonal changes, the Rhue water column covered a wide range of pH [6.0 – 9.3], S/L [0.002 – 4.2 g.L⁻¹], O₂ saturation [80 – 180%] and Eh [240 – 560 mV] values since 2003.

2.2 Sediments and interstitial water sampling and pretreatments

Top sediment samples were collected in December 2013 and April 2014 using an Eckman grab sampler (top layer from 0 to 5 cm depth). All samples were introduced into sealed plastic bags and kept in cooling box during transportation. In the laboratory, dry (D) sediments were prepared by oven-dry at 40°C and sieved at 2 mm and 63 µm (Nylon meshes). Wet (W) sediments were also quickly sieved at 2 mm and 63 µm in the laboratory the day after sampling and then immediately stored at 4°C in different sealed containers, filled as much as possible to squeeze out air, before further analysis.

Reservoir water was sampled and filtered at 0.2 µm (Nylon mesh) and conserved at 4°C for further solubilization tests. Interstitial water (IW) sampling was performed *in situ* immediately after sediment collection using Rhizon device (Rhizon MOM 0.1 µm, Rhizosphere) (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005). Water physicochemical parameters measurements (pH, Eh, conductivity, dissolved Oxygen) were performed *in situ* immediately after samples collection using a portable WTW multi-parameter. DOC and metallic elements content were obtained respectively using TOC 5050A, Shimadzu and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry technique (7700x ICP-MS, Agilent Technology).

2.3 Sediments characterization and analysis

The water content of all collected samples was determined by oven-drying (~1 g) to constant weight at 105°C. All subsequent analyses were calculated according to these dry weight measurements. In the case of experiments performed with wet sediments, a dry weight correction using the water content percentage was performed in order to maintain the same S/L ratio (dry mass). Loss on ignition (LOI) values were determined as a substitute of organic matter content. It was measured by first oven-drying at 105°C sediment subsample until a stable weight was obtained, and then ashing at 550°C for 16 h (Heiri et al., 2001). $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ was determined in the supernatant obtained after shaking sediment and ultrapure water in a 1:5 ratio for 2 h on an orbital device (80 rpm), according to the NF ISO 10390:1994 protocol (AFNOR, 2004). The sediments grain size was obtained using laser granulometer (Malvern Mastersizer 3000, GéHCO laboratory, Tours, Fr). The four previous protocols were performed in duplicates on <2 mm sieved samples.

The total metallic elements content for each mode of drying was obtained over 250 mg portions of <63 μm sediment samples. They were digested at 180°C for 1 h with 5/2/1 mL of $\text{HNO}_3/\text{HCl}/\text{HF}$ mixture using microwave device (Multiwave GO, Anton Paar). After subsequent HF complexation using 6 mL of 55.5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3BO_3 acid, solutions were transferred to 50 mL flasks completed with ultrapure water, then filtered (0.2 μm , Nylon mesh). Trace elements were analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS), either Varian SpectrAA-220 for Zn or Varian SpectrAA-880 for As (atomization was improved by adding palladium modifier), Cd, Cr, Cu, Ni and Pb. Major elements Al, Mn, Fe and Si were measured by atomic emission spectrometry (AES) using Agilent 4200 MP-AES device. Total metals content determination and analytical blanks were run in triplicates. Metallic elements bearing phases of the <63 μm sediments fraction were observed with a Philips XL-30 Scanning Electron Microscope (SEM) using an accelerating voltage of 20 kV coupled to an Energy Dispersive X-Ray Analyzer system (EDAX) after carbon coating.

2.4 Sequential extractions protocol

Sequential extractions procedure was performed on 0.5 g of sediments (<63 μm) according to the accelerated BCR protocol proposed by Pérez-Cid et al. (1998). In the case of W sediments, a dry matter correction using the water content percentage obtained on a separate sub-sample was performed before suspension preparation in order to maintain the same sediment to extracting solution ratio. Experiments were performed in triplicates. This protocol leads to the following four operationally-defined fractions (see Frémion et al. (2016b) for further details): (F1) exchangeable metal; (F2) Fe-Mn oxides and hydroxides bound metal; (F3) organic matter and sulfides associated metal; and (F4) residual metal. In all cases, supernatants were separated by centrifugation (8000 g), filtrated (0.2 μm , Nylon mesh) and acidified with concentrated nitric acid. Between each fraction, a cleaning step with 20 mL ultrapure water was performed. The amount of trace and major metal released at each extraction step was respectively determined by AAS (SpectrAA 880Z and SpectrAA 220, Varian) and AES (4200 MP-AES, Agilent Technologies). Analytical measurements were performed in duplicates. Matrix effects of the different reagents were systematically corrected by deducing the absorbance/emission of the reagents alone. For further information concerning As speciation, a specific protocol modified from Javed et al. (2013) and Wenzel et al. (2001) works was performed in duplicates. Seven operationally-defined fractions were obtained (see Frémion et al. (2016b) for further details): (F1') exchangeable and loosely adsorbed As; (F2') strongly adsorbed As; (F3') As bound to carbonates; (F4') amorphous oxides bound As; (F5') crystalline oxides bound As; (F6') organic matter and sulfides associated As; and (F7') residual As.

2.5 Metals desorption using dry/wet cycles

To evaluate the influence of frequent reservoir drawdown on metallic elements spills, two dried samples (pellets) underwent successive drying/rewetting cycles. Each drying/wetting step lasted 12 h. The experiment was carried out for 8 days because such phenomenon, observed during current reservoir management, could be repeated several days in a row, notably in spring season. For the experiments the drying period was intentionally set to 12 h, which is slightly enhanced compared to *in situ* conditions (approximately 4-5 h), in order to permit efficient surficial sediments drying. The two tested S/L ratios of 10 and 50 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ permitted to simulate sedimentation areas with different thickness as well as in situ bedded sediments aeration following reservoir drawdown. Wetting step consisted in putting sediments in contact with liquid phase (80 rpm): it was performed independently both with ultrapure and 0.2 μm filtered reservoir water. After 12 h of contact, samples were centrifuged (8000 g). Sediment pellet was oven-dried at 35°C for 12 h and then rewetted with new liquid phase. Supernatant was conserved for DOC and metallic elements analyses.

2.6 Metals desorption using selective extractions studies

To estimate the time required for the system to achieve a pseudo-equilibrium and evaluate the kinetics of reaction, independent sets of 50 mg dry sediments (2 samples, 2 pH conditions, duplicates) were exactly weighed and introduced into sealed polyethylene tubes. They were then shaken (180 rpm) on a rotating device with 50 mL of 0.2 μm filtered reservoir water ($\text{S/L} = 1 \text{ g.L}^{-1}$). pH was adjusted at 6 and 9 (extreme pH values in the reservoir) by adding droplets of 0.1 M HNO_3 or NaOH. Experiments were performed in duplicates in a thermostated room ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). At different contact times, the supernatant solution of samples sacrificed was filtered with 0.2 μm Nylon mesh, acidified with concentrated HNO_3 , and analyzed with ICP-MS device to determine metallic elements content. A 288 h contact time was chosen for the pH, S/L and Eh leaching tests, after a pseudo-equilibrium was reached during those preliminary experiments.

To estimate the influence of pH, S/L ratio and Eh on the mobilization of metals and metalloids, <63 μm samples underwent selective leaching conditions using batch experiments on both dry and wet sediment samples. Independent sets of 50 mg sediments (2 samples for both D and W sediments, duplicates) were exactly weighed and introduced into sealed polyethylene tubes. They were then intensively shaken (180 rpm) for 288 h with 50 mL of solution, either 0.2 μm filtered reservoir water or ultrapure water.

A pH range of 4 to 10 (adjusted similarly than for the kinetic tests) was applied to investigate metallic elements release as a function of pH ($\text{S/L} = 1 \text{ g.L}^{-1}$). The impact of S/L ratio over metallic elements solubilization was studied for 0.05; 0.1; 0.5; 1; 2; 4; 5 and 8 g.L^{-1} S/L ratios. The pH values of these solutions were not adjusted: it varied between 4.7 and 6.3 pH units. Sodium ascorbate solutions were used to investigate the effect of experimentally-induced changes in Eh conditions (Pareuil et al., 2008). Prepared in ultrapure water, the sodium ascorbate concentrations tested were 0, 0.005, 0.01, 0.04, 0.05, 0.08, 0.1, 0.5 and 1 M leading to Eh variations from +463 to +19 mV. A S/L ratio of 1 g.L^{-1} was chosen for both the reducing and oxidizing conditions. The pH values of these solutions were not adjusted. At the end of these experiments, all leaching solutions were filtered (0.2 μm Nylon filters), acidified with concentrated HNO_3 before analysis using ICP-MS device. To eliminate the potential analytical interference related to sodium ascorbate, solutions underwent a prior microwave-assisted acid digestion adapted from the EPA 3015 method.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of reservoir physicochemical quality

The main physical, chemical and mineralogical properties of the reservoir sediments were reported in Frémion et al. (2016a). Based on these preliminary results, two representative locations referred as sites 1 and 2, located respectively 38 and 600 m upstream from the dam, were chosen for further investigations (referred as Re15 and Re9 samples in Frémion et al. 2016a). The characteristics and composition of the collected sediments used for the leaching tests (with or without drying treatment) are reported in Table IV.P1. Their grain size, slightly decreasing from tail to dam, is characterized by the predominance of silts (> 60%) and a median diameter (D_{50}) of 80 μm . These sediments also both showed high water and organic contents, respectively 70 and 20% dry weight. By promoting CO_2 and H^+ release, organic matter degradation is the main contributor to the low $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ of sediments matrix (Taylor et al., 2015). In the sampling season (winter), IW showed almost similar pH values due to CO_2 diffusion from sediments pores following the progressive mineralization of organic matter constituents (Table IV.P1 and IV.PS1). Their dissolved O_2 content represented 60-80% of saturation value and Eh was positive (approx. +100 mV), demonstrating that sampling was performed in oxic to suboxic sediments layers (Table IV.PS1). These conclusions were consistent with chemical and mineralogical analyses of the sediments, attesting from the high presence of Al-Fe-Ti oxides and the low occurrence of sulfides (Table IV.P1; Fig. IV.PS1). Regarding the reservoir water column during winter season, they are characterized by slightly alkaline conditions, Eh values higher than +240 mV and almost 100% O_2 saturation, highlighting its good oxygenation and the absence of reducing conditions, even at the sediments surface (Table IV.PS1). It can be related to the fact that the studied reservoir belongs to a highly reactive mountainous watershed with daily operations through water intake or release (water residence time <20 h), favoring water mixing and level fluctuations. Nevertheless, during rainfall and sluicing events, it has been shown that the massive sediments resuspension and IW release in the downstream river could lead to more than 1 pH unit in few hours (from 7.5 to 6.3), Eh decrease by almost 150 mV and dissolved O_2 went below 11 mg.L^{-1} , i.e., 80% oxygen saturation (Frémion et al., 2016b).

Table IV.P1. Chemical composition (corrected to a dry weight basis) and main physical characteristics of sediment samples. Water content, LOI, pH_{H_2O} and grain size analyses were performed on the <2 mm fraction. X: No value. D: Dry sediments; W: Wet sediments.

	Site 1		Site 2	
	(Long. 2.645387°; Lat. 45.365286°)		(Long. 2.650426°; Lat. 45.364258°)	
	1D	1W	2D	2W
Distance from the dam (m)	38		600	
Water content (%_{dry weight})	71.3	71.8	76.8	66.7
LOI (%_{dry weight})	17.5	22.2	22.7	23.1
pH_{H_2O}	5.6	5.7	5.8	5.9
Grain size				
<i>Sand (%)</i>	1.9	0.7	1.6	1.4
<i>Silt (%)</i>	71.5	75.8	62.9	61.1
<i>Clay (%)</i>	26.6	23.5	35.5	37.5
<i>D₅₀ (μm)</i>	33.2	30.8	76.5	68.2
Al (%)	6.51 ± 0.08	6.17	7.55 ± 2.34	7.29 ± 0.11
Fe (%)	6.41 ± 0.23	6.18	6.65 ± 1.72	6.72 ± 1.04
Mn (%)	0.13 ± 0.01	0.15	0.16 ± 0.04	0.17 ± 0.03
Si (%)	15.45 ± 2.67	17.21	18.86 ± 8.6	17.67 ± 4.28
S (%)	X	0.07	X	0.08
As (mg.kg⁻¹)	8.1 ± 0.8	8.9 ± 0.7	11.6 ± 0.4	10.5 ± 0.7
Cd (mg.kg⁻¹)	0.37 ± 0.06	0.41 ± 0.01	0.33 ± 0.04	0.23 ± 0.03
Cr (mg.kg⁻¹)	156.6 ± 11.2	134.4 ± 10.2	166.6 ± 9.8	144.9 ± 2.8
Cu (mg.kg⁻¹)	26.4 ± 1.2	29.7 ± 3.1	25.5 ± 0.9	28.0 ± 2.2
Ni (mg.kg⁻¹)	59.3 ± 2.8	61.1 ± 2.8	56.9 ± 1.9	54.0 ± 3.2
Pb (mg.kg⁻¹)	16.2 ± 1.0	18.2 ± 0.9	17.8 ± 3.5	13.4 ± 0.1
Zn (mg.kg⁻¹)	137.7 ± 2.8	145.6 ± 5.8	160.9 ± 1.4	156.8 ± 4.1

Al, Fe and Mn major elements concentrations in sediments are consistent with the watershed lithology dominated by metamorphic rocks, respectively of 7.9 ± 2.0 , 5.4 ± 4.1 and $0.10 \pm 0.08\%$ (n=5) (Table IV.P1). Levels of Cr and Ni present in the sediment samples were high comparing to Canadian and US legislations (CCME, 1999; US Environmental Protection Agency, 1995), ascribed to the presence of amphibolites, migmatites and basalts, when the contents of the other trace elements were low.

Metallic content is almost similar between sites 1 and 2, attesting from the homogeneity of the metals dispersion within the reservoir (Frémion et al. 2016a) (Fig. IV.PS1). IW were also characterized by elevated Al, Fe and Mn concentrations compared to the water column ones. Indeed, such concentrations were at least 2, 131 and 63 fold higher than their respective maximum water column contents (Table IV.PS1). It is due to their slightly acidic pH, medium Eh values, and close contact with sediments, favoring the mobility of these major elements through oxides dissolution.

Such phenomenon, combined with the high IW organic content well-known to play a major role in metals behavior (Charriau et al., 2011; Turner et al., 2004), also influenced the distribution of trace elements that are associated with such bearing phases. Table IV.PS1 indeed shows that As concentration in IW was at least 24 fold higher than in the reservoir water, when Cr and Ni contents were approximately enhanced by a factor 1.5 (Table IV.PS1).

3.2 Influence of short and long-term drying on metallic elements speciation and mobility

3.2.1 Determination of metallic elements distribution

The mobility and distribution of the trace elements are different from one element to another (Fig. IV.P1). For both dry (1D and 2D) and wet (1W and 2W) samples, low amounts of metals were found in the exchangeable form F1 (from 0.02 up to 9.1% of total metal of Cr and Zn respectively). Only Cd, well-known for its high natural mobility, showed a high exchangeable fraction (30 to 49%). In a similar way, the range of concentrations bound with the reducible forms (F2) of Fe and Mn remained low (0.1-6.6%) for all metals except for Cd (20.3-38.8%). Regarding the range of total metal associated with the oxidizable fraction F3, i.e., mainly organic matter (due to the low amount of sulfides), it ranged from 5-10% of total As, Cd, Cr, Ni and Zn to 15-30% for Cu and Pb elements. Organic matter thus plays a significant role in metal retention. The metals associated with the residual fraction F4 represented a very significant amount of total metal from 58.3 (Cu) up to 91.5% (Pb). These results are consistent with the SEM analyses of the bearing phases, suggesting the overall low mobility of metals as they are mainly detected within stable phases of the sediments matrix, e.g., silicates and (Fe-)Ti-oxides (Fig. IV.PS1).

Results from the adapted As sequential protocol highlighted that exchangeable (soluble + adsorbed) fraction represented more than 40% of total element (Fig. IV.PS2). It was favorably adsorbed on the sediments particles due to the fine sediments grain size and their low pH. Exchangeable As represented 8 to 10 times the previously mentioned F1 fraction because BCR is performed at low pH so that only the most soluble As species ($H_2AsO_4^-$ and H_3AsO_3) can be involved. Regarding the mineral coprecipitated fractions, results highlighted the close As relationship with Fe, Al and Mn oxyhydroxides in the sediments. It is consistent with the measurements performed in IW and during sluicing event, whose low Eh led to oxides dissolution and significant As release (Frémion et al., 2016b). Organic matter contained less than 4% of total As, confirming BCR protocol. Finally, the residual fraction represented 10-15% of total As.

Given these results, As and Cd appear to be the most potentially mobile trace elements.

3.2.2 Effect of drying on metallic speciation

Results indicated that drying treatment leads to underestimate the potentially mobile (F1+F2+F3) fraction, except for Cu element (Table IV.PS2). The fraction F1 is the most significantly affected by drying, as already highlighted in the literature (Bordas and Bourg, 1998; Hjorth, 2004; Larner et al., 2008; Rapin et al., 1986). Indeed, a global decrease of a 1.7 median factor was measured from wet to dry sediments F1-bound mobile elements. It can be attributed to the structural rearrangement of bearing phase following drying and subsequent release of associated metals. They can then interact with other weakly bound metallic elements or sorbed onto other stable bearing phases, notably Fe and Mn oxides, explaining most of the F2 enhancement. Moreover, the labile metallic elements associated with IW in wet sediments are sorbed during drying process, which can therefore modify the amount of exchangeable metals.

Drying and aeration also lead to variations in oxidation status and speed up ageing effect, well-known for their roles in metallic elements mobility notably in Fe-oxides and sulfides-rich sediments (Lacal et al., 2003). As, Cr, Pb and Zn F2-bound elements showed no significant differences between dry and wet samples, dry sediments showed higher Cu and Cd contents, whereas Ni F2-content was significantly lowered. Changes in F3 fraction were limited during drying. It remained constant for As, Cd, Cu and Pb whereas this fraction slightly decreased for Cr, Ni and Zn. It can be attributed to the low amount of sulfides, whose oxidation has been proven to be a major source of metallic elements in anoxic sediments (Saulnier and Mucci, 2000). Eventually, residual fraction metallic content was not affected by samples pretreatments (homogenous percentages between wet and dry samples). These results are consistent with previous works (Bordas and Bourg, 1998; Kersten and Förstner, 1987, 1986; Rapin et al., 1986), attesting from the fact that 40°C drying treatment is unable to change the distribution of the most inert metallic species.

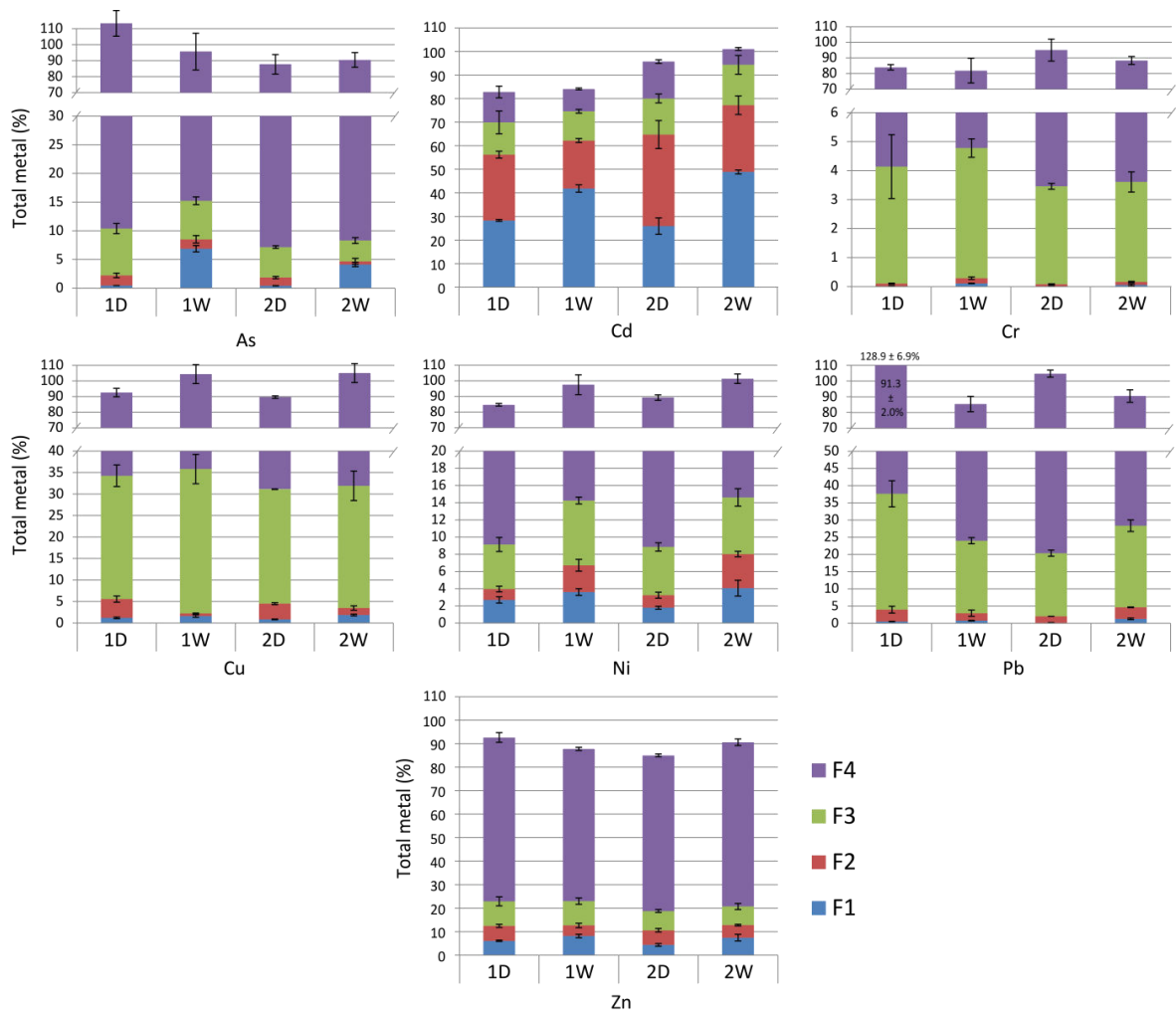


Figure IV.P1. Fractionation of As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn elements according to the BCR protocol. Results are expressed in percentage of metal recovery obtained through total sediments mineralization as reported in Table IV.P1.

Thus, in the case of these oxic to suboxic sediments, it can be concluded that the drying process only promotes slight speciation changes by favoring the migration of the most weakly bound metal species to phases that bind the particular elements more strongly, notably the oxides (As, Cd, Cu and Zn).

3.2.3 Influence of repeated short term sediments drying and rewetting on metallic dynamic: simulation of a reservoir drawdown

In hydroelectric impacted areas, where water level fluctuates according to energy demand, top sediments are more frequently subjected to fast successions of inundation and desiccation events than long-term drying. In the dewatered areas, drying rapidly causes physical changes in sediment properties, including compaction and aggregation of the surficial fine particles. From a chemical aspect, the primary effect of fast drying/re-wetting cycles is changes in Eh conditions.

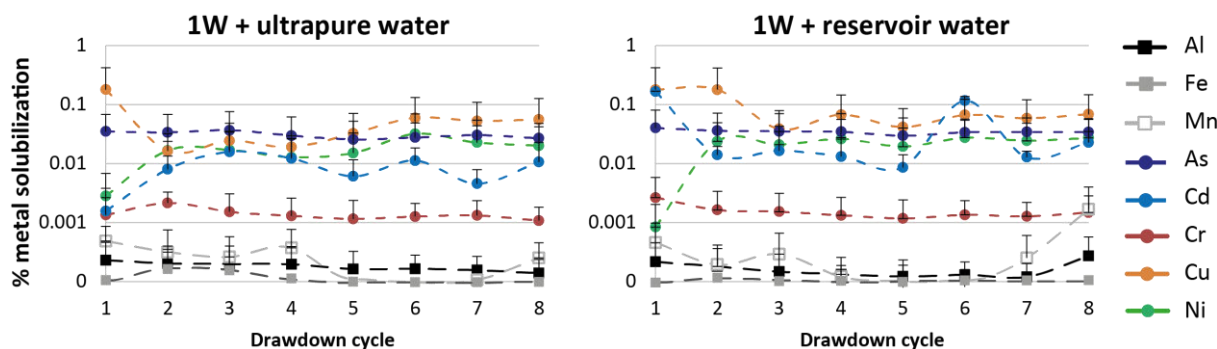


Figure IV.P2. Evolution of solubilized metallic elements according to the number of drying/wetting cycles using fresh samples in ultrapure and reservoir water. Experiments were performed for a S/L ratio of 50 g.L⁻¹. Results for Pb and Zn elements were below their respective quantification limits.

Within the 8 dry/wet cycles, trace elements solubilization was below 1% of total metal for S/L = 50 g.L⁻¹ (Fig. IV.P2). Leachates major elements Al, Mn and Fe content remained also low, indicating that the sediments bearing phases are not significantly destabilized. The slight increase in Cd and Ni content measured after the first wetting period (#1-2 drawdown cycle) compared to the other wetting periods can be the result of the release of IW high organic content. This is supported by the enhancement in DOC values. Such variations tend to disappear after the first cycle because the leachate phase is replaced so that the most mobile metallic fraction is rapidly removed. Similar trends were observed for S/L = 10 g.L⁻¹, but with 5 to almost 10 times higher solubilization percentages for trace elements (Fig. IV.PS3).

The reservoir sediment samples composition explains most of the fact that drying/wetting treatment does not lead to higher changes in the distribution of metals. The fact that the sediments are naturally present in well-oxygenated conditions, with low amount of sulfides and carbonates as well as the high stability of metallic elements bearing phases upon long term drying, explains the overall low metallic elements solubility. These results are largely independent of the composition of the leachate phase, ultrapure vs. reservoir water, both low-mineralized (Table IV.PS1). Thus, repeated dry/wet events do not change the sediments reactivity, leading to low metallic elements release. This effect was more pronounced when drying periods lasted for few days, as shown previously (Fig. IV.P1), indicating that the degree of drying and its subsequent environmental changes are important parameters controlling metallic elements release upon re-wetting.

3.3 Physicochemical conditions influence on the leaching behavior of metallic elements associated with suboxic and oxidized sediments

Solubilization experiments are efficient to evaluate the potential mobility of the (F1+F2+F3) fraction. Through metallic elements bearing phases destabilization, drying can enhance the magnitude of metallic elements release in the water column and modify their speciation: it thus potentially affects the behavior of the mobile elements when facing environmental changes (pH, S/L ratio and Eh), so that experiments were performed with both dry and wet sediments. As similar results were obtained for sediments from both sites and to facilitate observations, only results performed on samples collected at site 1 are presented.

3.3.1 pH influence on metals distinct leachability

The lower the pH, the higher is the cationic trace elements solubilization (Fig. IV.P3). It was notably the case for Cd, Ni and Zn elements, for which concentrations reached at pH4 respectively 47.8-62.2, 10.3-14.5 and 19.8-33.4% of total metal. It represented respectively 40, 20 and 70 fold the mean percentage of solubilization measured at pH7.

Such behavior, consistent with BCR results, can be related to the competition between the elevated protons content and the metallic elements for sediments adsorption surface sites and ligands, resulting in the decrease of their adsorption abilities. The enhancement in dissolved trace metal content might also be related to the release of metals associated with Fe and Mn oxides. The low amount of dissolved Fe at pH<6 in oxidized environment is related to its fast reprecipitation, whereas Mn²⁺ specie are highly soluble, according to their respective Eh-pH diagrams.

Decrease in pH led to 100% release of Ni and Zn mobile content, whereas it represented only the exchangeable fraction for Pb. It highlighted that metallic elements have different inherent sensitivities towards such parameter, and/or different re-sorption abilities and rates, depending on the metallic form. In the same way, while the total solubilized As content shows a linear lowering with decreasing pH, acidic conditions tend to enhance the amount of its most mobile (and harmful) As(III) specie, which naturally represents two-thirds of the total As associated with sediments (data not shown). Inversely, alkaline conditions favored the solubilization of oxyanion species, e.g., Cr(VI) and As, due to the competition between the elevated hydroxide ions and the anionic elements for sediments adsorption surface sites and ligands (Cappuyns and Swennen, 2008). Formation of Fe-Al-Si hydroxides also promotes trace elements release in the dissolved phase, and explains the limited solubilization of Al and Fe elements. Eventually, high pH enhances the dissolution of organic matter, therefore leading to the solubilization of its associated metallic content, as for Cu (Fig. IV.P3). These results were confirmed by the significant increase in DOC content, representing an average of 2.1 fold the DOC concentrations obtained at pH7 ($4.5 \pm 0.3 \text{ mg.L}^{-1}$).

Changes in pH of leachate in contact with the sediments lead to variations of several orders of magnitude in the amount of metallic elements solubilized. Metallic solubilization is the most limited at environmental conditions, in the [6 - 9] range, except for As element. At extreme pH, results show that Eh evolution has to be taken into consideration to understand metallic release. Indeed, the acidification of the leachate with an oxidizing agent and the fact that pH plays a role in the reactivity of some redox couples explain the variations in Eh values with pH (Table IV.PS3). It could notably explain the enhancement in Fe and Mn concentrations at high pH through oxide dissolution. In laboratory conditions, these two parameters thus act antagonistically over metallic solubilization. On the contrary, they evolve simultaneously during *in situ* sediments resuspension. During sluicing management, pH and Eh parameters of the water column were lowered respectively of 1 pH unit and 150 mV due to suspended sediments increase and organic matter mineralization. It led to the Fe-Mn oxides dissolution and the release of their associated trace elements (Frémion et al., 2016b).

When performing ANOVA on the log-transformed dissolved metallic content percentages between dry and wet sediments at environmentally relevant pH, results indicated significant effect of drying on the solubilization of all trace elements except Cu and Pb (Table IV.PS4). Similar tests indicated that As, Cr and Ni release was also dependent on leachate composition, i.e., ultrapure or reservoir water. For Cu element, there is an inversion of drying effect according to the leachate composition. These results could be linked to combined (synergistic) or crossed (antagonistic) effects between pH, Eh and DOC variables depending on the element and its intrinsic mobility and preferential bearing phases. At extreme pH conditions, drying and leachate influence are smoothed by the pH effect given the higher metallic elements content involved. Nevertheless, it has to be pointed out that, in the case of these oxic to suboxic sediments, the overall solubilization pattern (minimum) is conserved and dissolved content remained in the same order of magnitude whatever the conditions. It can be related to the sediments and water compositions as well as the fact that the leaching tests were performed at pseudo-equilibrium, which could smooth the differences in dissolved metallic content released between treated and fresh samples, notably allowing re-sorption phenomena.

3.3.2 Influence of S/L changes during resuspension events on metallic elements partitioning

Results highlighted that, whatever the samples treatment and composition of the leachate phase, the less concentrated the sediments in solution, the higher is the percentage of metallic elements solubilization (Fig. IV.P4). Indeed, a decrease from 0.1 to 0.01 g.L^{-1} leads to a mean increase of a factor 1.8 to almost 25 of the total metal solubilized, respectively for Cr and Mn elements. This phenomenon was previously described by Bordas and Bourg (2001), fully characterizing metals partitioning using an equilibrium adsorption model of trace metals on the sediment. Solubilization at low S/L ratio can be attributed to both changes in sorption equilibriums and the enhancement in the sediments/water interface area, which dictates the intensity of metallic elements that can be released.

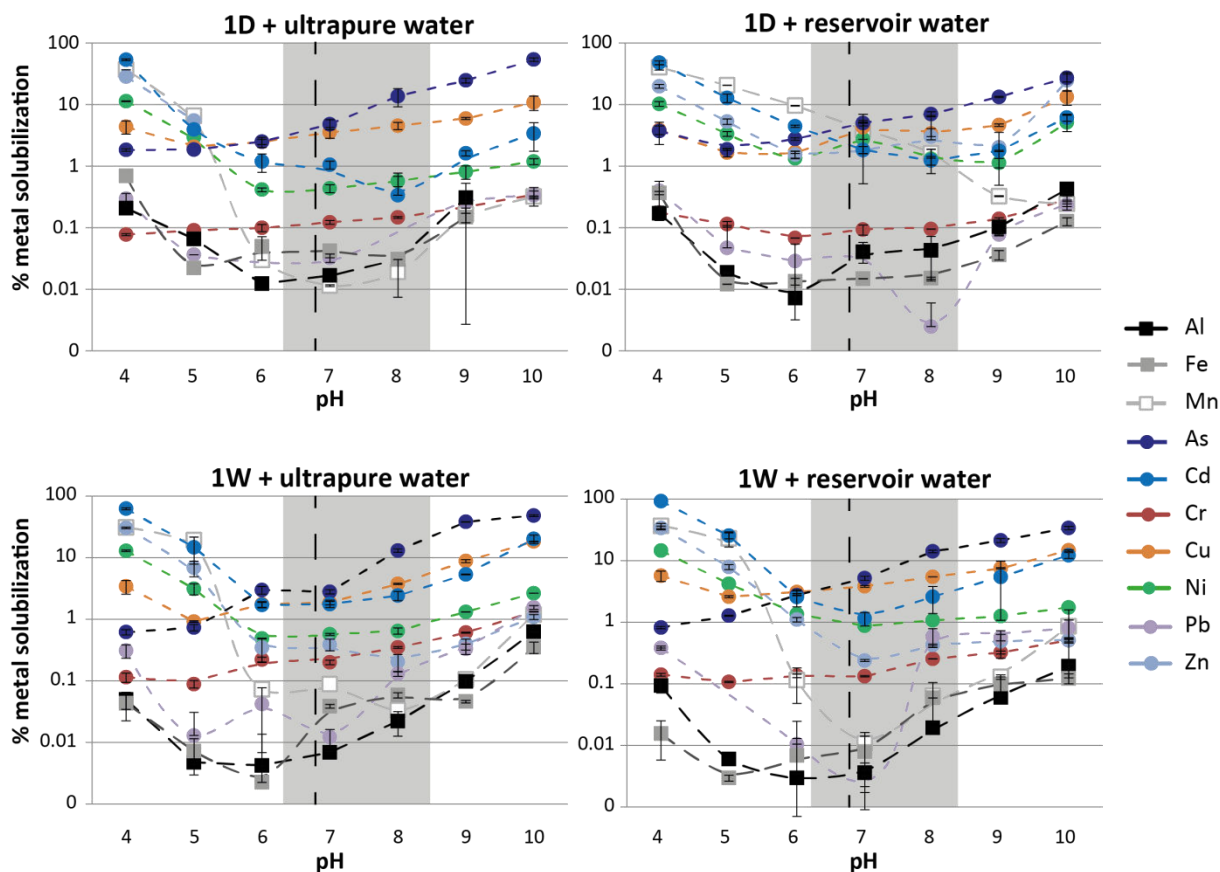


Figure IV.P3. Evolution of metallic elements content according to pH regarding fresh and dry samples in ultrapure and reservoir water dissolved phases. Experiments were performed at a S/L ratio of 1 g.L^{-1} . Dark grey area indicates the range of pH values measured in the water column over the 2014-2015 winter period (including 2015 sluicing event). The dashed vertical line corresponds to the interstitial water pH.

The results of these solubilization experiments reinforced the ones of pH leaching tests, highlighting As, Cd and Cu relatively significant mobilization degree, whereas Cr element, trapped in sediments matrix, is characterized by a lower aptitude to solubilization ($< 1\%$ of total metal). Pb dissolved concentrations were below the quantification limit, related to its low concentrations and its natural tendency to be strongly bound to solid phases.

At the reservoir scale, S/L ratio variations are frequent because sediments and water are subjected to intensive sub-daily proportion changes either related to natural events, e.g., rainfall and floods, or reservoir management. Values measured on an annual basis between Dec. 2014 and June 2016 went respectively from an average of 5 mg.L^{-1} to 1.3 g.L^{-1} during sluicing event (Frémion et al., 2016b). Interestingly, the commonly low S/L ratios of the reservoir are the most favorable conditions for metallic elements solubilization.

To distinguish the influence of drying treatment and leachate composition over metallic elements solubilization according to S/L ratio, the correlated evolutions of pH, conductivity and COD variables had to be taken into consideration. Indeed, due to the low buffer capacity of ultrapure water, pH remained constant (6.0) during the whole experiments, whatever the S/L ratio, reflecting the sediments pH (Fig. IV.P4). Inversely, conductivity and COD variables of the ultrapure water column increased respectively by one order of magnitude and a factor 3 between S/L 0.05 and 8 g.L^{-1} . In the case of reservoir water, pH of the system varied simultaneously with increasing sediments concentration, notably for $\text{S/L} > 1 \text{ g.L}^{-1}$. Measurements performed at $\text{S/L} 8 \text{ g.L}^{-1}$ indicated a 1 pH unit decrease, respectively from 7.1 ± 0.4 to 6.3 ± 0.1 pH units (Fig. IV.P4). Again, this is due to the slightly acidic pH of sediments, so that the more they are concentrated, the more it will influence the pH of the solution system. Such phenomenon was measured on site during each rainfall events and sluicing operation (Frémion et al., 2016b).

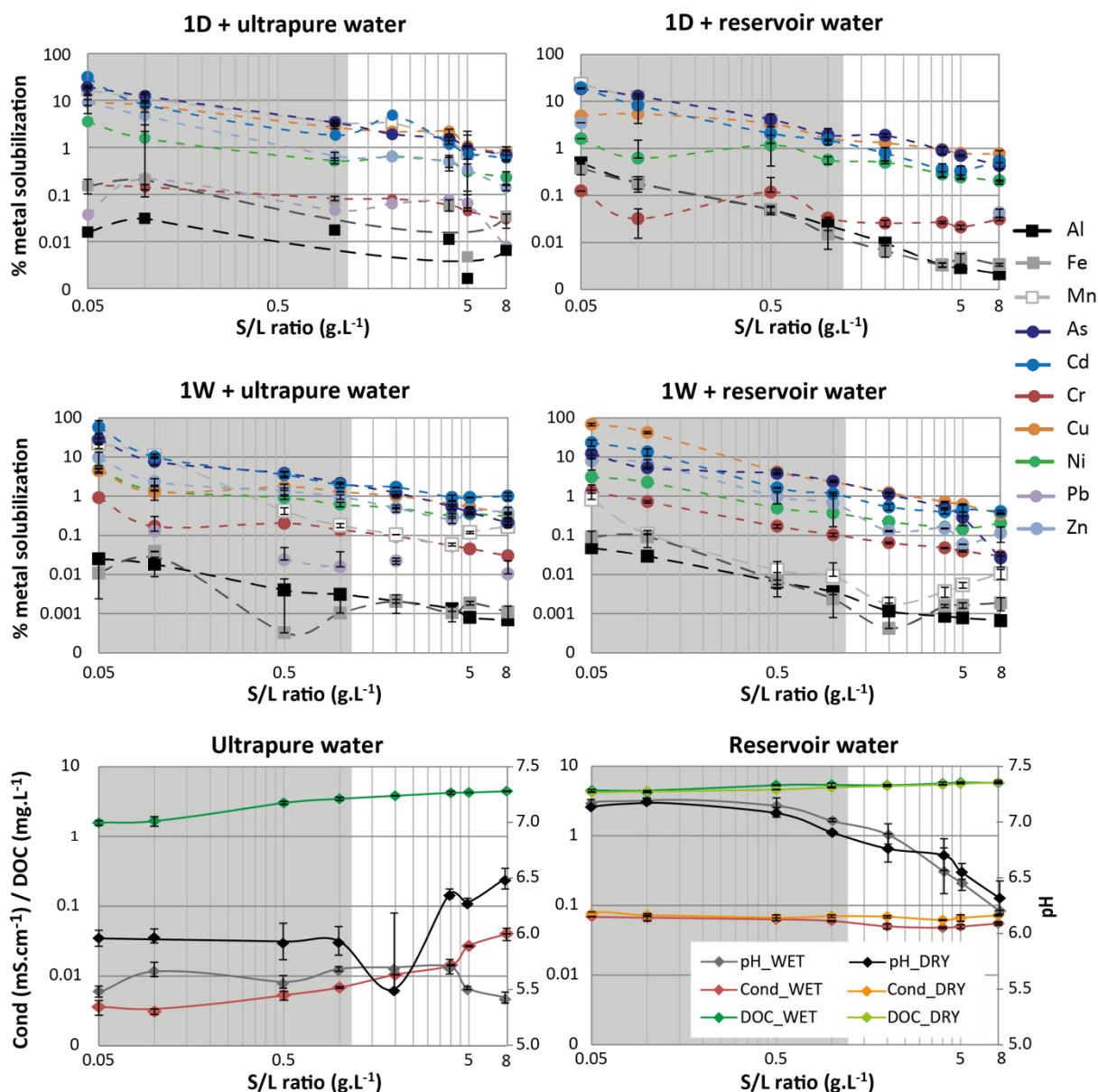


Figure IV.P4. Evolution of metallic elements content and physicochemical parameters according to S/L ratio regarding fresh and dry samples in ultrapure and reservoir water. Dark grey area indicates the range of S/L values measured in the water column over the 2014-2015 winter period (including 2015 sluicing event).

Nevertheless, no significant conductivity enhancement could be measured in the reservoir water whatever the S/L ratio, whereas COD content was only increased by a factor 1.3. Thus, in the case of the experiments performed with ultrapure water, metallic solubilization is impacted by S/L ratio, associated conductivity and COD variables, whereas for reservoir water, it is mostly driven by pH. All calculated solubilization factors were higher in the ultrapure phase than in reservoir water due to the low pH involved, enhancing the equilibrium displacement towards desorption range. Indeed, pH acts antagonistically with S/L variation effect regarding the evolution of dissolved cationic elements in the case of reservoir water. For $S/L > 1 \text{ g.L}^{-1}$, these three variables tend to converge towards similar values in both ultrapure and reservoir water, explaining that solubilization percentages remained in the same order of magnitude.

Given these observations, statistical analyses regarding drying and leachate effects were performed at $S/L \leq 2 \text{ g.L}^{-1}$ mainly to eliminate the pH effect over metallic elements solubilization (Table IV.PS5). In such S/L range, ANOVA results highlighted that leachate composition had insignificant influence over metallic elements release.

These results could be linked to the fact that the reservoir water is globally poorly mineralized and contains low amount of DOC. On the contrary, drying treatment leads to significant changes in As, Cr, Cu as well as major elements mobility, mainly decreasing their dissolved content. In the case of Cu and Mn, solubilization percentages were tested independently between leachate due to their correlations with treatment variable. These results agreed with BCR conclusions pointing out an overall change in metallic elements speciation favoring a decrease in mobility following drying treatment.

3.3.3 Variations of Eh conditions and metallic elements solubilization

Experimental results highlighted that the more reduced the conditions, the higher is the metals solubilization. Metallic elements solubilization was below 5% in both natural and ultrapure water (> 400 mV), As, Cd and Cu being the most mobile elements, with dissolved concentrations significantly enhanced while Eh decreased. Even low Eh decrease, from +450 to +300 mV led to a significant metallic elements release. The two well-known redox sensitive major Fe and Mn elements show almost similar values, with 20 to 30% release (Fig. IV.P5). Concerning trace metals, a maximum of 40 and 80% of total Cd and As were respectively released in the dissolved phase, whereas Cr and Ni show a far limited amount (8-15%). These results are consistent with the ones of sequential extractions attesting that As and Cd, which show the highest reducible fractions, present the most important percentages of solubilization when changing Eh conditions. On the contrary, approximately 70-80% of total Ni and Cr are associated with the residual fraction, probably in the siliceous matrix, explaining the low amount of their labile redox sensitive forms. In the case of fresh sediments, As shows a typical redox desorption edge, i.e., the relationship between Eh and its rapid changes in sorption behavior between +100 and +170 mV. Cu decrease at high Eh is related to matrix interferences.

At the reservoir scale, organic matter and dissolved oxygen content through input and release of water drive Eh conditions. The redox conditions show high values at the surface (345 - 456 mV) slightly decreasing with the water depth (244 - 418 mV) (Table IV.PS1): it suggests essentially oxidized forms of the two main redox sensitive Fe and Mn major elements in the water column (Calmano et al., 1993; Gerringa, 1990; Simpson et al., 1998). At least partial dissolution of the Fe-Mn (oxy)hydroxides occurs rapidly for Eh higher than +100 mV: these results explain the significant increase of these two major elements concentrations in the IWs (+106 < Eh < +130 mV) where reduced conditions are higher due to Fe-Mn oxides dissolution, so that their respective values reach 13450 and 1504 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. In the same way, during sluicing event, a 200 mV decrease was measured, so that Fe and Mn concentrations were respectively 25 and 15 fold higher than in current conditions. As these oxyhydroxides are rapidly dissolved, associated metals, e.g. As, are also released from the sediments (Masscheleyn et al., 1991) and therefore become of environmental interest. The As solubilization enhancement at moderate Eh values (+50 to +150 mV) could also be attributed to partial reduction of As(V) to As(III), which is highly soluble. Lower Eh values (< +100 mV) did not lead to higher metallic solubilization (except for Pb element in fresh sediments), which could result from a possible saturation of oxides by ascorbate reagent. Postma (1993) highlighted similar results with ferrihydrite, whose dissolution becomes independent from chemical reductive reagent at high concentrations.

When comparing the maximum percentages of solubilized trace elements with the different BCR fractions, results highlights that the solubilized content was higher than the F2-metallic content found of reducible fraction F2. As mentioned in Pareuil et al. (2009) study, it could be related to the dissolution of additional Fe and Mn(oxy)hydroxides not solubilized with conventional hydroxylamine hydrochloride extractant, but which could occur under higher reducing conditions in the presence of ascorbate, releasing their associated metallic content. It could also be explained by the supplementary effect of pH on metallic bearing phases. Indeed, in parallel to Eh values decrease, changes in pH were observed following sodium ascorbate input. It went from an initial 5.9 pH units at high Eh values (+400 mV), to 4.7 pH units at medium Eh values, followed by an increase to 6.3 pH units at low Eh values, i.e., when the sodium ascorbate concentrations were the highest (1 M) (Table IV.PS6).

Statistical analyses were used to distinguish the influence of drying on metallic release. In order to minimize pH variations and eliminate the quadratic evolution of the log-transformed solubilization percentages observed with Eh decrease, ANOVA tests were performed for Eh > +50 mV (ascorbate concentrations ≤ 0.1 M) (Table IV.PS7). Results highlighted significantly different solubilization percentages slopes between dry and fresh sediments, indicating the significant impact of drying on metallic elements, probably playing through the destabilization of redox sensitive phases.

The influence of Eh changes over metallic elements mobility is different depending on the treatment, dry sediments metallic content mainly demonstrating a greater aptitude to solubilization at high and intermediate Eh range (+300 mV > Eh) than untreated sediments. It could be related to the rearrangement of the easily exchangeable metallic fraction with the redox sensitive oxide minerals during drying. From an environmental point of view, small changes in Eh toward reducing conditions linked to reservoir drawdown will therefore cause easier and faster dissolution of oxyhydroxides minerals, and consequently, release of associated metallic content to water column, where they become available to biota.

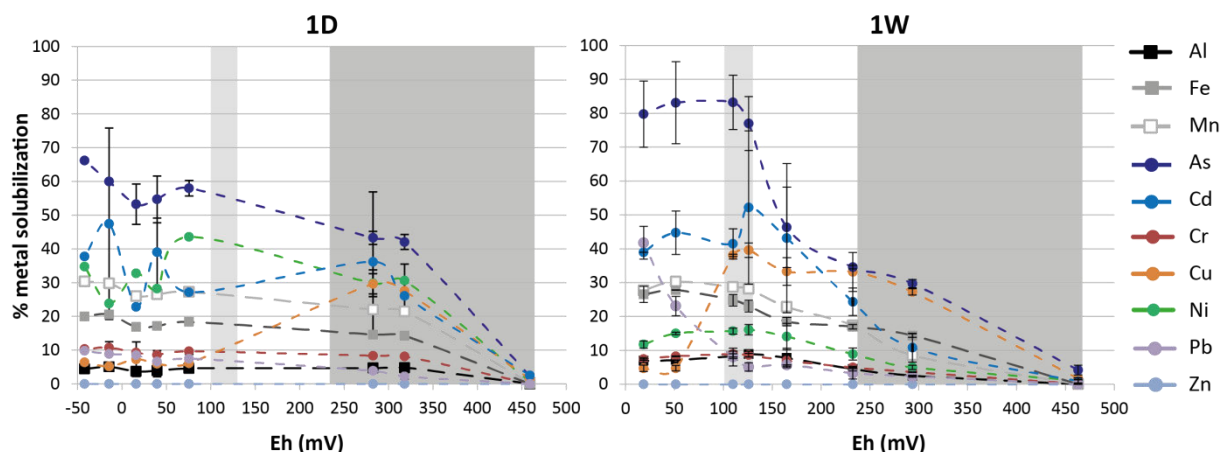


Figure IV.P5. Evolution of dissolved metallic elements content according to Eh regarding wet and dry samples. Experiments were performed at a S/L ratio of 1 g.L⁻¹. Dark grey area indicates the range of Eh values measured in the water column over the 2014-2015 winter period (including 2015 sluicing event). Light grey area corresponds to the range of Eh values measured in the IW during winter season.

4. Conclusion

Interactions occurring between sediment and water column under different pH, S/L and Eh conditions can be well described using *ex situ* leaching tests, particularly efficient to assess the mobility of sediment-associated metallic elements. They meet high environmental interest for sediments from reservoir areas subjected to high and frequent changes in physicochemical parameters depending on hydroelectric exploitation and season. This is the case of the sediments of the studied reservoir, which are also facing drying and aeration phenomena due to hydropeaking operations and water uptake/intake, allowing severe water level changes (up to 5 m per day).

Given the fact that the majority of the trace elements share a common natural origin, they show an overall low mobility. As, Cd and Cu are the most mobile elements, therefore being the most sensitive to changes in pH, Eh and S/L conditions. pH contributes to 1 to 15% solubilization of their respective total content considering the prevailing environmental conditions on site, i.e., near neutral values. It favors the stabilization of other cations. Eh *in situ* conditions are favorable to low metallic solubilization, mainly related to redox sensitive Fe and Mn oxyhydroxides behavior and directly related to pH evolution. Decrease in 150 mV of Eh values led to a 10 to 40% As, Cd and Cu elements release. Low S/L ratios, frequently measured *in situ*, also promote metallic solubilization. Indeed, at low S/L <0.1 g.L⁻¹, 5 to 50% of total As, Cd and Cu were solubilized.

From a methodological aspect, solubilization tests permit to investigate the mechanisms involved in metallic elements behavior for numerous physicochemical parameters and in a wide range of conditions. Results notably highlight the simultaneous evolutions of physicochemical parameters and their influence over metallic distribution and mobility. However, such laboratory experiments demonstrate the difficulty to fully reproduce the *in situ* simultaneous synergistic or antagonistic variations because of the chemicals used, modifying the relationships between parameters.

From an environmental point of view, these results show that drying does not lead to significant changes in the overall amount of mobile (F1+F2+F3) metallic elements associated with oxic to suboxic sediments. Nevertheless, an overall rearrangement of the elements in this mobile fraction occurs, with a significant decrease in the exchangeable content notably towards reducible fraction. It might be related to the destabilization of the least stable phases and the subsequent formation of Fe-Mn oxides during aeration process. By changing metallic speciation, displacing sorption equilibriums and altering bearing phases, drying significantly affects the metals sensitivity towards pH, Eh and S/L conditions. Eventually, in the studied case, composition of the leachate, i.e., natural vs. ultrapure water, leads to low changes in metallic sensitivity towards physicochemical conditions, which is related to its overall low mineralization and low DOC content.

Acknowledgments

This research was fully funded by EDF and the Partnership Foundation of the University of Limoges through the Research Chaire “Large Dam Reservoirs and Water Quality” – “Grandes Retenues et Qualité des Eaux” (<http://fondation.unilim.fr/chaire-grqe>). Authors thank Tim Kestens (EDF, UP Centre), Jérôme Crémoux and Rémi Aïo (EDF, GU Bort-Les-Orgues) for fruitful collaboration.

References

- AFNOR, 2004. Qualité du sol - Détermination du pH: NF ISO 10390, Novembre 1994, in: Qualité Des Sols. Volume 1. Association Française de Normalisation, Paris, France.
- Alves Martins, M.V., Mane, M.Â., Frontalini, F., Santos, J.F., Sobrinho da Silva, F., Terroso, D., Miranda, P., Figueira, R., Mattos Laut, L.L., Bernardes, C., Mendonça Filho, J.G., Coccioni, R., Alveirinho Dias, J.M., Rocha, F., 2015. Early diagenesis and clay mineral adsorption as driving factors of metal pollution in sediments: the case of Aveiro Lagoon (Portugal). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 10019–10033. doi:10.1007/s11356-015-4185-4
- Baeyens, W., Monteny, F., Leermakers, M., Bouillon, S., 2003. Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* 376, 890–901. doi:10.1007/s00216-003-2005-z
- Bordas, F., Bourg, A., 2001. Effect of Solid/Liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediments Modeling of the Results Obtained and Determination of Association Constants between the Metals and the Sediment. *Water, Air Soil Pollut.* 128, 391–400.
- Bordas, F., Bourg, A.C.M., 1998. A critical evaluation of sample pretreatment for storage of contaminated sediments to be investigated for the potential mobility of their heavy metal load. *Water. Air. Soil Pollut.* 103, 137–149. doi:10.1023/A:1004952608950
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Tech.* 28, 223–235.
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2008. The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments: A comparison. *Water. Air. Soil Pollut.* 191, 95–111. doi:10.1007/s11270-007-9609-4
- CCME, 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables.
- Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Appl. Geochemistry* 26, 80–90. doi:10.1016/j.apgeochem.2010.11.005
- Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30, 973–980. doi:10.1016/j.envint.2004.03.001
- Frémion, F., Bordas, F., Mourier, B., Lenain, J.-F., Kestens, T., Courtin-Nomade, A., 2016a. Influence of dams on sediment continuity: A study case of a natural metallic contamination. *Sci. Total Environ.* 547, 282–294. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.023
- Frémion, F., Courtin-nomade, A., Bordas, F., Lenain, J., Jugé, P., Kestens, T., Mourier, B., 2016b. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Sci. Total Environ.* 562, 201–215. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.03.178
- Gerringa, L.J., 1990. Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. *Mar. Chem.* 29, 355–374. doi:10.1016/0304-4203(90)90023-6
- Heiri, O., Lotter, A.F., Lemcke, G., 2001. Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments : reproducibility and comparability of results. *J. Paleolimnol.* 25, 101–110.

- Hjorth, T., 2004. Effects of freeze-drying on partitioning patterns of major elements and trace metals in lake sediments. *Anal. Chim. Acta* 526, 95–102. doi:10.1016/j.aca.2004.08.007
- Javed, M.B., Kachanoski, G., Siddique, T., 2013. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments. *Anal. Chim. Acta* 787, 102–110. doi:10.1016/j.aca.2013.05.050
- Kersten, M., Förstner, U., 1987. Effect of sample pretreatment on the reliability of solid speciation data of heavy metals - Implications for the study of early diagenetic processes. *Mar. Chem.* 22, 299–312.
- Kersten, M., Förstner, U., 1986. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Sci. Technol.* 18, 121–130.
- Lacal, J., Da Silva, M.P., García, R., Sevilla, M.T., Procopio, J.R., Hernández, L., 2003. Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: Changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environ. Pollut.* 124, 291–305. doi:10.1016/S0269-7491(02)00461-X
- Larner, B.L., Palmer, A.S., Seen, A.J., Townsend, A.T., 2008. A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Anal. Chim. Acta* 608, 147–157. doi:10.1016/j.aca.2007.12.016
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, W.H., 1991. Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1414–1419. doi:10.1021/es00020a008
- Pareuil, P., Pénilla, S., Ozkan, N., Bordas, F., Bollinger, J.C., 2008. Influence of reducing conditions on metallic elements released from various contaminated soil samples. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7615–7621. doi:10.1021/es800953d
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1998. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Anal. Chim. Acta* 360, 35–41.
- Postma, D., 1993. The reactivity of iron oxides in sediments: A kinetic approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 5027–5034. doi:10.1016/S0016-7037(05)80015-8
- Rapin, F., Tessier, A., Campbell, P.G.C., Carignan, R., 1986. Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.* 20, 836–840. doi:10.1021/es00150a014
- Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Appl. Geochemistry* 15, 191–210. doi:10.1016/S0883-2927(99)00034-7
- Seeberg-Elverfeldt, J., Schlüter, M., Feseker, T., Kolling, M., 2005. Rhizon sampling of porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.* 3, 361–371.
- Simpson, S.L., Apte, S.C., Batley, G.E., 1998. Effect of Short-Term Resuspension Events on Trace Metal Speciation in Polluted Anoxic Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 32, 620–625. doi:10.1021/es970568g
- Tack, F.M., Callewaert, O.W.J.J., Verloo, M.G., 1996. Metal solubility as a function of pH in a contaminated, dredged sediment affected by oxidation. *Environ. Pollut.* 91, 199–208. doi:10.1016/0269-7491(95)00049-6
- Taylor, P., Lichtschlag, A., Toberman, M., Sayer, M.D.J., Reynolds, A., Sato, T., Stahl, H., 2015. Impact and recovery of pH in marine sediments subject to a temporary carbon dioxide leak. *Int. J. Greenh. Gas Control* 38, 93–101. doi:10.1016/j.ijggc.2014.09.006
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. doi:10.1021/ac50043a017
- Turner, A., Millward, G.E., Le Roux, S.M., 2004. Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Mar. Chem.* 88, 179–192. doi:10.1016/j.marchem.2004.03.008
- US Environmental Protection Agency, 1995. Proposed Sediment Quality Criteria., in: *Quality Assurance Technical Document 7 - Compilation of Sediment & Soil Standards, Criteria & Guidelines*. The Resources Agency Department of Water Resource, State of California.
- Viers, J., Dupré, B., Gaillardet, J., 2009. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Sci. Total Environ.* 407, 853–868. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.09.053
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 436, 309–323. doi:10.1016/S0003-2670(01)00924-2

- Zhang, C., Yu, Z.-G., Zeng, G., Jiang, M., Yang, Z.-Z., Cui, F., Zhu, M., Shen, L.-Q., Hu, L., 2014. Effects of sediment geochemical properties on heavy metal bioavailability. *Environ. Int.* 73, 270–281. doi:10.1016/j.envint.2014.08.010
- Zhao, Q., Liu, S., Deng, L., Dong, S., Wang, C., 2013. Longitudinal distribution of heavy metals in sediments of a canyon reservoir in Southwest China due to dam construction. *Environ. Monit. Assess.* 185, 6101–10. doi:10.1007/s10661-012-3010-5

5. Supplementary Material

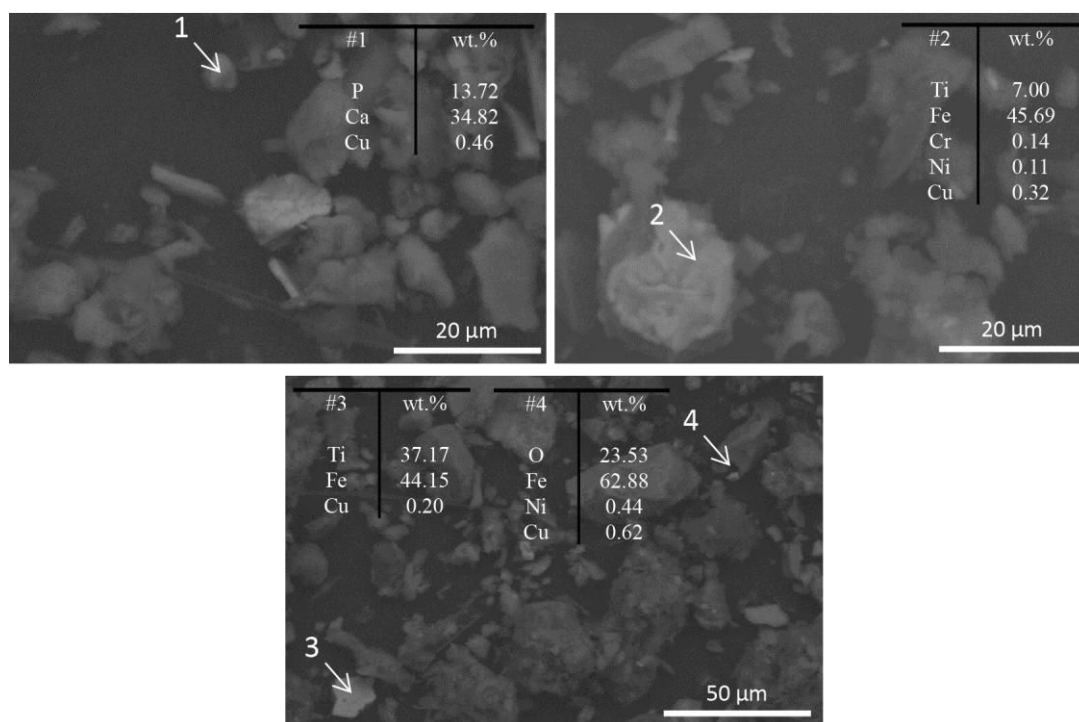


Figure IV.PS1. Backscattered scanning electron microscope images of principal mineralogical phases and representative metal bearing phases.

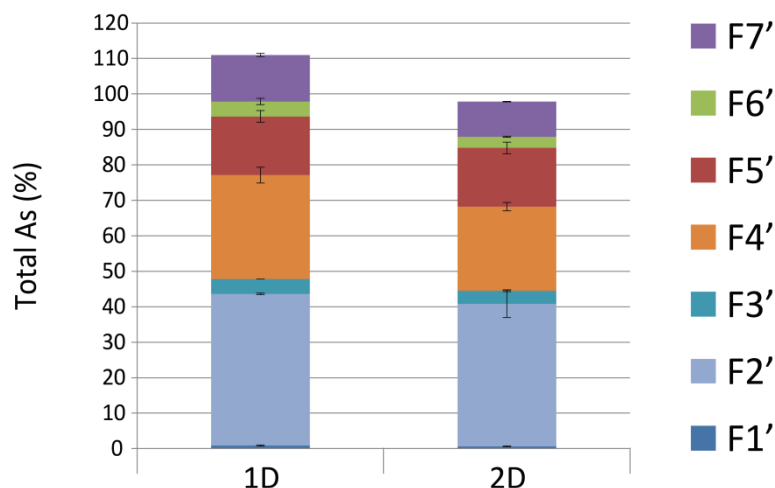


Figure IV.PS2. Fractionation of As from the modified Javed et al. (2013) and Wenzel et al. (2001) seven steps extraction procedures for the reservoir sediments samples. Results were expressed as percentages of total As recovery (mean values, duplicates). F1': non-specifically sorbed As; F2': strongly sorbed As; F3': carbonate bound As; F4': amorphous Al-Fe-Mn oxides bound As; F5': crystalline Al-Fe-Mn oxides bound As; F6': organic matter and sulfide bound As; F7': residual As.

Table IV.PS1. Surface, bottom as well as IW physicochemical parameters and composition measured in the reservoir during sampling – winter 2013 and 2015. ^a Redox potential in mV versus the standard hydrogen electrode [Pt|H₂|H⁺]. X: No data.

	Surface (n = 68)		Bottom (n = 17)		IW (n = 3)	
	min	max	min	max	min	max
Dissolved Oxygen (% saturation)	90	95	91	100	59	80
pH	6.3	8.5	7.2	7.4	6.7	7.0
Conductivity (μS.cm ⁻¹ , 25°C)	89	91	85	116	252	331
Eh (mV) ^a	345	456	244	418	106	130
TOC (mg.L ⁻¹)	1.8	2.8	X	X	6.0	17.3
Al (μg.L ⁻¹)	2	26	X	X	58	94
Fe (μg.L ⁻¹)	4	102	X	X	13453	14189
Mn (μg.L ⁻¹)	0.2	23.8	X	X	1504	1803
As (μg.L ⁻¹)	0.1	0.3	X	X	7.5	12.0
Cd (μg.L ⁻¹)	<0.003	0.01	X	X	0.01	0.02
Cr (μg.L ⁻¹)	0.09	0.31	X	X	0.48	0.49
Cu (μg.L ⁻¹)	<0.5	1.5	X	X	<0.5	
Ni (μg.L ⁻¹)	0.3	0.8	X	X	1.3	1.7
Pb (μg.L ⁻¹)	<0.04	0.67	X	X	0.04	0.09
Zn (μg.L ⁻¹)	<4.8	8.7	X	X	<4.8	

Table IV.PS2. Evolution of the percentage of mobile (F1+F2+F3) fraction / total metal between wet and dry sediments according to the BCR sequential extraction protocol.

	As mobile / As total (%)		Cd mobile / Cd total (%)		Cr mobile / Cr total (%)		Cu mobile / Cu total (%)		Ni mobile / Ni total (%)		Pb mobile / Pb total (%)		Zn mobile / Zn total (%)	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
1W	9.7	13.0	88.5	89.2	5.6	6.1	33.4	35.3	13.8	15.2	25.8	29.2	25.5	26.4
1D	8.8	9.7	83.1	85.7	5.3	6.2	37.6	37.8	10.8	11.4	27.0	29.1	24.5	24.9
2W	5.9	7.5	93.3	93.4	3.7	4.6	27.9	30.3	14.0	14.7	25.5	30.9	21.0	22.7
2D	7.7	8.6	82.6	84.7	3.5	3.8	34.3	35.1	9.6	10.3	18.6	20.3	21.9	22.3

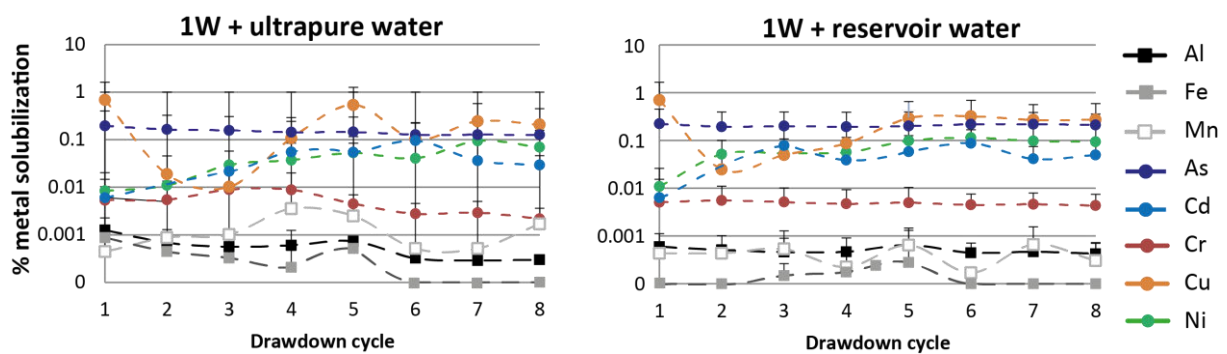


Figure IV.PS3. Evolution of solubilized metallic elements according to the number of drying/wetting cycles using fresh samples in ultrapure and reservoir water. Experiments were performed for a S/L ratio of 10 g.L⁻¹. Results for Pb and Zn elements were below their respective quantification limits.

Table IV.PS3. Evolution of the leachate Eh and conductivity along with HNO₃-NaOH pH adjustment for both wet (W) and dry (D) sediments experiments.

pH	W				D			
	Ultrapure water		Reservoir water		Ultrapure water		Reservoir water	
	Eh (mV ENH)	Cond (μS.cm ⁻¹)	Eh (mV ENH)	Cond (μS.cm ⁻¹)	Eh (mV ENH)	Cond (μS.cm ⁻¹)	Eh (mV ENH)	Cond (μS.cm ⁻¹)
4	430	0.10 ± 0.04	462 ± 2	0.16 ± 0.01	473 ± 2	ND	416 ± 6	0.17 ± 0.02
5	393 ± 2	0.43 ± 0.18	440 ± 14	0.10 ± 0.01	398 ± 6	ND	433 ± 2	0.13 ± 0.03
6	379 ± 10	0.18 ± 0.03	415 ± 7	0.06 ± 0.04	384 ± 3	ND	374 ± 9	0.10 ± 0.01
7	325 ± 8	0.34 ± 0.04	355 ± 13	0.07 ± 0.01	368 ± 9	ND	321 ± 97	0.08 ± 0.01
8	267 ± 36	0.14 ± 0.02	299 ± 4	0.12 ± 0.02	288 ± 3	ND	301 ± 12	0.11
9	201 ± 16	0.20 ± 0.03	236 ± 3	0.23	289 ± 2	ND	221 ± 19	0.17 ± 0.04
10	134 ± 7	0.28 ± 0.04	136 ± 9	0.36 ± 0.02	269 ± 6	ND	129 ± 2	0.34 ± 0.01

Table IV.PS4. Statistical analyses (Systat 13 software) of variance results in the [6 – 9] pH range regarding the effect of samples drying (DRYING) and changes in leachate composition (WATER) on the percentage of trace and major metallic elements solubilization. All variables were log-transformed. Mn was not tested because of its behavior for dry sediments in reservoir water conditions. Bold type indicates significant correlations ($p < 0.05$).

	Multiple R	Source	F-ratio	p-value
Al	0.937	WATER	11.654	0.004
		DRYING	83.574	0.000
		WATER*DRYING	2.868	0.111
As	0.899	WATER	7.248	0.021
		DRYING	38.757	0.000
		WATER*DRYING	0.014	0.909
Cd	0.820	WATER	1.890	0.197
		DRYING	12.232	0.005
		WATER*DRYING	1.806	0.206
Cr	0.972	WATER	64.055	0.000
		DRYING	206.978	0.000
		WATER*DRYING	0.520	0.478
Cu	0.849	WATER	3.228	0.089
		DRYING	0.009	0.927
		WATER*DRYING	14.049	0.001
Fe	0.732	WATER	11.190	0.003
		DRYING	5.882	0.025
		WATER*DRYING	1.434	0.245
Ni	0.866	WATER	49.018	0.000
		DRYING	0.458	0.507
		WATER*DRYING	4.352	0.051
Pb	0.683	WATER	1.882	0.212
		DRYING	4.418	0.074
		WATER*DRYING	0.454	0.522
Zn	0.781	WATER	1.554	0.236
		DRYING	7.651	0.017

Table IV.PS5. Statistical analyses (Systat 13 software) of variance results in the S/L $\leq 2 \text{ g.L}^{-1}$ range regarding the effect of samples drying (DRYING) and changes in leachate composition (WATER) on the percentage of trace and major metallic elements solubilization. All variables were log-transformed. Ni, Pb and Zn were not tested because of lacking data ($<$ Quantification Limit of ICP-device). Bold type indicates significant correlations ($p < 0.05$).

	Multiple R	Source	F-ratio	p-value	
Al	0.980	WATER	0.639	0.431	
		DRYING	115.477	0.000	
		pH	0.037	0.848	
		WATER*DRYING	3.352	0.079	
As	0.959	WATER	0.126	0.725	
		DRYING	7.91	0.008	
		pH	0.553	0.463	
		WATER*DRYING	0.024	0.878	
Cd	0.915	WATER	0.709	0.406	
		DRYING	0.328	0.571	
		pH	2.135	0.154	
		WATER*DRYING	0.077	0.783	
Cr	0.836	WATER	0.449	0.508	
		DRYING	14.32	0.001	
		pH	0.735	0.398	
		WATER*DRYING	3.639	0.066	
Cu	0.846	WATER	1.526	0.226	
		DRYING	0.054	0.817	
		pH	0.328	0.571	
		WATER*DRYING	11.112	0.002	
		Results for WATER = Ultrapure water			
		DRYING	13.125	0.003	
		pH	3.483	0.087	
		DRYING*SL	2.984	0.11	
		Results for WATER = Reservoir water			
		DRYING	1.706	0.211	
		pH	1.299	0.272	
		DRYING*SL	16.404	0.001	
Fe	0.921	WATER	0.01	0.919	
		DRYING	8.336	0.008	
		pH	0.032	0.859	
		WATER*SL	11.121	0.003	
Mn	0.962	WATER	0.157	0.695	
		DRYING	40.395	0.000	
		pH	0.381	0.542	
		WATER*DRYING	21.383	0.000	
		Results for WATER = Ultrapure water			
		DRYING	5.364	0.038	
		pH	1.256	0.283	

Results for WATER = Reservoir water		
DRYING	52.964	0.000
PH	0.029	0.868

Table IV.PS6. Evolution of the leachate Eh, conductivity and pH according to the ascorbate concentration for both wet (W) and dry (D) sediments experiments.

Ascorbate concentration (M)	W			D		
	Eh (mV ENH)	Cond (mS.cm ⁻¹)	pH	Eh (mV ENH)	Cond (mS.cm ⁻¹)	pH
0	463 ± 3	0.01 ± 0.01	6.0 ± 0.13	459	0.01	5.91
0.005	294 ± 9	0.3 ± 0.1	5.1 ± 0.02	318 ± 9	0.2 ± 0.3	4.72 ± 0.01
0.01	233 ± 6	0.7 ± 0.1	5.0 ± 0.03	283 ± 4	0.8 ± 0.1	5.15 ± 0.01
0.04	165 ± 7	2.1 ± 0.5	5.5 ± 0.09	76 ± 2	2.2 ± 0.1	5.10 ± 0.55
0.08	126 ± 1	4.6 ± 0.1	5.4 ± 0.01	40 ± 2	4.1 ± 0.1	5.86 ± 0.04
0.1	110 ± 2	5.4 ± 0.1	5.6 ± 0.03	16 ± 13	5.0 ± 0.1	5.96 ± 0.09
0.5	52 ± 4	20.2 ± 0.7	6.1 ± 0.01	-15 ± 12	19.2 ± 1.4	5.77 ± 0.41
1	19 ± 9	28.7 ± 0.6	6.3 ± 0.01	-42	30.70	6.31

Table IV.PS7. Statistical analyses (Systat 13 software) of variance results for the ascorbate concentrations ≤ 0.1 M range regarding the effect of samples drying on the evolution of trace and major metallic elements sensitivity towards Eh changes. All variables were log-transformed. Zn was not tested due to missing data (< Quantification Limit of ICP-device). Bold type indicates significant correlations ($p < 0.05$).

		F-ratio	p-value
WET	Al	67.203	0.000
	As	18.995	0.002
	Cd	2.874	0.015
	Cr	214.888	0.000
	Cu	17.362	0.003
	Fe	63.493	0.000
	Mn	8.134	0.021
	Ni	63.237	0.000
	Pb	6.158	0.038
DRY	Al	10.729	0.011
	As	8.998	0.017
	Cd	0.595	0.565
	Cr	10.331	0.012
	Cu	18.431	0.003
	Fe	12.712	0.007
	Mn	21.968	0.002
	Ni	2.318	0.166
Pb	10.691	0.011	

3. Tests complémentaires en réacteur contrôlé : effets des variations de conditions de Eh à pH constant

3.1 Gammes de mesure et matériel utilisé

Les résultats des expériences de solubilisation en batch présentés en IV.1.2 démontrent que les conditions de pH et d'oxydoréduction influencent la mobilité des éléments métalliques majoritairement via (i) la dissolution de leurs phases porteuses principales, les (oxy-)hydroxydes de fer et de manganèse, et (ii) des mécanismes de désorption de surface de ces porteurs par compétition avec d'autres ions. Néanmoins, il reste difficile d'étudier l'importance relative de ces deux paramètres, pH et Eh, de façon indépendante, puisqu'ils présentent une forte interdépendance. Afin de préciser l'effet seul de cycles de variations du Eh sur la mobilisation des éléments métalliques, des tests en conditions expérimentales plus proches de la réalité (sans ajout de réducteur chimique) et à pH constant ont été réalisés.

Cela a été rendu possible grâce au dispositif ez-Control (APPLIKON Technology® ; cf. II.3.4.4). Le pH de ces expériences a été fixé à 5 puis 6 afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus au cours des tests de solubilisation à l'aide d'ascorbate de sodium (lors de ces tests, l'ajout de l'ascorbate de sodium fait varier le pH dans une gamme comprise entre 4,7 et 6,3). Le Eh a quant à lui été modifié par insufflation de diazote puis d'air afin d'établir des cycles d'oxydoréduction (Nguyen *et al.*, 2009). Ce paramètre varie dans une gamme restreinte, comprise entre +300 et +450 mV, couramment observée sur le site de Vaussaire et dont il a été montré qu'elle pouvait aboutir à une solubilisation marquée des éléments métalliques, notamment As et Cu. Le choix de travailler dans cette gamme de mesure en imposant les conditions à l'aide de N₂ et d'air a été fait afin de s'affranchir des effets non recherchés de l'ascorbate de sodium pouvant conduire à un relargage exacerbé en ET par complexation (Chatain *et al.*, 2005 ; Pareuil *et al.*, 2008). De plus, au regard des résultats des analyses statistiques concernant l'effet du séchage et de la composition de la phase liquide sur la mobilité des éléments métalliques associés au compartiment sédimentaire, il a été choisi de réaliser les expériences de solubilisation avec des sédiments frais et de l'eau de la retenue.

Les échantillons utilisés dans cette deuxième série de tests sont des sédiments prélevés au point Re15 (Fig. III.9) une semaine avant les expériences et conservés au frais jusqu'à leur introduction dans le réacteur. Le ratio S/L utilisé dans le réacteur (corrigé par rapport à la teneur en eau des sédiments) est de 1 g.L⁻¹ afin de respecter les conditions expérimentales des tests de solubilisation réalisés précédemment.

3.2 Evolution des paramètres physicochimiques

La Figure IV.3 ci-dessous présente les évolutions comparées du Eh dans les surnageants des tests de solubilisation effectués à pH5 et 6 pour les deux échantillons de sédiments sélectionnés en fonction du temps.

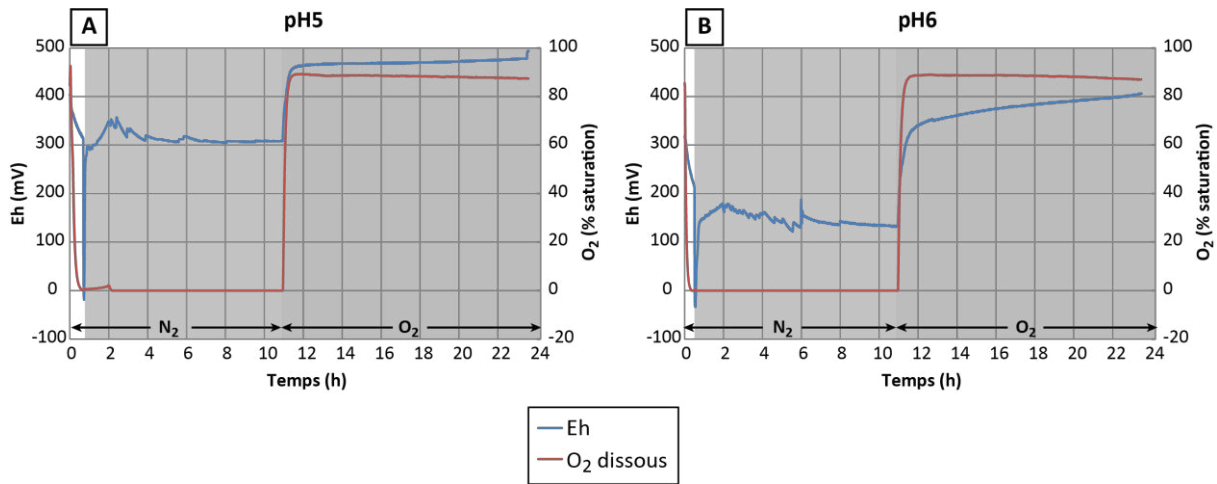


Figure IV.3. Évolution des conditions de Eh (mV) et du taux de saturation en oxygène (%) au cours des cinétiques de solubilisation des éléments métalliques associés au sédiment Re15. Expériences réalisées en réacteur contrôlé à pH fixé à 5 (A) et 6 (B).

Préalablement à la mise en suspension des sédiments, l'eau de la retenue a été désoxygénée au diazote pendant environ 30 min de manière à retarder les processus d'oxydation des sédiments avant le début des expérimentations. En effet, au moment de l'introduction de la matrice sédimentaire dans la cuve, le réacteur sera ouvert ce qui favorisera leur oxydation, alors qu'il a été montré qu'elle présente des valeurs de Eh faibles. Cette étape de désoxygénation de la colonne d'eau correspond à la zone blanche sur les graphes de la Figure IV.3. Ensuite, les sédiments sont introduits dans la cuve du bioréacteur puis agités pendant environ 10 h en présence de N₂. Il peut être noté que, quel que soit le pH de la solution, l'introduction des sédiments dans le milieu provoque une diminution brutale du Eh du milieu de 50 à 150 mV. Ceci est principalement relié au caractère réducteur de la MO, les teneurs en sulfures des sédiments prélevés étant négligeables. La chute initiale de Eh (pic d'environ 15 min), qui atteint alors des valeurs encore plus faibles que celles déterminées dans les eaux interstitielles (-10 à -30 mV) est quant à elle vraisemblablement un artéfact dû à la perturbation des capteurs lors de l'introduction des sédiments dans le pilote.

A la suite de l'introduction des sédiments dans la solution préalablement dégazée sous N₂, le Eh se stabilise à +350 et +170 mV respectivement à pH5 et 6. A pH6, les conditions physicochimiques étant proches de celles des eaux interstitielles, les valeurs de Eh sont cohérentes avec celles déterminées *in situ*. En revanche, à pH5, le Eh est plus élevé du fait de l'ajout d'HNO₃ et de son caractère oxydant, et cela bien que le milieu reste soumis à une insufflation de N₂. Alors que le taux d'oxygénation est nul dans les deux conditions de pH, le décalage en terme de valeurs de Eh est maintenu du fait de la régulation avec HNO₃ : le Eh se stabilise à +300 mV à pH5, et +240 mV à pH6.

Après 12 h d'agitation en présence de N_2 , le milieu est soumis à une deuxième phase de saturation en O_2 par insufflation d'air, phénomènes observés et suivis *in situ*. Un taux de 90% de saturation en oxygène est obtenu en moins de 30 min. En revanche, l'augmentation du Eh est soumise à une inertie plus importante qui peut être expliquée par (i) l'interaction de la matrice avec la solution, présentant notamment des (oxy-)hydroxydes de Fe et Mn et surtout (ii) le fait que ce paramètre est régi par un certain nombre de couples lents (O_2 / H_2O / H_2 , NO_3^- / NO_2^- / N_2 / NH_4^+ , ...) dans un système peu concentré et hors équilibre, ce qui induit qu'il n'y a pas de transfert de charge direct entre le réducteur et l'oxydant, ce dernier s'effectuant par l'intermédiaire de l'eau (Michard, 1967).

3.3 Teneurs en éléments métalliques solubilisés et cinétiques associées

La Figure IV.4 présente les quantités en éléments métalliques libérés dans la colonne d'eau en fonction des changements de conditions d'oxydoréduction.

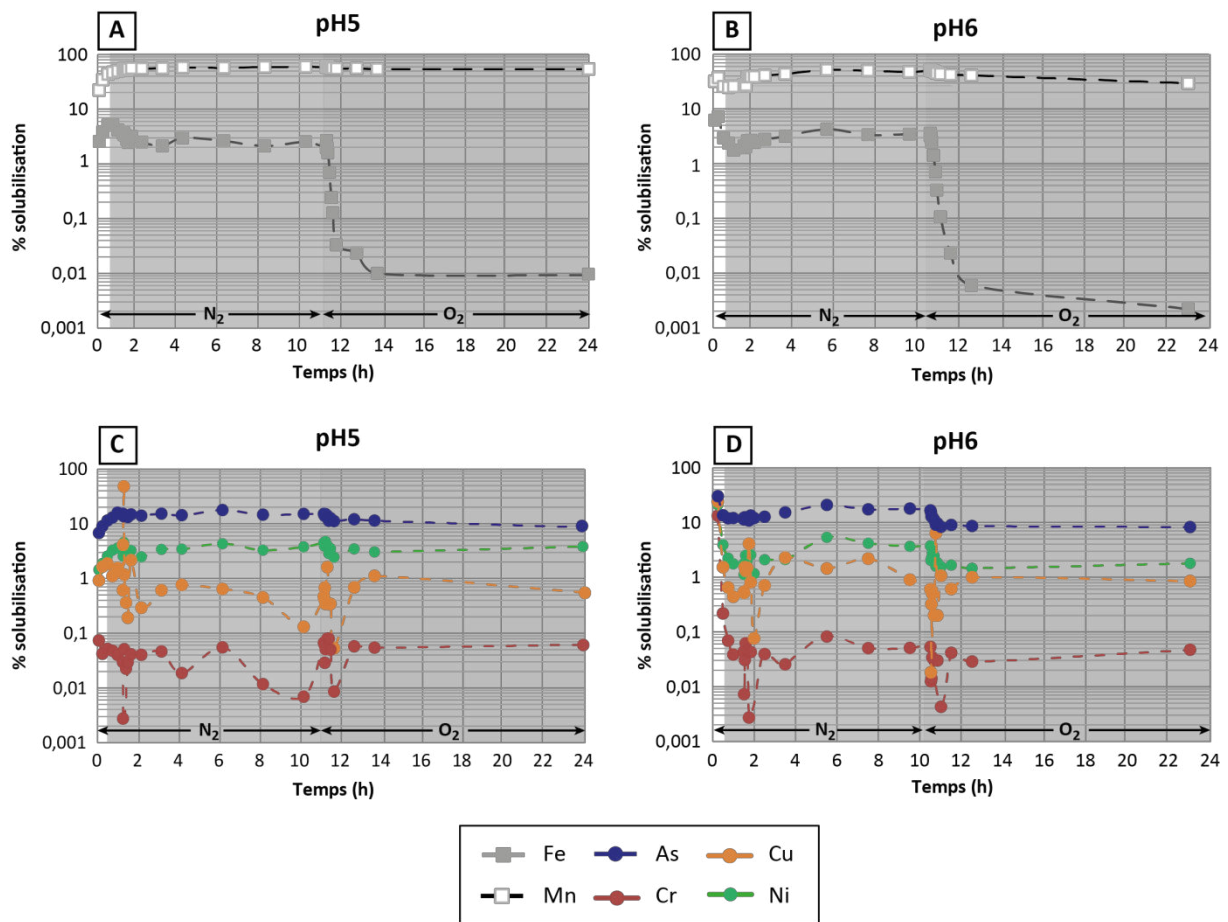


Figure IV.4. Évolution des pourcentages de solubilisation des éléments métalliques associés aux sédiments soumis à un cycle d'abaissement puis d'augmentation du Eh pour un ratio $S/L = 1 \text{ g.L}^{-1}$. Expériences réalisées en réacteur contrôlé à pH fixé à 5 (A - C) et 6 (B - D).

Suite à l'introduction des sédiments dans la colonne d'eau désoxygénée, une étape de déstabilisation des phases porteuses intervient. Dans les conditions d'oxydoréduction mises en jeu, une partie des oxydes de fer et de manganèse sont dissous. Des phénomènes de diffusion de Fe(II) et Mn(II) dissous dans l'eau interstitielle peuvent également participer à l'augmentation de leurs teneurs en solution lors des premières heures du suivi (Fritsche *et al.*, 2001). Ce sont au maximum 5 et 54% respectivement du Fe et Mn total associés aux sédiments qui sont solubilisés à Eh = +300 mV (pH5), 7 et 35% à Eh = +130 mV (pH6). Les teneurs en Fe et Mn solubilisées se stabilisent ensuite autour de valeurs moyennes, respectivement 3,2 et 51,4% à Eh = +300 mV (pH5), et 3,1 et 36,4% à Eh = +130 mV (pH6).

Dans les conditions de Eh/pH mises en jeu, le taux de relargage de Fe est au minimum 5 fois inférieur au sein du pilote par rapport aux extractions simples en présence d'ascorbate de sodium (solubilisation de 15 à 25% du Fe total respectivement à +300 et +130 mV ; Fig. IV.P5), ce qui peut être en lien avec la capacité de complexation de ce réactif chimique précédemment évoquée. En revanche, les pourcentages de solubilisation de Fe en réacteur contrôlé sont jusqu'à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux déterminés à pH5 (+440 mV) et pH6 (+415 mV) dans le cadre des expériences en réacteurs fermés (Fig. IV.P3). Ainsi, ces résultats démontrent que le Eh est le paramètre qui domine la mobilité de l'élément Fe au sein de la matrice sédimentaire. Le relargage de Fe étant identique dans les deux conditions de Eh imposées lors de l'insufflation du N₂, ces résultats confirment que sa solubilisation est maximale dès +300 mV (Fig. IV.P5).

La solubilisation de Mn lors des tests en réacteur contrôlé et les résultats du BCR, pour lesquels les fractions échangeable et réductible représentent respectivement 12 et 33% du Mn total, sont du même ordre de grandeur. Dans les conditions de Eh imposées pendant l'insufflation de N₂ à pH5 et 6, le pourcentage de libération du Mn par rapport au stock total de cet élément dans la matrice sédimentaire est quant à lui supérieur à celui obtenu dans le cadre des expériences en présence d'ascorbate de sodium (solubilisation de 10 à 28% du Mn total respectivement à Eh = +300 mV/pH5,1 et Eh = +130 mV/pH5,5 ; Fig. IV.P5). La solubilisation de Mn est également supérieure au sein du réacteur contrôlé par rapport aux expériences de variations de pH en réacteurs fermés (solubilisation de 30 et 0,1% du Mn total respectivement à pH5/Eh = +440 mV et pH6/Eh = +415 mV ; Fig. IV.P3), ce qui peut être expliqué par le fait que les conditions d'oxydoréduction mises en jeu sont plus favorables à la dissolution réductive des oxydes métalliques au sein du pilote. Ainsi, si le comportement de Mn en pilote contrôlé semble cohérent en termes de tendances avec les expériences de variations du pH, il est inversé par rapport à l'évolution des paramètres Eh et pH en présence d'ascorbate de sodium, ce qui souligne de nouveau la difficulté de l'étude de la mobilité des éléments métalliques en présence de réactifs chimiques. A la vue des résultats, il semble que le comportement de Mn au sein du système aquatique soit lié autant aux conditions de pH que de Eh.

Lors de cette première phase sous N₂, les différences de mobilité des ET sont de nouveau démontrées. En effet, malgré les faibles pH mis en jeu, défavorables à sa désorption, As présente les pourcentages de solubilisation les plus élevés, en moyenne 13,7% à Eh = +300 mV (pH5), et 16,4% à Eh = +130 mV (pH6). Au contraire, Cr est celui qui présente la mobilité la plus faible, avec des taux moyens de 0,05 et 0,04% à pH5 et 6. Les éléments Cu et Ni présentent quant à eux des taux de libération dans la colonne d'eau également faibles dans les deux conditions de pH, respectivement 0,9 et 3,5% à pH5, et 1,4 et 2,5% à pH6.

Le comportement d'As en solution et les pourcentages libérés, bien que de moindre ampleur que dans le cadre des tests en présence d'ascorbate de sodium parce que ces expériences en réacteur fermé ont été réalisées à l'équilibre cinétique, sont proches de ce qui a été mis en évidence pour Fe et Mn. Ils tendent à confirmer les résultats des extractions séquentielles soulignant que l'adsorption de As sur les (oxy-)hydroxydes métalliques est son principal mécanisme de liaison avec la matrice sédimentaire. Ainsi, la réduction des (oxy-)hydroxydes de fer (passage de Fe sous la forme de Fe(II) soluble) et de Mn (sous la forme Mn^{2+}) aboutit à la mobilisation de As adsorbé sur ces minéraux : la diminution des conditions de Eh, combinée à l'augmentation du pH, favorisent son passage sous forme dissoute (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999). Cette solubilisation est d'autant favorisée que la diminution du Eh favorise la réduction de l'arséniate, peu mobile, en arsénite plus soluble (Masscheleyn *et al.*, 1991).

Au contraire de As, les pourcentages de solubilisation des 3 autres ET restent faibles lors de la phase d'abaissement des conditions d'oxydoréduction. Ils sont conformes avec les teneurs libérées lors des tests de solubilisation en réacteurs fermés en présence de différentes conditions de pH, et de nouveau 1 voire 2 ordres de grandeur inférieurs aux pourcentages mesurés aux mêmes valeurs de Eh lors des tests en présence d'ascorbate de sodium. La solubilisation des éléments Cr et Ni est plus élevée à pH5 qu'à pH6, ce qui est cohérent avec la désorption des éléments cationiques. Tout comme dans le cas de Mn, il semble difficile de dissocier l'influence relative des paramètres Eh et pH sur leur mobilité.

Lors de la deuxième phase du cycle, lorsque l'insufflation de N_2 est remplacée par de l'air, le fer dissous précipite sous forme d'oxydes dans les deux conditions de Eh, expliquant son absence dans la colonne d'eau (Nguyen *et al.*, 2009). Il atteint alors, après 12 h d'insufflation, des pourcentages minimaux en solution de 0,01 et 0,002% respectivement à Eh = +465 mV (pH5) et Eh = +390 mV (pH6). Les calculs de spéciation sous Visual MINTEQ montrent dans ces conditions la formation possible d'oxydes de fer tels que l'hématite et la magnétite. Les teneurs en Fe dissous sont plus marquées à pH5 qu'à pH6 car la néoformation de ces oxydes est moins favorisée à pH5. Si ces pourcentages de solubilisation sont de nouveau inférieurs à ceux déterminés aux mêmes valeurs de Eh lors des extractions à l'ascorbate de sodium, ils sont cohérents avec ceux des tests de solubilisation en réacteurs fermés effectués à différents pH, réalisés eux-aussi en conditions oxydantes. Ainsi, ces résultats montrent de nouveau que le Eh est le facteur qui conditionne la mobilité de cet élément. Conformément à son comportement théorique dans l'eau mis en évidence par le diagramme de Pourbaix, Mn, sous sa forme soluble Mn^{2+} , conserve quant à lui un taux de solubilisation important. Les calculs de spéciations sous Visual MINTEQ confirment l'absence d'apparition de phases solides manganifères. L'aération du milieu est insuffisante pour permettre son oxydation, et les pH mis en jeu ainsi que le faible taux de carbonates des sédiments empêche son passage sous la forme insoluble $MnCO_3$. Ainsi, même en conditions plus oxydantes, c'est respectivement 56,8 et 44,5% du Mn total qui restent en solution à pH5 et 6. L'influence du pH sur la mobilité de cet élément est conservée.

Dans la deuxième phase du cycle, la quantité d'As dissous diminue de manière significative uniquement dans le cas de l'expérience réalisée à pH6, pour laquelle le taux de solubilisation atteint une moyenne de 10,5% de As total. Ce comportement s'explique par la néoformation des oxydes de fer, favorisant sa réadsorption. En conditions oxydantes, ces pourcentages de solubilisation sont identiques dans les deux conditions de pH et de Eh, et cohérentes avec les données des expériences de solubilisation en réacteurs fermés ainsi que les résultats du protocole d'extractions séquentielles adapté, attestant de la relative mobilité de cet élément.

Cr, Cu et Ni présentent un comportement proche de As à pH6, avec des teneurs solubilisées qui diminuent respectivement d'un facteur 3 ; 1,2 et 1,3 par rapport à la première phase du cycle, pour atteindre un taux de solubilisation moyen égal à 0,02 ; 1,13 et 1,93% du total, tandis qu'ils conservent le même taux de solubilisation à pH5 (0,05 et 3,58%). Dans les conditions de pH imposées lors de cette seconde phase et en l'absence de sulfures, le relargage des ET durant l'aération du milieu est uniquement régi par des processus de sorption. Or la fraction aisément échangeable de ces éléments est réduite, ce qui explique leurs faibles concentrations dissoutes. Leurs évolutions et pourcentages de solubilisation respectifs sont donc directement dépendants des conditions de pH imposées au milieu. Comme mesuré lors des tests de solubilisation en réacteurs fermés, si le taux de désorption de Ni est supérieur à pH5 par rapport à pH6, Cr et Cu présentent un comportement identique dans de telles conditions d'acidité.

4. Conclusion

Les résultats des différents tests de solubilisation mis en œuvre sur les échantillons de la retenue en réacteurs fermés et contrôlés mettent en évidence la forte mobilité de l'élément As. En effet, dans la gamme environnementale de pH [6-9] et pour des Eh élevés, As est caractérisé par un pourcentage de solubilisation maximum de 21,2%. Le pH influence la mobilité de As (i) directement en conditionnant la plus ou moins grande protonation des fonctions de surfaces des sédiments ; et (ii) indirectement, via des modifications des phases porteuses (oxy-)hydroxydes de fer, en occupant leurs sites de surface et/ou en provoquant leur dissolution. L'abaissement des conditions d'oxydoréduction pour des valeurs de pH légèrement acides, provoque une augmentation significative des concentrations dissoutes en As en parallèle de l'augmentation des teneurs en Fe et Mn liée à la dissolution réductive des oxydes métalliques. Inversement, l'augmentation des conditions de Eh aboutit à une diminution des teneurs en As, Fe et Mn dissous, du fait de sa réadsorption sur les oxydes métalliques néoformés. Le lien étroit entre la mobilité de cet ET et celle des (oxy-)hydroxydes amorphes et cristallisés de Fe et Mn, comme supposée par les extractions séquentielles et son comportement dans les eaux interstitielles, a donc été confirmée. Un risque de toxicité envers les organismes aquatiques existe donc au regard de As, dans des conditions d'oxydoréduction pouvant survenir dans le cadre de la gestion de retenue de barrage lors d'événements hydrologiques exceptionnels.

Les tests en réacteurs fermés et contrôlés ont également permis de confirmer la faible mobilité globale des autres ET cationiques du compartiment sédimentaire dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Vaussaire. En effet, dans la gamme de pH [6-9], la solubilisation des éléments Cd, Cr, Cu et Ni atteint au maximum 5,4 ; 0,3 ; 7,5 et 1,4% de leur contenu total dans les sédiments.

Les pourcentages de libération mis en jeu s'expliquent bien par la spéciation des ET comme le démontre leur bonne concordance avec les résultats des extractions séquentielles et des analyses minéralogiques. Les fortes concentrations de certains ET d'origine naturelle au sein de la matrice sédimentaire, tels que Cr et Ni, n'impliquent pas forcément des teneurs dissoutes élevées (et donc une toxicité importante pour le milieu) puisqu'ils sont piégés sous des formes (Cr(III)) et des phases minérales stables (Ti-magnétites et titanomaghémite ; fraction résiduelle > 70%). Cd est l'ET naturellement le plus mobile à pH et S/L faibles car la désorption de son importante fraction échangeable est favorisée, tandis que Cu est libéré dans le milieu lors de l'augmentation du pH du fait de la dissolution de la MO (> 10% du Cu total solubilisé à pH10). Enfin, une diminution des conditions d'oxydoréduction en milieu légèrement acide induit une solubilisation des ET qui n'excède pas 3,5%, pourcentages du même ordre de grandeur que la fraction réductible du BCR, néanmoins légèrement sous-estimés dans le cas du Cd pour lequel la fraction réductible représente 20 à 28% de Cd total. L'augmentation du Eh induit une chute de leur concentrations dissoutes respectives liée à leur sorption sur les oxydes de Fe qui reprécipitent.

L'origine des éléments métalliques, leur distribution dans la matrice et la composition des sédiments sont donc prépondérantes pour appréhender leur mobilité. A l'instar de plusieurs études antérieures, ce travail souligne donc la nécessité de tenir compte de la spéciation des éléments pour évaluer de manière fiable leur impact environnemental. La qualité et composition de la colonne d'eau ainsi que la teneur en eau des sédiments, paramètres particulièrement affectés dans le contexte des retenues de barrages soumises à des lâchers/prises d'eau et marnage quotidien, conditionnent cette spéciation et donc, par conséquent, la mobilité des ET du compartiment sédimentaire. En effet, les tests réalisés en réacteurs fermés soulignent leur influence sur le fractionnement des éléments métalliques puisqu'ils provoquent notamment une redistribution des éléments métalliques au sein de la matrice sédimentaire suite à l'altération d'une partie des phases porteuses. Si l'intensité des modifications de conditions de séchage sur la distribution des éléments métalliques reste limitée par rapport à d'autres études du fait de la quasi absence de sulfures au sein de la matrice sédimentaire, la fraction métallique aisément échangeable est néanmoins significativement affectée. Cette dernière est en effet réduite en moyenne d'un facteur 1,7 suite au séchage des sédiments. La fraction libérée se redistribue au sein de phases minérales stables, principalement les oxydes métalliques. Ceci modifie de manière significative leur sensibilité vis-à-vis des divers paramètres physicochimiques, notamment au regard des conditions d'oxydoréduction.

Il est intéressant de constater que la mobilité des éléments métalliques associés au compartiment sédimentaire dépend des évolutions relatives de chaque paramètre les uns par rapport aux autres et des effets de synergie ou d'antagonisme qui se mettent en place. Cela concerne principalement les paramètres Eh et pH, qui évoluent de manière inverse et dont les effets sont antagonistes pour la solubilisation des ET cationiques. Néanmoins, l'ajout de réactifs chimiques peut biaiser les interprétations/prédictions concernant le devenir et la distribution des ET en conditions environnementales. En effet, les résultats des expériences en réacteurs fermés et contrôlés mettent en évidence des différences de mobilité suivant les espèces chimiques et couples mises en jeu. Elles peuvent représenter jusqu'à un maximum de 40% de la fraction métallique totale des éléments As et Cu en conditions de pH et Eh identiques.

Cela confirme que l'ensemble des relations entre les paramètres physicochimiques du milieu naturel est difficile à reproduire exclusivement via des expériences de laboratoire. Si elles sont nécessaires pour la compréhension des mécanismes fins mis en jeu dans la mobilité des ET, il apparaît indispensable de les combiner avec des analyses *in situ*.

**CHAPITRE V : ÉVOLUTION DE LA
QUALITÉ DES EAUX EN LIEN AVEC LA
GESTION PAR CHASSES
D'HYDROCURATION**

CHAPITRE V : ÉVOLUTION DE LA QUALITÉ DES EAUX EN LIEN AVEC LA GESTION PAR CHASSES D'HYDROCURATION

Les résultats des analyses *ex situ* démontrent la stabilité des éléments métalliques associés aux sédiments de la retenue de Vaussaire. Ces tests en laboratoire n'apportent néanmoins qu'une information partielle concernant leur mobilité réelle lors des opérations d'entretien réalisées sur les ouvrages. En effet, ils ne permettent pas de simuler toute la complexité des changements physicochimiques (effets de synergie-antagonisme, impact des variations de température) se développant à l'échelle d'une retenue. Des incertitudes subsistent notamment en ce qui concerne l'impact de l'évolution brutale des conditions d'écoulement sur la qualité de l'eau, ainsi que de l'incidence des eaux interstitielles et des fortes teneurs en matière organique (~20% de la masse sédimentaire). Afin d'appréhender l'influence de ces phénomènes, des données complémentaires ont été obtenues *in situ* lors de deux suivis d'opérations de chasse d'hydrocurage.

Les résultats obtenus lors du suivi de la première chasse sont regroupés dans l'article intitulé « Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management » (*Science of The Total Environment*, vol. 562, 201-215). Les résultats de la deuxième opération sont présentés dans la deuxième partie de ce chapitre. Une attention particulière a été portée (i) à la comparaison des résultats obtenus *in situ* avec ceux des tests de solubilisation et extractions présentés dans le chapitre IV ; et (ii) à l'estimation de l'influence des opérations de chasse d'hydrocurage fréquentes sur la mobilité des ET par rapport aux concentrations mesurées à l'échelle annuelle en conditions d'exploitation courante et lors d'événements exceptionnels naturels.

1. Opération de chasse d'hydrocurage et mobilité des éléments métalliques : du suivi *in situ* à l'approche *ex situ*

1.1 Suivi de l'opération de chasse de mars 2015

Début mars 2015, des précipitations soutenues combinées à la fonte des neiges ont provoqué une augmentation rapide des débits entrants dans la retenue. Ces derniers ont alors dépassé le seuil réglementaire de $110 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les prévisions recueillies sur leur évolution montrant qu'ils étaient en phase ascendante, les exploitants de l'ouvrage de Vaussaire ont donc pu lancer une opération de chasse. Les étapes d'abaissement de la cote puis de (re-)remplissage de la retenue ont duré environ 32 h.

Pour étudier la dynamique spatio-temporelle des éléments métalliques solubilisés et du transport des sédiments en aval de l'ouvrage au cours de ces étapes, près de 70 échantillons ont été collectés au niveau de quatre stations de mesures : (i) Up_{chasse} , située au niveau de la station Re2 où se trouve l'ancien barrage de compensation à 1,7 km en amont de l'ouvrage de Vaussaire ; (ii) $Do1_{\text{chasse}}$, située au niveau de la station Do1, 400 m à l'aval du barrage ; (iii) $Do2_{\text{chasse}}$, située au niveau de la station Do2, 2 km à l'aval de l'ouvrage ; et (iv) $Do3_{\text{chasse}}$, située à 7,5 km à l'aval de l'ouvrage (cette dernière station ne correspond pas à la même station que la station Do3 discutée au chapitre III). Dans le cadre du suivi de chasse réglementaire, une surveillance amont/aval en temps réel a été réalisée par un laboratoire indépendant (Maison de l'eau et de la pêche de Neuvic, MEP) pour contrôler l'opération. Les 16 échantillons d'eau prélevés au point Do1 par ce laboratoire indépendant ont été intégrés au jeu de données présenté ici. Les mesures de débits ont été réalisées en entrée de retenue (Re2) et à la station Do1 par la société EDF.

Les teneurs en MES entrantes et sortantes de la retenue ont été quantifiées, puis des calculs de flux ont été réalisés, ce qui a permis d'affiner la compréhension du fonctionnement global de la retenue et de l'évolution de sa charge sédimentaire (répartition, stock) depuis la mise en place de la gestion par chasses fréquentes. Les quantités de MES libérées durant l'opération ont été comparées avec celles des six opérations réalisées depuis 2003. La qualité et nature du matériel sédimentaire déversé dans le cours d'eau aval ont également été étudiées et replacées dans le contexte du bassin.

Une approche similaire a été adoptée pour la détermination des teneurs et la quantification des flux en éléments métalliques dissous à l'échelle du bassin. Les teneurs solubilisées ont été replacées dans un cadre réglementaire de qualité chimique et écologique des milieux aquatiques et confrontées à la littérature internationale. Le comportement des éléments métalliques et les mécanismes impliqués ont été expliqués en utilisant les résultats des tests de solubilisation et d'extraction de laboratoire présentés dans le chapitre III. Des analyses statistiques et la modélisation des équilibres chimiques ont permis de mieux comprendre les évolutions des teneurs et de la spéciation de ces éléments au cours de la chasse.

Remarque : les valeurs de Eh présentées dans cette première partie sont exprimées en fonction de la référence Ag/AgCl. 200 mV doivent être ajoutés aux valeurs mesurées afin de les exprimer en fonction de l'électrode normale à hydrogène.

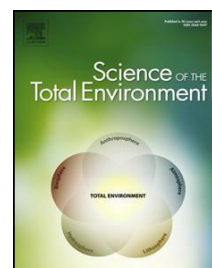
Publication n°3

Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management

Franck Frémion, Alexandra Courtin-Nomade, François Bordas*, Jean-François Lenain, Philippe Jugé, Tim Kestens, Brice Mourier

* Corresponding author: francois.bordas@unilim.fr

Published in : Science of the Total Environment, 562 (2016) 201-215
<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.178>



Received on March the 2nd of 2016, and accepted on March the 24th of 2016

Highlights

- Sluicing management permits to release reservoir sediments in the downstream river;
 - Temporary drastic changes in water physicochemical conditions were monitored;
 - S/L ratio and pH variations induce sediments-associated metals solubilization;
 - Additional speciation changes were highlighted using modeling calculations;
 - Physical stress and metals bioavailability enhancement can impact aquatic biota.
-

Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management

Franck Frémion ^a, Alexandra Courtin-Nomade ^a, François Bordas ^{a,*}, Jean-François Lenain ^a, Philippe Jugé ^b, Tim Kestens ^c, Brice Mourier ^a

Science of the Total Environment, 562 (2016) 201-215

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.178>

^a Groupement de Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex, France

^b CETU – ELMIS Ingénieries, Université François Rabelais, 60 Rue du Plat d'Étain, 37000 Tours, France

^c EDF – DPIH, Unité de Production Centre, 19 bis avenue de la Révolution, BP 406, 87012 Limoges Cedex, France

* Corresponding author: francois.bordas@unilim.fr

Abstract

In dam contexts, sluicing operations can be performed to reestablish sediments continuity, as proposed by the EU Water Framework Directive, as well as to preserve the reservoirs' water storage capacity. Such management permits the rapid release of high quantities of reservoir sediments through the opening of dam bottom valves. This work aims to study the impact of such operation on the evolution of environmental physicochemical conditions notably changes in dissolved metallic elements concentrations (Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) through field and laboratory investigations. Results were interpreted in terms of concentrations and fluxes, and compared with data collected on an annual basis regarding both suspended matter and metallic elements. The release of high quantities of sediments (4,500 tons dry weight in 24 h), with concentrations representing up to 300 times the inter-annual mean suspended sediments discharge, significantly modified water parameters, notably solid/liquid (S/L) ratio, pH and redox conditions. Despite the fact that they are mainly trapped in stable phases, a clear increase of the solubilized metals content was measured, representing up to 60 times the maximum values of current exploitation. This solubilization is related to desorption phenomena from sediments through changes in chemical equilibria as highlighted by laboratory characterizations and experiments. These chemical modifications are mainly attributed to S/L ratio variations. Indeed, the low S/L ratios ($\leq 1.3 \text{ g.L}^{-1}$) measured *in situ* are typically the ones for which metals solubilization is the highest, as shown by laboratory experiments. Additional thermodynamic modeling highlighted that the decrease in pH measured during the operation favors the release of the free forms of metallic elements (Al and Cu), and decreases the OM complexation influence. These changes, either in term of physical conditions or speciation, increasing metals long term bioavailability notably during redeposition phase, may have adverse effects on aquatic biota.

Keywords: Reservoir Sluicing; Sediments; Metallic solubilization; Speciation; Water quality.

1. Introduction

The extensive use of land cover, quarrying and damming have resulted in modifications in sediments supply, transport and storage (Kondolf, 1997; Vörösmarty et al., 2003; Walling and Fang, 2003). Such changes impacted the rivers morphology, aquatic biota (Friedl and Wüest, 2002), and had adverse effects on functions and management of water resources, notably in dam areas. Indeed, reservoirs undergo siltation processes (Morris and Fan, 1998) inducing dam weakening as well as a progressive loss in their water storage capacities (ICOLD, 1999). Considering these persistent drawbacks related to sediments continuity, stakeholders had to find solutions for a sustainable management of reservoir sediments in accordance with the Water Framework Directive of the European Community. Different strategies have therefore already been developed (Brandt, 2000; White, 2001; Kondolf et al., 2014). Reservoir sluicing is one of the most effective operations to remove settled sediments and consequently recover the water storage capacity of reservoirs (Hotchkiss, 1990; Tigrek and Aras, 2011; Kondolf et al., 2014). Briefly, it consists in a fast water level lowering (below the minimal operating level) to re-erode deposited sediments in order to flush them downstream through the bottom valves of the dam (Healy et al., 1989). These outlets are partially or totally opened during the operation so that the dam is temporarily transparent: it does not affect the water flow.

Such low cost technique permits the river to temporarily regain its natural path for which sediments transport is facilitated through the settling of torrential regime (high flow velocities). Such operations are regulated, and can generally be performed when the stream inflow is equivalent to a natural flood (Atkinson, 1996; Chang et al., 1996; Poirel, 2001).

Nevertheless, sluicing management requires specific dam outlets, adequate reservoir size and morphology, as well as high hydrological velocities. It implies to rapidly empty the reservoir and release large quantities of sediments in downstream river in a short period of time (few days), which can lead to a decrease in water quality (Newcombe and Macdonald, 1991; Espa et al., 2013). Indeed, due to their high sorption capacity, sediments accumulate some contaminants through time, notably metallic elements. When facing environmental changes, either due to natural (e.g., heavy rainfall, snow-melting, flood) or human-related (flushing, dredging, sluicing) phenomenon, metals partitioning is modified notably when they have an anthropogenic origin, favoring their release from sediments matrix and pore water to the water column (Cantwell et al., 2002; Eggleton and Thomas, 2004; Atkinson et al., 2007). Thus, the local dispersion of large amount of reservoir sediments in the water column during sluicing event could led to large potential pollution for downstream aquatic system as seen during natural events (floods) or other managing operations (Hesse and Newcomb, 1982; Van den Berg et al., 2001; Ibragimow et al., 2013; Superville et al., 2015).

If the influence of sluicing management regarding aquatic biota and associated physicochemical changes is reported in the literature (Gutzmer et al., 1996; Bergstedt and Bergersen, 1997), only few papers investigated in situ the effect of such operation on the mobility of metallic elements (Hug Peter et al., 2014). Thus, the objective of this study is to evaluate the impact of reservoir sediments sluicing on water quality through field and laboratory investigations. The studied site is subjected to very frequent sluicing (seven operations performed between 2003 and 2015). The evolutions in real time of suspended sediments concentrations (SSC) and physicochemical conditions were monitored, as well as the subsequent changes in dissolved metallic elements concentrations. These elements have a lithogenic origin (Al, As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn). Field results from the present study were combined with laboratory and modeling experiments, and discussed in terms of environmental risks for aquatic organisms based on water quality guidelines and ecotoxicology literature.

2. Material and methods

2.1. Study site

2.1.1. Description of the Rhue watershed

The Rhue River watershed is located in the west border of the French Massif Central (Cantal) and represents a surface area of 900 km² (Fig. V.P1). Due to its mountainous origins, the hydrological regime of the Rhue River is of pluvio-nival type with oceanic trend, typically marked by regular and frequent rainfalls throughout the year. The monthly average precipitation calculated between 1970 and 1995 was 108 mm. In such hydrological cycle, high flows with floods in the autumn, winter and beginning of spring are observed. During this period, the highest daily discharge measured of the watershed was 300 m³.s⁻¹.

In terms of geology, the Rhue River drains metamorphic (mainly gneisses, migmatites and amphibolites) as well as volcanic and volcanoclastic rocks (essentially basalts) from the eastern part of the French Massif Central. They represent respectively 52 and 41% of the watershed (Brousse, 1990; 1972; <http://infoterre.brgm.fr>). The specific geochemical background values for the Rhue River at Vaussaire watershed were determined in Frémion et al. (2016). These values were thus used as natural references in this work.

The Rhue watershed is highly impacted by hydroelectric production since 1927. Indeed, 10 dams as well as numerous pipelines driving water from a reservoir or a lake to another for energy transfer compose this hydroelectric complex. The dam which concentrates all the waters of the watershed is the Vaussaire dam (X = 2.64498047°; Y = 45.36531455°), built in 1952. This reservoir, approximately 3 km long, has a maximum capacity of almost 1.5 hm³. While the mean annual inflow at Vaussaire dam is 19.3 m³.s⁻¹, the average annual water discharge at the outlets is 1.2 m³.s⁻¹. This reservoir distributes waters to the third biggest French reservoir located on the Dordogne River, in Bort-les-Orgues city, 18 km downstream from Vaussaire dam (Fig. V.P1-A). It is important to note the presence in the reservoir of a historical regulating dam, 7 m high, constructed in 1927 and having no relationship with the actual hydroelectric activity (Fig. V.P1). It is located 1.6 km upstream from the current Vaussaire dam and plays a fundamental role in creating a calm area (Fig. V.P1-BC).

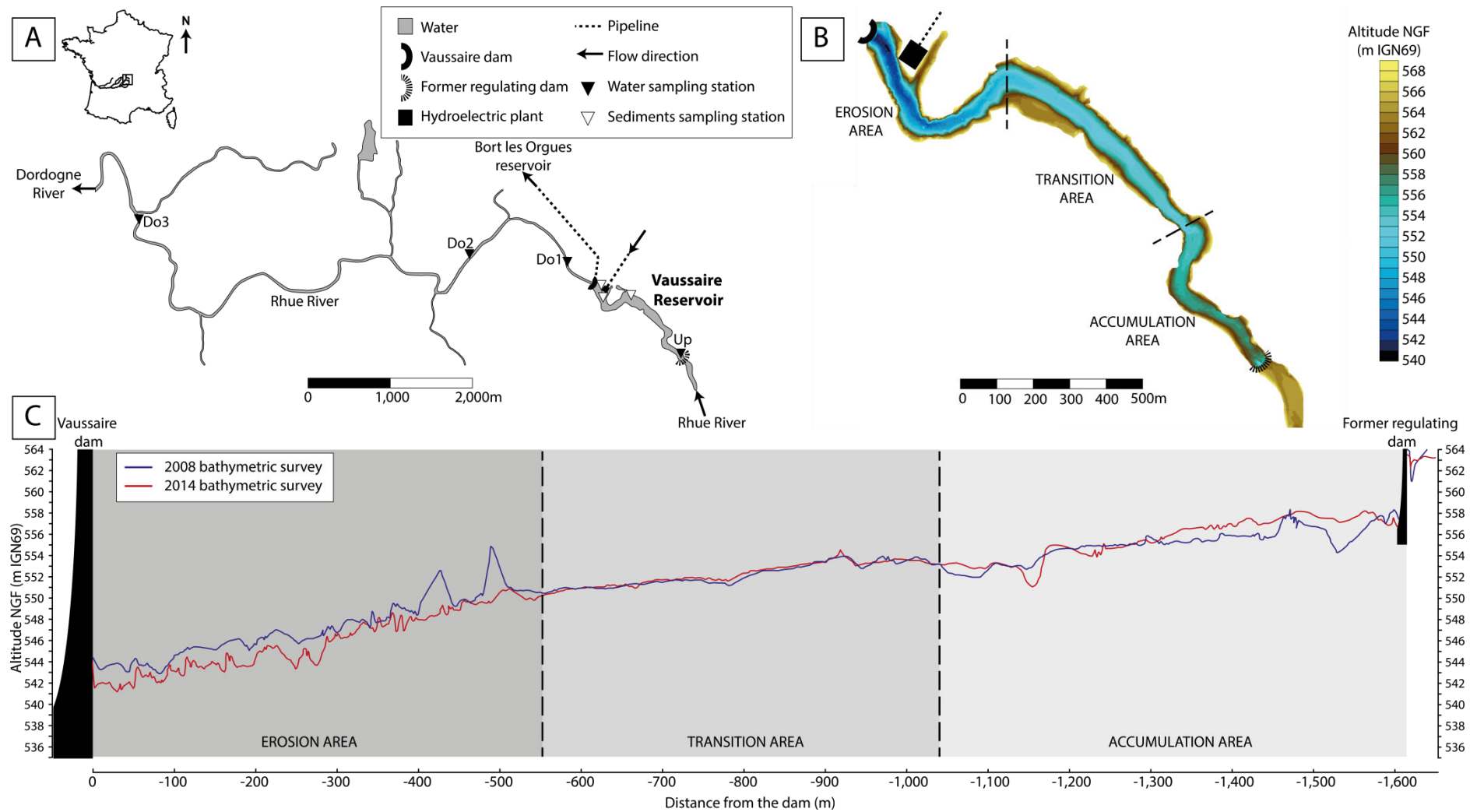


Figure V.P1. Location of the Vaussaire reservoir, sedimentation areas and sampling stations. (A) Rhue River at the Vaussaire dam area and location of sampling stations; (B) 2014 bathymetric survey of the Vaussaire reservoir; (C) Schematic longitudinal view of the spatial and temporal evolutions of sediments stocks in the Vaussaire reservoir in 2008 and 2014.

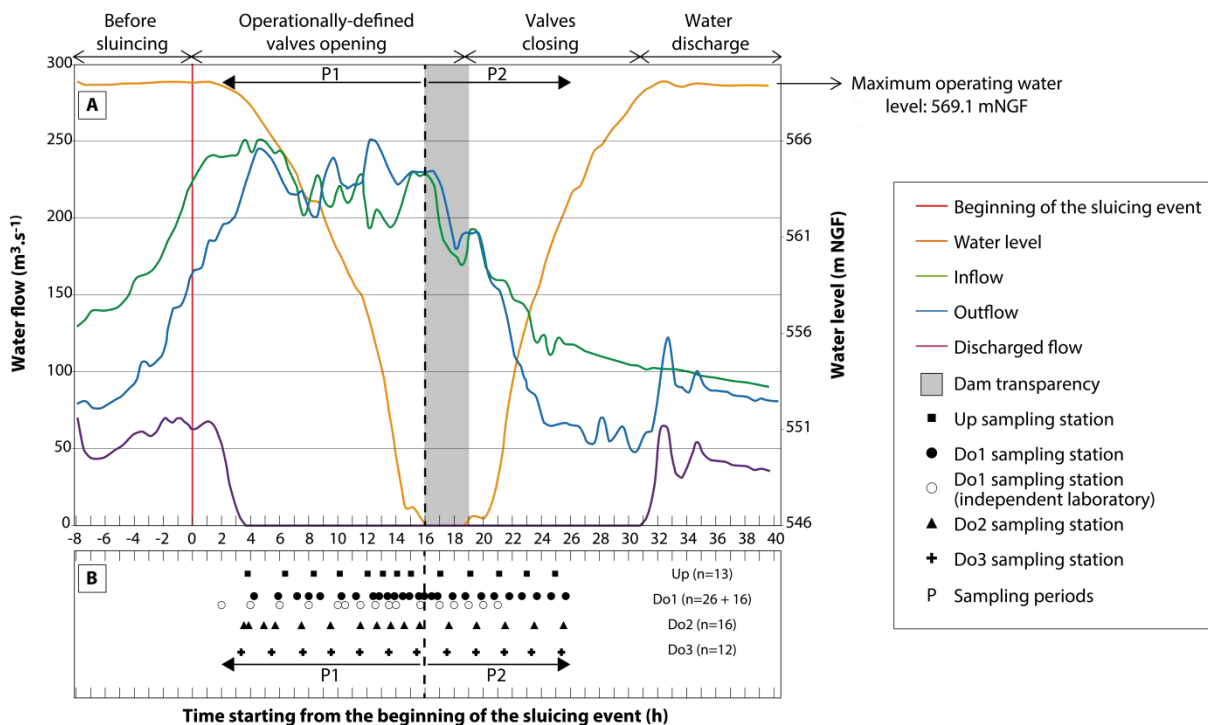


Figure V.P2. Monitoring of the 2015 Vaussaire's reservoir sluicing operation. (A) Hydrograph record of reservoir discharge; (B) Sampling location and frequency.

2.1.2. Vaussaire reservoir sluicing management

Vaussaire reservoir is subjected to controlled annual (or biennial) sluicing events between October and March. Such management is regulated by a specific Prefectural decree establishing adequate local quality thresholds for SSC and physicochemical conditions that both depend on the characteristics of the river (water flow, morphology and reactivity) as well as aquatic life and habitat preservation. It was performed in 2003, 2004, 2007, 2009, 2010, 2012 and 2015. The sluicing hydrograph obtained during 2015 management operation is presented in Fig. V.P2-A. Inflow measurements were performed at the former regulating dam and the outflow at the Vaussaire dam. The inflow during the event was 12 times higher than the average annual inflow, while the outflow was enhanced by two orders of magnitude.

Due to the small Vaussaire watershed surface and the rapid rising floods, the reservoir is drawn down only for a short period of time, i.e., <24 h. Moreover, due to the geometry of the reservoir and to avoid sedimentation during the operation, this management is allowed only when the inflow exceeds 110 m³.s⁻¹. Once this threshold reached, different flow rate steps are then maintained for several hours, depending on the reservoir size and hydrological conditions (Fig. V.P2-A). In the rest of this study, the opening of the valves is considered as the time zero (T = 0).

2.2. Sampling strategy and analytical methods

2.2.1. Water samples

2.2.1.1. Location and frequency of samplings. To study the temporal and spatial variability of the water fluxes and associated SSC along the Rhue River in relation with current exploitation and dam sluicing, the monitoring strategy combined automatic and manual samplings. Automatic composite samplings were performed each day over the 2014–2015 period at Up and Do1 stations, located respectively 1.60 km upstream and 0.37 km downstream from the dam (Fig. V.P1-A). One sample is the composite of 24 sub-samples obtained in one day. During the sluicing event of March 2015, water samples were specifically collected manually. To better characterize its influence on the spatial and temporal evolution of downstream river quality, 2 sampling sites were added comparing to regular survey: Do2 and Do3, located respectively at 2.04 and 7.46 km downstream the Vaussaire dam (Fig. V.P1-A). In the rest of this study, the position of these 4 sampling sites will be defined according to the distance, in km, from the Vaussaire dam, i.e., they will be negative upstream from the dam and positive downstream (Fig. V.P1-C).

Water samples were collected for almost 24 h during the 2015 sluicing operation (Fig. V.P2-B). Manual sampling was performed in the main river from bridges once per hour at Do1 site, and every 2 h for Up, Do2 and Do3 sites. This sampling frequency has been optimized depending on water quality parameters (water flow, SSC), river characteristics and managing operation progress (valves opening/ closing). As sediments release increased and reservoir level lowered, the sampling frequency was notably increased with samples collected every 30 min at Do1 site, and once per hour at stations Up and Do2.

For all stations, physicochemical parameters monitoring (pH, conductivity, dissolved Oxygen and redox potential (Eh)) was performed *in situ* immediately after 1 L sample collection using portable multi-parameter instruments (WTW, Multi 3420 SET G). 50 mL of water were conserved for grain size analysis of suspended sediments. 100 mL of water were also filtered *in situ* at 0.2 μm (Nylon filters). 50 mL remained unacidified and stored at -20°C before major ions analysis using ionic chromatography. 25 mL of water were conserved at 4°C in cleaned glass bottles, acidified using a drop of concentrated phosphoric acid, before Dissolved Organic Carbon (DOC) analysis. The rest of the filtered sample (25 mL) was acidified using a drop of concentrated Normapur nitric acid and conserved at 4°C in plastic bottles until metallic elements determination.

2.2.1.2. Analytical methods. SSC was quantified by filtration-drying-weighing, according to the T90-105-1 norm (AFNOR, 2001b). Homogenized defined volumes of water (50–200 mL) were thus filtered *in situ* on preweighed 0.45 μm Nylon membranous filters. Returned at the laboratory, these filters were dried at 105°C for 2 h in a clean oven for SSC determination. The contribution of little tributaries in suspended sediments inputs between the different sampling sites downstream from the dam has proven to be negligible and was not considered. Suspended sediments' grain size was determined using laser diffraction particle size analyzer (Malvern, Mastersizer 3000). Used refractive index was 1.45 = silica). Water was discarded and sediments were then dispersed in 1 L of deionized water using ultrasonic treatment to ensure its dispersion. DOC determination was performed using a TOC/ TNM-L Shimadzu device. Calibration standards solutions (certiPur, Merck, Darmstadt, Germany) were also analyzed to evaluate samples DOC content and correct for analysis drift. Major ions were measured using Dionex DX-120 with AS50 Autosampler, Thermo Scientific. Calibration was performed with standards at four levels for each component (TraceCERT® single ion standards, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Buchs, Switzerland). NH_4^+ quantification was specifically analyzed through colorimetric analysis according to NF T 90-015-2 norm (AFNOR, 2001a). Metallic elements analysis was performed using 7700 Series ICP-MS device (Agilent Technologies). An internal standard solution containing Ga, In, and Bi was added to all standards and unknowns to correct for instrument drift. The analytical methods employed were quality checked by analysis of certified international reference river water (SLRS-5) before and after analyses. Replicate contents obtained for this reference material were compared with certified values (Table V.S1). Results indicated that accuracy was within 9% of the certified values and the analytical error (relative standard deviation) was better than 5% for concentrations, at least twice higher than detection limits. Determination limits were estimated from ultrapure water containing Normapur nitric acid 2%.

2.2.2. Sediments samples

To spatially and temporally study the evolution of the sediments stock of the reservoir, bathymetric data were obtained in 2008 and 2014 between the two dams (Fig. V.P1-C). 13 surface sediments were collected using stainless steel grabs in sedimentation areas identified according to the bathymetric survey (Fig. V.P1-B).

2.2.2.1. Main characteristics of reservoir sediments. The sediments of the reservoir as well as the ones of the Rhue watershed have already been extensively characterized in Frémion et al. (2016). Preliminary results indicated that in this reservoir, between the two above cited dams, these sediments (i) have a fine grain size, the silt fraction accounting for 71 to 92% of the bulk volume; (ii) are characterized by high organic matter content, representing >20% of their total dry weight, such occurrence being attributed to the presence of lobe-leaved forests contributing to persistent fresh organic inputs in the reservoir; (iii) present relatively low metallic elements concentrations, except for Cr and Ni, which was consistent with the Enrichment Factors calculations as well as the low development of human activities on the watershed (few agricultural practices and scarce inhabited areas) and that (iv) high Cr and Ni contents are related to the watershed lithology, notably through the presence of migmatites and amphibolites rocks (Frémion et al., 2016; Table V.S2).

2.2.2.2. Influence of solid/liquid (S/L) ratio and pH on metals solubilization. To explain the mechanisms implicated in metallic elements solubilization, batch extraction experiments were conducted using dried reservoir sediments (40°C) at various concentrations and pH values. Sediments were tested using 50 mL of 0.2 µm filtered reservoir water in polyethylene tubes sealed with a lid. Samples were then intensively shaken (180 rpm) on a rotating device during 12 days corresponding to the pseudo-equilibrium of solubilization, as determined following preliminary kinetic monitoring (data not shown). A first and significant step of solubilization takes place at the beginning of the experiments, in few hours (1 to 4 h). At the sluicing temporal scale (24 h), up to 87% of total metal solubilization was reached (data not shown). In order to test the impact of S/L ratio over metallic elements release, the sediments concentrations were chosen at 0.05; 0.1; 0.5; 1; 2; 4; 5 and 8 g.L⁻¹. The pH values of these solutions remained unfixed, with an average value of 7.2 pH units. On another hand, the influence of pH variable over metallic elements release was tested within a range of 4 to 10 pH units. For these experiments, the S/L ratio of the solutions was fixed at environmentally relevant concentration for such operation (i.e., 1 g.L⁻¹) and remained constant. All the resuspension experiments were performed at room temperature (i.e., 22 ± 2°C). Following the contact period, suspensions were centrifuged at 8,000g for 15 min. After centrifugation, the supernatant was filtered at 0.2 µm (Nylon), acidified using concentrated Normapur nitric acid, and conserved at 4°C until analysis. Determination of metallic elements was performed with the same device and following protocol as for water samples.

2.2.2.3. Sequential extractions procedures. Two distinct sequential extractions procedures were performed on 6 of the above characterized reservoir sediments samples, either for cationic and anionic (As) elements. Both protocols were performed on 0.5 g of dried sediments. For As speciation, the protocol used was based on Babar Javed et al. (2013) work. Seven operationally-defined fractions were obtained: F1 = loosely adsorbed As (extracted with 1 M sodium acetate); F2 = strongly adsorbed As (extracted with 1 M sodium phosphate); F3 = As bound to carbonates (extracted with 1 M sodium acetate, pH 5); F4 = As co-precipitated with amorphous oxyhydroxides (extracted with 0.175 M ammonium oxalate + 0.1 M oxalic acid, pH 3); F5 = As co-precipitated with crystalline oxyhydroxides (extracted with 0.2 M ammonium oxalate buffer + 0.1 M ascorbic acid, pH 3.25 according to Wenzel et al. (2001)); F6 = metals bound to organic matter/sulphides (released from sample by hydrogen peroxide + 1 M ammonium acetate extraction, pH 2); and F7 = residual metals.

For cationic species, the accelerated BCR protocol proposed by Pérez-Cid et al. (1998) permitted to obtain four operationally-defined fractions: F1 = exchangeable metals (extracted with 0.11 M acetic acid); F2 = metals bound to Al-Fe-Mn oxides and hydroxides (extracted with 1 M hydroxylamine hydrochloride, pH 2; it corresponds to F4/5 fraction in the anionic extraction protocol); F3 = metals bound to organic matter/sulphides (released from sample by hydrogen peroxide 30% + 1 M ammonium acetate extraction, pH 2; it corresponds to F6 fraction in the anionic extraction protocol); and F4 = residual metals (corresponding to F7 fraction in the anionic extraction protocol).

The residual fraction obtained from the two described protocols underwent the same procedure than for total metal determination, i.e., microwave-assisted nitric/hydrochloric/hydrofluoric (5/2/1) acids digestions in closed Teflon® beakers. Hydrofluoric acid complexation step was performed successively using a saturated 55.5 g.L⁻¹ boric acid solution (6 mL). The final solution volume, obtained by adding ultrapure water, was 50 mL. All digestion procedures were performed in triplicates and consequently obtained solutions were filtered at 0.2 µm (Nylon) before analysis. Dissolved sediments-associated As, Cd, Cr, Cu, Ni and Pb were then analyzed using graphite furnace atomic absorption technique in an inert argon flow on a Varian SpectrAA-880 spectrometer (Zeeman background correction). Flame atomic absorption measurements were performed for total Zn determination on a Varian SpectrAA-220 spectrometer operating at maximum sensitivity with air/acetylene mixture and deuterium correction. Both cited spectrometers were equipped with single element hollow cathode lamps. Al, Fe, Mn and Si total contents were determined using Agilent 4200 MP-Atomic Emission Spectrometer in nitrogen plasma. Total trace metal concentrations were expressed in mg.kg⁻¹ dry sediments. Detection and quantification limits were estimated from each extracting solutions containing Normapur nitric acid 2%. Results of analyses showed good reproducibility of the equipment (lower than 8%). The recoveries were satisfactory for all metals regarding their total concentrations (± 20%).

2.2.2.4. Interstitial water sampling. Interstitial water received special attention as it might contain a non-negligible part of metallic contaminants, therefore playing a potential significant role in the changes in chemical content during sluicing events (Atkinson et al., 2007).

It was hence sampled in situ, directly on the surface reservoir sediments samples collected via an Eckman stainless steel grab, using Rhizons material (Rhizon MOM, 10 cm porous part, pore width of 0.15 μm) equipped with needles connected to 10 mL plain vacuum tubes (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005). Three measurements were made in the reservoir (Fig. V.P1-A). As for the water samples collected during the sluicing event, pH, Eh, dissolved Oxygen and conductivity measurements were performed in situ immediately after samples collection. Quantification of the percentage of interstitial water per weight of sediments was performed by weighting sediments before and after heating at 105°C for 24 h, whereas metallic elements were measured using ICP-MS device.

2.3. Data analyses

2.3.1. Suspended sediments and dissolved metallic elements fluxes calculations and uncertainties estimation

For each sampling, estimation of the suspended sediments flux $\varphi_{\text{SS}}(X_i, t)$ (in $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) was obtained by multiplying the average water discharge $Q(X_i, t)$ measured (in $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) with the average SSC $C_{\text{SS}}(X_i, t)$ measured (in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). The total concentration of suspended sediments transported during the sluicing, $\Phi_{\text{SS}}(X_i)$, was obtained by integrating these average fluxes over the time of this operation.

$$\Phi_{\text{SS}}(X_i) = \int_{T_{\text{sluicing}}} \varphi(X_i, t) dt \quad (1)$$

In the same way, the estimation of the total metallic elements transported during this management operation, $\Phi_{\text{ME}}(X_i)$, was obtained by integrating the average metallic fluxes, $\varphi_{\text{ME}}(X_i, t)$ (in $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) over time.

Because water flow measurements and the determination of the suspended sediments or metallic elements concentrations were performed independently from each other, the relative variance of the two average calculated fluxes ($\varphi_{\text{SS/ME}}(X_i, t)$) can be expressed as the sum of the relative variances both related to variables.

$$\sigma(\varphi_{\text{SS/ME}})^2 = \sigma(Q)^2 + \sigma(C_{\text{SS/ME}})^2 \quad (2)$$

Moreover, it can be hypothesized that, for each sampling site, $\sigma(\varphi_{\text{SS/ME}})^2 = \sigma(\Phi_{\text{SS/ME}})^2$ because the highest water flow, suspended sediments and metallic elements concentrations significantly contribute to the total fluxes. According to the literature, a 30% total uncertainty over the calculated fluxes will be taken into account in this work (10% over the water flow measurement + 20% related to the suspended sediments or metallic elements concentrations determination) (Le Coz et al., 2012; Antoine et al., 2013).

2.3.2. Statistical and modeling analyses

The data were statistically analyzed using Systat 13.1 software in order to determine the factors controlling the mobility of the metallic elements. Data used for such analyses were the inflow, outflow, SSC, pH, Eh, dissolved Oxygen, conductivity, DOC, NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Al, Fe, Mn, Mg, Si, As, Cr, Ni, Pb, Cd, Cu, Zn, Ca, Na, K. All variables were log-transformed to be close enough to normality, except inflow, outflow, conductivity, pH and dissolved Oxygen. Principal Component Analysis (PCA) was performed on the Pearson correlation matrix and was used as a descriptive tool. A varimax rotation was applied for a better representation of the variables on the factors. It was completed by Partial Least Squares (PLS) regression in order to test dependencies between metallic elements dissolved concentrations and the water flow as well as with the SSC. Thus, the variables to be explained are the elements contents and the explicative variables are either the water flow or the SSC.

Visual MINTEQ 3.0 software was used for metallic elements speciation determination during current exploitation and sluicing operation. Calculations were performed taking into account the above-cited chemical species, pH, Eh and OM content through the NICA-Donnan model. Equilibrium with atmospheric CO_2 was also assumed. The possibility of solid phases precipitation was considered from Saturation Indices (SI) calculations, defined regarding the Ion Activity Product (IAP) and the solubility product (K_s) according to the following equation:

$$\text{SI} = \log \frac{\text{IAP}}{K_s} \quad (3)$$

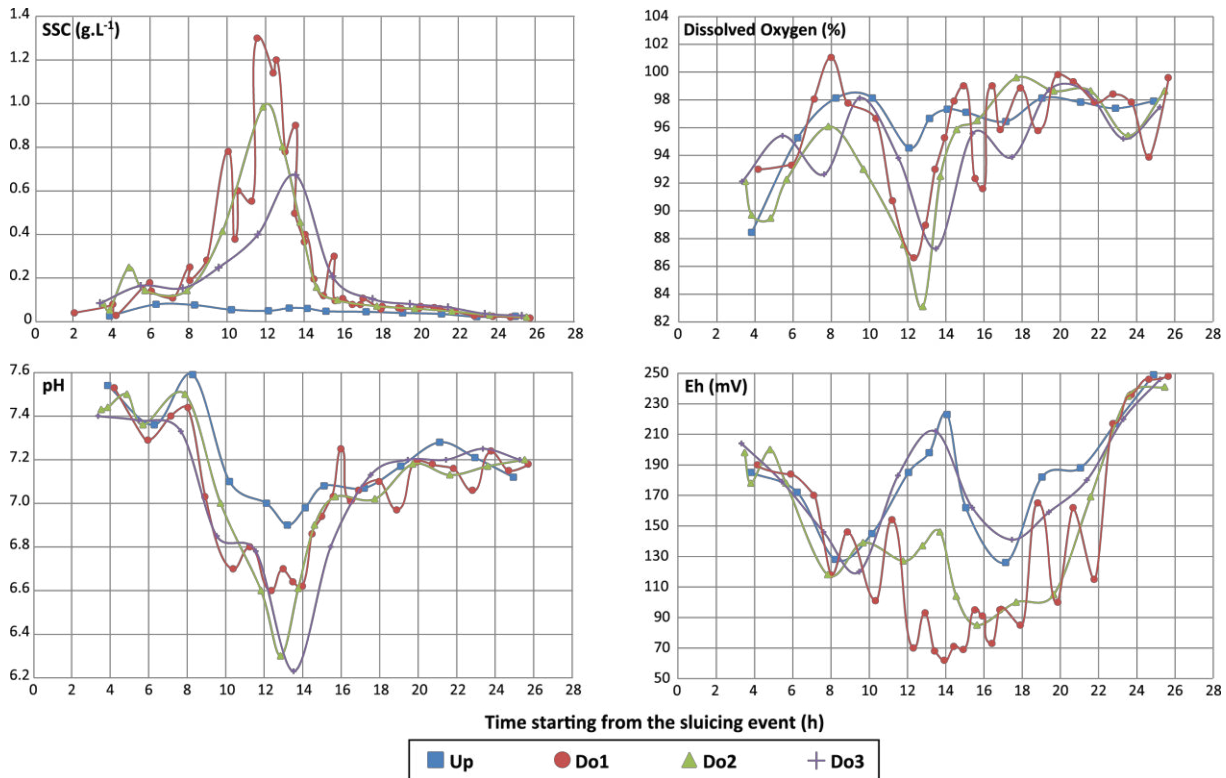


Figure V.P3. Evolution of SSC (g.L^{-1}) along with the pH, dissolved Oxygen (% $_{\text{saturation}}$) and Eh (Ag/AgCl reference, mV) of the water column during the sluicing event.

3. Results

3.1. Spatial and temporal evolutions of SSC during reservoir sluicing

Upstream from the dam (station Up), only slight variations in SSC could be observed during the whole sluicing episode: min-max values were respectively 22–79 mg.L^{-1} (Fig. V.P3). On the contrary, in the downstream river, two maxima SSC were distinguished with time: an initial small maximum, observed at $T = 6$ h, while the reservoir was beginning to empty; a second sharp peak, at $T = 12$ h, while the reservoir was half emptied and the outflow reached $250 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Indeed, at station Do1, concentrations reached respectively 0.18 and 1.3 g.L^{-1} , i.e., 6 and 43 times the SSC measured at the beginning of the sluicing operation. Measurements at the Do2 station showed a synchronous and similar evolution than for Do1 with the maximum SSC at 0.98 g.L^{-1} . At the Do3 station, the maximum sediments discharge was observed 1 h later than for Do1 and Do2 stations, reaching a maximum value of 0.67 g.L^{-1} . These times elapses are related to the distance between the different sampling sites (Do1/Do2 = 2 km; Do2/Do3 = 5.5 km). At all stations, it could be observed that, following the maximum solid material release, the SSC decreased with a similar rate. For the downstream stations as for the upstream one, 8 h were needed for the SSC to regain their initial values. Eventually, the overall values of SSC monitored during the sluicing event did not exceed the 8 g.L^{-1} prefectural quality threshold for which operation should have been stopped.

3.2. Water quality during reservoir sluicing: physicochemical conditions

3.2.1. Monitoring of water parameters' evolutions

The pH of the water column showed important variations during the sluicing event, in accordance with SSC parameter (Fig. V.P3). Indeed, downstream from the dam, a significant lowering of >1 pH unit was observed. This decrease was initially observed at Do1 station, where average values went from 7.5 to 6.7 pH units. It was then more strongly marked at stations Do2 and Do3, for which lowest values were 6.3 pH units. pH variations were stronger for the most downstream stations because this parameter depends on the time of interaction between sediments and water. An overall 0.2 pH unit shift, related to O_2/CO_2 distinct use between nocturnal/diurnal cycle, was observed before and after sluicing.

The spatial and temporal evolutions of the dissolved Oxygen content followed a very similar trend than pH values, being thus well-related with suspended sediments transport (Fig. V.P3). Its content was comprised between 84 up to 103%, which corresponds respectively to 10.7 and 13.1 mg.L⁻¹. Even if values remained far higher than the 6 mg.L⁻¹ prefectural quality threshold, a decrease could nevertheless be observed notably 12 h after valves opening. The evolution of conductivity was opposite to the one described for dissolved Oxygen, with slightly increasing values notably at stations Do1 and Do2 (respectively up to 56.4 and 60.3 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) during the two suspended sediments peaks (data not shown). This variable recovers its background value, around 52 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (observed even at Up station), immediately after the maximum SSC. Regarding the evolution of the Eh parameter, it showed a lowering of almost 100 mV after valves opening at stations Do1 and Do2, indicating more reductive conditions in the water column (Fig. V.P3). Eh values of water samples collected at Do3 and Up stations showed similar tendencies. Finally, DOC variable showed little variations (2.9 ± 0.8 mg.L⁻¹) during the sluicing event (Fig. V.P4). It did not seem to be related to suspended sediments transport, as seen for the previous parameters. For this variable, no significant differences could be observed between the different sampling sites.

3.2.2. Evolution of water column chemical composition

Significant changes were obtained for NH₄⁺ and NO₃⁻ concentrations in the water fraction during the sluicing event. Immediately downstream the dam (station Do1), they exhibited their highest values, respectively 0.8 and 4.0 mg.L⁻¹, when the suspended sediments flux was the strongest (T = 6 and 12h) (Fig. V.P4). Such NH₄⁺ values were 300 fold higher than the concentrations measured before and after maximum sediments discharge. In a lesser extent, the dissolved concentrations of Ca²⁺, Mg²⁺ and Na⁺ were also enhanced by the massive suspended sediments release (data not shown). For all stations, concentrations remained slightly higher after sediments transit than before, which could be related either to changes in water composition or the fact that the equilibrium might be slow to recover. At station Do1, the maximum dissolved Ca²⁺, Mg²⁺ and Na⁺ concentrations measured after the valves opening were respectively 5.0, 1.9 and 2.4 mg.L⁻¹ (data not shown). Eventually, for all the other major ion species detected in the solution, i.e. Cl⁻, K⁺ and SO₄²⁻, results showed no specific enhancement following sluicing event. The absence of SO₄²⁻ enhancement in the water column highlights the absence of sulphides dissolution related to their low concentrations in the sediments of the reservoir (Frémion et al., 2016).

Spatial and temporal evolution patterns of some dissolved major (Fe and Mn) and trace metals concentrations along the Rhue River were reported in Fig. V.P4. Upstream from the Vaussaire dam, all the elements showed only slight variations, the highest concentrations being measured when the inflow was at its maximum rate and the decrease in reservoir water level was the fastest. On the contrary, downstream from the Vaussaire dam, metallic elements showed more distinct behaviors. At station Do1, while dissolved Fe and Mn average concentrations were respectively of 74 and 31 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, their contents were enhanced by a factor 25 and 15 during the reservoir emptying. Similar tendencies were observed at stations Do2 and Do3, with concentrations reaching 345 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for Fe and 315 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for Mn. Concentrations of Al, notably at Do2 and Do3 stations, showed consistent temporal evolution with the one of Fe and Mn, strongly increasing during the maximum sediments discharge: its concentration reached a maximum of 122 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (data not shown). Concerning trace elements, dissolved As and Ni contents showed similar temporal and spatial evolutions with the ones of Fe and Mn, displaying increased solubilization during the maximum suspended sediments discharge. At station Do1, their average concentrations, respectively of 0.2 and 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, were enhanced by a factor 5 and 2 (Table V.S3). Following the high suspended sediments release, concentrations of the previously mentioned major and trace elements decreased almost immediately with a similar rate for all downstream stations. Except for these two elements, such operation had a low influence on trace elements discharge. Indeed, Cd, Cr, Cu, Pb and Zn concentrations remained low, close to the ones measured under normal functioning, and exhibiting almost similar temporal and spatial evolutions during the whole event.

3.3. Mobility of metallic elements of sediments and interstitial water

The physicochemical conditions of the water column such as the S/L ratio, pH and Eh varied greatly during the sluicing event. They could influence the partitioning of metallic elements between dissolved and particulate phases and their subsequent bioavailability by complexation or competition effects (Calmano et al., 1993; Eggleton and Thomas, 2004; Atkinson et al., 2007). *Ex situ* analyses via resuspension experiments, sequential extractions and interstitial water characterization were performed to investigate their potential impact over metallic elements remobilization.

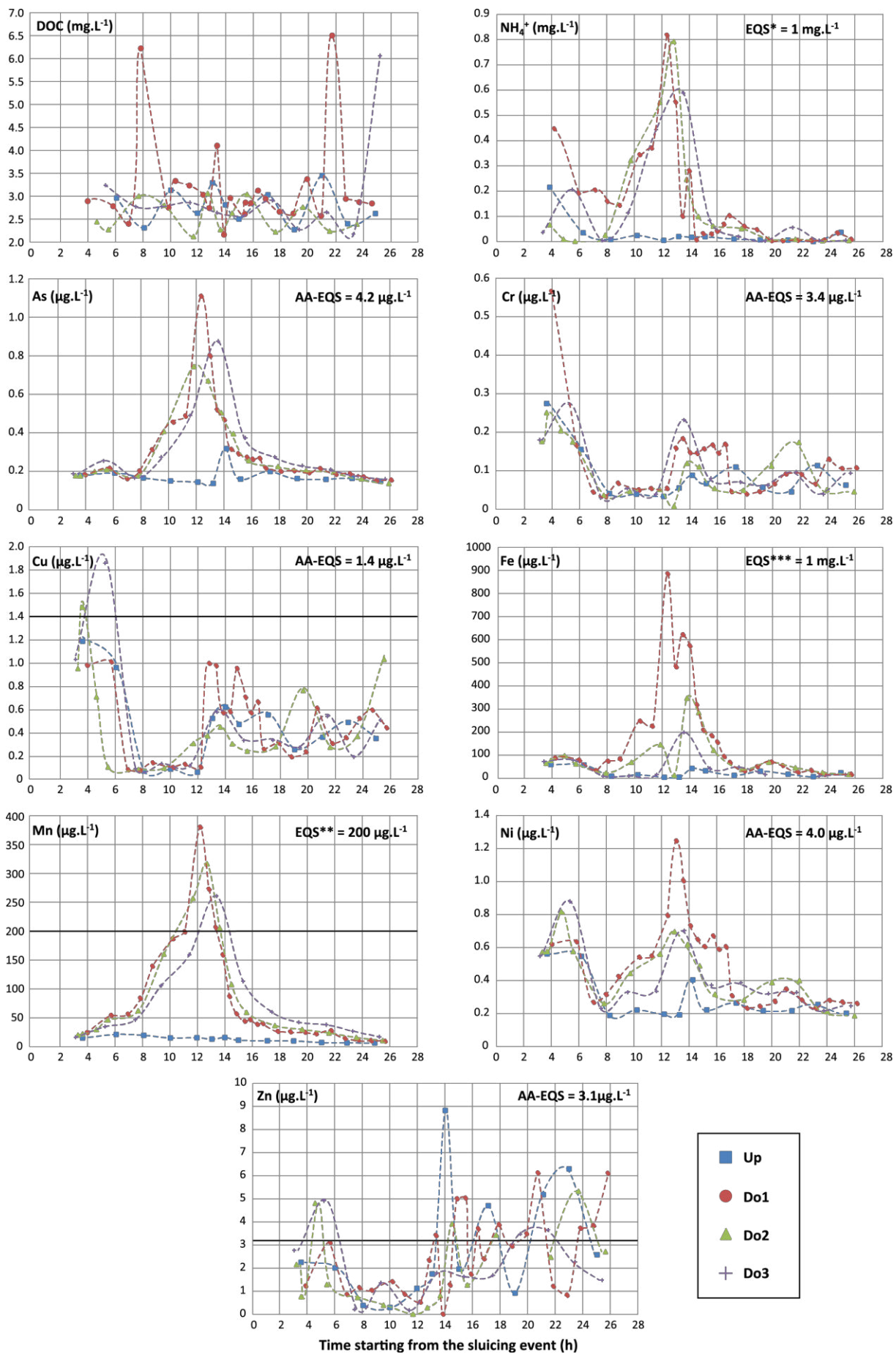


Figure V.P4. Evolution of DOC and chemical species concentrations in the water samples collected during the sluicing operation. Water quality thresholds of E.C., 2013 (*), Howe et al. (2004) (**) and U.S. Environmental Protection Agency (2006) (***) are given in the text and/or represented with the black straight line.

3.3.1. Behavior of sediments-associated metals regarding S/L and pH parameters

Fig. V.P5 shows the solubilization of sediments-associated metallic elements at different S/L ratios and pH values in batch conditions. Results highlighted that, after sediments suspension, S/L ratio decrease led to a strong enhancement in metallic elements discharge. Indeed, As, Cd, Cu and Mn elements solubilization exceeded 10% of sediments-associated total metals content for $S/L < 0.1 \text{ g.L}^{-1}$. For $S/L > 1 \text{ g.L}^{-1}$, metal release barely exceeded 1% of total metal. Given their low concentrations in the sediments, some of the metallic elements are below detection limit, especially at high S/L ratios (Zn, Pb). Thus, results indicate that metal release decreases when sediments suspension quantity increases. Regarding the effect of pH, results indicated that the maximum discharge was obtained in particularly acid or alkaline media (<5 and >9 pH units). Major elements Al and Fe exhibited very similar behavior characterized by a low overall solubilization ($< 1\%$ of total metal), notably in the range 5 to 9 pH units. Higher release was observed for the lowest pH values (<5), which probably corresponds to the dissolution of Al-Fe oxyhydroxides. Such pH decrease and subsequent oxyhydroxides destabilization led to the solubilization of sediments-associated Cd, Mn and Zn trace elements, as well as Ni to a lesser extent. On the contrary, Cr and Pb trace elements showed almost no sensitivity towards pH changes.

3.3.2. Metals fractionation

In the sediments matrix, metals exist in different chemical forms which govern their behavior in terms of chemical interaction, mobility, biological availability and potential toxicity (Tack and Verloo, 1995). Six reservoir sediments samples were therefore analyzed for chemical speciation tests. They exhibited similar metals concentrations with analogous behavior when facing the chemical extractions (Table V.P1), as suggested by the homogeneity of their characteristics along the reservoir (Frémion et al., 2016; Table V.S2). Results demonstrated that the most mobile fraction (F1) was low for almost all trace elements except for Cd and Mn ($>10\%$ of total metal) as well as Zn and Ni to a lesser extent (2 to 5% of total metal). Regarding the amount of metallic elements that are sensitive to redox parameters, the fractions bound to oxides (F2 for cationic elements and F4/F5 for As) were also limited for the majority of the elements, except for As, Cd and Mn, representing respectively 49.6 ± 10.9 , 36.0 ± 8.4 and $33.8 \pm 4.7\%$ of the total metal. The oxidizable fraction (F3 for cationic elements and F6 for As) was significant for all trace metals, especially Cu element for which it represented $27.4 \pm 2.4\%$ of the total Cu, whereas it remained low for major elements. The residual fraction (F4 and F7 respectively for cationic elements and As) contained $>60\%$ of total metallic elements, except for the above cited mobile elements, i.e., As, Cd and Mn. It thus underlined the great importance of mineralogical stable phases, in our case mainly silicates (e.g., augite and diopside) and Ti oxides (e.g., titanomagnetite and anatase), in metals mobility differences (Frémion et al., 2016). In spite of the limitations of these protocols, metals bound to the non-residual fractions are subjected to partial mobility attributed to sorption-desorption as well as dissolution-precipitation phenomena occurring at the sediment interface. Given these results, trace elements theoretical mobility decreased in the order of $\text{Cd} > \text{Mn} > \text{As} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Fe} = \text{Al} > \text{Cr}$.

3.3.3. Sediments interstitial water constituents

It has been estimated that interstitial water represented on average 73% of reservoir sediments weight (min-max = 63 to 78%). The collected interstitial waters ($n = 3$) presented significantly lower dissolved Oxygen and redox potential values (respectively 5.7 to 7.7 mg.L^{-1} and -94 to -70 mV) than in the water column. It attests that the reduction process, which characterizes early diagenesis steps, is occurring. The pH values were intermediate between the average $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ of the sediments of the reservoirs (5.4 ± 0.4) and the one of the water column (7.7 ± 0.4) (Table V.S2). Moreover, interstitial waters presented a rich organic fraction, as DOC average value was $10.0 \pm 6.3 \text{ mg.L}^{-1}$. Eventually, regarding their metallic content, results showed that they contained non-negligible As, Fe and Mn content, their concentrations being respectively 7.2, 10,697 and 1,436 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Table V.P1). For all the other metallic elements, concentrations were low (Table V.P1) as they are poorly enriched at the watershed scale and/or they are massively trapped in the sediments matrix, which reduce their mobility.

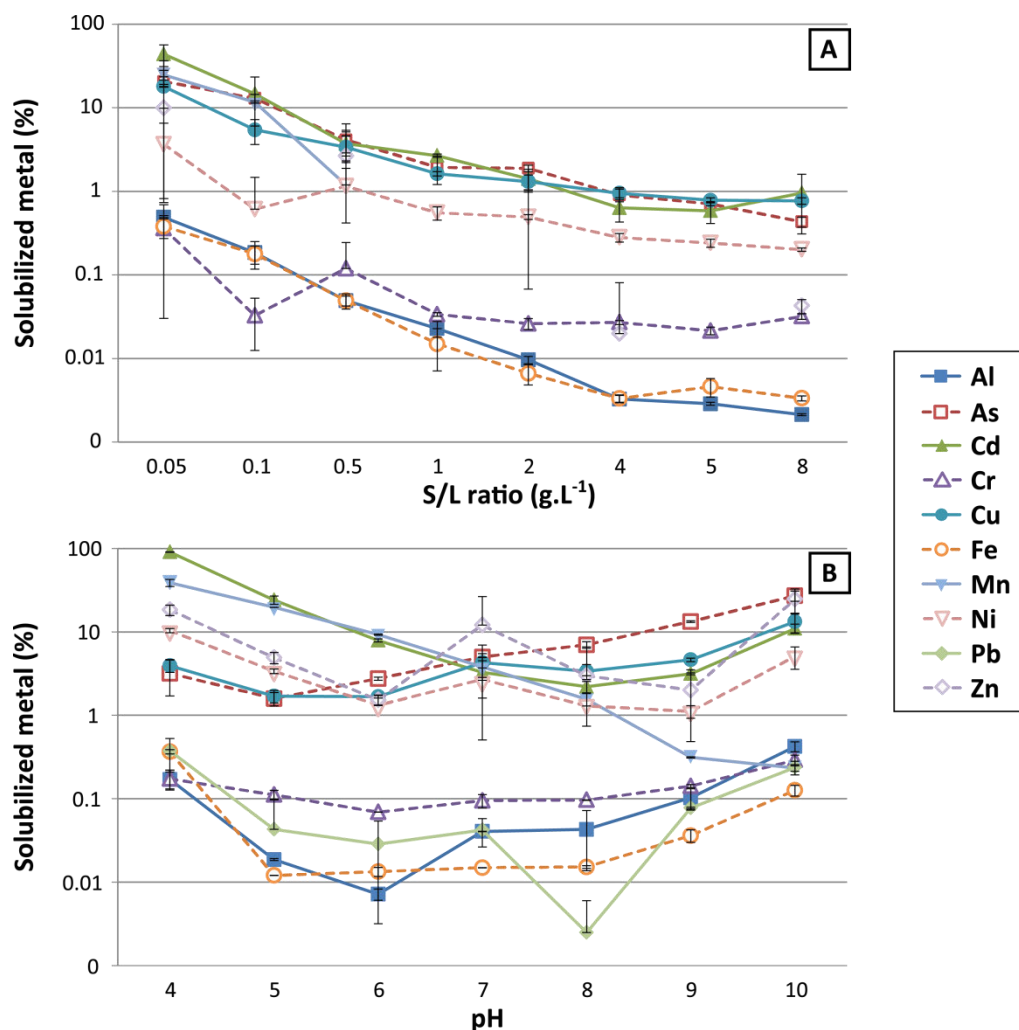


Figure V.P5. Evolution of dissolved metal percentage as a function of (A) S/L ratio (experiment performed at pH = 7.2) and (B) pH (experiment performed with S/L = 1 g.L⁻¹, pH adjusted using HNO₃ 15 M/NaOH 1 M). Experiments were performed in duplicates using dry sediments and natural Vaussaire reservoir water.

4. Discussion

4.1. Quantification of suspended sediments fluxes during sluicing and comparison with routine exploitation

During the sluicing event, in only few hours (Fig. V.P3), suspended matter values increased up to 300 times the inter-annual mean suspended sediments discharge, estimated at 4.6 mg.L⁻¹ according to the Do1 station monitoring over the 2014–2015 period (Table V.S3). This last indicator, defined as the ratio of the total amount of suspended load to the total water volume discharged in one hydrological year, belongs to the lowest range observed in the literature (Meybeck et al., 2003; Mano et al., 2009). It can be related to the fact that the studied reservoir is located downstream of a large hydroelectric complex, preventing most of sediments flows, except during specific management (sluicing, flushing) and/or exceptional hydrological events (floods). Furthermore, the Vaussaire watershed is covered by broad-leaved forests stabilizing the riverbanks and therefore reducing the soils erodibility (Römken et al., 2001; Descroix and Mathys, 2003).

During the sluicing operation, suspended sediments values were almost constant at Up station (Fig. V.P3). On the contrary, downstream from the Vaussaire dam, most of the total sediments delivery occurred in the form of 2 pulses with different intensities. The first increase in SSC might be attributed to the release of sediments deposited immediately beside the bottom valves. The second discharge corresponds to the transit of most of the sediments accumulated in the reservoir through time.

It has been demonstrated by the analysis of sluiced sediments grain size, whose average median diameter (D50) was $45.0 \pm 14.6 \mu\text{m}$, which is consistent with the average D50 of the reservoir sediments ($45.9 \pm 15.2 \mu\text{m}$) (Frémion et al., 2016). When calculating the total suspended sediments fluxes $\Phi_{\text{SS}}(X_i)$, it was estimated that almost 755 tons of sediments (dry weight, 30% uncertainty) entered in the reservoir during the whole sluicing event, while $>4,500$ tons (dry weight, 30% uncertainty) were released in the downstream Rhue River. Taking as hypothesis that only a negligible part of the entering sediments resettled in the reservoir, approximately 3,745 tons of the total discharged sediments came from the reservoir (between the two dams). Over the two first kilometers, i.e., between stations Do1 and Do2, $>16\%$ of the total sediments were already redeposited. This percentage increased up to 25% 5.5 km further, as around 3,400 tons of sediments remained transported by the river at station Do3.

When comparing the 2015 sluicing induced sediments release with the ones from previous operations, it is noticeable that the quantity of sediments discharged differs strongly from one year to another (Fig. V.S2). Between 2003 and 2007, the tendency was clearly to the reduction of such discharge (15,000 to 6,200 tons), which is related to the progressive remobilization of sediments stock deposited in the reservoir since the construction of the dam in 1952. In 2009, 2010 and 2012, the quantity of suspended sediments released was stabilized between 1,200 and 1,600 tons (dry sediments, 30% uncertainty) (Fig. V.P1-C; Fig. V.S1). In 2015, such quantity was twice higher than the ones observed in 2010 and 2012 sluicing events. These differences can be explained by (i) the time between the 2015 operation and the latest one in 2012; (ii) the fact that, from one year to another, the water discharge is different inducing variations in quantities of remobilized sediments, affecting therefore the efficiency of the sluicing, and (iii) the management of upstream dams, so that the amount of sediments to remobilize is more or less important from one year to another.

To spatially distinguish the influence of sluicing management on the sediments distributed in the reservoir and the evolution of the solid matter supply, 2008 and 2014 bathymetric surveys were analyzed using the triangulation method with linear interpolation performed using the Surfer software. Taking into account only the sediments of the thalweg as they are the only ones displaced during the sluicing event, three distinct areas in the reservoir could be distinguished. First, an accumulation area located in its upstream part, up to $-1,050$ m from the dam (Fig. V.P1-C; Fig. V.S1), whose sediments stock rose with time. It suggests that, in this area, the 3 sluicing operations that occurred between 2008 and 2014 did not permit to reduce sediments stocks. It might be due to an insufficient water flow rate, reservoir conformation or size. Second, there is a transition area, which corresponds to the intermediate part of the reservoir, between $-1,050$ and -550 m from the Vaussaire dam (Fig. V.P1-C; Fig. V.S1). In this area, equilibrium occurs between sediments settling and transport, depending mostly on the intensity of the inflow. On the contrary to the two above cited areas, the last part of the reservoir, from -550 m to the facing dam, was subjected to erosion: sediments stock is progressively decreasing with time (Fig. V.P1-C; Fig. V.S1). It is thus very probable that most of the sediments released during the sluicing events came from this last area.

4.2. Factors explaining metallic elements partitioning behavior during the sluicing event

4.2.1. Metallic elements solubilization

The quantity of dissolved metals, determined by integrating the average metallic fluxes $\phi_{\text{ME}}(X_i, t)$ (in $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$) over time, represented 100 g to >2.7 tons respectively for Cd and Fe (Table V.P1). It was compared with the total metal contained in sediments released downstream, estimated as the product of the total mass of sediments remobilized and their average metallic concentration. The resulting percentage, characterizing the metal solubilized, highlights that mobility decreased in the order of $\text{Mn} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cr} = \text{Al}$ (Table V.P1). This metallic solubilization is likely to be due to three processes: (i) interstitial water release from the sediments; (ii) metal desorption from the sediments particles and (iii) dissolution of metal-bearing phases. Given that a total of 4,500 tons of sediments transited during the sluicing operation, it could be calculated that almost 0.011 hm^3 of interstitial water were released. The subsequent calculated (and probably over-estimated) quantities of metallic elements coming from interstitial water during the sluicing event were compared with the ones observed in the water column. Results indicate that interstitial water accounted for 0 to 4.4% of the dissolved metal content (Table V.P1), which was consistent with Saulnier and Mucci (2000) work. It therefore implies that metal desorption from sediments and dissolution of host phases are the major processes responsible for the dissolved metals concentrations. The intensity of these processes is highly dependent on metallic elements inherent different aptitudes to solubilization linked to their speciation.

Table V.P1. Ex situ (sequential extractions) and in situ (sluicing event) evaluation of metallic elements and DOC mobility. Calculations were performed for dry sediments. Quantities of metals and DOC solubilized during sluicing operation and associated percentage of solubilization are expressed with 30% uncertainty. na: not available.

		Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	DOC	
Concentration in the reservoir sediments (n = 13, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		67,942 \pm 8,420	9.1 \pm 2.0	0.40 \pm 0.12	149.2 \pm 15.7	27.6 \pm 2.2	63,062 \pm 4,559	1,531 \pm 335	59.3 \pm 4.0	16.7 \pm 4.8	150.3 \pm 12.8	na	
Sequential extractions: percentage of total metal (n = 5, %)	F1	F1	0.07 \pm 0.02	0.77 \pm 0.18	25.83 \pm 3.18	0.02 \pm 0.01	1.01 \pm 0.06	0.06 \pm 0.01	12.56 \pm 2.24	2.30 \pm 0.66	0.26 \pm 0.24	5.01 \pm 1.01	na
		F2	na	40.20 \pm 2.95	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		F3	na	3.94 \pm 0.33	na	na	na	na	na	na	na	na	na
	F2	F4	1.47 \pm 0.25	26.50 \pm 3.52	35.97 \pm 8.41	0.12 \pm 0.08	3.62 \pm 0.98	2.55 \pm 0.35	33.77 \pm 4.72	2.77 \pm 2.56	2.37 \pm 1.22	7.32 \pm 1.74	na
		F5		23.12 \pm 7.63									na
	F3	F6	2.87 \pm 0.78	3.66 \pm 0.80	17.39 \pm 6.96	3.86 \pm 1.03	27.42 \pm 2.38	5.43 \pm 1.22	10.33 \pm 5.80	5.52 \pm 1.19	24.79 \pm 8.59	8.39 \pm 2.02	na
F4	F7	74.17 \pm 5.58	11.52 \pm 1.85	13.52 \pm 3.30	82.89 \pm 13.21	61.40 \pm 5.00	74.51 \pm 5.55	25.08 \pm 4.10	81.11 \pm 8.10	80.99 \pm 11.24	72.32 \pm 7.11	na	
Water column: quantity of metal solubilized and DOC during sluicing (12 < n < 26, kg)	Up		277	2.6	0.12	1.3	7.0	369	201.4	4.3	0.1	38.8	41,191
	Do1		278	4.8	0.11	1.7	6.6	2,686	1,435.2	7.3	0.1	32.8	115,750
	Do2		264	4.8	0.11	1.4	6.0	1,369	1,471.6	6.69	1.2	26.9	35,502
	Do3		427	5.1	0.11	1.6	7.9	746	1,369.5	6.57	0.9	30.5	42,189
Water column: percentage of solubilization during sluicing (12 < n < 26, %)	Up		0.09	6.23	6.51	0.19	5.59	0.13	2.92	1.61	0.15	5.74	na
	Do1		0.09	11.64	6.14	0.25	5.31	0.95	20.83	2.74	0.18	4.85	na
	Do2		0.09	11.70	5.94	0.2	4.85	0.48	21.35	2.51	1.64	3.98	na
	Do3		0.14	12.43	5.95	0.24	6.35	0.26	19.87	2.47	1.14	4.51	na
Interstitial water: concentration of metallic elements and DOC (n = 3, $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			69 \pm 21	7.2 \pm 5.0	0.01 \pm 0.01	0.4 \pm 0.1	0.04 \pm 0.07	10,697 \pm 5,425	1,436.3 \pm 405.1	1.4 \pm 0.2	0.1 \pm 0.1	<LQ	9,969 \pm 6,338
Interstitial water: contribution to released metal and DOC during sluicing event (n = 3, %)			0.27 \pm 0.08	1.65 \pm 1.13	0.13 \pm 0.04	0.28 \pm 0.06	0.01 \pm 0.01	4.36 \pm 2.21	1.10 \pm 0.31	0.21 \pm 0.03	0.50 \pm 0.23	0	0.09 \pm 0.06

Fractions sensitive to pH and redox conditions play a key role during such event as they contain a significant part of metals and are subjected to partial mobility (Calmano et al., 1993; Atkinson et al., 2007). Indeed, during the maximum sediments transit, the pH and redox sensitive Fe and Mn metals as well as associated As and Ni elements, were significantly released in the dissolved phase. This behavior is positively linked with the dissolution of Fe and Mn oxides occurring when Eh values decrease (Antić-Mladenović et al., 2011; Rinklebe et al., 2016). Such results were in line with the increase of metallic elements spills following the remobilization of sediments subjected to reductive conditions, which is characteristic from early diagenesis (Salbu and Steinnes, 1994). This reduction phenomenon was mainly observed at stations Do1 and Do2, for which dissolved Oxygen and Eh values were significantly lower than for usual conditions. As Eh is an integrative parameter, depending not only on Oxygen concentration but also on redox sensitive chemical couples, whose reactions rate greatly vary according to the media properties (temperature, pH, complexation species...), it might explain why it did not immediately recover its background value after massive suspended sediments transit (Fig. V.P3). Regarding pH changes, representing 6 times the natural 0.2 pH units daily variations, Fig. V.P5-B indicates that it plays a key role on the metals partitioning between dissolved and particulate phases. Indeed, the decrease of 1 pH unit, as measured during the sluicing event, can notably favor Mn mobility through Mn-oxides destabilization (Dzombak and Morel, 1990). Modeling experiments also demonstrated that such pH lowering modifies metals speciation by favoring the occurrence of free and generally highly toxic chemical forms and reduces organic matter complexation (Table V.S4). Organic matter may also oxidize during sediments resuspension, therefore leading to the release of associated metals into the water column at a more or less rapid rate. This phenomenon is mainly dependent on the dissolved Oxygen content, which can explain its lowering during the massive suspended sediments discharge and the fact that it recovers its initial background value almost immediately after it. Eventually, in addition to pH and Eh, the changes in overall S/L ratio have to be taken into account. Indeed, after sediments remobilization, the S/L ratio were low compared to the one encountered for sediments settled at the bottom of the reservoir. Actually, the lower is the ratio, the higher is the metal solubilization. Yet, the measured S/L ratio are typically the ones in which metals discharge from sediments matrix is the highest (Fig. V.P5). All the elements are sensitive to the S/L ratio variable, notably As, Cd, Cu and Mn, which is consistent with Bordas and Bourg (2001) work performed on river sediments.

Overall, a good agreement is observed between the in situ behavior of the trace elements with their theoretical mobility given by the different fractions of sequential extractions (Table V.P1). Indeed, during the sluicing operation, the dissolved fractions of the most theoretically mobile elements, e.g., As, Cd, Mn and Zn were significantly higher than those observed for the most stable elements, Cr and Pb. It highlights that, in the studied case, given the media conditions and the origin of the metallic elements, direct desorption of metals from sediments surface, representative of the exchangeable fraction, is therefore the main factor explaining metals mobility.

Another interesting observation is that Fe was the only element for which dissolved concentrations decreased significantly between stations Do1 and Do3 (Table V.P1). Indeed, mainly solubilized under the Fe(II) form, it passed through the Fe(III) form with the distance (Do2/Do3) as highlighted by Visual MINTEQ modeling results (Table V.S4). Decrease in the Fe dissolved concentration through time can thus be attributed to the formation of precipitates, i.e., ferrihydrite, goethite, hematite, magnetite... as demonstrated by Visual MINTEQ calculations (Table V.S4). On the contrary, all the other metallic elements were persistent in the dissolved phase. Thus, their re-sorption or precipitation onto particles is slow, which might be related to the physicochemical conditions, as well as the variable binding surfaces of oxyhydroxides which can result in differences in the stability of the elements. Indeed, given modeling results, pH decrease during the operation maintains free forms, lowering resorption process. Competitive interactions of cations and dissolved ligands presence might have also influenced metals partitioning. This is the case for Al element, subjected to high complexation with Si, which can explain its persistent solubilization.

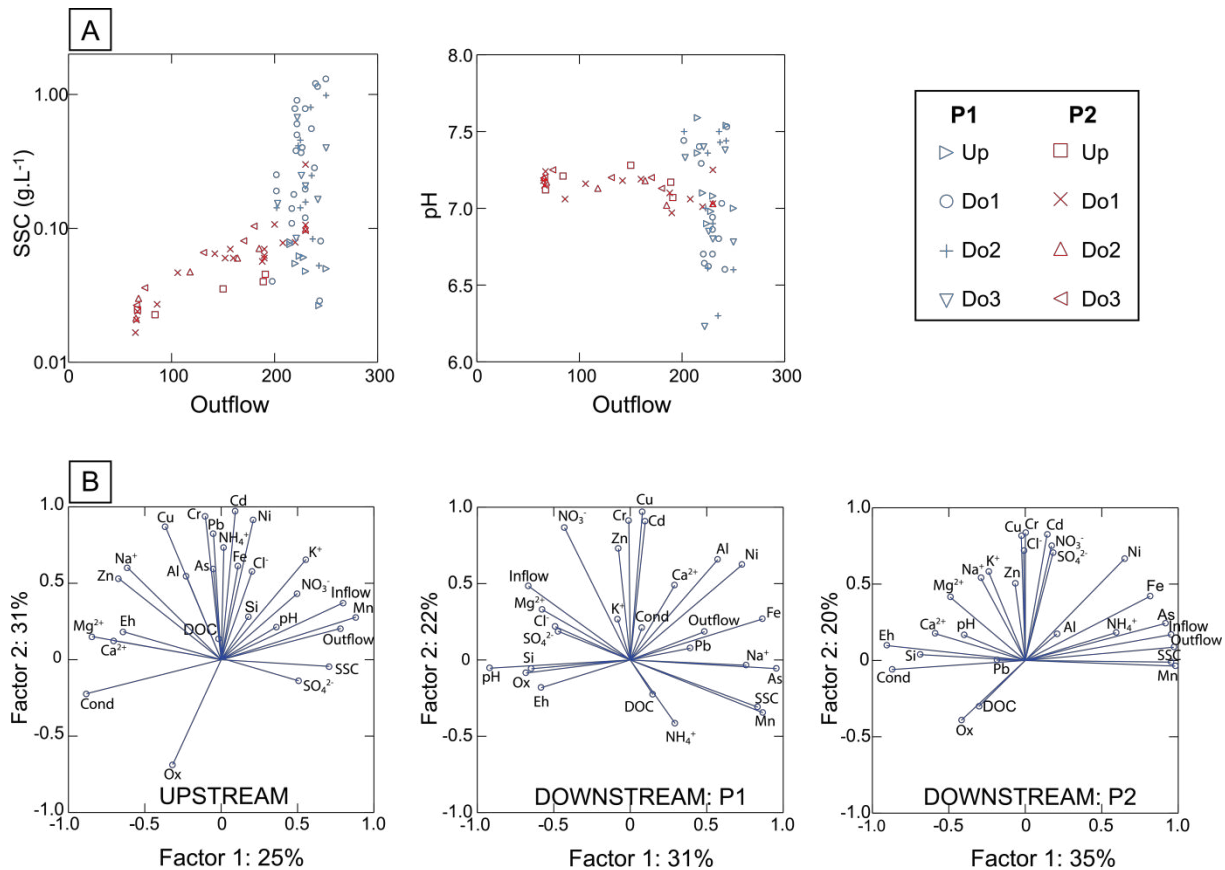


Figure V.P6. (A) Evolution of SSC and pH variables accordingly to outflow; (B) Representation of the principal component analysis (PCA) loadings of log-transformed data during the sluicing event.

4.2.2. Relationships between sluicing development and spatial and temporal metallic elements spills

Major elements concentrations observed upstream and downstream from the dam during sluicing event were significantly different from the ones of the routine exploitation (Fig. V.P3; Table V.S3). For example, the average concentrations of Al and Mn increased by a factor 2 to almost 10 at Up station during this operation. Mn and Fe average values were also respectively multiplied by 6 and 7 between Up and Do1 stations during such event, whereas they exhibited similar annual average values (routine exploitation, 2014–2015 period). Trace elements showed maximum concentrations barely exceeding the ones of current management. In both current and exceptional conditions, most of these maximum values were obtained while the SSC was the highest.

Yet, results undoubtedly pointed out that water flow and SSC variables, occurring differentially upstream and downstream from the dam due to the development of sluicing operation, spatially and temporally drove physicochemical conditions and most of metallic elements behavior. This hypothesis was strengthened when representing the evolution of the physicochemical parameters along with the water flow variable (Fig. V.P6-A). For example, parameters such as SSC and pH were linearly related to the water flow upstream from the dam during the entire event. On the contrary, for the samples collected downstream from the dam, they evolved (i) independently from this water flow in the period P1 ($T < 15$ h) characterized by almost constant water flow and a high suspended sediments release (Fig. V.P6-A blue; Fig. V.P2) but (ii) linearly with the flow during the period P2 ($T > 15$ h) for which the water flow was subjected to a strong decrease due to the lowering of rainfalls (Fig. V.P6-A red; Fig. V.P2). To study this correlation and evaluate the impact of both water flow and SSC on dissolved metal evolution, PCA and PLS regression statistical analyses were performed. Due to the distinction between the data belonging to the two periods P1 and P2, they were statistically considered separately in order to respect the homogeneity of the variables.

PCA representations performed on the Pearson correlation matrixes highlighted the presence of two main factors explaining up to 56% of the total variance (Fig. V.P6-B). The first factor was mainly based on the evolution of SSC and associated elements, notably Mn, sharing common behavior. The second factor of the PCA, free of the suspended sediments influence and explaining approximately 20% of the total variance, consisted in the common evolution of most of the trace metallic elements, notably Cu, Cr and Cd. Such statistical analysis demonstrated that S/L ratio through balance between water flow and SSC is the key variable controlling both physicochemical conditions (pH, Eh and dissolved Oxygen) and metallic elements discharge. Indeed, by inducing the local release of massive amount of suspended sediments in P1 period independently on the water flow, sluicing management changed the relationships between physicochemical conditions, water parameters and composition.

The fine sediments entrained downstream, only influenced by the management steps and reservoir emptying (water level lowering speed, time of valves opening...), leads mainly to S/L ratio and pH changes, both favoring solubilization of sediments-associated chemical elements (As, Fe and Mn). On the contrary, both in P2 period and upstream from the dam, SSC are limited so that transported elements become directly dependent on the water flow as it controls sediments resuspension. Thus, the overall quantity of sediments resuspended/resettled and subsequent variations in metallic elements residence time are driven by resuspension energy changes through water flow variations.

PLS regression confirmed the impact of water flow and the SSC over water physicochemical parameters variations and the solubilization of some metallic elements. During the whole event, SSC remained $\leq 1.3 \text{ g.L}^{-1}$, favoring metallic elements mobility and leading to a significant decrease in the dissolved Oxygen concentration which may reflect the oxidation of the high organic fraction of the reservoir sediments during their remobilization. PLS also demonstrated that temporal and spatial pH evolutions downstream from the dam are negatively correlated with the SSC ($p < 0.001$), so that it is clearly linked with the sluicing development. The higher the S/L ratio the lower the pH of the suspension is, because of the natural slightly acidic pH of the sediments (Table V.S2). In accordance with Fig. V.P3, PLS confirmed the significant influence of suspended matter over As, Fe and Mn concentrations ($p < 0.009$). These elements are negatively correlated with the redox conditions in the system. It is consistent with the release of dissolved Fe and Mn oxides in the reservoir during the sluicing event. Finally, regarding NH_4^+ low enhancement during the event, it is again related to the suspended sediments release ($p = 0.001$). It could be linked with the mineralization of organic matter, preponderant in Vaussaire reservoir sediments, which is known to be a key factor for NH_4^+ production in the environment (Bowden, 1984).

4.3. Water quality changes and implications for biota

During the sluicing event, SSC measured downstream from the dam temporarily (~10 h) exceeded the highest water quality guidelines (up to 25 mg.L^{-1}) recommended by EU regulation (E. C., 2006). Even if it is difficult to compare annual guidelines with punctual values (Bilotta and Brazier, 2008), it has to be taken into account that such SSC were two to three orders of magnitudes higher than the natural variations recorded during the year, from 0.2 mg.L^{-1} at low flow to the fullest 86 (Up) and 94 mg.L^{-1} (Do1) during flood events (respectively in September and March 2015; Table V.S3). Given the SSC measured compared to routine conditions as well as duration of exposure, one can therefore expect at least temporary stress on aquatic biota for example through organ abrasion or migration alteration (Gray and Ward, 1982; Lloyd et al., 1987; Doeg and Milledge, 1991; Bergstedt and Bergersen, 1997; Bilotta and Brazier, 2008; Kemp et al., 2011; Brignoli et al., 2015; Kjelland et al., 2015; Baoligao et al., 2016). Nevertheless, by limiting the quantity of sediments delivered through controlled and frequent management, the most severe effects of SSC is significantly reduced (Garric et al., 1990; Espa et al., 2015), as highlighted by local reports attesting the overall poor influence of sluicing operations over fish and benthic organisms since 2009 (Versanne-Janodet and Remon, 2010; Versanne-Janodet, 2013). As for dissolved Oxygen, largely related to SSC, concentrations remained higher than the prefectural sluicing guideline level (6 mg.L^{-1}) as well as EU regulation (E. C., 2006), attesting from the good oxygenation of the medium, the Oxygen saturation index remaining higher than 82% during the whole reservoir sluicing operation. Eventually, given DOC low concentrations, unaffected by the sluicing operation, no stress effect could be hypothesized. Except for NH_4^+ and NO_3^- , all dissolved ions showed concentrations in the same range during the sluicing event than during the usual reservoir functioning. Downstream from the dam, NH_4^+ concentrations showed significant enhancement, similarly reported in other world rivers following flood events due to pollution from agricultural runoff (Zonta et al., 2005). Nevertheless, values did not exceed the 1 mg.L^{-1} threshold used for flushing and dredging operations above which marked toxicity has already been demonstrated (E. C., 2006). Moreover, given the water pH, only a small percentage of NH_3 is present.

The 1 pH unit decrease measured during massive sediments release decrease this NH_3 content, which can be estimated to 0.002 mg.L^{-1} at Do1 station during the NH_4^+ peak. NO_3^- dissolved content was similarly enhanced, which was already observed during other sluicing survey (Hug Peter et al., 2014). While it accounted for >95% of the total dissolved inorganic nitrogen in usual conditions (nitrite concentrations were below detection limit), it represented only 70% of it during massive suspended sediments discharge.

Results regarding dissolved metals impacted by sluicing event indicated that solubilization was low during the operation, all trace elements concentrations being below the EQS levels (Fig. V.P4; E.C., 2013). This is mostly related to their natural origin, the fact that they are mainly trapped in sediments matrix, as well as the frequent management of the reservoir, limiting the intensity of metallic elements spills. Additional modeling experiments were hence performed to better investigate sluicing management diverse effects on short and long-term changes in metals speciation (Table V.S4). Results indicated that Cr element, naturally present under the Cr(VI) form (CrO_4^{2-} and HCrO_4^- representing respectively 85 and 12% of total metal) in the reservoir, passed through the non-toxic Cr(III) form (Cr(OH)_2^+ and Cr(OH)_3 , respectively up to 25 and 29% of total metal) as a consequence of the decrease in dissolved Oxygen and Eh consequently to sediments release. Moreover, a very significant complexation with organic constituents could be highlighted, representing up to 95% of total dissolved Cr. Therefore, its toxicity was significantly decreased during sluicing operation. As(V) was the only form of As present in the water. Sediments release favored the formation of H_2AsO_4^- instead of HAsO_4^{2-} . Cu, whose concentrations remained low at the reservoir scale, is naturally present under the Cu^{2+} and CuOH^+ forms. During resuspension, a fast and significant increase in the free and therefore toxic Cu^{2+} form was demonstrated, representing >90% of total copper. Complexation with OM represented <5% of total Cu during the whole event given the low pH and DOC concentrations. Eventually, Cd and Ni free form content, representing naturally >90% of their total content, went up to 99% during massive suspended sediments discharge consequently to the decrease in pH. Again, no OM complexes were formed given the pH values. In the same way, Mn is present only in its free form, before, during and after the maximum suspended sediments transit. Concentrations exceeded the overall guidance value of $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ defined by the World Health Organization (Howe et al., 2004) in the Concise International Chemical Assessment Documents (CICADs) for the protection of aquatic species in freshwater environment. Even if little is known about Mn acute toxicity towards aquatic communities, numerous studies pointed out that in the range measured during this sluicing operation, it can favor anemia (Wepener et al., 1992) and the assimilation of the other metallic elements (Stauber and Florence, 1985), affecting survival notably during early life stages of aquatic species (Nix and Ingols, 1981; Nyberg et al., 1995). Al showed values higher than the guideline level defined by the U.S. Environmental Protection Agency (2006) of $87 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, notably at station Do2. Naturally mainly present under the Al(OH)_4^- form, sluicing operation increased its complexation with siliceous species ($\text{AlH}_3\text{SiO}_4^{2+}$, representing up to 73% of total metal). pH decrease led to the formation of free Al^{3+} and hydroxyl forms such as Al(OH)_2^+ and AlOH_2^+ species, which represent the most bioavailable Al forms. The 1 pH unit lowering during suspended sediments transit enhanced its bioavailability (Baker and Schofield, 1982; Baker et al., 1996). Eventually, Fe concentrations during this sluicing event were significantly increased but remained below the 1 mg.L^{-1} threshold defined by the USEPA legislation (U.S. Environmental Protection Agency, 2006). Results from toxicological studies reported the direct toxicity of Fe^{2+} form on aquatic organisms and the more indirect effects of Fe^{3+} on habitats and species displacement related to precipitates formation (suspended or redeposited), e.g., notably through gills damage (Andersson and Nyberg, 1984; Leguen et al., 2011).

These concentrations were compared with toxicological studies, notably Fetters et al. (2016) work, focusing on short term resuspension events influence on sediments-associated metals bioavailability and subsequent toxicity towards benthic and epibenthic organisms. Besides the similar changes in overlying water chemistry (pH and dissolved Oxygen content) and Mn release measured after sediments discharge, this study confirmed that resuspension events change the chemistry of suspended sediments particles. Overall, Fetters et al. (2016) conclusions confirmed that during the high suspended sediments discharge, physical stress through habitats clogging, sediments ingestion, gills and other organs damages dominates over chemical changes. On the contrary, sediments show increased chemical toxicity following redeposition phase. It is attributed to the long-term alteration of sediment-water interface, notably regarding metals speciation and subsequent bioavailability enhancement, which can affect aquatic communities.

5. Conclusion

The investigated sluicing event was characterized by the rapid remobilization of sediments whose content did not exceed 1.3 g.L^{-1} . Despite these limited concentrations, in line with the frequent exploitation of the reservoir, 4,500 tons of sediments were discharged downstream in approximately 24 h. Spatial and temporal survey permitted to determine a 25% sediments redeposit in 7.5 km. Such sediments discharge contributed to the significant variations in water physicochemical properties, notably regarding the S/L ratio, pH, Eh and dissolved Oxygen parameters.

Even if the typical response of a watershed to sluicing events cannot be inferred on the basis of a single operation survey, some general conclusions could be drawn, notably regarding the high relationship between such changes and metallic elements mobility. During the massive suspended sediments discharge, As, Fe, Mn and Ni dissolved concentrations reached respectively 1.1, 885, 380 and $1.2 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, representing up to 60 times the values measured during current exploitation. On the contrary, the behavior of other elements such as Cd, Cr or Cu was independent on sluicing development. Chemical fractionation permitted to efficiently predict the in situ behavior of metallic elements and their subsequent concentrations in both particulate and dissolved phases during such management operation. Indeed, extraction and batch experiments results highlighted that physical stress induced S/L ratio, pH and Eh changes which destabilized sediments surface chemical equilibriums, allowing desorption phenomena. Moreover, the decrease in pH favored metals free forms (Al, Fe, Ni) and other speciation changes (As), explaining their persistency in the dissolved fraction through space and time. Even if the water column became more enriched in metallic elements than during the current exploitation, their concentrations remained under the quality guideline thresholds, so that their impact over biota was limited compared to physical changes and major elements. It is related to their natural origin and the fact that they are mainly trapped in stable phases.

Acknowledgements

This research was fully funded by EDF and the Partnership Foundation of the University of Limoges through the Research Chaire “Large Dam Reservoirs and Water Quality” – “Grandes Retenues et Qualité des Eaux” (<http://fondation.unilim.fr/chaire-grqe>). Authors thank Jérôme Crémoux, Rémi Aïo and the technicians from EDF Bort-Les-Orgues as well as Sébastien Versanne-Janodet from the “Maison de l'Eau et de la Pêche” of Neuvic city for fruitful collaboration and data sharing; Catherine Evrard and Gwénoùlé Jouannic for their participation in sampling campaign; Patrice Fondanèche for his help on analyses.

References

- AFNOR, 2001a. Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol: NF T90-015-2, janvier 2000. Qual l'eau 6° Ed Tome 3 Assoc Française norm. Paris, Fr, pp. 85-89.
- AFNOR, 2001b. Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre: NF EN 872/T 90-105-1, Avril 1996. Qual l'eau 6° Ed Tome 2 Assoc Française norm. Paris, Fr, pp. 101-110.
- Andersson, P., Nyberg, P., 1984. Experiments with brown trout (*Salmo trutta L.*) during spring in mountain streams at low pH and elevated levels of iron, manganese and aluminum. Rep. Inst. Freshw. Res. Drottningholm 61, 34-47.
- Antić-Mladenović, S., Rinklebe, J., Frohne, T., Stärk, H.-J., Wennrich, R., Tomić, Z., et al., 2011. Impact of controlled redox conditions on nickel in a serpentine soil. J. Soils Sediments 11 (3), 406-415.
- Antoine, G., Jodeau, M., Camenen, B., Esteves, M., Nemery, J., Lauters, F., 2013. Estimation des flux de matières en suspension lors des chasses hydrauliques de l'Arc de 2006 à 2011. La Houille Blanche 4, 43-49.
- Atkinson, E., 1996. The feasibility of flushing sediment from reservoirs.
- Atkinson, C., Jolley, D.F., Simpson, S.L., 2007. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. Chemosphere 69 (9), 1428-1437.
- Babar Javed, M., Kachanoski, G., Siddique, T., 2013. A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments. Anal. Chim. Acta 787, 102-110.

- Baker, J.P., Schofield, C.L., 1982. Aluminum toxicity to fish in acidic waters. *Water Air Soil Pollut.* 18 (1–3), 289–309.
- Baker, J.P., Sickle, J. Van, Gagen, C.J., De Walle, D.R., Sharpe, W.E., Carline, R.F., et al., 1996. Episodic acidification of small streams in the Northeastern United States: effects on fish populations.
- Baoligao, B., Xu, F., Chen, X., Wang, X., Chen, W., 2016. Acute impacts of reservoir sediment flushing on fishes in the Yellow River. *J. Hydro Environ. Res.*
- Bergstedt, L.C., Bergersen, E.P., 1997. Health and movements of fish in response to sediment sluicing in the Wind River, Wyoming. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 54 (2), 312–319.
- Bilotta, G.S., Brazier, R.E., 2008. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water Res.* 42 (12), 2849–2861.
- Bordas, F., Bourq, A., 2001. Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediments modeling of the results obtained and determination of association constants between the metals and the sediment. *Water Air Soil Pollut.* 128, 391–400.
- Bowden, W.B., 1984. A nitrogen-15 isotope dilution study of ammonium production and consumption in a marsh sediment. *Limnol. Oceanogr.* 29 (5), 1004–1015.
- Brandt, A., 2000. A review of reservoir desiltation. *Int. J. Sediment Res.* 15 (3), 321–342.
- Brignoli, M., Espa, P., Quadroni, S., Torretta, V., Ionescu, G., 2015. Environmental impact of reservoir desilting operation. *UPB Sci. Bull. Ser. D Mech. Eng.* 77 (2), 257–270.
- Brousse, 1972. Notice de la carte géologique au 1/50000 (Riom-Es-Montagne).
- Brousse, 1990. Notice de la carte géologique au 1/50000 (La tour d'Auvergne).
- Calmano, W., Hong, J., Förstner, U., 1993. Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Sci. Technol.* 28 (8–9), 223–235.
- Cantwell, M.G., Burgess, R.M., Kester, D.R., 2002. Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. *Environ. Sci. Technol.* 36 (24), 5328–5334.
- Chang, H.H., Harrison, L.L., Lee, W., Tu, S., 1996. Numerical modeling for sediment pass-through reservoirs. *J. Hydraul. Eng.* 122 (7), 381–388.
- Descroix, L., Mathys, N., 2003. Processes, spatio-temporal factors and measurements of current erosion in the French southern Alps: a review. *Earth Surf. Process. Landf.* 28 (9), 993–1011.
- Doeg, T., Milledge, G., 1991. Effect of experimentally increasing concentration of suspended sediment on macroinvertebrate drift. *Mar. Freshw. Res.* 42 (5), 519.
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M. Surface complexation modeling: Hydrous Ferric Oxide. A Wiley-Interscience publication. Sons JW&, editor. 1990.
- E. C. Directive 2006/44/EC of the European Parliament and of the Council of 6 September 2006 on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life. Official Journal of European Commission, L.264 of 25 September 2006 pp. 20–31.
- E.C. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of 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, Annex I. Official Journal of European Commission, L.226 of 12 August 2013 p. 17.
- Eggleton, J., Thomas, K.V., 2004. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* 30 (7), 973–980.
- Espa, P., Castelli, E., Crosa, G., Gentili, G., 2013. Environmental effects of storage preservation practices: controlled flushing of fine sediment from a small hydropower reservoir. *Environ. Manag.* 52 (1), 261–276.
- Espa, P., Crosa, G., Gentili, G., Quadroni, S., Petts, G., 2015. Downstream ecological impacts of controlled sediment flushing in an Alpine Valley River: a case study. *River Res. Appl.* 31 (8), 931–942.
- Fetters, K.J., Costello, D.M., Hammerschmidt, C.R., Burton Jr., G.A., 2016. Toxicological effects of short-term resuspension of metal-contaminated freshwater and marine sediments. *Environ. Toxicol. Chem.* 9999, 1–11.
- Frémion, F., Bordas, F., Mourier, B., Lenain, J.F., Kestens, T., Courtin-Nomade, A., 2016. Influence of dams on sediment continuity: A study case of a natural metallic contamination. *Sci. Total Environ.* 547, 282–294.
- Friedl, G., Wüest, A., 2002. Disrupting biogeochemical cycles – consequences of damming. *Aquat. Sci.* 64, 55–65.
- Garric, J., Migeon, B., Vindimian, E., 1990. Lethal effects of draining on brown trout. A predictive model based on field and laboratory studies. *Water Res.* 24 (1), 59–65.
- Gray, L.J., Ward, J.V., 1982. Effects of sediment releases from a reservoir on stream macroinvertebrates. *Hydrobiologia* 96 (2), 177–184.

- Gutzmer, M.P., King, J.W., Overhue, D.P., 1996. Environmental impacts in the vicinity of Spencer Hydropower Dam during sluicing activities in the Niobrara River, Nebraska. *Trans. Nebraska Acad. Sci.* 23, 1–8.
- Healy, K.M., Cox, A.M., Hanes, D.M., Chambers, L.G., 1989. State of the practice of sediment management in reservoirs: minimizing sedimentation and removing deposits. *J. Chem. Inf. Model.* 53, 160.
- Hesse, L.W., Newcomb, B.A., 1982. Effects of flushing spencer hydro on water quality, fish, and insect Fauna in the Niobrara River, Nebraska. *North Am. J. Fish. Manag.* 2 (1), 45–52.
- Hotchkiss, R.H., 1990. Reservoir sedimentation and sediment sluicing: Experimental and Numerical analysis. University of Minnesota, Minneapolis.
- Howe, P., Malcolm, H., Dobson, S., 2004. Manganese and Its Compounds: Environmental Aspects. World Health Org., Geneva.
- Hug Peter, D., Castella, E., Slaveykova, V.I., 2014. Effects of a reservoir flushing on trace metal partitioning, speciation and benthic invertebrates in the floodplain. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16 (12), 2692–2702.
- Ibragimov, A., Walna, B., Siepak, M., 2013. Effects of Flooding on the contamination of floodplain sediments with available fractions of trace metals (Western Poland). *Pol. J. Environ. Stud.* 22 (1), 131–140.
- ICOLD, 1999. Committee on Reservoir Sedimentation, Sedimentation and Sustainable Use of Reservoirs and River Systems, Bulletin Preprint-147.
- Kemp, P., Sear, D., Collins, A., Naden, P., Jones, I., 2011. The impacts of fine sediment on riverine fish. *Hydrol. Process.* 25 (11), 1800–1821.
- Kjelland, M.E., Woodley, C.M., Swannack, T.M., Smith, D.L., 2015. A review of the potential effects of suspended sediment on fishes: potential dredging-related physiological, behavioral, and transgenerational implications. *Environ. Syst. Decis.* 35 (3), 334–350.
- Kondolf, G.M., 1997. Hungry water: effects of dams and gravel mining on river channels. *Environ. Manag.* 21 (4), 533–551.
- Kondolf, G.M., Gao, Y., Annandale, G.W., Morris, G.L., Jiang, E., Zhang, J., et al., 2014. Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: experiences from five continents. *Earth's Future* 2, 256–280.
- Le Coz, J., Camenen, B., Peyrard, X., Dramais, G., 2012. Uncertainty in open-channel discharges measured with the velocity–area method. *Flow Meas. Instrum.* 26, 18–29.
- Leguen, I., Peron, S., Prunet, P., 2011. Effects of iron on rainbow trout gill cells in primary culture. *Cell Biol. Toxicol.* 27 (5), 311–319.
- Lloyd, D.S., Koenings, J.P., Laperriere, J.D., 1987. Effects of turbidity in fresh waters of Alaska. *North Am. J. Fish. Manag.* 7 (1), 18–33.
- Mano, V., Nemery, J., Belleudy, P., Poirel, A., 2009. Assessment of suspended sediment transport in four alpine watersheds (France): influence of the climatic regime. *Hydrol. Process.* 23, 777–792.
- Meybeck, M., Laroche, L., Dürr, H., Syvitski, J.P., 2003. Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Glob. Planet. Chang.* 39 (1–2), 65–93.
- Morris, G.L., Fan, J., 1998. In: Professional MH (Ed.), *Reservoir Sedimentation Handbook: Design and Management of Dams, Reservoirs, and Watersheds for Sustainable Use.*
- Newcombe, C.P., Macdonald, D.D., 1991. Effects of suspended sediments on aquatic ecosystems. *North Am. J. Fish. Manag.* 11 (1), 72–82.
- Nix, J., Ingols, R., 1981. Oxidized manganese from hypolimnetic water as a possible cause of trout mortality in hatcheries. *Prog. Fish Cult.* 43 (1), 32–36.
- Nyberg, P., Andersson, P., Degerman, E., Borg, H., Olofsson, E., 1995. Labile inorganic manganese ? An overlooked reason for fish mortality in acidified streams? *Water Air Soil Pollut.* 85 (2), 333–340.
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I., Bendicho, C., 1998. Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Anal. Chim. Acta* 360, 35–41.
- Poirel, A., 2001. La gestion des sédiments par chasse (1) : retour d'expérience sur quelques aménagements hydrauliques alpins. *La Houille Blanche* 6-7, 55–61.
- Rinklebe, J., Antić-Mladenović, S., Frohne, T., Stärk, H.-J., Tomić, Z., Ličina, V., 2016. Nickel in a serpentine-enriched Fluvisol: redox affected dynamics and binding forms. *Geoderma* 263, 203–214.
- Römkens, M.J.M., Helming, K., Prasad, S.N., 2001. Soil erosion under different rainfall intensities, surface roughness, and soil water regimes. *Catena* 46 (2–3), 103–123.
- Salbu, B., Steinnes, E., 1994. *Trace Elements in Natural Waters.* CRC Press.
- Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Appl. Geochem.* 15 (2), 191–210.

- Seeberg-Elverfeldt, J., Schluter, M., Feseker, T., Kolling, M., 2005. Rhizon sampling of pore waters near the sediment-water interface of aquatic systems. *Limnol. Oceanogr.* 3, 361–371.
- Stauber, J.L., Florence, T.M., 1985. Interactions of copper and manganese: A mechanism by which manganese alleviates copper toxicity to the marine diatom, *Nitzschia closterium* (Ehrenberg) W. Smith. *Aquat. Toxicol.* 7 (4), 241–254.
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Mikkelsen, O., Billon, G., 2015. Dynamic behaviour of trace metals in the Deûle River impacted by recurrent polluted sediment resuspensions: from diel to seasonal evolutions. *Sci. Total Environ.* 506-507, 585–593.
- Tack, F.M.G., Verloo, M.G., 1995. Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: a review. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 59 (2–4), 225–238.
- Tigrek, S., Aras, T., 2011. In: Press, C. (Ed.), *Reservoir Sediment Management*. U.S. Environmental Protection Agency, 2006. National Recommended Water Quality Criteria. Office of Water, Office of Science and Technology.
- Van den Berg, G.A., Meijers, G.G., Van der Heijdt, L.M., Zwolsman, J.J., 2001. Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *Water Res.* 35 (8), 1979–1986.
- Versanne-Janodet, S., 2013. Etude hydrobiologique de la Rhue dans le TCC de Vaussaire. Résultats 2012 et bilan de la période 2008–2012. MEP and EDF, Neuvic, France.
- Versanne-Janodet, S., Remon, E., 2010. Etude de la qualité biologique de la Rhue en aval de la retenue de Vaussaire (15) – Etat final après vidange et confrontation à l'état initial. MEP and EDF, Neuvic, France.
- Vörösmarty, C.J., Meybeck, M., Fekete, B., Sharma, K., Green, P., Syvitski, J.P., 2003. Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. *Glob. Planet. Change* 39 (1–2), 169–190.
- Walling, D.E., Fang, D., 2003. Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Glob. Planet. Chang.* 39 (1–2), 111–126.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., 2001. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 436 (2), 309–323.
- Wepener, V., Van Vuren, J.H.J., DuPreez, H.H., 1992. Effect of manganese and iron at a neutral and acidic pH on the hematology of the banded tilapia (*Tilapia sparrmanii*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 49 (4), 613–619.
- White, R., 2001. Evacuation of Sediments from Reservoirs [Internet]. Thomas Telford Ltd.
- Zonta, R., Collavini, F., Zaggia, L., Zuliani, A., 2005. The effect of floods on the transport of suspended sediments and contaminants: a case study from the estuary of the Dese River (Venice Lagoon, Italy). *Environ. Int.* 31, 948–958.

6. Supplementary Material

Table V.PS1. Composition of certified reference materials SLRS-5 (in $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) as well as limits of Detection (LD) and Quantification (LQ) of ICP-MS device concerning major and trace metallic elements. na: not available.

		Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Si	Zn
LD ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		1.15	0.006	0.003	0.025	0.416	9.05	0.06	0.279	0.027	39.56	3.807
LQ ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)		1.69	0.012	0.007	0.042	0.554	24.69	0.13	0.384	0.041	86.95	4.768
SLRS-5 Certified	mean	49.54	0.413	0.006	0.208	17.412	91.26	4.33	0.476	0.081	na	0.845
	StD	5.0	0.039	0.001	0.023	1.300	5.80	0.18	0.064	0.006	na	0.095
SLRS-5 Measured	mean	51.68	0.424	<LQ	0.198	15.561	97.03	4.27	0.475	0.080	na	<LD
	StD	1.29	0.007	<LQ	0.004	0.548	3.78	0.14	0.058	0.001	na	<LD

Table V.PS2. Sediments and bedrocks composition and comparison with French quality guidelines (French Decree 08/09/2006, NOR : DEVO0650505A). Metallic elements were determined in <63 μm sediments fraction. Trace elements are expressed in $\mu\text{g.g}^{-1}$ (dry sediments), Al, Fe, Mn, Si and OM in % and grain size in μm . OM content and $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ of the sediments were determined on <2mm fraction (Frémion et al. 2016). Enrichment Factors were calculated using the

$$EF = \left(\frac{[\text{trace element}]_{\text{sample}}}{[\text{Al}]_{\text{sample}}} \right) \times \left(\frac{[\text{Al}]_{\text{reference}}}{[\text{trace element}]_{\text{reference}}} \right)$$

With [trace element] and [Al] respectively the concentrations of trace element and aluminum, the reference corresponding to the local geochemical background. na: not available.

		Vaussaire reservoir (n = 13)	Reglementary level	Natural geochemical background (n = 5)	Enrichment Factor
Al	min	4.59	na	7.21	na
	max	7.93		9.48	
As	min	5.27	30	0.00	2.95
	max	15.47		1.80	10.66
Cd	min	0.24	2	0.13	0.96
	max	0.82		0.48	2.98
Cr	min	115.34	150	7.03	1.24
	max	187.42		351.90	2.70
Cu	min	22.18	100	5.46	1.15
	max	34.05		46.47	2.59
Fe	min	4.03	na	1.58	1.10
	max	7.30		10.41	1.84
Mn	min	0.10	na	0.02	1.15
	max	0.30		0.18	2.76
Ni	min	47.26	50	5.97	1.22
	max	66.90		92.08	2.52
Pb	min	8.72	100	4.33	0.57
	max	39.87		27.42	2.47
Si	min	12.75	na	19.47	0.49
	max	24.98		33.75	1.17
Zn	min	129.67	300	43.45	1.19
	max	176.10		186.50	2.25
OM	min	12.10	na	1.16	na
	max	36.08		2.10	
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	min	4.83	na	na	na
	max	6.34			
Grain size (μm)	min	26.69	na	na	na
	max	85.71			

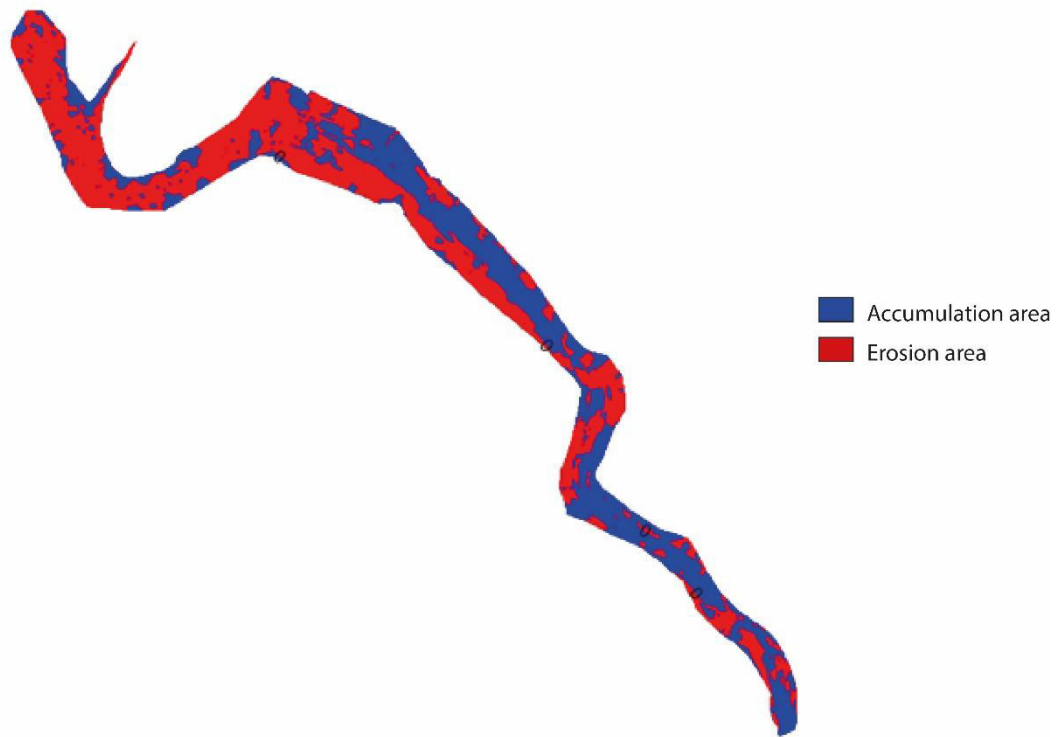


Fig. V.PS1. Altitude variations between 2008 and 2014 bathymetric surveys.

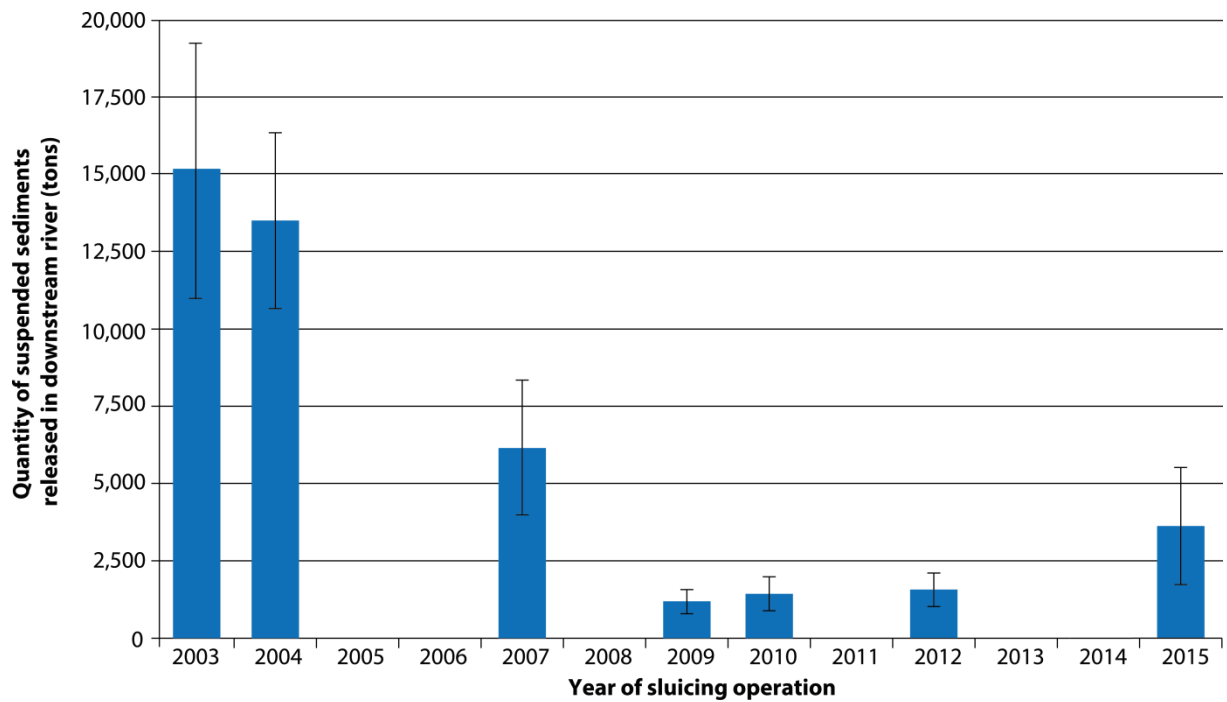


Fig. V.PS2. Quantity of suspended sediments (tons, dry weight) discharged in downstream Rhue River during sluicing events (EDF, pers. Communication).

Table V.PS3. Evolution of SSC (mg.L^{-1}) and metallic elements concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) between current and exceptional management at stations Up and Do1. Comparison with water quality guidelines defined by different international legislations: European Community (E.C. 2006, 2013), US Environmental Protection Agency (U.S. Environmental Protection Agency 1986, 1988) and World Health Agency (Howe et al. 2004); n: number of samples analyzed; <LQ: below the limit of quantification. na: not available.

STATION		SSC		Al		As		Cd		Cr		Cu		Fe		Mn		Ni		Pb		Zn	
		Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1	Up	Do1
CURRENT MANAGEMENT	<i>n</i>	266	286	185	190	185	190	185	190	185	190	185	190	185	190	185	190	185	190	185	190	185	190
	<i>mean</i>	5.3	4.6	10.5	10.6	0.4	0.4	<LQ	<LQ	0.1	0.1	0.8	0.9	30.9	33.7	1.6	1.9	0.4	0.4	<LQ	<LQ	2.7	2.1
	<i>STD</i>	8.2	7.6	3.2	4.6	0.2	0.2	<LQ	<LQ	0.1	<LQ	0.2	0.2	17.8	16.9	2.0	2.2	0.2	0.1	<LQ	<LQ	1.6	1.1
	<i>min</i>	0.2	0.3	6.7	4.8	0.2	0.2	<LQ	<LQ	0.1	<LQ	0.5	0.6	6.4	4.8	0.2	0.1	0.3	0.3	<LQ	<LQ	0.9	0.7
	<i>max</i>	85.9	94.0	17.8	18.7	0.8	0.9	0.01	0.01	0.2	0.2	1.1	1.2	61.3	54.3	6.4	6.2	0.7	0.5	0.2	0.1	5.9	4.0
SLUICING	<i>n</i>	13	26	13	26	13	26	13	26	13	26	13	26	13	26	13	26	13	26	13	26	13	26
	<i>mean</i>	48.1	283.5	20.9	20.7	0.2	0.3	0.01	0.01	0.1	0.1	0.5	0.5	24.3	181.8	12.8	86.4	0.3	0.5	<LQ	<LQ	2.9	2.6
	<i>STD</i>	18.7	345.7	26.2	13.9	0.0	0.2	<LQ	<LQ	0.1	0.1	0.3	0.3	19.1	222.9	4.8	94.2	0.1	0.3	<LQ	<LQ	2.6	1.7
	<i>min</i>	22.7	16.7	4.4	3.3	0.1	0.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.1	0.1	4.2	<LQ	6.3	9.2	0.2	0.2	<LQ	<LQ	0.3	<LQ
	<i>max</i>	79.2	1300	104.6	78.3	0.3	1.1	0.02	0.02	0.3	0.6	1.2	1.0	59.5	885.3	21.2	380.2	0.6	1.2	0.1	<LQ	8.8	6.1
European Community	25		na		4.2		0.08		3.4		1.4		na		na		4		1.2		3.1		
USEPA	na		87		150		0.25		74 Cr(III)/ 11 Cr(VI)		na		1000		na		52		2.5		120		
WHO	na		na		na		na		na		na		na		200		na		na		na		

Table V.PS4. Visual MINTEQ modeling results describing the evolution of metal speciation and potential precipitates formation before and during sluicing operation. Numbers in brackets refers to Saturation Indices. FA: Fulvic Acid.

		BEFORE SLUICING	DURING SLUICING		
		Do1	Do1	Do2	Do3
Al	AlOH ²⁺	0.1	0.9	1.6	9.8
	Al(OH) ₂ ⁺	1.2	9.8	11.1	9.2
	Al(OH) ₃ (aq)	8.7	12.8	7.9	5.8
	Al(OH) ₄ ⁻	89.2	30.5	8.7	5.6
	AlH ₃ SiO ₄ ²⁺	0.9	46.0	70.6	75.4
	PRECIPITATES	Al(OH) ₃ (4.1); Al ₂ O ₃ (5.2); Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄ (7.7); Alunite (2.8); Boehmite (3.9); Diaspore (5.6); Gibbsite (4.7); Halloysite (13.6); Imogolite (11.0); Kaolinite (15.8)	Al(OH) ₃ (4.3); Al ₂ O ₃ (5.5); Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄ (9.0); Alunite (4.0); Boehmite (4.0); Diaspore (5.7); Gibbsite (4.8); Halloysite (13.8); Imogolite (11.3); Kaolinite (15.9)	Al(OH) ₃ (2.9); Al ₂ O ₃ (2.6); Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄ (4.0); Alunite (1.0); Boehmite (2.6); Diaspore (4.3); Gibbsite (3.4); Halloysite (10.8); Imogolite (8.3); Kaolinite (12.9)	Al(OH) ₃ (4.8); Al ₂ O ₃ (6.5); Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄ (0.8); Boehmite (4.5); Diaspore (6.2); Gibbsite (5.4); Halloysite (14.6); Imogolite (12.2); Kaolinite (16.8)
As	H ₂ AsO ₄ ⁻	29.0	58.1	77.7	79.0
	HAsO ₄ ²⁻	71.0	41.9	22.3	21.0
Cd	Cd ²⁺	96.4	99.0	97.4	99.3
	FA-Cd	2.2	0.6	0.9	0.4
Cr	CrO ₄ ²⁻	85.2	0	0	0
	HCrO ₄ ⁻	11.5	0	0	0
	Cr(OH) ₂ ⁺	0	24.1	6.7	26.9
	Cr(OH) ₃ (aq)	0	35.0	5.3	17.6
	Cr ³⁺	0	0.1	0.1	0.2
	CrOH ²⁺	0	19.9	8.8	45.1
	FA-Cr(III)	0	21.0	79.1	10.1
PRECIPITATES				Cr(OH) ₃ (0.7); Cr ₂ O ₃ (1.7); FeCr ₂ O ₄ (2.4)	
Cu	Cu ²⁺	59.1	90.0	92.7	95.2
	CuOH ⁺	30.0	6.4	4.2	3.4
	Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	4.9	0.1	0.1	0.1
	FA-Cu	3.9	3.4	2.9	2.1
	PRECIPITATES	Brochantite (3.0); Cupric ferrite (23.7); Langite (0,8); Tenorite (1.8)	Cupric ferrite (19.5)	Cupric ferrite (16.3)	Cupric ferrite (19.8)
Fe	FA-Fe(II)	0	0.1	0.3	0.1
	FA-Fe(III)	0.2	0.1	0.9	0.1
	Fe(OH) ₂ ⁺	98.3	5.1	18.6	73.8
	Fe ²⁺	0	99.7	80.0	25.7

	PRECIPITATES	Ferrihydrite (7.0); Goethite (9.7); Hematite (21.7); Maghemite (19.9); Magnesioferrite (13.7); Lepidocrocite (8.8)	Fe ₃ (OH) ₈ (9.2); Ferrihydrite (6.0); Goethite (8.7); Greenalite (10.5); Hematite (19.8); Hercynite (13.3); Lepidocrocite (7.8); Maghemite (12.0); Magnesioferrite (10.1); Magnetite (26.0)	Fe ₃ (OH) ₈ (3.7); Ferrihydrite (4.4); Goethite (7.1); Greenalite (3.3); Hematite (16.7); Hercynite (8.1); Lepidocrocite (6.3); Maghemite (8.9); Magnesioferrite (6.6); Magnetite (20.5)	Fe ₃ (OH) ₈ (7.6); Ferrihydrite (6.1); Goethite (8.8); Greenalite (4.8); Hematite (20.1); Hercynite (12.5); Lepidocrocite (8.0); Maghemite (12.3); Magnesioferrite (9.7); Magnetite (24.4)
Ni	Ni²⁺	99.3	99.9	99.8	99.9
	FA-Ni	0.1	0.1	0.1	0.1

ERRATUM

Les auteurs signalent que la méthodologie employée pour calculer les pourcentages de solubilisation à la station Up présentés dans la Table P1 n'est pas suffisamment rigoureuse pour estimer fidèlement la fraction solubilisée durant la chasse. A cette station, les conditions développées ne peuvent en effet pas être assimilées à celles mises en jeu au sein d'un réacteur fermé puisque les éléments métalliques entrants ne proviennent pas exclusivement de la Rhue.

1.2 Suivi d'une chasse d'hydrocurage de plus faible importance en janvier 2016

1.2.1 Optimisations méthodologiques

Lors de la première opération de chasse, le suivi du transit des éléments métalliques à quatre stations du bassin a permis de préciser leur aptitude à la solubilisation et leurs différences de comportement en fonction des conditions physicochimiques. Néanmoins, des incohérences ont pu être mises en évidence lors de l'exploitation des résultats et des calculs de flux, les teneurs en MES étant temporairement supérieures à la station de prélèvement Do2 par rapport à Do1 durant la vidange de la retenue. Il a également été supposé que le pic de MES mesuré pendant le passage du bouchon sédimentaire n'a pas été échantillonné au moins au point Do2, ce qui expliquerait les pourcentages de sédiments redéposés élevés par rapport aux observations qui ont été faites sur le terrain le jour suivant l'opération. Bien que la dynamique d'échange des MES avec le lit du cours d'eau et les quantités de sédiments remobilisés/redéposés puissent être très différentes d'une année à l'autre, il est donc apparu important d'optimiser le suivi en augmentant le nombre de prélèvements afin de préciser l'impact du fonctionnement des ouvrages hydroélectriques sur le cours d'eau aval lors d'une telle opération. Ainsi, lors du suivi d'une seconde opération de chasse, réalisée mi-janvier 2016, les prélèvements aux points Do1 ont été réalisés toutes les 15 min, toutes les 30 min au point Do2, et toutes les heures au point Do3 (Fig. V.1B). Tout comme lors de la chasse de mars 2015, des prélèvements indépendants complémentaires ont été réalisés par le laboratoire indépendant MEP à la station du tronçon aval la plus proche de l'ouvrage. Les mesures physicochimiques et le conditionnement des échantillons ont été effectués de la même manière que lors du suivi de 2015 (cf. V.1).

1.2.2 Évolution des conditions hydrologiques

La Figure V.1A présente les évolutions comparées de la cote de la retenue ainsi que des débits entrants, sortants et déversés au cours de l'opération de 2016. Contrairement à l'opération de mars 2015 qui avait fait suite à des débits intenses sur une période de temps courte en lien avec des précipitations soutenues et la fonte des neiges, la chasse de 2016 a pu être déclenchée à la suite de précipitations plus faibles mais continues. Malgré ces différences de débits entrants, leurs déroulements en termes de gestion présentent de nombreuses similitudes.

Le barrage déverse plus de 10 h avant le déclenchement officiel de l'opération de chasse car le débit entrant est supérieur à $66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En revanche, à ce stade, il reste inférieur aux $110 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ minimaux réglementaires, empêchant le lancement de l'opération de chasse. Les $40 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ supplémentaires nécessaires pour atteindre cette valeur seuil ont été apportés artificiellement 6 h avant le lancement officiel de la chasse grâce à la dérivation des eaux provenant du lac de Lastiouilles via la conduite forcée de l'usine d'Auzerette ainsi que l'évacuateur de crue (Fig. III.8-orange) via le Taurons.

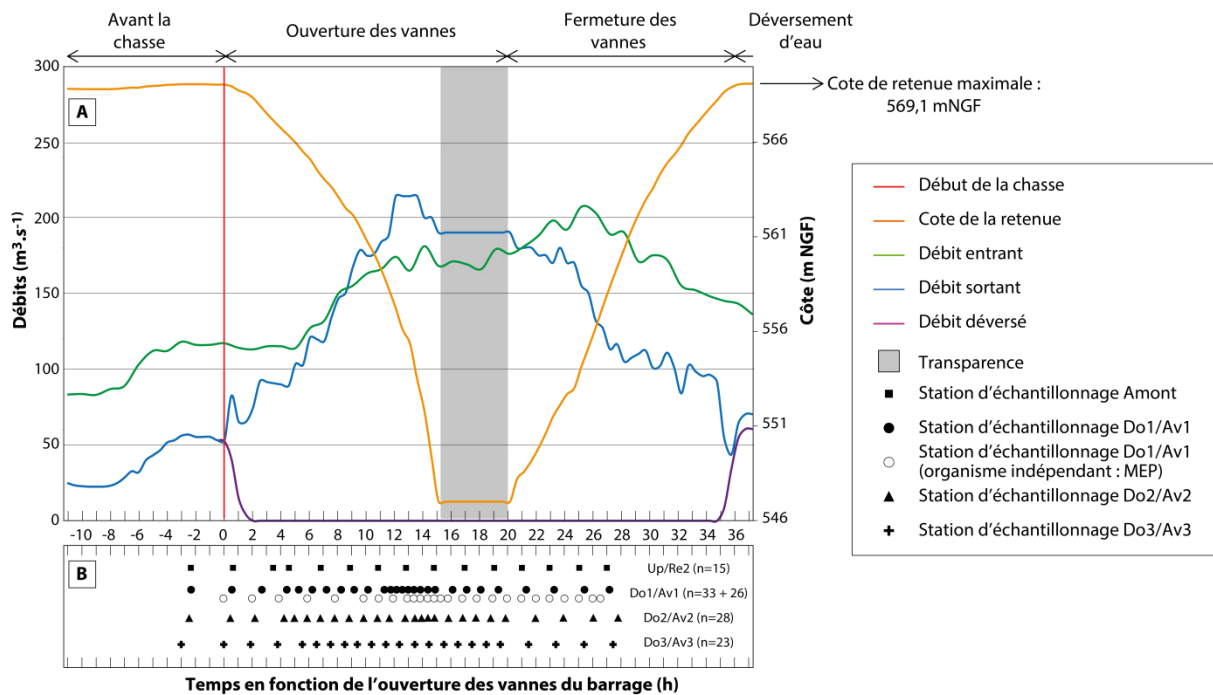


Figure V.1. Suivi de l'opération de chasse de la retenue de Vaussaire réalisée en janvier 2016. (A) Hydrogramme des étapes de vidange et remplissage de la retenue ; (B) Stations d'échantillonnage et fréquence de prélèvement.

Du fait des apports artificiels, le débit sortant augmente de manière significative, passant de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ au début du déversement à $55 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ au moment du lancement de l'opération, soit environ trois fois moins que lors de la chasse de 2015 au même stade de l'opération. Les vannes de fond du barrage sont alors progressivement ouvertes et la retenue vidangée en 16 h environ, ce qui est similaire avec l'opération de l'année précédente. Suite à la reprise des précipitations, le débit entrant augmente de nouveau de façon quasiment linéaire et continue 6 heures après l'ouverture de ces vannes : il atteint un maximum de $205 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, soit $50 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ de moins qu'en 2015. Le débit sortant augmente toujours et atteint son maximum ($210 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) lorsque la retenue est vidée de moitié, tout comme l'année précédente. Une fois la retenue entièrement vide et l'ouvrage transparent, le régime torrentiel est maintenu pendant 5 h (en fonction du débit entrant $\sim 175 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Ensuite, les vannes de fond de l'ouvrage sont progressivement refermées, ce qui provoque le (re-)remplissage de la retenue en environ 16 h, soit 3 h de plus qu'en 2015. Ce mode de gestion a été choisi pour provoquer une diminution progressive de débit au sein du tronçon aval, et ainsi ne pas piéger les poissons sur les berges. Enfin, grâce aux apports d'eau naturels et artificiels, les débits entrants sont maintenus supérieurs à $66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ afin de conserver l'étape terminale de déversement d'eau de manière à déplacer le plus loin possible de l'ouvrage les sédiments ayant été chassés au cours de l'opération.

1.2.3 Evolutions des teneurs en MES et COD ainsi que des paramètres physicochimiques

MES : les résultats du suivi de l'opération de chasse mettent en évidence que la majorité des sédiments sont mobilisés lorsque la retenue est à moitié vide, ce qui est conforme aux observations réalisées lors de la première chasse (Fig. V.2). Les concentrations maximales en MES mesurées aux points de prélèvement Do1 et Do2 sont identiques et égales à $0,39 \text{ g.L}^{-1}$. À la station Do3, le pic de concentration atteint $0,31 \text{ g.L}^{-1}$. Il est intéressant de noter qu'à l'aval immédiat de l'ouvrage, ces teneurs sont trois fois inférieures à celles observées lors de la première chasse. Ceci peut s'expliquer par le fait que la retenue présente vraisemblablement une charge sédimentaire mobilisable réduite essentiellement composée des sédiments accumulés durant un an depuis la chasse de 2015. De plus, il faut aussi prendre en compte que les débits mis en jeu lors de cette seconde opération sont modérés par rapport à ceux de 2015, de fait moins favorables à l'érosion et à la remobilisation du matériel sédimentaire.

À l'amont, les concentrations en MES restent faibles lors de l'ensemble de l'opération puisqu'elles sont comprises entre 20 et 70 mg.L^{-1} . Dans le cours d'eau aval, les concentrations en MES sont jusqu'à deux ordres de grandeur supérieures aux concentrations classiquement mesurées en période d'exploitation courante ($2\text{-}10 \text{ mg.L}^{-1}$). Ainsi, d'après les travaux de Newcombe & Jensen (1996), de telles teneurs en MES peuvent temporairement générer un stress envers les organismes aquatiques (stress de niveau 4 à 5 envers les espèces piscicoles, ce qui correspond à un effet subléthale modéré). Enfin, d'un point de vue spatio-temporel, l'augmentation de la fréquence de prélèvement a permis de confirmer que les pics de MES des deux stations aval les plus proches de l'ouvrage sont quasiment simultanés, ce qui est cohérent avec leur faible espacement, le fait que le linéaire soit des gorges encaissées avec une pente importante, et les débits importants mis en jeu. Pour de tels débits, un décalage d'une heure est mesuré entre le pic de MES aux stations Do1-Do2 et celui de Do3.

pH : au cours de l'opération, le pH de la colonne d'eau varie entre 6,75 et 7,15 unités pH (Fig. V.2). C'est au cours du passage du bouchon sédimentaire que la diminution maximale de 0,3 unités pH est mesurée : elle est, en amplitude, plus de trois fois inférieure à celle observée lors de l'opération de 2015. Tout comme lors de la précédente chasse, le pH demeure inférieur à 7 après le passage du pic de MES, ce qui est du même ordre de grandeur que les variations naturelles jour/nuit.

Conductivité : la conductivité du milieu présente un comportement relativement singulier lors de l'opération de chasse (Fig. V.2). Dans un premier temps, elle augmente de manière significative, passant d'une valeur moyenne de $56,3$ à $61,0 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$. Cette augmentation, observée même à l'amont de l'ouvrage, atteste d'un changement léger de la composition des eaux entrant dans la retenue, peut-être dû à la dérivation des eaux plus chargées en espèces ioniques. A l'aval, cette augmentation de conductivité peut être attribuée au relargage massif de cette eau. Puis, du fait des précipitations continues, l'eau dérivée est diluée petit à petit, et les valeurs de conductivité diminuent de nouveau aux quatre stations de mesure et se stabilisent à une valeur moyenne égale à $59,2 \text{ }\mu\text{S.cm}^{-1}$. Les valeurs de conductivité à l'amont comme à l'aval de l'ouvrage sont du même ordre de grandeur que lors de la chasse de mars 2015.

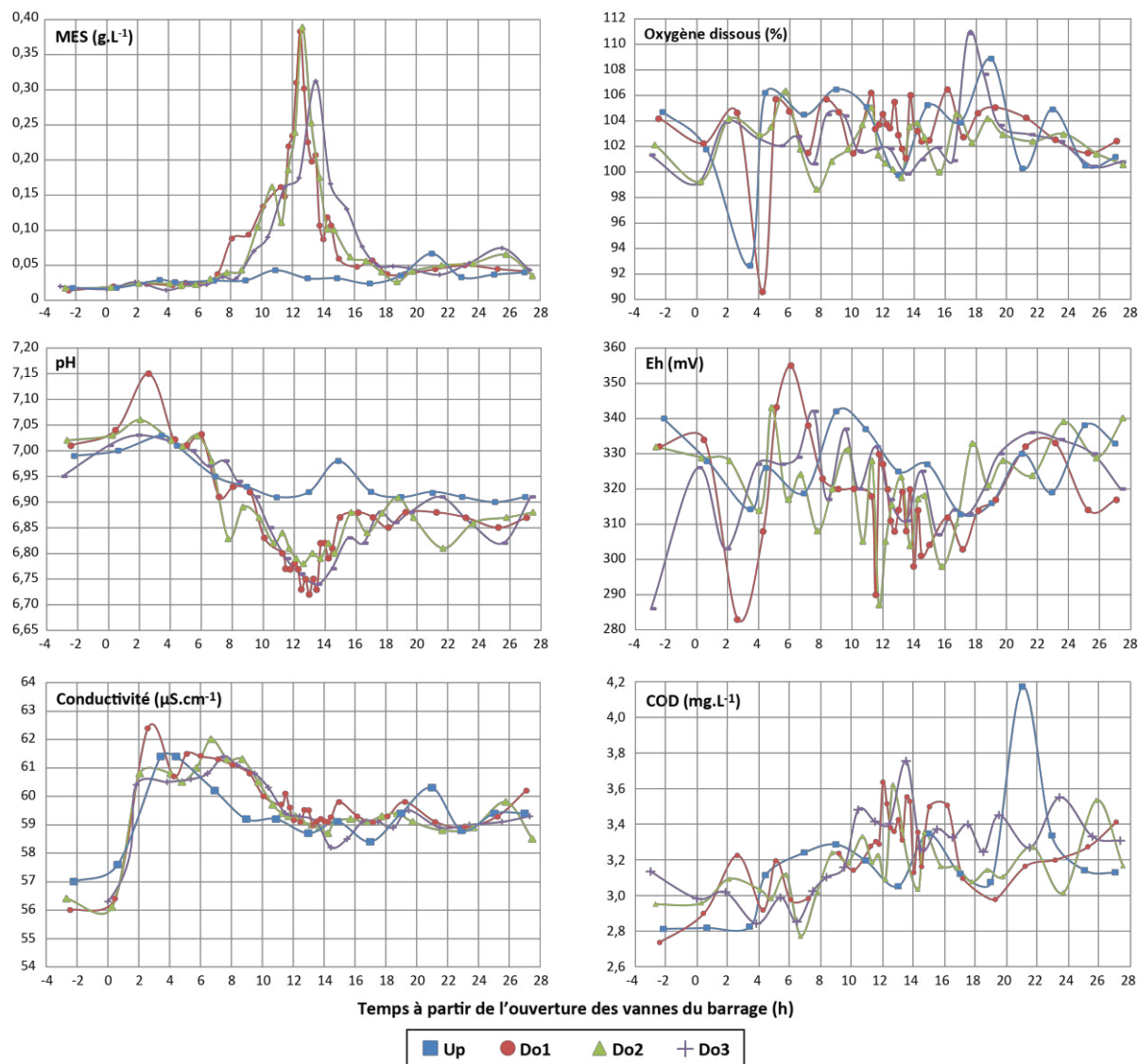


Figure V.2. Evolution des teneurs en MES ainsi que du pH, pourcentage de saturation en O_2 et Eh de la colonne d'eau lors de l'épisode de chasse de janvier 2016.

Oxygène dissous : au contraire de ce qui avait été observé en 2015, les concentrations en oxygène dissous demeurent inchangées lors de l'ensemble de l'opération et ne sont pas significativement affectées par le passage du bouchon sédimentaire : la colonne d'eau reste bien oxygénée (Fig. V.2). Le pourcentage de saturation en oxygène dissous moyen est de 103%. Ceci est lié aux plus faibles teneurs en MES libérées dans le cours d'eau aval.

Eh : il varie entre 485 et 555 mV (/ENH) (Fig. V.2). Une légère diminution de ce paramètre d'environ 30 mV est observée juste au moment du pic de MES, confirmant ce qui a été observé en 2015.

COD : en ce qui concerne l'évolution des concentrations en COD, une légère augmentation est mise en évidence au cours de la chasse pour l'ensemble des stations, 4 à 8 h après l'ouverture des vannes de fond (Fig. V.3). Les teneurs moyennes mesurées passent en effet de 3,0 à 3,2 mg.L⁻¹.

Une telle augmentation n'avait pas été mise en évidence lors de la première chasse : elle est attribuable à la fraction organique importante accumulée au sein de la retenue et pour partie libérée dans la colonne d'eau du fait des fortes conditions hydrodynamiques.

Ainsi, l'évolution des conditions au cours de cette chasse est cohérente avec celle de la première chasse. L'amplitude des modifications est moindre en rapport avec la quantité de sédiments remobilisés plus modérée. Dans ce contexte, le pH reste le paramètre le plus affecté par le transit sédimentaire.

1.2.4 Teneurs en éléments majeurs et métalliques solubilisées

Les évolutions des teneurs moyennes, minimales et maximales des espèces ioniques majeures aux différentes stations lors de l'épisode de chasse de 2016 sont présentées dans le Tableau V.1. Ces résultats mettent en évidence leurs faibles variations globales au cours de l'opération et d'une station de prélèvement à une autre, ce qui est cohérent avec la faible évolution des valeurs de conductivité à l'échelle du cours d'eau. Néanmoins, les concentrations moyennes en NH_4^+ des stations aval présentent une légère augmentation de $0,03 \text{ mg.L}^{-1}$ lors du passage du bouchon sédimentaire (Tabl. V.1). Les teneurs maximales atteignent alors $0,08 \text{ mg.L}^{-1}$, soit 10 fois moins que les teneurs mesurées lors de la première chasse, ce qui est de nouveau cohérent avec les teneurs en MES limitées par rapport à celles libérées à l'aval en 2015. Les teneurs en NO_3^- ne présentent quant à elles aucune augmentation lors du passage du culot sédimentaire, contrairement à la première chasse (Fig. V.3). Enfin, les concentrations en sulfates ne présentent pas d'augmentation amont/aval lors de la chasse, confirmant la faible importance des sulfures au sein de la matrice sédimentaire de la retenue déjà mise en évidence lors de la première chasse et via les analyses chimiques des sédiments de surface.

Tableau V.1. Concentrations dissoutes moyennes, minimales et maximales des espèces ioniques majeures mesurées aux quatre stations de prélèvement lors de l'épisode de chasse de janvier 2016.

		F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Am	moy	0,04	2,93	0,02	4,32	2,18	2,86	0,03	1,34	4,64	2,04
	min	0,03	2,46	0,01	2,61	1,92	2,74	0,02	1,26	4,48	1,98
	max	0,06	3,11	0,04	8,04	2,33	3,23	0,06	1,57	5,07	2,23
Do1	moy	0,04	2,98	0,02	4,03	2,34	2,86	0,05	1,34	4,58	2,00
	min	0,03	2,82	0,01	3,56	2,15	2,76	0,01	1,26	4,36	1,92
	max	0,05	3,14	0,05	4,90	2,64	3,05	0,08	1,98	4,90	2,10
Do2	moy	0,04	2,95	0,02	4,10	2,30	2,84	0,04	1,30	4,58	2,00
	min	0,03	2,77	0,01	3,09	1,97	2,66	0,01	1,05	4,23	1,83
	max	0,06	3,11	0,05	6,13	2,50	3,15	0,08	1,41	5,14	2,21
Do3	moy	0,05	2,95	0,02	3,98	2,31	2,88	0,04	1,35	4,63	2,01
	min	0,03	2,77	0,01	3,28	2,16	2,76	0,01	1,28	4,33	1,92
	max	0,11	3,08	0,03	4,77	2,53	3,14	0,08	1,58	5,08	2,23

Les concentrations dissoutes des éléments métalliques mesurés lors de cette seconde chasse sont caractérisées par des évolutions très similaires à celles de l'opération de l'année précédente (Fig. V.3). En effet, les teneurs solubilisées des éléments majeurs Fe et Mn ainsi que As augmentent suite à l'ouverture des vannes de fond de l'ouvrage, notamment lors du passage du bouchon sédimentaire. Leurs teneurs maximales respectives sont de 150, 250 et $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$, c'est-à-dire 25, 42 et 4 fois les concentrations mesurées avant l'ouverture des vannes de fond. Ceci atteste de leur sensibilité aux changements des conditions du milieu imposés par le déroulement de la chasse, comme cela a été préalablement mis en évidence. Néanmoins, ces teneurs sont aussi respectivement 6, 1,5 et 2,8 fois inférieures à celles mesurées lors du passage du culot en 2015. Parmi ces trois éléments, Fe est celui qui présente la plus grande diminution en termes de teneurs solubilisées entre les deux chasses, probablement parce que les mécanismes mis en jeu dans sa solubilisation sont différents de ceux des deux autres éléments. Cette hypothèse est renforcée par le décalage entre les concentrations dissoutes maximales pour ces trois éléments : il intervient légèrement après 12 h pour les éléments As et Mn, et deux heures plus tard pour l'élément Fe. Cette distinction temporelle en manière de libération des éléments As et Fe a précédemment été mise en évidence par Masscheleyn *et al.* (1991).

Dans les conditions de faibles ratio S/L et pH neutres mises en jeu lors du passage du bouchon sédimentaire, la fraction solubilisable de Fe est faible ($< 1\%$), comme indiqué lors des tests de laboratoire présentés dans le chapitre IV et les extractions séquentielles (Tabl. V.P1). Au contraire de As et Mn, sa solubilisation n'est élevée que lors d'abaissement des conditions d'oxydoréduction : elle est directement dépendante des processus de dissolution des oxydes en lien avec le Eh. Or, ce paramètre n'a varié en 2016 que de 30 mV, dans une gamme peu propice à sa solubilisation ($> +500 \text{ mV/ENH}$) et sur une période de temps peu soutenue, au contraire de la chasse de 2015 pour laquelle le Eh a diminué de 130 mV sur plus de 16 h pour atteindre une valeur minimale de $+270 \text{ mV/ENH}$. Cela explique les teneurs dissoutes faibles en Fe à l'aval de l'ouvrage. En revanche, la fraction échangeable et mobile des éléments As et Mn est élevée d'après les résultats des extractions séquentielles et des tests de solubilisation. Pour de faibles ratio S/L et des pH neutres, elle peut dépasser 10% de leur total respectif. Ainsi, lors des opérations de chasse, leur solubilisation intervient rapidement via les phénomènes de désorption provoqués par la remobilisation sédimentaire, confirmant leur corrélation avec les teneurs en MES (Fig. V.P6). Les concentrations en MES étant au minimum trois fois inférieures à celles mesurées en 2015, leur désorption est d'autant plus favorisée : leur libération est nette et se prolonge sur plus de 10 h. Les pics de solubilisation secondaires de As et Mn mesurés sont attribués à la dissolution des oxydes de Fe et Mn.

Ainsi, dans le contexte de cette chasse de faible ampleur présentant un abaissement modéré des valeurs de Eh, la libération des éléments As et Mn est plus soutenue que pour l'élément Fe. Comme pour les expériences en réacteurs, dans des conditions de pH proches de la neutralité, pour de faibles ratio S/L et des Eh élevés, les concentrations solubilisées de Mn sont plus élevées que celles de Fe. Ce dernier reste par ailleurs caractérisé par une diminution très significative de ses teneurs dans le temps et l'espace du fait de sa réprécipitation rapide sous forme d'oxydes. Les éléments As et Mn ne présentent quant à eux pas de diminution significative de leurs teneurs respectives entre les stations Do1 et Do3 lors du passage des sédiments.

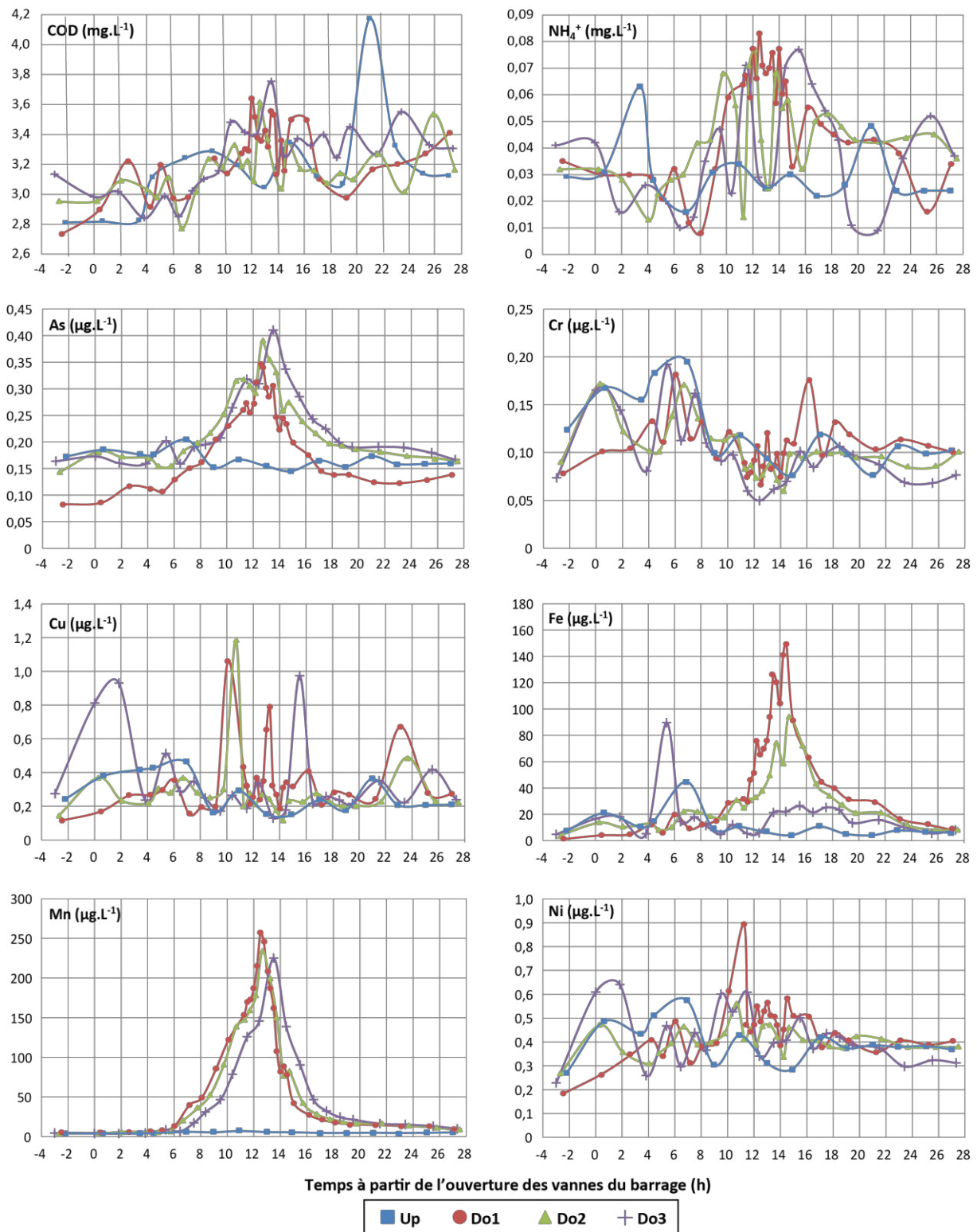


Figure V.3. Evolution des teneurs en COD, NH₄⁺ et éléments métalliques dissous au cours de l'opération de chasse d'hydrocurage de janvier 2016.

Les cinétiques très rapides des processus de reprécipitation mis en jeu aboutissent à la diminution de Fe en solution mais pas à celle de As, du fait des différences de solubilité entre ces éléments, de la présence de MO ou d'autres complexes en solution (O'Day *et al.*, 2004 ; Davranche *et al.*, 2013). Le comportement de As est contraire à celui qu'il présente lors des expériences en réacteur contrôlé durant lesquelles une part significative de sa fraction dissoute s'adsorbe sur les oxydes de fer qui reprécipitent rapidement suite à la ré-augmentation du potentiel d'oxydoréduction. Lorsqu'on compare les teneurs solubilisées de ces trois éléments avec les valeurs seuils de qualité réglementaires et celles recommandées à l'échelle internationale, les résultats indiquent que seul Mn dépasse les 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ maximum conseillés par le World Health Organization (Howe *et al.*, 2004). Ce dépassement reste temporaire puisque cela représente moins d'une heure de déclassement au point le plus proche de l'ouvrage.

Les résultats de cette deuxième chasse confirment que Cd, Cr, Cu et Pb ne sont pas solubilisés significativement lors de la remobilisation des sédiments (Fig. V.3). Les teneurs maximales des éléments traces atteignent respectivement 0,03, 0,20, 1,18 et 0,17 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est très en deçà des valeurs maximales réglementaires de qualité des eaux imposées par le SEEE. Ils présentent un comportement complexe lors du déroulement de l'opération car leurs teneurs minimales et maximales ne sont pas corrélées avec les étapes de la chasse (équilibre désorption/réadsorption). Enfin, Ni est caractérisé par une solubilisation moins marquée que ce qui avait été observé lors de la première chasse (Fig. V.3). Cela peut être attribué aux plus faibles diminutions de pH observées durant l'opération de 2016, ainsi qu'une désorption moins marquée du fait de la plus faible collision particulaire (Huang *et al.*, 2012b). Une augmentation de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en moyenne est mesurée à la station Do1 lorsque la retenue est vidée de moitié, ce qui confirme que cet élément présente un comportement dépendant du déroulement de l'opération, intermédiaire entre celui des groupes (As, Fe, Mn) et (Cr, Cu, Pb). La concentration solubilisée maximale atteinte lors de l'opération est égale à 0,89 $\mu\text{g.L}^{-1}$, ce qui est là-encore très inférieur au seuil de qualité définie dans le cadre du SEEE. On notera que Zn n'a pas été pris en compte dans cette interprétation suite à des problèmes analytiques, vraisemblablement attribués à ses faibles teneurs dans le milieu.

1.2.5 Estimation des flux de MES, COD et éléments métalliques

Les calculs des flux de MES réalisés aux stations Am et Do1 indiquent, avec une incertitude totale estimée à $\pm 30\%$, qu'il y a eu respectivement 550 t de sédiments (MS) qui sont entrées au sein de la retenue en 24 h, et 1200 t de sédiments qui ont été libérées à l'aval lors de la chasse (Tabl. V.2). Ces résultats pour le cours d'eau aval, plus de trois fois inférieurs à ceux calculés en 2015, sont conformes avec la diminution progressive des teneurs en MES libérées dans le cours d'eau aval depuis 2003 (Fig. V.PS2). Cela atteste de la réduction significative du stock sédimentaire mobilisable au cours du temps, sachant qu'il y a eu trois ans sans chasse avant 2015 et seulement une année de sédimentation préalablement à la chasse de 2016.

En faisant l'approximation selon laquelle les débits aux stations Do2 et Do3 sont identiques à ceux de l'aval immédiat de l'ouvrage, les résultats indiquent un taux de redéposition particulaire sur l'ensemble du linéaire suivi (7,5 km) inférieur à 1% des MES totales libérées.

Ces pourcentages sont faibles par rapport à ceux calculés en 2015, estimés à 16 et 25% des MES totales respectivement aux stations Do2 et Do3.

Le débit étant moins élevé par rapport à 2015, l'emprise latérale du cours d'eau a été réduite. Or, plus le cours d'eau s'étend latéralement, plus il est susceptible d'évoluer dans des zones rugueuses et végétalisées (arbres, buissons...) du lit majeur, favorisant la sédimentation. A la suite des résultats du suivi affiné de 2016, il semble néanmoins que les taux de sédimentation élevés calculés en 2015 aient été surestimés, et pour partie expliqués par l'imprécision apportée par la fréquence d'échantillonnage. Cela semble plus conforme avec les observations de terrain réalisées le jour suivant la vidange de la retenue de 2015, au cours duquel des laisses de la chasse ont été observées dans des proportions vraisemblablement inférieures à celles déterminées par le calcul.

*Tableau V.2. Quantités en éléments métalliques solubilisés, pourcentages associés et part de la fraction interstitielle dans les apports en éléments métalliques lors de la chasse de 2016 à l'aval immédiat de l'ouvrage (station Do1). * Concentrations déterminées indépendamment par minéralisation totale sur des sédiments séchés (< 2 mm).*

	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	COD
Quantité totale solubilisée (kg)	145	2,7	0,04	1,7	5,5	520	856	7,0	0,5	50800
Concentration moyenne dans les sédiments (mg.kg⁻¹) *	80289	13	0,4	157	37	68165	2323	44	19	x
Stock total par rapport aux MES remobilisées (kg)	97079	15,2	0,5	189,5	44,7	82420	2809	53	22,9	x
% solubilisation	0,2	17,7	7,2	0,9	12,3	0,6	30,5	13,2	2,1	x
Contribution de l'eau interstitielle (%)	0,0003 ± 0,0001	0,16 ± 0,11	0,008 ± 0,002	0,0007 ± 0,0002	0	0,04 ± 0,02	0,17 ± 0,05	0,009 ± 0,001	0,0009 ± 0,0004	0,06 ± 0,04
Contribution de la fraction métallique naturellement sous forme dissoute dans la retenue (%)	0,05	1,9	0,98	0,13	2,5	0,12	0,34	1,8	0,13	x
% réellement solubilisé à l'interface eau/sédiment	0,15	15,6	6,2	0,77	9,8	0,44	30,0	11,4	1,97	x

Les flux en COD et éléments métalliques dissous libérés à l'aval immédiat de l'ouvrage à l'échelle de la chasse, calculés en intégrant les moyennes des quantités solubilisées pour chaque intervalle de temps (avec une incertitude totale toujours estimée à ± 30%), sont présentés dans le Tableau V.2.

Les éléments sensibles aux variations des conditions physicochimiques en lien avec le déroulement de l'opération présentent des quantités solubilisées inférieures à celles mesurées en 2015 (Table V.P1). En effet, As, Fe et Mn présentent des quantités solubilisées respectivement 1,8, 5,2 et 1,7 fois inférieures à celles mesurées en 2015. Ces résultats démontrent de nouveau le lien fort entre leur solubilisation, les teneurs en MES (As/Mn) et l'évolution des conditions d'oxydoréduction (Fe). Les autres éléments métalliques présentent quant à eux des quantités solubilisées proches de ce qui avait été calculé lors de l'opération de 2015, ce qui tend à prouver la faible influence de ce mode d'exploitation sur l'évolution de leur fractionnement et teneurs respectives.

Les calculs d'éléments solubilisés par rapport au stock en éléments métalliques total associés aux sédiments libérés dans le cours d'eau aval (1200 tonnes de MS) mettent en évidence une solubilisation supérieure à 5% pour As, Cd, Cu, Mn et Ni, et inférieure à 1% pour Al, Cr et Fe. La part des éléments métalliques de l'eau interstitielle dans l'évolution des teneurs métalliques dissoutes de la colonne d'eau au cours de l'épisode reste faible et du même ordre de grandeur que lors de la chasse de 2015. Par exemple, Fe provenant de l'eau interstitielle contribue à moins de 10% des apports dissous au cours de l'épisode, alors que sa concentration est très élevée au sein de cette matrice. En revanche, la part des éléments métalliques naturellement sous forme dissoute au sein des 1,7 hm³ d'eau de la retenue est significative dans les quantités libérées dans le cours d'eau aval au cours de l'épisode de chasse. Par exemple, plus de 20% de Fe dissous provient de cette fraction, ce qui veut dire que le pourcentage de solubilisation de Fe total réellement lié à l'opération en elle-même est inférieur à 0,5%. Le pourcentage de solubilisation corrigé par rapport à l'apport de l'eau interstitielle et aux éléments naturellement présents dans l'eau représente alors la part réellement solubilisée durant la chasse à l'interface eau/sédiment.

Il est possible d'estimer la mobilité des éléments métalliques selon l'ordre décroissant suivant : Mn > As > Ni = Cu > Cd > Pb > Cr > Fe > Al. Cela est identique aux observations de 2015, et cohérent avec les résultats des extractions séquentielles, à l'exception de Cd qui présente une mobilité plus faible que celle envisagée à travers l'étude de sa spéciation en laboratoire.

Si les comportements des éléments métalliques observés *in situ* et ceux obtenus *ex situ* présentent de fortes similitudes en termes de tendances, les ordres de grandeur des pourcentages de solubilisation observés sur le terrain ne peuvent pas être directement prédits à partir des pourcentages de la fraction échangeable. En effet, les valeurs mesurées *in situ* peuvent être jusqu'à 10 fois supérieures aux pourcentages théoriques.

De façon générale, le pourcentage de solubilisation de l'ensemble des éléments par rapport à leur teneur totale dans les sédiments, à l'exception de Fe, est plus élevé en 2016 qu'en 2015, bien que les quantités de MES libérées aient été plus de trois fois inférieures et que les paramètres physicochimiques du milieu aient été peu affectés. Ces différences peuvent s'expliquer par (i) le fait que les teneurs en MES solubilisées et donc le ratio S/L sont restés faibles, ce qui a déplacé les équilibres de sorption en faveur des processus de désorption ; (ii) les temps de séjour des sédiments dans la retenue distinct entre les deux chasses, trois ans pour la première contre un pour la seconde, ce qui laisse supposer des différences de maturité et d'affinité des phases porteuses envers les ET.

Ces faibles ratio S/L pourraient également expliquer les différences entre les aptitudes à la solubilisation observées et les valeurs théoriques des extractions séquentielles, dans la mesure où ces dernières sont réalisées pour des ratio supérieurs à 1 g.L⁻¹. Cette hypothèse est confirmée lors de la comparaison des pourcentages en éléments métalliques solubilisés au cours de cette opération avec ceux obtenus lors des expériences en réacteurs fermés (conditions : sédiments humides + eau de retenue ; Fig. IV.P4). Pour un ratio S/L compris entre 0,02 et 0,38 g.L⁻¹ (moyenne 0,11 g.L⁻¹), il y a en effet une bonne corrélation entre les pourcentages de solubilisation des ET mesurés *in situ* et ceux appréhendés de manière expérimentale, à l'exception de Cd et Cu qui présentent une mobilité réelle plus faible que celle envisagée à travers les études de laboratoire, ce qui peut être attribué à des conditions différentes entre système ouvert et système fermé.

1.3 Stabilité des phases porteuses sédimentaires

Une étude des MES libérées dans le cours d'eau aval durant l'opération de chasse de 2015 a été réalisée afin d'évaluer les éventuelles modifications structurale et compositionnelle des phases porteuses des ET par rapport aux particules retrouvées en période d'exploitation courante. Deux échantillons prélevés lors de l'opération de 2015 durant le pic de MES des stations Do1 (T = 12 h) et Do3 (T = 13 h) ont été observés au MEB-EDS. Ils ne présentent pas de différences significatives en termes de composition chimique et de morphologie.

Les résultats soulignent que les MES sont composées de particules minérales et organiques majoritairement présentes sous la forme d'agrégats (Fig. V.4), comme cela a été mis en évidence sur d'autres cours d'eau de milieux tempérés (Droppo & Ongley, 1994). La taille de tels complexes excède d'environ 1 ordre de grandeur celle des composants minéraux individuels (2-50 µm). Les analyses MEB suggèrent que les composés organiques prennent une part très significative de la charge solide en suspension, comme rapporté par de Boer & Crosby (1995), sous la forme de particules individuelles ou combinées à des phases minérales (argiles et (oxy-)hydroxydes métalliques).

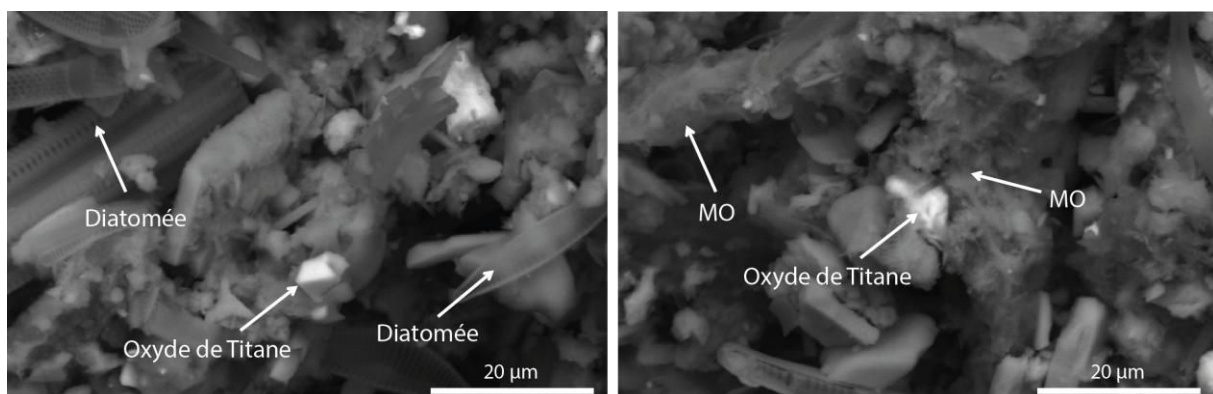


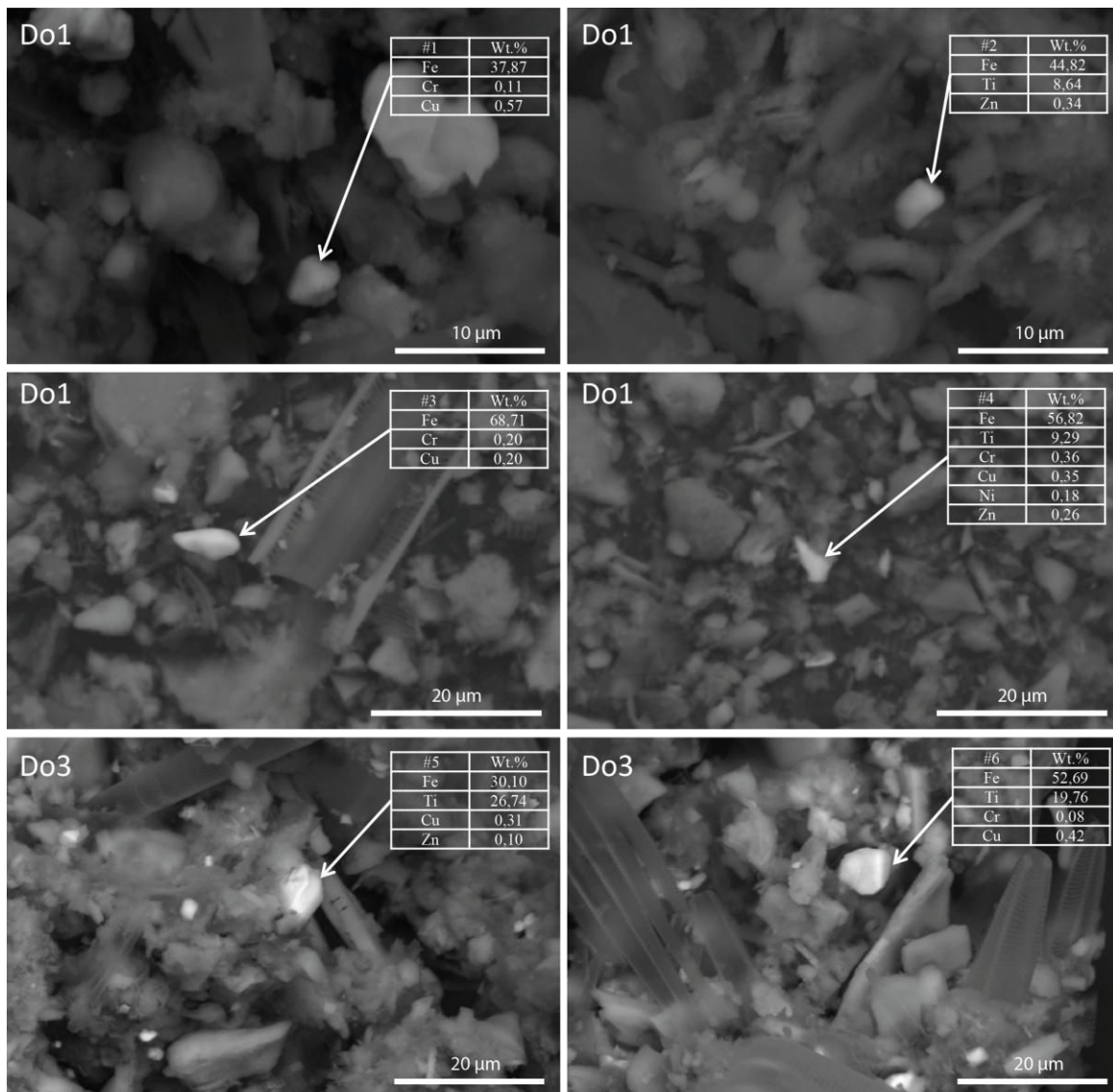
Figure V.4. Images d'agrégats de particules organiques et minérales libérés dans le cours d'eau aval durant l'opération de chasse de 2015.

Si une fraction de ces agrégats, difficile à quantifier en microscopie électronique, provient vraisemblablement de l'érosion des sols du bassin, la présence d'une fraction organique biogène (diatomées) bien visible dans les échantillons (Fig. V.4), et l'importance des apports des feuillus entourant la retenue (observations de terrain et résultats des analyses de pyrolyse Rock-Eval), tendent à souligner la prépondérance des processus physique, chimique et biologique autochtones dans leur formation. L'importance de l'activité biologique dans la formation des agrégats a par ailleurs été mise en évidence dans les systèmes aquatiques d'eau douce (McConnachie & Petticrew, 2004). D'après Woodward *et al.*, (2002), ce second type d'agrégats formés *in situ* est plus sensible à la désagrégation que les particules composites directement issues de l'altération physique des sols. Dans ce sens, Sinawi & Walling (1996) indiquent que l'augmentation des conditions hydrodynamiques et de la concentration en MES *va a priori* de pair avec la probabilité de collision entre les particules et donc de dislocation des agrégats.

Or, malgré les débits importants mis en jeu lors de l'opération de chasse, cette désagrégation ne semble ici que peu mise en jeu au regard du nombre d'agrégats retrouvés au sein des échantillons de MES prélevés lors du passage du bouchon sédimentaire. Du fait des forces de cisaillement limitées mises en jeu, la collision des particules minérales et organiques (individuelles) favorise la formation des agrégats ou augmente la taille des composés existants.

Les analyses chimiques (semi-quantitatives) réalisées confirment la présence de silicates mais aussi et surtout d'oxydes de Ti-Fe, sous la forme d'ilmenite et ulvospinel de taille inférieure à 20 µm, en tant que principales phases porteuses des éléments Cr, Cu, Ni et Zn (Fig. V.5). Ces porteurs ne présentent pas de différence significative en termes de taille et d'occurrence par rapport aux particules des sédiments, ce qui confirme les résultats des analyses granulométriques des MES (réalisées en présence d'ultrasons pour désagréger les amas minéraux-organiques). Les sulfures, déjà peu présents au sein des sédiments de la retenue, n'ont en revanche pas été retrouvés dans les échantillons de MES observés, ce qui est cohérent avec les conditions d'oxydation mises en jeu à l'aval immédiat de l'ouvrage.

D'une manière générale, il ne semble pas y avoir d'évolution marquée des teneurs en éléments métalliques associés aux oxydes de titane lors de l'épisode de chasse : elles restent dans le même ordre de grandeur que celles retrouvées sur le bassin de Vaussaire (Fig. III.12 à 14 ; Fig. V.5). Ces minéraux sont donc peu affectés par les modifications des conditions physicochimiques et hydrauliques en lien avec le déroulement de l'opération de chasse. La stabilité de ces phases dans les conditions des chasses explique la faible importance des flux en éléments métalliques dissous.



	Minéraux argileux (n=16)			Oxydes de Titane (n=44)			Oxydes de Fer (n=12)		
	moy	min	max	moy	min	max	moy	min	max
Cr	0,11	0,09	0,16	0,37	0,08	2,22	0,19	0,12	0,26
Ni	x	x	x	0,22	0,18	0,26	x	x	x
Cu	0,29	0,15	0,53	0,33	0,16	0,77	0,30	0,20	0,40
Zn	x	x	x	0,35	0,10	1,06	0,33	0,21	0,45

Figure V.5. Images MEB-BSE de phases porteuses en ET des MES collectées durant l'opération de chasse de 2015. #1 : Oxyde de fer ; #2 : Oxyde de fer et de titane ; #3 : Maghemite ; #4 : Ülvo-spinel ; #5 : Ilmenite ; #6 : Ülvo-spinel. Pourcentages pondéraux moyens, minimaux et maximaux des ET dans ces phases porteuses.

2. Influence de l'exploitation hydroélectrique sur l'évolution de la qualité des eaux du bassin à l'échelle d'une année hydrologique

2.1 Évolutions spatiales et temporelles naturelles et anthropisées des conditions physicochimiques du milieu

Afin d'appréhender au mieux l'intensité des perturbations physicochimiques générées par la gestion événementielle des stocks sédimentaires lors des chasses d'hydrocurage, les données ont été replacées dans le cadre du suivi effectué entre décembre 2014 et juillet 2016. Une séparation par saison et par intensité de débit a été réalisée. Les trois conditions de débit choisies sont :

- $0 < Q_{\text{entrant}} \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($Q_{\text{sortant}} = 1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) : cela correspond à la période sèche ou de faibles précipitations. Le seuil de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été choisi car il correspond au module interannuel de la Rhue au niveau de l'ouvrage de Vaussaire ;
- $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($Q_{\text{sortant}} = 1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) : cela correspond à la période de précipitations modérées. Le seuil de $66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ correspond au débit de la Rhue au-delà duquel l'ouvrage de Vaussaire déverse ;
- $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($Q_{\text{sortant}} > 1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ si VAD non mise en jeu) : cela correspond aux conditions hydrologiques exceptionnelles (crués) au cours desquelles les ouvertures de vannes de fond automatiques et les chasses d'hydrocurage peuvent être mises en œuvre. Cette condition de débit n'a été rencontrée qu'au cours des saisons hivernale et printanière.

pH : à l'amont de l'ouvrage, des changements significatifs de conditions de pH sont observés en fonction des saisons (Fig. III.16 et V.6). En période automnale-hivernale, pour des débits faibles ($< 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les valeurs de pH moyen journalier varient dans une gamme restreinte allant de 7,7 à 7,8 unités pH. L'absence de stratification thermique et l'activité photosynthétique faible conduit à limiter l'amplitude maximale d'évolution de ce paramètre à 0,6 unités pH sur l'ensemble de cette période. Avec l'augmentation des conditions de débit ($< 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), une diminution moyenne journalière de 0,2 unités pH est mesurée. Elle peut s'expliquer par le lessivage des berges et l'apport de MO plus ou moins dégradée, favorisant la libération de CO_2 et provoquant l'acidification modérée du milieu, faiblement tamponné du fait de l'absence de carbonates. Inversement, en période printanière-estivale, l'impact cumulé des faibles volumes d'eau (= faible dilution), la mise en place progressive d'une stratification thermique ainsi que le développement des activités bactériennes et algales intenses favorisent l'augmentation significative du pH des eaux, qui atteint en moyenne 8,4 et un maximum de 9,4 unités pH (Maberly, 2008). Lors des crués et des opérations de chasse d'hydrocurage, au cours desquelles de grandes quantités de sédiments fins de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ faible sont remobilisées, le phénomène d'acidification de la colonne d'eau est exacerbé. Les pH moyens mis en jeu durant ces épisodes sont les plus faibles à l'échelle des 19 mois de suivi. En 24 h, avec les modifications des volumes d'eau entre les phases de vidange et de re-remplissage de la retenue, une diminution d'une amplitude maximale de 0,6 unités pH a été mesurée.

Les variations naturelles au cours d'une année hydrologique sont donc plus importantes que les variations anthropiques, mais ces variations extrêmes n'ont pas lieu dans les mêmes gammes. À l'aval de l'ouvrage, on ne retrouve pas les variations saisonnières car les eaux rendues au tronçon court-circuité sont prélevées en profondeur ; elles sont donc moins sujettes aux phénomènes de réchauffement de l'eau inhérents à la retenue. Si les variations naturelles sont lissées en exploitation courante, les valeurs de pH enregistrées en 24 h au cours des chasses restent les plus faibles sur l'ensemble du suivi. Leur évolution au cours de l'événement est plus élevée que celle observée sur l'ensemble du suivi annuel (respectivement 1,3 unités pH en mars 2015 contre 0,5 unité pH entre décembre 2014 et juillet 2016). De nouveau, la gamme de pH dans laquelle se déroulent les opérations de chasse est inférieure à celle mesurée sur l'ensemble du suivi, ce qui atteste d'une influence significative de la gestion exceptionnelle de l'ouvrage.

L'effet retenue est donc prépondérant sur l'évolution amont/aval de ce paramètre. À l'amont, en changeant les conditions d'écoulement et les volumes d'eau mis en jeu, les variations naturelles sont exacerbées et plus importantes en amplitude que celles influencées par les activités exceptionnelles de gestion hydroélectrique. En revanche, à l'aval, les variations de pH sont directement gouvernées par le type de gestion (courant vs exceptionnel) de l'ouvrage.

Conductivité : à l'amont, l'évolution saisonnière des valeurs de conductivité met en évidence une différence significative entre les périodes automnale-hivernale et celles printanière-estivale (Fig. III.16 et V.6). Cela est directement lié aux différences de débits et volume d'eau imposées dans la retenue, qui favorisent les phénomènes de concentration (été) ou de dilution (automne/hiver) des espèces chargées du milieu. Les variations naturelles à l'échelle d'une année hydrologique sont limitées ($70 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et plus ou moins élevées en fonction des précipitations et de la gestion de la cote via les apports/exports externes d'eau.

Les valeurs moyennes de conductivité les plus faibles sont mesurées lors de l'épisode de chasse de mars 2015, pour lequel le débit journalier a dépassé les $150 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ à l'amont et à l'aval de l'ouvrage, débit maximal mesuré sur l'ensemble de la période de suivi. Elles atteignent en moyenne $50,0 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ sur le bassin. Lors du second épisode de chasse, les valeurs moyennes de conductivité sont légèrement supérieures ($59,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) car les débits maximaux mis en jeu sont inférieurs de $50 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ à celles de la première chasse. Lors de tels épisodes, les valeurs de conductivité sont identiques à l'amont et l'aval de l'ouvrage car ce dernier est temporairement transparent.

« L'effet retenue » sur les valeurs de conductivité est marqué d'un point de vue saisonnier mais non significatif à l'échelle spatiale. À l'amont comme à l'aval de l'ouvrage, leurs variations en conditions d'exploitation exceptionnelle résultent du phénomène de crue : la part de la gestion dans leur évolution n'est pas significative.

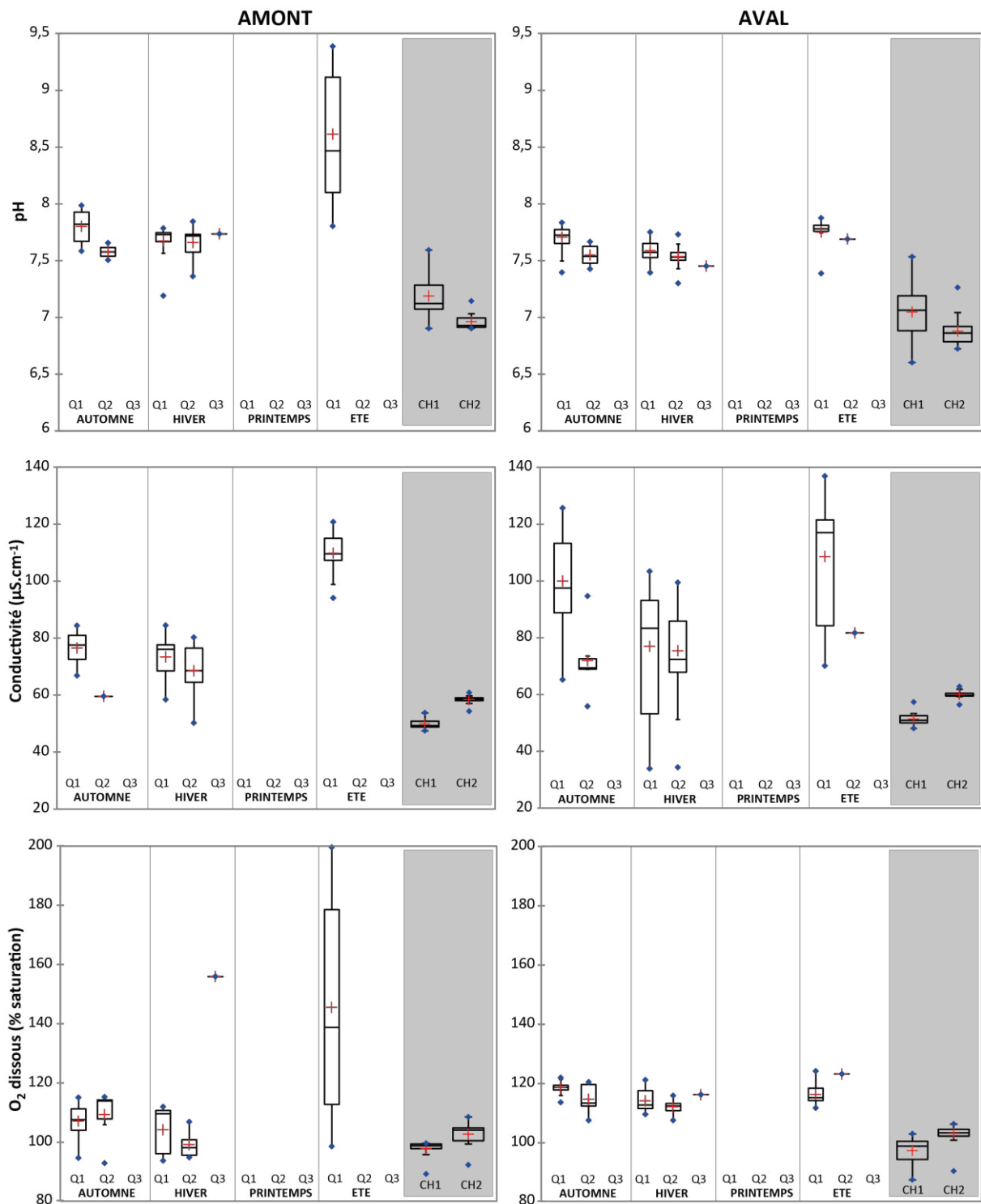


Figure V.6. Évolutions saisonnière et événementielle des paramètres physicochimiques en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.

Oxygène dissous : au sein de la retenue, en période automnale-hivernale, dans des conditions de débits faibles à modérés ($Q < 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les eaux présentent des pourcentages de saturation en oxygène dissous moyens compris entre 97 et 110% (Fig. V.6). Durant la période estivale, avec la stratification thermique qui se met en place, la concentration et la solubilité de l'oxygène dissous diminuent dans les eaux chaudes de surface, ce qui aboutit à des taux de saturation moyens en oxygène égaux à 135%. Le refroidissement des eaux de surface en automne entraîne la disparition de la thermocline en favorisant le brassage et donc la réoxygénation des eaux. En période de chasse, les teneurs en O_2 dissous restent dans la gamme d'évolution mesurée en exploitation courante hivernale : l'effet de la gestion événementielle de la retenue n'est pas significatif. Sur le cours d'eau aval, pour des débits entrants faibles à modérés, les eaux subissent toute l'année le même processus de brassage/oxygénation au sein de la zone de restitution du débit réservé qui les ramène vers la saturation. En revanche, lors du déstockage des sédiments de la retenue, une diminution significative du pourcentage d'oxygène dissous moyen est mesurée. C'est lors des épisodes de gestion événementielle de l'ouvrage que les pourcentages de saturation minimaux sont enregistrés à cette station. Cela est attribué à l'oxydation de la matière organique de la charge sédimentaire remobilisée. En 24h, l'amplitude de la variation des concentrations en oxygène du cours d'eau est aussi élevée que celle observée sur l'ensemble d'une année hydrologique.

Au regard de ce paramètre, les variations naturelles inhérentes à la retenue sont donc mises en évidence principalement lors de la saison des basses eaux et ne sont pas perturbées par les opérations de gestion événementielle. En revanche, sur le cours d'eau aval, la gestion influencée de l'ouvrage domine l'évolution saisonnière : elle est visible pendant l'ensemble de l'année, et est d'autant plus marquée lors des événements exceptionnels de gestion.

2.2 Importance des opérations de gestion exceptionnelle des ouvrages hydroélectriques dans l'évolution des teneurs et flux de COD et MES des cours d'eau équipés de barrage

COD : suivant les saisons, les concentrations moyennes en COD sont comprises dans une gamme allant de 2,1 à 4,2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est conforme avec les teneurs classiquement déterminées dans les milieux tempérés (Meybeck, 1988). Elles présentent ponctuellement de grandes variations, principalement en fonction des conditions de débit (Fig. V.7). D'une manière générale, plus il est élevé (crues et chasses), plus les concentrations en COD sont importantes, ce qui confirme les données de la littérature (Cooper *et al.*, 2007 ; Dawson *et al.*, 2008 ; Oeurng *et al.*, 2011 ; Oh *et al.*, 2013). Sur le bassin, les sols des forêts de feuillus sont une source potentiellement importante en COD suivant les conditions de débit (Tipping *et al.*, 1999 ; Laudon *et al.*, 2013). Néanmoins, à l'amont comme à l'aval de l'ouvrage, le débit n'est pas le seul paramètre qui contrôle ces teneurs puisque (i) des concentrations similaires sont mesurées pour des conditions de débits très différentes ; et (ii) les concentrations moyennes estivales sont jusqu'à deux fois plus élevées que celles observées en périodes automnale à printanière, même pour des conditions de débits plus soutenues (Fig. V.7).

Les teneurs en COD plus soutenues en été s'expliquent par les températures élevées qui favorisent les activités et la production bactérienne et algale de la colonne d'eau et également la décomposition de la matière organique des sols (Grieve, 1990 ; Dawson *et al.*, 2008 ; Mosley, 2015). Sur l'ensemble de la période de suivi, la présence de l'ouvrage n'induit pas de différences significatives en termes de teneurs en COD entre les eaux de la retenue et celles du tronçon court-circuité.

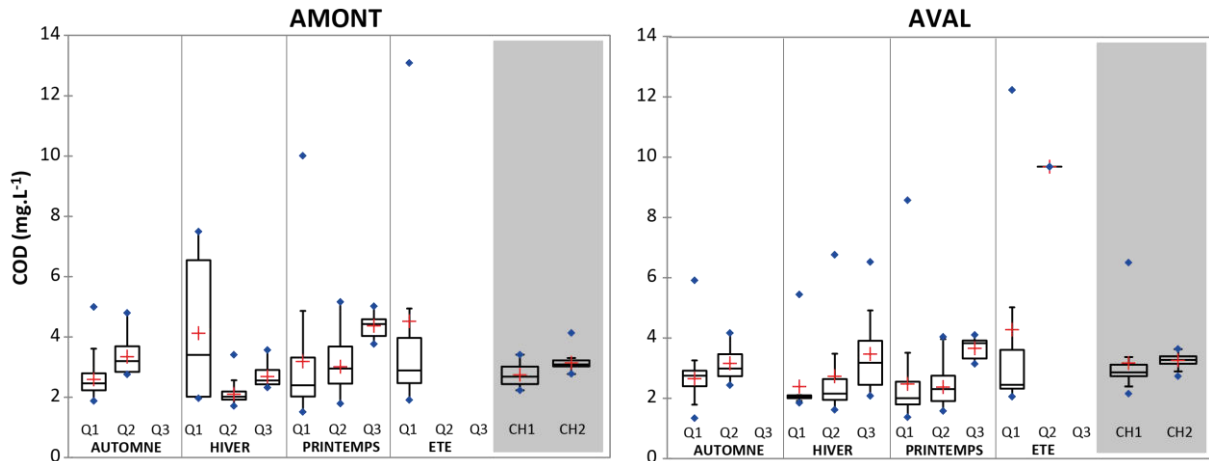


Figure V.7. Évolutions saisonnière et événementielle des teneurs en COD en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.

Les flux spécifiques en COD sur le site de Vaussaire représentent $2,3 \text{ t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{an}^{-1}$, ce qui est faible mais conforme avec le fait que le cours d'eau appartienne à un bassin peu anthropisé et à dominance forestière, flux par conséquent très inférieurs à ceux de zones humides (Michalzik *et al.*, 2001 ; Dawson *et al.*, 2008 ; Jutras *et al.*, 2011).

Lors des opérations de chasse de mars 2015 et janvier 2016, respectivement 40 et 50 t de COD sont entrées dans la retenue. Ces 48 h d'apports en COD représentent à eux deux 4 % du total de COD entré dans la retenue sur l'ensemble du suivi. En revanche, bien que les teneurs en COD en sortie de retenue ne présentent pas une évolution significative par rapport à d'autres épisodes de crue ($Q > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les volumes d'eau mis en jeu induisent une libération de plus de 110 et 50 t dans le cours d'eau. Cela correspond à 25 % des apports totaux en COD dans le cours d'eau entre décembre 2014 et janvier 2016. Les flux moyens journaliers lors de tels événements sont au minimum plus de 180 fois supérieurs au flux moyen mesuré en période d'exploitation courante en période hivernale.

Les ouvertures de vannes de l'ouvrage créent donc une discontinuité en termes d'évolution temporelle des flux de COD libérés bien que les teneurs mises en jeu restent dans la gamme des variations naturelles.

MES : en entrée de retenue, les résultats soulignent de nouveau leur dépendance aux conditions de débit entrant : quelle que soit la saison, leur teneur augmente avec le débit (Fig. V.8). Pour des conditions faibles à modérées de débits, les valeurs moyennes mesurées en entrée de retenue sont comprises dans une gamme restreinte allant de 0,2 à 86 mg.L⁻¹ (moyenne 7,8 mg.L⁻¹). Lorsque les débits entrants dépassent les 66 m³.s⁻¹ (Q₃), les teneurs moyennes journalières augmentent jusqu'à un maximum de 89 mg.L⁻¹ (moyenne 26,9 mg.L⁻¹). Lors des opérations de chasses, les teneurs maximales mesurées sont du même ordre de grandeur que celles des autres épisodes de crues (Q₃) suivis sur le site entre décembre 2014 et juillet 2016 (Fig. V.8).

Sur cette période (572 jours), 13000 t de sédiments en suspension (MS, ± 30%) sont entrées dans la retenue (Fig. V.9). Ce flux a été déterminé en intégrant les débits moyens journaliers et les concentrations en MES des 437 échantillons d'eau récoltés automatiquement à la station Re2 (échantillon moyen journalier, 1 prélèvement/heure). Les concentrations en MES des jours non échantillonnés ont été extrapolées par calcul. Les flux de MES de l'année 2015 en entrée de retenue sont de 3900 t.an⁻¹. Le flux spécifique (surface du BV au niveau du barrage égale à 641 km²) résultant est de 6 t.km².an⁻¹, ce qui est légèrement inférieur à celui déterminé par Delmas *et al.* (2012). C'est l'un des plus faibles flux de MES observé à l'échelle internationale (Milliman & Meade, 1983), ce qui est cohérent avec le fait que les apports sédimentaires de la retenue sont faibles naturellement et également préalablement régulés par les infrastructures hydroélectriques du bassin amont.

Les flux mensuels déterminés varient dans une gamme très large comprise entre 2 et 4100 t de MES respectivement en juillet 2015 et janvier 2016 (Fig. V.9). Les mois de mars 2015, janvier, février et juin 2016, présentant des précipitations élevées et/ou soutenues sur une longue période de temps et par conséquent propices au transport particulaire, présentent naturellement les flux de MES les plus élevés (> 1000 t.mois⁻¹). 60,5% de la charge sédimentaire en suspension entrant dans la retenue l'est au cours des journées pour lesquelles le débit de la Rhue est supérieur à 66 m³.s⁻¹ (soit 5% de la période décembre 2014 à juillet 2016). Le pourcentage de temps nécessaire pour transporter 50% du flux annuel de sédiments (T_{S50}), défini par Meybeck *et al.* (2003) est de 3% en 2015, ce qui est considéré comme court. Cela illustre bien l'importance de la saisonnalité et la prépondérance de la contribution événementielle dans le transport des MES, comme cela a par ailleurs été démontré dans divers contextes à l'échelle nationale et internationale (Markus & Demissie, 2006 ; Mano *et al.*, 2008 ; Duvert *et al.*, 2011 ; Némery *et al.*, 2013).

Les 24 h de chasse de début mars 2015 représentent quant à elles 38% des flux de MES du même mois, tandis que 13% des apports de MES du mois de janvier 2016 se sont produits durant la seconde opération de chasse (Fig. V.9). Au total, plus de 10% des MES totales entrent dans la retenue durant les 48 h des deux opérations de chasse.

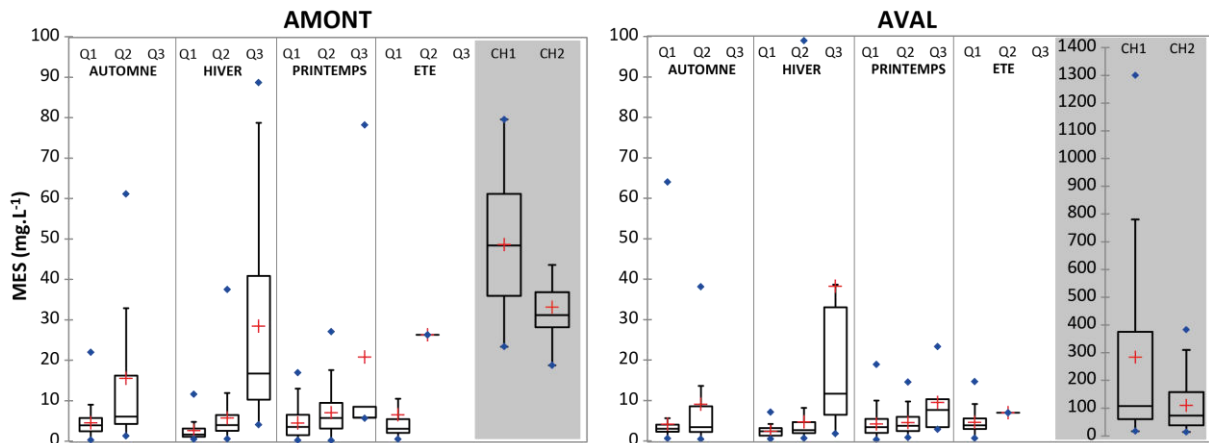


Figure V.8. Évolutions saisonnière et événementielle des teneurs en MES en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.

Sur le cours d'eau aval, les résultats soulignent que ce ne sont plus uniquement les conditions saisonnières de débit entrant qui conditionnent les teneurs en MES du cours d'eau, mais la gestion en elle-même du site (apport d'eau de l'usine d'Auzerette, ouverture de la VAD) et de l'ouvrage (ouverture automatique ou manuelle des vannes de fond et de leurs durées) (Fig. V.8 et 9). Le tronçon est soumis au débit réservé pendant 88% de la période de suivi, soit 505 jours au total (Fig. V.9). Cela correspond très majoritairement aux périodes de débits faibles à modérés (Q_1 et Q_2). Dans de telles conditions, les variations des teneurs en MES sont lissées du fait de la sédimentation d'une partie des particules dans la retenue, ce qui explique que les concentrations moyennes des classes Q_1 et Q_2 soient similaires (moyenne $5,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; min-max : $0,3\text{-}99 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Les 67 jours restants pour lesquels le débit entrant est supérieur à $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ correspondent par définition exclusivement aux périodes de déversement ou d'ouverture(s) de vanne(s). Les concentrations moyennes journalières en MES sont également très variables (moyenne $23,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; min-max : $1,8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ - $1,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) en fonction de l'intensité et durée de l'événement (Fig. V.8 et 9). Plus les débits entrants et la durée d'ouverture des vannes sont élevés, et plus la charge sédimentaire en suspension libérée est grande.

Les valeurs maximales en termes de teneurs en MES sont atteintes au cours des chasses car, par définition, cela correspond aux événements exceptionnels les plus soutenus dans le temps et les plus propices au transport sédimentaire (Fig. V.8 et 9). En 24 h, les teneurs en MES évoluent dans des gammes de 2 à 3 ordres de grandeurs supérieures à celles classiquement mesurées sur le site, atteignant ponctuellement respectivement 1300 et $380 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

La présence de l'ouvrage et sa gestion créent donc une discontinuité marquée sur les teneurs en MES. Les concentrations mises en jeu sur le site de Vaussaire restent néanmoins très en deçà de l'ensemble des opérations de chasse réalisées à l'échelle internationale (Tabl. I.7). Cela est attribué à la faible charge sédimentaire mobilisable du site du fait de (i) sa gestion par chasses fréquentes ; (ii) la présence d'un complexe hydroélectrique important en amont ; et (iii) la faible érodabilité des roches et sols du bassin.

En ce qui concerne les flux mis en jeu, il a été estimé que pendant les 572 jours de suivi, 11000 t de MES (MS, $\pm 30\%$) ont été libérées dans le tronçon aval (Fig. V.9). Comme pour les teneurs, l'effet de la gestion automatique ou contrôlée de l'ouvrage sur les flux de MES est significatif. Sans opérations de gestion ni de déversement, la libération de MES dans le tronçon court-circuité est inférieure à 30 t.mois^{-1} (Fig. V.9). En revanche, lors d'ouverture(s) de vanne(s) ou de déversement ($Q_{\text{sortant}} > Q_{\text{réservé}} = 1,2 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), ces quantités sont multipliées au minimum par un facteur 5 et peuvent atteindre plus de 6200 t.mois^{-1} . Les flux journaliers, hors opérations de chasse, sont compris entre 0,5 et 1800 t.j^{-1} , pour une moyenne de 65 t.j^{-1} : cela représente en moyenne plus de 150 fois les flux journaliers moyens de la période d'exploitation courante. 98% de la charge sédimentaire en suspension est libérée au cours des 67 jours de déversement et/ou d'ouvertures de vannes. La part des 48 h d'opérations de chasse d'hydrocurage est prépondérante puisqu'elle représente 53% du total des MES du tronçon aval libérées entre décembre 2014 et juillet 2016. En mars 2015, 72% des MES sont libérées à l'aval du barrage lors du déstockage des sédiments de la retenue durant l'opération de chasse. L'épisode de janvier 2016 représente quant à lui 36% des MES du mois (Fig. V.9).

Entre les deux chasses, il y a un différentiel de $2000 \pm 5000 \text{ t}$ de sédiments fins (MS). Il est donc impossible de conclure à un dépôt réel de sédiments fins dans la retenue du fait des imprécisions des techniques de mesure. Les épisodes de chasse annuels, contribuant au relargage moyen de 1000 à 1500 t de sédiments (MS, $\pm 30\%$) suivant les conditions hydrologiques et la gestion des ouvrages amont, permettent vraisemblablement d'éliminer la quasi-totalité (>75%) de la charge accumulée dans la retenue entre les deux chasses. Ils proviennent essentiellement des zones de la retenue à l'amont immédiat de l'ouvrage, à l'exception des bancs sédimentaires, zones peu affectées par les opérations de chasse comme confirmé par les relevés bathymétriques (Fig. V.P1).

2.3 Importance des opérations de gestion exceptionnelle dans l'évolution des teneurs et flux d'éléments métalliques

2.3.1 Evolution saisonnière et influencée des teneurs en éléments métalliques solubilisés

Al : Il est présent majoritairement sous la forme d'oxydes et de minéraux silicatés dans le milieu aquatique. Dans les conditions de débits faibles de la retenue, et étant donné les caractéristiques physicochimiques (notamment pH neutre et eaux bien oxygénées), les concentrations en aluminium dissous sont faibles et comprises entre 10 et $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Fig. V.10). Ceci indique que Al est donc sous forme stable, principalement au sein de la matrice sédimentaire, comme l'attestent les résultats des extractions séquentielles.

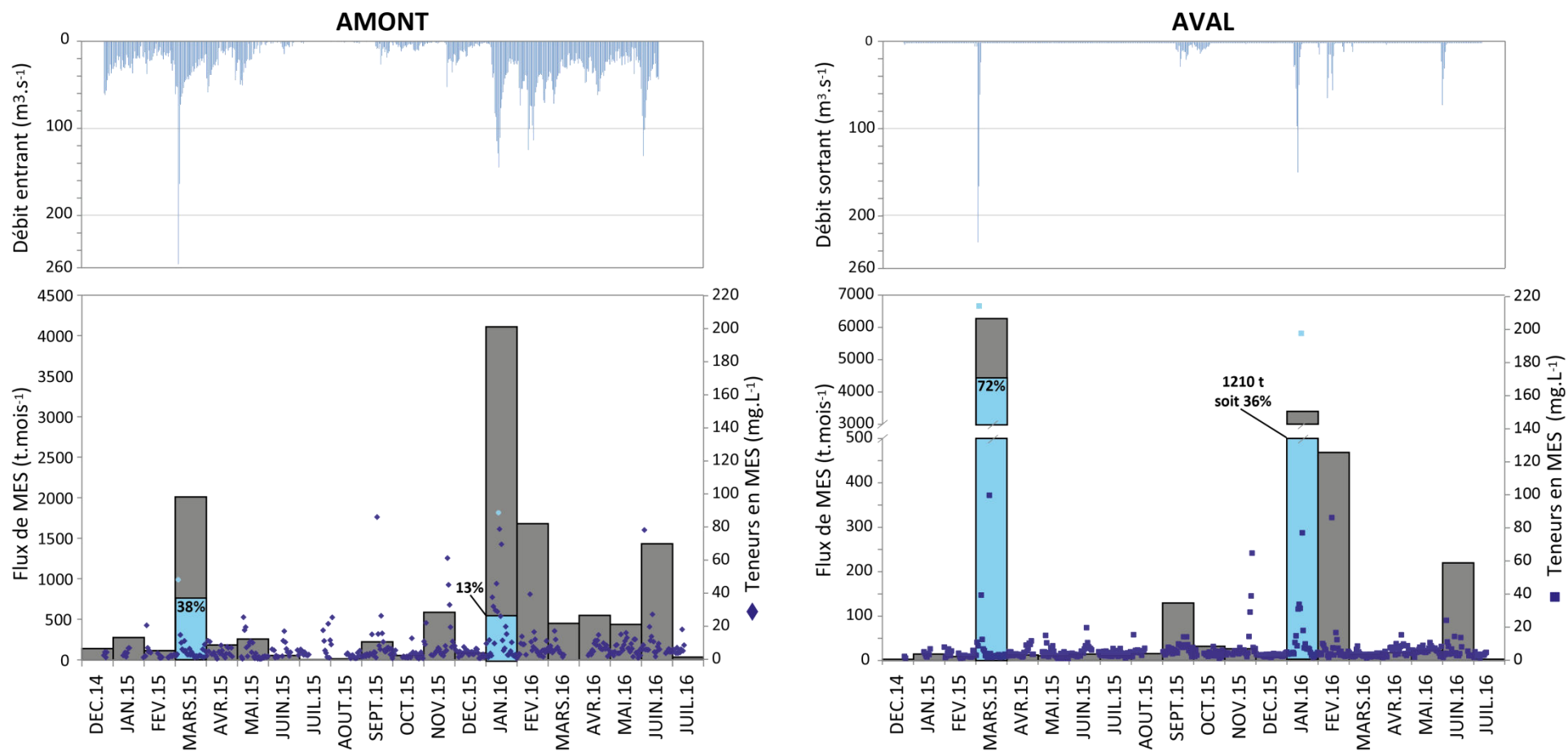


Figure V.9. Évolutions des teneurs en MES (mg.L^{-1}) et variation mensuelle des flux de MES (t.mois^{-1}) en entrée (Re2) et sortie (Do1) de la retenue de Vaussaire. Bleu ciel : flux spécifique des opérations de chasse.

Les teneurs en Al de la colonne d'eau augmentent avec l'élévation du débit entrant ($Q > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) : elles atteignent une moyenne journalière maximale hors opération de chasse de $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ en période hivernale, et $22 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ lors de l'opération de mars 2015. Cela peut être attribué à la diminution du pH ainsi qu'à la solubilisation de la fraction associée à la matière organique des sols au cours du lessivage des berges, généralement plus aisément soluble par rapport à l'aluminium associé aux surfaces minérales (Wesselink *et al.*, 1996). Inversement, en été, ses concentrations sont plus faibles (en moyenne $4,7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) du fait des pH plus élevés mis en jeu, défavorables à sa solubilisation. Sur le cours d'eau aval, les teneurs mesurées sont similaires à celles de l'amont : la retenue présente un effet non significatif par rapport aux variations saisonnières sur l'évolution des teneurs dissoutes en Al du cours d'eau. Il n'y a donc pas d'effet majeur supplémentaire de la gestion par chasses au regard des concentrations, similaires à celles de crues automnales.

Fe : à l'amont de l'ouvrage, les teneurs en Fe dissous évoluent de manière significative en fonction des saisons et sont indépendantes des conditions de débit entrant (Fig. V.10). Durant les périodes hivernales et printanières, les concentrations en Fe solubilisé sont en moyennes de $28 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. Cette valeur est proche de la concentration moyenne théorique de $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ déterminée par Mill (1980) expérimentalement pour des eaux bien oxygénées et de pH neutre. Ces teneurs sont conformes aux concentrations naturelles en fer dissous des cours d'eau (Gaillardet *et al.*, 2005), et faibles par rapport à d'autres fleuves français, soulignant la faible anthropisation du bassin (Chen *et al.*, 2014). Dans de telles conditions physicochimiques, Fe est présent en faibles concentrations car Fe(II) est rapidement oxydé en (oxy-)hydroxydes de Fe(III) insolubles. En période estivale, les teneurs solubilisées sont encore plus faibles du fait de l'augmentation très significative des valeurs de pH. En revanche, en automne, les concentrations moyennes sont très supérieures à celles des autres saisons (en moyenne $70 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). Ces concentrations pourraient être attribuées au relargage du fer en solution depuis le fond de la retenue lors de la dégradation d'une partie de la MO de la matrice sédimentaire (l'abaissement du Eh n'a pas pu être suivi) lors de l'évolution de la thermocline en fin de période estivale (Jirsa *et al.*, 2013). La complexation avec la MO en solution retarderait son oxydation et favoriserait son maintien dans la colonne d'eau (Vuori, 1995). À l'aval de l'ouvrage, des variations saisonnières des teneurs dissoutes en Fe existent. Néanmoins, ces dernières sont temporairement imposées par la gestion de l'ouvrage en période d'exploitation exceptionnelle. La mise en place des opérations de chasses de mars 2015 et janvier 2016 a en effet provoqué une augmentation plus ou moins significative des teneurs dissoutes selon l'intensité des variations des conditions physicochimiques (diminution plus ou moins marquée des conditions de pH et Eh). Ceci a été mis en évidence sur d'autres sites lors d'épisodes de crue (Yan *et al.*, 2016). Elles atteignent respectivement des maximums de 885 et $149 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit 3 à 14 fois les teneurs maximales de la station amont. Ainsi, si la présence de la retenue n'a pas d'impact significatif sur les teneurs en Fe en conditions d'exploitation courante pour des débits faibles à modérés, les événements de gestion exceptionnelle peuvent modifier de manière significative sa dynamique de solubilisation dans le milieu. L'amplitude de la modification est directement proportionnelle aux variations des conditions physicochimiques temporairement imposées au milieu.

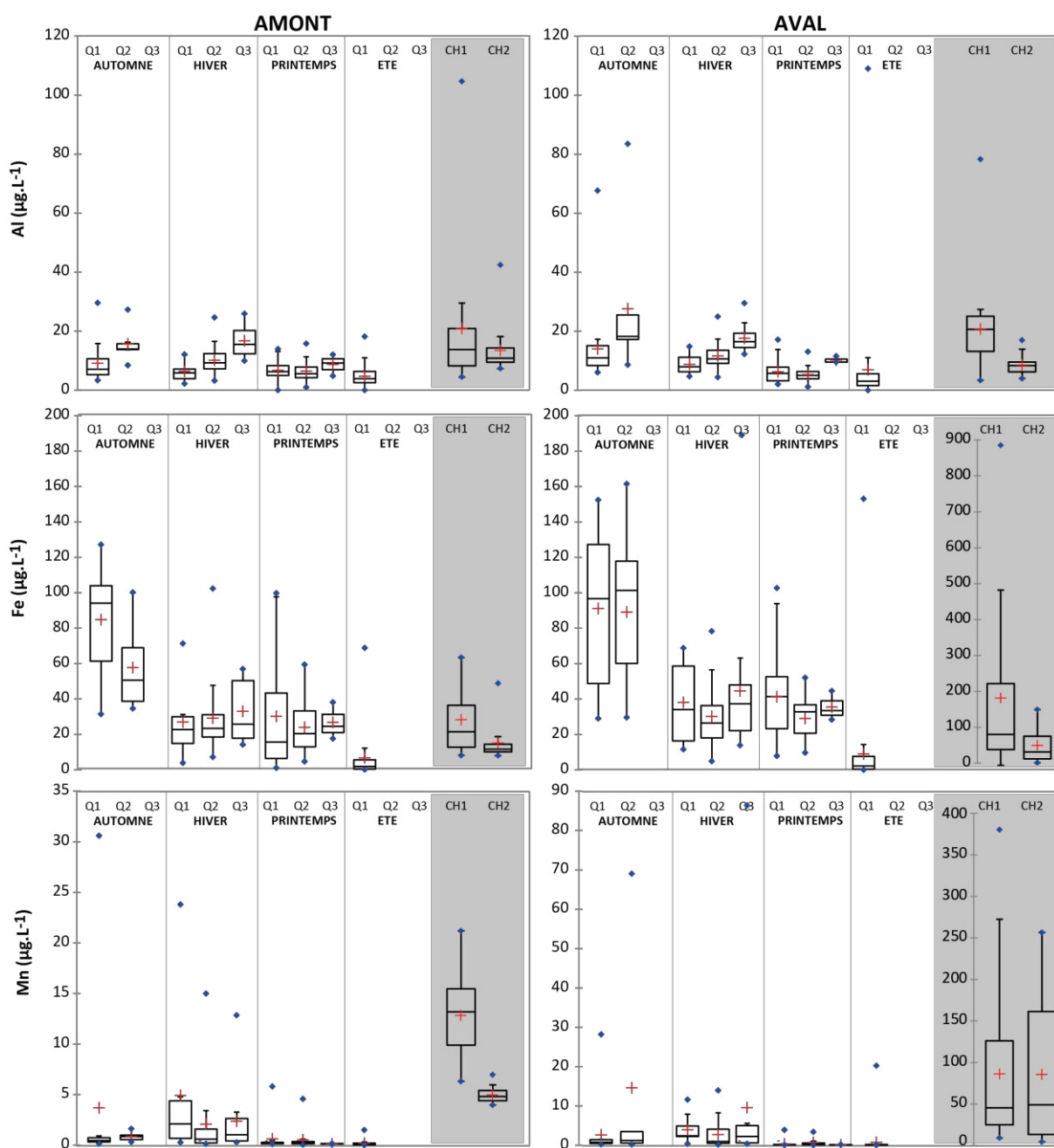


Figure V.10. Évolution saisonnière et événementielle des teneurs dissoutes en Al, Fe et Mn en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.

Mn : à l'amont, les teneurs en manganèse dissous varient en fonction des saisons et des conditions de débit (Fig. V.10). Elles sont en moyenne de $1,0 \mu\text{g.L}^{-1}$ durant les périodes printanière à automnale du fait des débits faibles mis en jeu et pH élevés. Cela est conforme aux concentrations en Mn des eaux de surface de zones soumises à de faibles activités anthropiques (Howe *et al.*, 2004). Les débits et quantités de MES plus soutenues de la période hivernale ainsi que la diminution de pH associée favorisent la solubilisation de Mn qui atteint un maximum de $21 \mu\text{g.L}^{-1}$ lors de la crue de mars 2015. Sur le cours d'eau aval, l'effet de la remobilisation des sédiments aux débits élevés est exacerbé par les baisses plus marquées des conditions de pH et de Eh en lien avec la libération de la charge sédimentaire. La solubilisation est favorisée et les teneurs atteignent au maximum 380 et $257 \mu\text{g.L}^{-1}$, soit 4 à 10 fois les teneurs maximales mesurées sur le reste de l'année suivant les saisons, à l'amont comme à l'aval.

As : à l'amont, les teneurs en As sont corrélées avec l'évolution saisonnière et hydrologique des conditions de pH de la retenue. À débits faibles, les concentrations dissoutes en As sont les plus élevées pour la période estivale, présentant des pH compris entre 7,7 et 9,4 (Fig. V.11). Les teneurs dissoutes augmentent de manière significative ($> 0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$) pour des pH supérieurs à 8,7, ce qui est cohérent avec les travaux de Fendorf *et al.* (2010) qui soulignent que les phénomènes de désorption de l'As associé aux phases solides interviennent majoritairement pour des pH supérieurs à 8,5. La variation des concentrations dissoutes est importante puisqu'elle s'étend de $0,36$ à $1,01 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Fig. V.11). Inversement, les plus faibles teneurs dissoutes sont mesurées durant la période hivernale ($< 0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$), présentant des pH qui n'excèdent pas 8,0 unités pH (Fig. V.6 et V.11). Plus les conditions de débits sont élevées ($Q > 20 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), plus les teneurs en MES sont importantes et par conséquent le pH du milieu faible : les teneurs en As solubilisé diminuent alors de manière significative et sont en moyenne inférieures à $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ quelle que soit la saison. Les concentrations moyennes journalières les plus faibles à l'échelle de la période de suivi ($0,17 \mu\text{g.L}^{-1}$) sont observées lors des épisodes de chasse du fait des faibles pH mis en jeu : ces valeurs sont conformes avec celles observées lors des autres épisodes de crues hivernales ($0,19 \mu\text{g.L}^{-1}$). Au cours de ces épisodes, les variations de teneurs en As sont faibles et au maximum de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Sur le cours d'eau aval, les concentrations moyennes en As dissous sont similaires à celles mesurées dans la retenue à l'exception des épisodes de chasse pour lesquels les conditions physicochimiques sont très distinctes à l'échelle de la retenue (Fig. V.11). En effet, contrairement aux épisodes de crues simples, les teneurs mises en jeu lors des épisodes de chasse peuvent atteindre celles mesurées durant la période estivale ($> 1 \mu\text{g.L}^{-1}$) suivant l'intensité des variations physicochimiques en termes de Eh. Leur évolution présente des similitudes avec celle de Fe du fait des processus de dissolution des oxydes de fer libérant l'As associé à ces oxydes. L'amplitude des variations des teneurs solubilisées à l'échelle des 24 heures de chasse, entre le passage du bouchon sédimentaire et les étapes de descente et remontée de la cote de la retenue, dépasse les $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$, soit plus de deux fois les variations journalières mesurées sur l'ensemble des saisons automnale à printanière. L'effet retenue est donc significatif sur cet élément à la fois en conditions d'exploitation courante (stratification et réchauffement artificiels des eaux de surface) et exceptionnelle. Les modifications locales de conditions d'écoulement en lien avec les opérations de chasse peuvent ponctuellement multiplier par 5 ses teneurs dans la colonne d'eau via des mécanismes de désorption/dissolution en conditions de plus faible Eh.

Cr et Ni : dans la retenue, les teneurs en Cr et Ni dissous évoluent peu avec les conditions de débit entre les saisons automnale et printanière (Fig. V.11). Pour Cr, elles sont en moyenne de $0,14 \mu\text{g.L}^{-1}$ (min-max : $0,08-0,31 \mu\text{g.L}^{-1}$), tandis que pour Ni, la moyenne journalière est égale à $0,46 \mu\text{g.L}^{-1}$ (min-max : $0,25-2,43 \mu\text{g.L}^{-1}$). Lors de l'épisode de crue de mars 2015 ayant donné lieu à l'opération de chasse, leurs concentrations moyennes journalières sont inférieures à celles des saisons de hautes eaux (Cr : moyenne = $0,09 \mu\text{g.L}^{-1}$, min-max = $0,03-0,27 \mu\text{g.L}^{-1}$; Ni : moyenne = $0,28 \mu\text{g.L}^{-1}$, min-max = $0,19-0,56 \mu\text{g.L}^{-1}$). Ceci est lié (i) aux forts volumes d'eau mis en jeu qui peuvent avoir un rôle de dilution des éléments dissous ; (ii) à leur faible mobilité dans les conditions physicochimiques de pH et Eh mis en jeu (cf. IV.2) ; et/ou (iii) à leur capacité à rapidement se resorber sur des particules organiques et minérales dans le milieu. En période estivale, leurs concentrations sont temporairement nulles (\ll LD) lorsque le pH du milieu excède 8,8 unités pH. La gamme de variation des teneurs est donc 2 à 4 fois supérieure à celle mesurée au cours des autres saisons respectivement pour Cr et Ni, et directement corrélée au débit entrant conditionnant le pH du milieu. À l'aval de l'ouvrage, les teneurs moyennes en Cr et Ni dissous et l'amplitude des variations mises en jeu sont identiques à celles mesurées dans la retenue, même lors des opérations de chasse (Fig. V.11). Cela souligne leur indépendance vis-à-vis des conditions hydrologiques et de pH dans la gamme mise en jeu en période hivernale lors des événements naturels et anthropiques.

Cu : dans la retenue, les teneurs en Cu dissous évoluent de manière significative en fonction des saisons et du débit (Fig. V.11). Lorsque le débit est inférieur à $20 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, les teneurs solubilisées passent d'une moyenne de $0,65 \mu\text{g.L}^{-1}$ en période de hautes eaux à $0,13 \mu\text{g.L}^{-1}$ à l'étiage. Ces concentrations sont globalement faibles au regard des teneurs en Cu des teneurs solubilisées de la majorité des fleuves et lacs ($0,08-12,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ d'après Mansilla-Rivera & Nriagu (1999)). Les conditions de pH mises en jeu, agissant directement sur la solubilité du Cu et indirectement via son effet sur les capacités de sorption des phases porteuses (oxydes métalliques et matière organique), expliquent ces différences (Karthikeyan et al., 1997 ; Msaky & Calvet, 1990). Plus les conditions de débit sont soutenues, plus les teneurs solubilisées sont élevées, évolution identique à celle du COD. Lors de l'opération de chasse de mars 2015, les teneurs ont ainsi temporairement atteint un maximum de $1,22 \mu\text{g.L}^{-1}$ (moyenne $0,42 \mu\text{g.L}^{-1}$). Sur le cours d'eau aval, les teneurs sont identiques à celles de la retenue. Durant les épisodes de chasse, malgré les valeurs de pH voire de Eh temporairement plus faibles, les teneurs sont similaires à celles mesurées à l'amont et indépendantes du COD. Ceci peut être lié au processus de sorption du Cu avec la grande quantité de MO particulaire accumulée dans la retenue et libérée dans le cours d'eau.

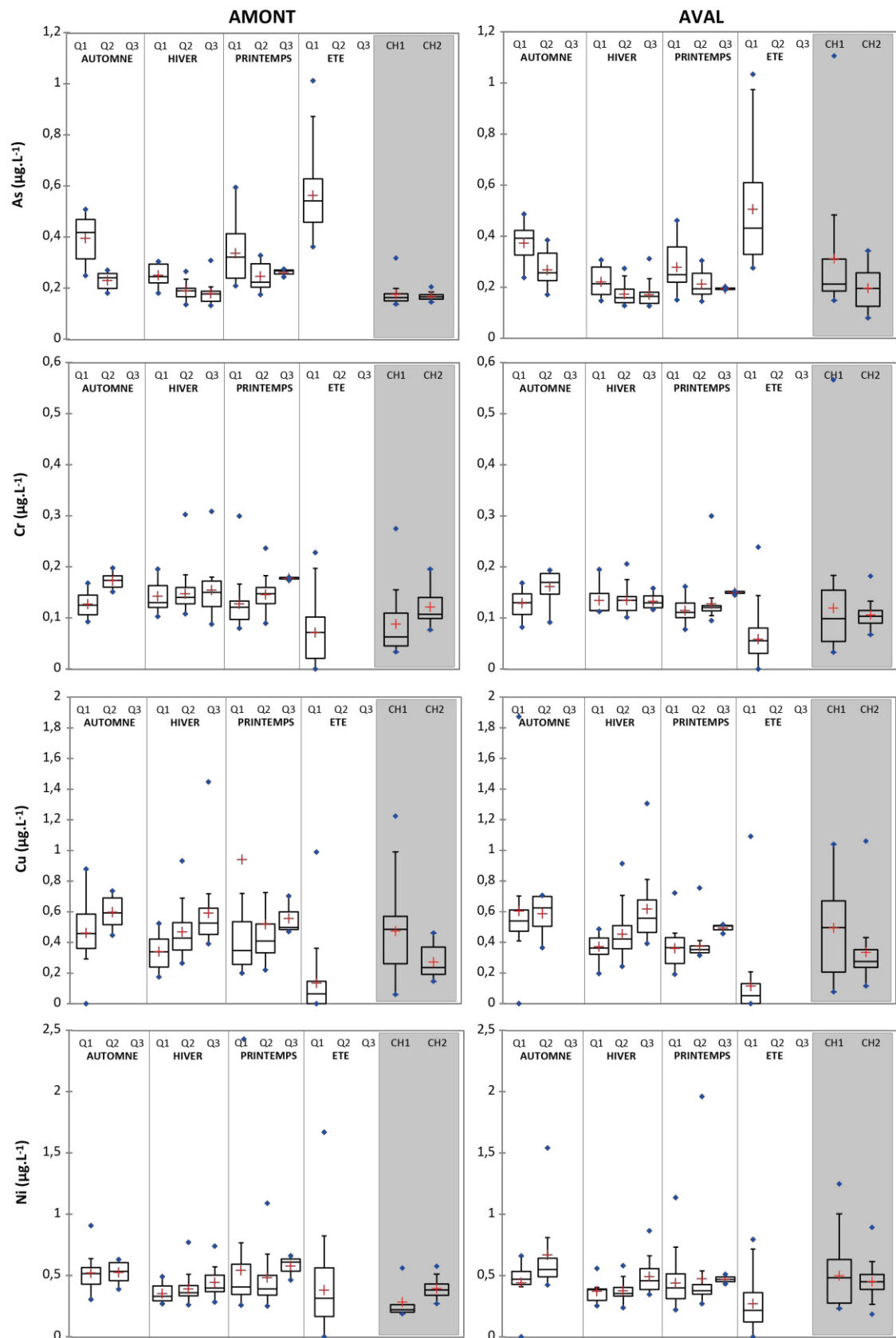


Figure V.11. Évolution saisonnière et événementielle des teneurs dissoutes en As, Cr, Cu et Ni en fonction des conditions de débit entrant. $0 < Q_1 \leq 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $20 < Q_2 \leq 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; $Q_3 > 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Croix rouges = moyennes ; Barres horizontales centrales = médianes ; Limites inférieure et supérieure = premier et troisième quartiles. Partie grisée : chasses.

2.3.2 Flux en éléments métalliques et partition dissous/particulaire

Les flux en éléments métalliques majeurs (Al, Fe et Mn) et traces (As, Cr, Cu et Ni) sous formes dissoute et particulaire sur la période de suivi sont présentés dans les Figures V.12 à V.14. Ces flux ont été déterminés en intégrant les débits journaliers et les concentrations en éléments métalliques dissous des échantillons d'eau récoltés automatiquement respectivement aux stations Re2 et Do1. Les flux en ET particulaires ont été déterminés en faisant l'approximation selon laquelle les concentrations en ET des MES et des sédiments étaient égales. Cette hypothèse a été faite en raison de l'absence d'enrichissement anthropique significatif, de la grande homogénéité des teneurs en ET des sédiments du bassin au fil des saisons et des observations effectuées sur les MES. Les concentrations en ET des jours non analysés ont été extrapolées par calcul, en supposant que les concentrations en ET entre 2 mesures variaient peu. Il a été vérifié par le calcul que cette extrapolation n'induisait pas de modification significative du pourcentage de répartition dissous/particulaire mensuel pour l'ensemble des ET (< 11%).

Al : à l'amont de l'ouvrage, il est présent quasi-exclusivement sous forme particulaire quelles que soient les saisons et les débits mis en jeu (Fig. V.12). En effet, la fraction particulaire représente 92 à 100% des flux mensuels en Al total. Ceci est conforme avec les approches théoriques (modélisation) de sa spéciation qui indiquent qu'il est peu soluble (< 10% Al total) entre pH 6 et 8 (Gensemer & Playle, 1999 ; Gauthier, 2002), et le fait qu'il soit fortement piégé au sein de la matrice sédimentaire phyllosilicatée (cf. I.2.3.1.2). Sa présence dans le cours d'eau est donc directement corrélée avec l'évolution du pH et des flux de MES. Pour des débits faibles à modérés en période de hautes eaux, les flux en Al dissous mensuels représentent en moyenne 387 kg.mois⁻¹, contre 29652 kg.mois⁻¹ de Al particulaire (Fig. V.12). L'augmentation des conditions de débit (Q_3) multiplie par 4 à 5 les flux de Al dissous mensuels (1485 à 2058 kg.mois⁻¹ respectivement en mars 2015 et janvier 2016), et par un facteur 5 à 10 les flux en Al particulaire en parallèle des MES (149 à 305 t.mois⁻¹ respectivement en mars 2015 et janvier 2016). Dans le cours d'eau aval, les flux de Al dissous et particulaire sont limités en période courante d'exploitation : ils sont en moyenne respectivement de 33 et 1121 kg.mois⁻¹, soit 12 et 26 fois inférieurs aux flux mensuels en entrée de retenue (Fig. V.12). Cela confirme la sédimentation de Al particulaire dans les milieux aquatiques présentant des débits faibles à nuls (lacs et retenue) (Gensemer & Playle, 1999 ; Gaillardet *et al.*, 2005). Les flux journaliers en Al dissous sont 6 à 14 fois inférieurs à ceux mesurés à l'amont. En revanche, lors de l'opération de chasse de mars 2015, les flux mensuels en Al particulaire atteignent un maximum de 465 t au mois, soit plus de 400 fois le flux mensuel moyen des mois ne présentant pas de déversement et/ou d'ouvertures de vannes de fond. 15% de Al dissous et 51% de Al particulaire total sont libérés au cours des deux épisodes de chasse.

Les changements de conditions d'écoulement en lien avec la présence de l'ouvrage influencent donc peu la spéciation de cet élément. En revanche, ils ont un impact significatif sur les flux particulaire et dissous mis en jeu à l'échelle de l'ouvrage. Les débits forts développés lors des opérations de gestion exceptionnelle des ouvrages provoquent une discontinuité significative des flux à l'échelle du cours d'eau.

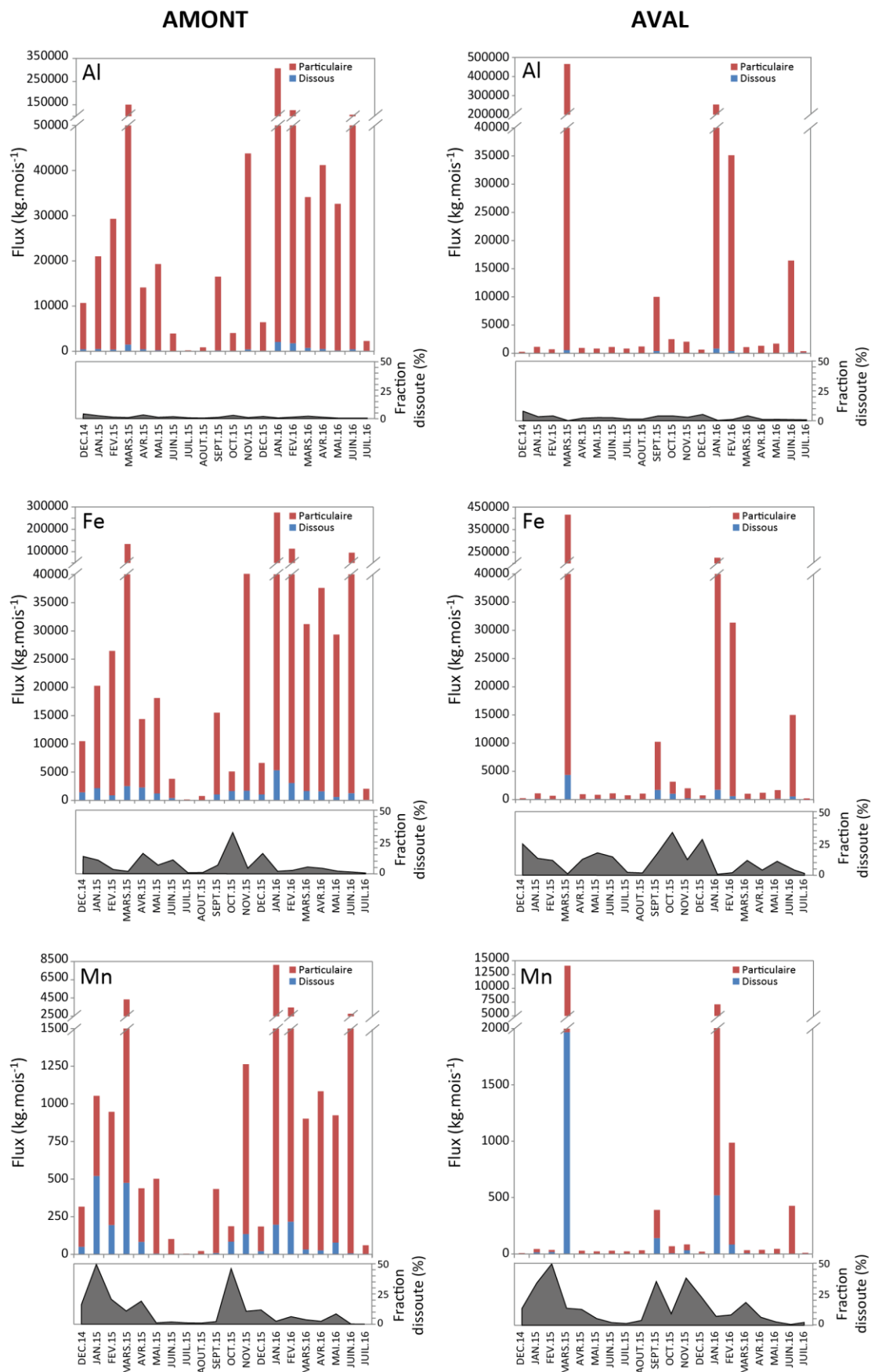


Figure V.12. Évolution des flux mensuels dissous et particulaire des éléments métalliques majeurs Al, Fe et Mn sur la période de décembre 2014 à juillet 2016.

Fe : il entre dans la retenue majoritairement sous forme particulaire : 68 à 96% des flux de Fe par mois en période automnale-hivernale, et plus de 98% en période estivale (Fig. V.12). Ces différences saisonnières de partition dissous/particulaire sont attribuées aux conditions de pH et Eh du milieu, très défavorables à la solubilisation du Fe et à la dissolution des oxydes métalliques en été. Durant les mois de débits faibles à modérés ($Q < 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les flux moyens en Fe dissous et particulaire sont respectivement de 1,5 et 26 $\text{t} \cdot \text{mois}^{-1}$ (Fig. V.12). Lors des épisodes de crues des mois de mars et novembre 2015 et début 2016, seuls les flux en Fe particulaire de la retenue augmentent de manière significative en parallèle des fortes quantités de MES remobilisées : ils sont multipliés en moyenne par un facteur 8. Les conditions physicochimiques mises en jeu ne permettent pas sa solubilisation massive. En revanche, dans le cours d'eau aval, avec la diminution significative des conditions de pH et de Eh, sa solubilisation est temporairement massive lorsque les épisodes de crues sont suivis d'ouvertures de vannes (Fig. V.12). En effet, sur la période suivie, 28% de Fe total dissous est libéré dans le cours d'eau aval lors des opérations de chasse, avec 2,7 et 0,5 t de Fe solubilisé en 24 h respectivement aux mois de mars 2015 et janvier 2016. Cette solubilisation ne représente néanmoins qu'une part infime de Fe total libéré (2% en moyenne sur les deux chasses), puisque 412 et 223 t de Fe particulaire sont libérées avec le passage du bouchon sédimentaire. En 48 h, 52% de Fe particulaire total transite au sein du tronçon court-circuité.

Tout comme pour Al, les changements de conditions d'écoulement en lien avec la présence de l'ouvrage influencent donc peu la spéciation de cet élément. En revanche, ils ont un impact significatif sur les flux mis en jeu. Les variations saisonnières jouent un rôle majeur dans l'évolution temporelle de sa partition et ses flux. Les opérations de gestion exceptionnelle des ouvrages provoquent une discontinuité des flux à l'échelle spatio-temporelle.

Mn : son comportement est très similaire à celui de Fe, ce qui est cohérent avec le fait qu'ils soient tous les deux majoritairement présents sous formes d'oxydes au sein des sols et de la matrice sédimentaire (Fig. V.12). À l'amont de l'ouvrage, il est toutefois caractérisé par une aptitude à la solubilisation plus importante que Fe sur le bassin, comme souligné par l'ensemble des tests de solubilisation réalisés : la fraction dissoute représente 4 à 51% du flux de Mn mensuel total en période automnale-hivernale suivant les conditions de pH mises en jeu. Les flux mensuels en Mn dissous varient entre 34 et 520 $\text{kg} \cdot \text{mois}^{-1}$ (Fig. V.12). L'effet des journées de crue de mars 2015 et janvier 2016 est significatif car elles contribuent jusqu'à 53% des apports en Mn dissous des mois concernés. En période sèche, les faibles débits défavorisent le transport du Mn particulaire ($< 25 \text{ kg} \cdot \text{mois}^{-1}$) et les pH élevés limitent sa solubilisation (100 à 1000 fois inférieure par rapport à la saison hivernale). À l'aval de l'ouvrage, lors des épisodes de chasse, bien que les flux de Mn solubilisé soient élevés (10 à 100 fois les teneurs moyennes hivernales en période d'exploitation courante), la part de Mn dissous reste négligeable par rapport à celle particulaire (6,6 à 12,1 $\text{t} \cdot \text{mois}^{-1}$, soit 86 à 93% du Mn total libéré) (Fig. V.12). Sur l'ensemble de la période de suivi, 82% des flux de Mn dissous et 47% du Mn particulaire total transitent durant les 48 h d'opérations de chasse.

La présence de l'ouvrage altère la dynamique des flux particulaires de cet élément et peut modifier sa répartition dissous/particulaire. Les opérations de chasse influent de façon prépondérante sur la spéciation de cet élément, contribuant à concentrer spatialement et temporellement les teneurs et flux en Mn dissous.

As : à l'amont, il est présent majoritairement sous forme dissoute. Cette dernière compose 50 à 93% des flux totaux mensuels en As suivant les saisons et les conditions hydrologiques (Fig. V.13). Si la période estivale est la plus propice au transport de As sous forme dissoute (plus de 90% des flux en As total) du fait des conditions de pH mises en jeu et de la faible charge en suspension, les flux mensuels mis en jeu ($0,3$ à 7 kg.mois^{-1}) sont néanmoins limités du fait des faibles débits. En revanche, en période de hautes eaux, la charge en As dissous relative diminue par rapport aux flux en As total car les débits et la charge en MES associée sont plus soutenus, et les pH moins favorables à sa solubilisation (Fig. V.13). En période de crue, les flux en As dissous sont jusqu'à 88 fois supérieurs à ceux mesurés en été (10 à 27 kg.mois^{-1}). Néanmoins, cette augmentation des flux en As dissous est plus faible que celle de la fraction de As associée aux MES, de sorte que le ratio dissous/particulaire est diminué par rapport au reste de l'année (50 à 63% des flux d'As mensuels sont sous forme particulaire). Sur le cours d'eau aval, suite à l'ouverture des vannes de fond, les quantités d'As total solubilisées peuvent être jusqu'à 10 fois supérieures à celles du reste de l'année (Fig. V.13). Cependant, les volumes sédimentaires remobilisés sont tels que la part de As particulaire devient prépondérante et encore plus importante qu'à l'amont. 24 h de chasse peuvent augmenter d'un facteur 700 les flux en As particulaires mensuels moyens. 90% des flux en As particulaire de l'ensemble de la période de suivi sont libérés en 48 h.

La présence de la retenue modifie la dynamique spatio-temporelle des flux dissous et particulaire de As. Si les événements de crue favorisent le transport particulaire au détriment de la part en As dissous, la réalisation de chasses amplifie le phénomène et renforce le déséquilibre amont/aval.

Cu : en entrée de retenue, en période hivernale et pour des débits faibles à modérés, les conditions de pH mises en jeu induisent qu'il est majoritairement présent sous forme dissoute dans le milieu : cela représente 44 à 92% des flux de Cu mensuels suivant les conditions hydrologiques (Fig. V.13). Contrairement à As, il est exclusivement transporté sous forme particulaire en été car les conditions de pH défavorisent sa solubilisation : les flux particulaires mis en jeu représentent un maximum de 7 kg.mois^{-1} , soit au minimum deux fois moins qu'en période de hautes eaux. Lorsque les conditions hydrologiques sont favorables au transport sédimentaire (Q_3), la fraction particulaire devient dominante et dépasse les 50% des flux mensuels. Au total, sur l'ensemble de la période de suivi, ce sont plus de 590 kg de Cu qui entrent dans la retenue sous forme dissoute, et environ 410 kg sous forme particulaire. À l'aval de l'ouvrage, les tendances saisonnières de partition dissous/particulaire sont conservées pour des précipitations modérées, mais les flux de Cu dissous et particulaires sont réduits en moyenne respectivement d'un facteur 18 et 15 par rapport à l'amont. L'exploitation événementielle de l'ouvrage (grande quantité de sédiments et volumes d'eau mis en jeu) explique que la fraction dissoute soit inférieure au sein de la retenue : elle est quatre fois inférieure en kg.mois^{-1} au cours des deux opérations de chasse par rapport à la fraction particulaire, inversement soutenue. Cela induit de nouveau une diminution amont/aval d'un facteur 2 à 7 de la part de la fraction dissoute par rapport au Cu particulaire sur les mois de mars 2015 et janvier 2016.

La présence de l'ouvrage et sa gestion événementielle induisent donc une artificialisation marquée des flux en Cu et la modification temporaire de sa partition dissous/particulaire (jusqu'à 20% de différence amont/aval).

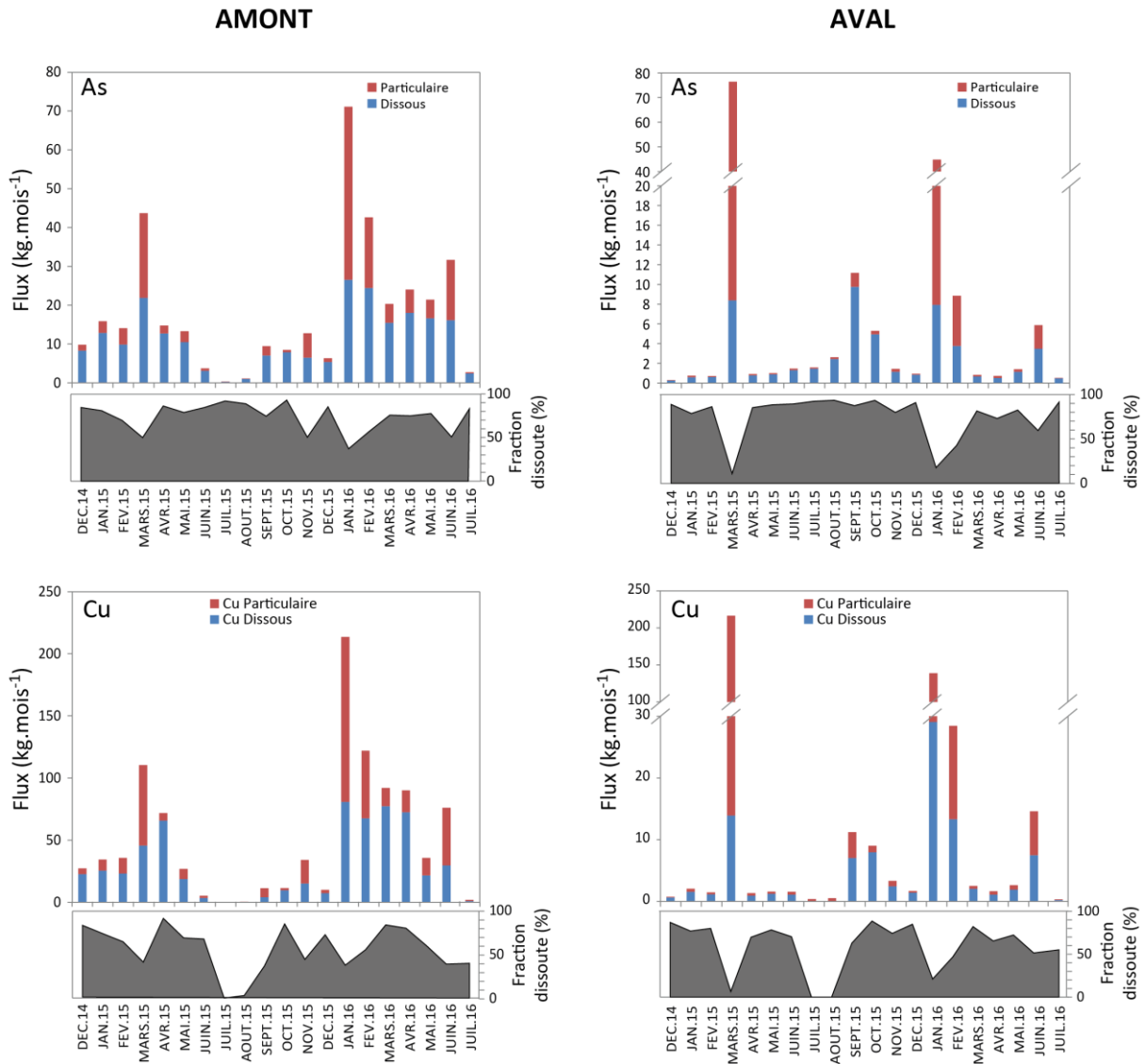


Figure V.13. Évolution des flux mensuels dissous et particulaire de As et Cu sur la période de décembre 2014 à juillet 2016.

Cr : en entrée de retenue, 62 à 98% des flux de Cr se font sous forme particulaire (Fig. V.14). Cela confirme la faible aptitude à la solubilisation de cet élément en conditions environnementales. Les mois présentant les débits les plus soutenus, et donc les quantités de MES les plus élevées, présentent donc les flux les plus élevés en Cr particulaire. Ils atteignent un maximum de 629 kg.mois^{-1} au mois de janvier 2016, durant lequel les quantités de MES cumulées dépassent 4100 t (Fig. V.14). À l'aval de l'ouvrage, la distribution de Cr entre les phases dissoutes et particulaire est globalement conservée à l'échelle du suivi (Fig. V.14). Néanmoins, les flux de Cr dissous en période de hautes eaux sont réduits d'un facteur 11 à 70 par rapport à l'amont et atteignent en moyenne $0,5 \text{ kg.mois}^{-1}$. Les flux de Cr particulaire sont réduits par 50 par rapport à ceux en entrée de retenue. En revanche, lors des mois de chasse de mars 2015 et janvier 2016, ils représentent respectivement en moyenne 104 et 56 fois les flux mensuels mesurés durant le reste du suivi. À eux seuls, ils composent 38% des flux de Cr dissous total et 90% de Cr particulaire total.

En résumé, l'ouvrage induit une diminution forte des flux de Cr en période d'exploitation courante de par la forte sédimentation de la fraction particulaire, mais altère peu le ratio dissous/particulaire. Sa gestion provoque une artificialisation marquée des flux à l'échelle du suivi.

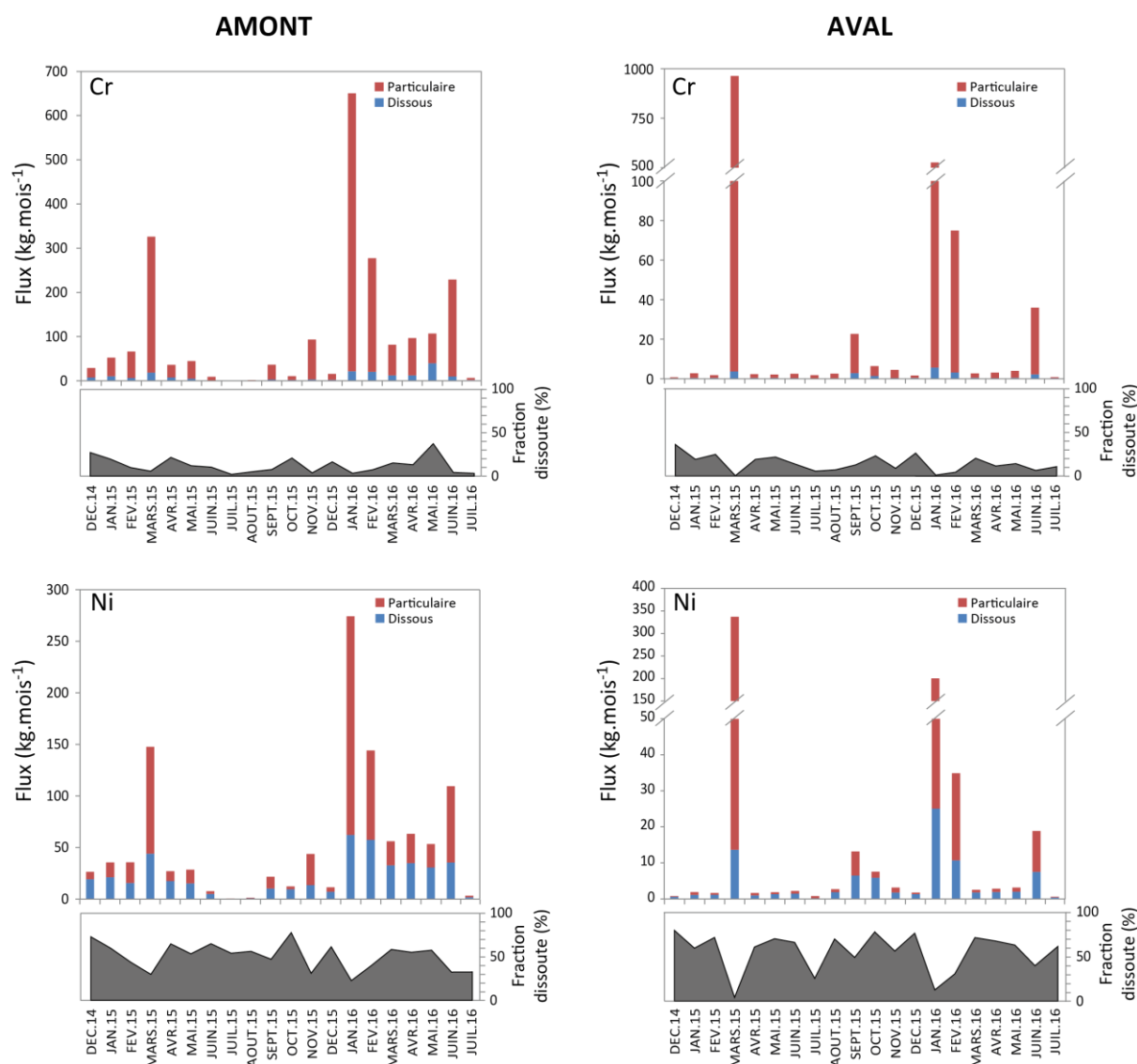


Figure V.14. Évolution des flux mensuels dissous et particulaire de As et Cu sur la période de décembre 2014 à juillet 2016.

Ni : à l'amont, Ni est présent en moyenne à plus de 52% sous forme dissoute sur l'ensemble de la période de suivi (Fig. V.14). Les variations saisonnières affectent peu sa partition dissous/particulaire comparé aux autres éléments, même si les quantités mises en jeu sont de nouveau très distinctes. Ainsi, 7 à 62 kg.mois⁻¹ de Ni dissous et 4 à 211 kg.mois⁻¹ de Ni particulaire transitent en périodes de hautes eaux, tandis qu'en période de basses eaux, les flux dissous et particulaires sont réduits de 1 à 3 ordres de grandeurs (Fig. V.14). C'est lors des mois soumis aux épisodes de crues (mars 2015, ainsi que janvier, février et juin 2016) que les quantités de Ni entrant sous forme particulaire sont les plus élevées et le ratio dissous/particulaire le plus faible (23-32%).

Sur le cours d'eau aval, la distribution du Ni entre les phases dissoute et particulaire au cours des saisons est affectée par la gestion de l'ouvrage (Fig. V.14). Lors des périodes de débits faibles à modérés ($< 66 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les quantités dissoutes mises en jeu sont 12 à 19 fois inférieures à celles mesurées en entrée de retenue. Néanmoins, les phénomènes de rétention particulaire sont également élevés, d'où sa prépondérance sous forme dissoute dans le cours d'eau aval. En revanche, en période de gestion événementielle par chasse d'hydrocurage, si les flux en Ni dissous sont jusqu'à 20 fois supérieurs à ceux en période d'exploitation courante, ils ne représentent plus qu'un maximum de 15% des flux totaux sur le mois. Durant les 48 h d'opération de chasse, 16% des flux de Ni dissous et 58% de Ni particulaire sur l'ensemble du suivi sont libérés dans le cours d'eau aval.

3. Conclusion

Ce sont les évolutions hydrologiques et physicochimiques saisonnières (débit, MES, DOC, pH, Eh) qui dictent les teneurs et flux en éléments métalliques en entrée de retenue. Ces résultats sont cohérents avec des études précédentes (Shafer *et al.*, 1997 ; Wildman & Forde, 2016). Les résultats soulignent de nouveau les grandes disparités intrinsèques de comportement des éléments métalliques et leur plus ou moins grande aptitude à la solubilisation en fonction des régimes hydrologiques. Ainsi, Al et Cr, qui présentent naturellement une faible aptitude à la solubilisation en conditions environnementales, sont majoritairement présents sous forme particulaire dans les cours d'eau quelles que soient les conditions de débit, tandis que As et Cu sont présents essentiellement sous forme dissoute dont l'occurrence évolue en fonction du débit entrant et conditions physicochimiques mises en jeu.

En revanche, sur le cours d'eau aval, ce sont la présence et la gestion de l'ouvrage qui gouvernent les teneurs, la partition dissous/particulaire et les flux en éléments métalliques. Ceci est conforme aux résultats de Wildman & Forde (2016). Leurs dynamiques sont altérées par la présence de l'ouvrage qui induit une discontinuité marquée des conditions physicochimiques à l'échelle spatio-temporelle. Les flux mis en jeu sont faibles lorsque le débit entrant est faible à modéré : une grande partie de la fraction particulaire sédimente alors dans la retenue et le lissage des conditions physicochimiques aboutit à une faible solubilisation générale des éléments métalliques. Lors d'événements hydrologiques exceptionnels naturels et/ou influencés l'ampleur des perturbations mises en jeu modifie la partition dissous/particulaire ainsi que les flux en éléments métalliques imposés en conditions normales d'exploitation par la présence du barrage. Ceci est particulièrement le cas lors des épisodes de chasse d'hydrocurage.

Les modifications des paramètres physicochimiques sont proportionnelles à la charge sédimentaire remobilisée dans le cours d'eau aval et donc, par conséquent, à la durée écoulée entre deux chasses. D'une manière générale, le pH est le paramètre qui présente les variations les plus significatives au cours de la libération de la charge sédimentaire accumulée en une année.

À l'échelle du suivi, leur amplitude de variation a été jusqu'à deux fois supérieure à celle mesurée en période d'exploitation courante. Une diminution significative du Eh a aussi temporairement été mise en évidence lors de la chasse de mars 2015.

Au cours de ces opérations, As, Fe et Mn sont les éléments qui présentent la plus grande augmentation en termes de teneurs et flux dissous. Néanmoins, l'augmentation des flux de la fraction dissoute reste dérisoire par rapport à la part des éléments métalliques particulaires dont les flux sont multipliés par 2 à 3 ordres de grandeurs en parallèle de la libération des MES. Lors de la remise en suspension des sédiments au cours de ces opérations, la solubilisation des ET augmente lorsque le rapport S/L diminue, ce qui est observé en 2016 par rapport à 2015 et montré en laboratoire. Néanmoins, les flux restent proportionnels aux flux de MES et sont donc d'autant plus importants que le stock sédimentaire remobilisé est important.

D'un point de vue réglementaire, les paramètres MES et NH_4^+ soulignent une dégradation temporaire limitée de la qualité des eaux à l'aval immédiat de l'ouvrage lors de la libération du bouchon sédimentaire au regard du SEEE. Les seuils fixés par l'arrêté inter-préfectoral ne sont en revanche pas atteints et les eaux restent toujours bien oxygénées. En ce qui concerne les éléments métalliques, en comparant les teneurs solubilisées avec les différents seuils de qualité internationaux, seuls les éléments majeurs Fe et Mn présentent temporairement des valeurs élevées pouvant générer un stress envers le biote.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

La production hydroélectrique est indispensable au développement humain et économique des sociétés d'aujourd'hui. Néanmoins, depuis quelques décennies, il a été mis en évidence qu'elle peut aussi avoir des conséquences dommageables sur l'environnement aquatique. En effet, la présence intrinsèque des ouvrages à vocation hydroélectrique affecte les dynamiques fluviale et sédimentaire des cours d'eau. La problématique de l'accumulation de substances indésirables potentiellement toxiques telles que les éléments métalliques au sein de la charge sédimentaire des retenues de barrages a notamment été largement développée à l'échelle internationale. Cependant, peu de travaux se sont intéressés à l'évolution comparée de ces stocks de contaminants métalliques entre la phase d'accumulation sédimentaire, favorable aux processus de rétention particulaire inhérents à ces milieux artificiels, et la phase de remobilisation sédimentaire naturelle ou influencée par l'exploitation de l'ouvrage, potentiellement favorable à la mobilité des contaminants.

Dans ce contexte, les objectifs principaux de cette étude étaient donc (i) d'étudier l'évolution spatio-temporelle des teneurs et flux en éléments métalliques particuliers et dissous d'un cours d'eau équipé de barrage ; et (ii) de déterminer l'incidence des opérations de gestion événementielle de l'ouvrage sur le devenir des contaminants métalliques présents dans les sédiments et leur importance à l'échelle d'une année hydrologique. Elle a été menée sur la retenue de Vaussaire (1,7 hm³, 23 ha), appartenant au bassin de la rivière Rhue (896 km²) caractérisé par la présence d'un complexe hydroélectrique dense (10 ouvrages). Le barrage de Vaussaire, avant dernier ouvrage de ce complexe, fait l'objet d'une gestion courante par éclusées ainsi que d'opérations fréquentes de gestion exceptionnelle des stocks sédimentaires par chasse d'hydrocurage : c'est ce qui a motivé le choix de ce site pour l'étude.

Pour répondre à ces problématiques, il a été nécessaire de déterminer les sources en éléments métalliques du bassin, les caractéristiques géochimiques et minéralogiques qui expliquent leurs teneurs et leur spéciation au sein des compartiments aquatique et sédimentaire, et les paramètres qui contrôlent leur mobilité. Pour ce faire, nous avons combiné des données de l'échelle macroscopique (bassin versant) à microscopique (particule), obtenues à la suite d'études de terrain et d'expériences de laboratoire, et utilisé des outils statistiques et de modélisation. L'originalité de cette étude réside dans l'analyse du comportement dans le temps et l'espace (suivi temporel à différentes stations) des éléments majeurs et traces au sein d'une grande diversité de matrices (colonne d'eau, sédiments, eau interstitielle) au cours d'opérations de gestion courante et exceptionnelle dans le cadre particulier des retenues de barrage, propices à l'interruption de la dynamique sédimentaire.

Origine des ET du bassin de Vaussaire et distribution au sein des sédiments

Les éléments métalliques retrouvés au sein de la matrice sédimentaire et les eaux du bassin de Vaussaire sont issus principalement de l'altération des roches métamorphiques, basiques et ultra-basiques qui le composent, particulièrement riches en éléments Cr et Ni. L'association des ET avec les (oxy-)hydroxydes métalliques et les minéraux silicatés est conservée durant l'altération des roches. Les ET sont donc majoritairement associés aux particules minérales de faible taille (< 50 µm) et incorporés dans des agrégats constitués de matière organique, au sein de complexes argilo-silicatés ou encore associés à des minéraux résistants à l'oxydation, principalement des oxydes de titane (Ti-magnétite, titanomaghémite, ülvo-spinel, ilmenite). En revanche, l'oxydation des phases porteuses sulfurées (pyrites, chalcopyrites) des migmatites et filons d'amphibolites au cours des processus d'altération provoquent la libération partielle des ET associés, qui se redistribuent notamment au sein d'(oxy-)hydroxydes de fer (goethite, wüstite). Les sulfures résiduels sont quasiment absents de la matrice sédimentaire et les caractéristiques physicochimiques de la retenue dans son ensemble ne permettent pas leur formation. As étant exclusivement sous forme de sulfures dans les roches, l'altération de ces derniers a abouti à sa redistribution au sein des sédiments d'où son enrichissement modéré sévère par rapport au fond géochimique ($EF_{\text{local}} > 5$). Pour les autres éléments métalliques, les facteurs d'enrichissement sont mineurs ($EF_{\text{local}} < 2$), ce qui est cohérent avec les activités anthropiques limitées du bassin.

Les résultats des extractions séquentielles permettent de distinguer deux groupes d'ET vis-à-vis de leur association avec les différentes phases sédimentaires : (i) {As, Cd, Mn} présentant une fraction mobile (échangeable + réductible + oxydable) supérieure à 40% de leur total respectif, et (ii) {Cr, Cu, Ni, Pb, Zn}, ET dont la fraction résiduelle non mobile représente plus de 60% de leur contenu total au sein des sédiments. La part des ET aisément échangeables est faible pour l'ensemble des éléments d'intérêt à l'exception de Cd, connu pour sa forte mobilité. À la vue de ces résultats, la mobilité potentielle des ET varie selon l'ordre : Cd > As >> Cu > Zn > Ni > Pb > Cr. Dans les sédiments, As est présent majoritairement sous forme d'As(III), c'est-à-dire sa forme la plus soluble et la plus toxique. Cr est également présent quasiment exclusivement sous sa forme réduite, peu soluble.

Hydrodynamique sédimentaire

L'étude comparée amont/aval de l'évolution des caractéristiques physicochimiques des sédiments du bassin souligne, comme attendu, que les conditions sont très favorables à la sédimentation au sein de la retenue. Les propriétés des sédiments déposés évoluent entre l'entrée de la retenue et l'amont immédiat de l'ouvrage. Du fait de l'évolution des conditions d'écoulement et de la présence de l'ancien barrage de compensation, une discontinuité est mise en évidence au regard de la composition et qualité des sédiments à l'échelle du bassin. Un gradient granulométrique se met en place, les particules les plus grossières s'accumulant en queue de retenue, tandis que les particules fines en suspension (majoritairement des sables fins et limons) parviennent pour partie jusqu'au barrage où elles sédimentent. Les sédiments présentent également des concentrations plus élevées en matière organique, ce qui suggère des apports locaux importants attribués aux feuillus des forêts et aux horizons de surface des sols de l'environnement proche de la retenue.

Cette charge organique abondante, de signature locale bien définie et non contaminée, « dilue » naturellement la contamination métallique globale des sédiments de la retenue. La dégradation progressive de cette matière organique induit une baisse des valeurs de pH des sédiments de la retenue par rapport au reste du bassin (respectivement et en moyenne : 5,4 et 6,5 unités pH).

Expériences de laboratoire en réacteurs fermés et contrôlés : des outils efficaces pour évaluer la mobilité des ET associés au compartiment sédimentaire et décrire la stabilité des phases porteuses

La répartition des ET entre les phases dissoutes et particulaires et leur mobilité potentielle dépendent de leurs propriétés propres mais aussi des conditions physicochimiques du milieu et de la stabilité de leurs phases porteuses. Les changements de conditions d'humidité, de pH, de ratio S/L et de Eh modifient de manière plus ou moins significative la spéciation des ET qui se redistribuent alors entre les phases particulaires en présence et la phase dissoute.

As, Cd, Ni et Cu sont les éléments les plus sensibles en terme de mobilité lors de changements des conditions de pH. Cela est essentiellement lié à des effets de sorption/désorption, tandis que la mobilité de l'élément Cu est quant à elle fortement liée au devenir de la fraction organique sédimentaire. La fraction très significative des éléments As et Cd associés aux (oxy-)hydroxydes métalliques de fer et de manganèse explique leurs sensibilités respectives aux modifications des conditions d'oxydoréduction mises en évidence par les tests de solubilisation en réacteurs fermés. Dans le cas de As, cette fraction représente presque 70% de son total, ce qui est principalement dû à son association avec les oxydes de fer.

Les variations de ratio S/L modifient les conditions de pH du milieu ainsi que les équilibres de sorption des ET à l'interface eau/sédiments. Plus le ratio S/L est faible, plus la mobilité des ET est favorisée. As, Cd et Cu sont les éléments dont les solubilités sont les plus affectées par ces variations. Elles dépassent 10% de leur total en conditions environnementales, pour des ratio S/L inférieurs à 50 mg.L⁻¹.

L'ensemble des tests en réacteurs fermés et contrôlés souligne que Cr, Ni, Pb et Zn, qui présentent une fraction résiduelle importante (> 60% du métal total), sont les éléments les moins sensibles aux variations des conditions physicochimiques.

Retour d'expérience sur la gestion par chasses d'hydrocurage fréquentes et les vidanges au regard des teneurs et flux de MES

Les suivis et bilans sédimentaires des huit opérations de chasse réalisées sur le site de Vaussaire depuis 2003 mettent en évidence un déstockage de MES irrégulier dans le temps (Fig. 1). Suite à l'évacuation des stocks sédimentaires historiques durant les premières années de chasse (2003 et 2004), les teneurs maximales et tonnages mis en jeu ont progressivement été réduits. Depuis 2009, les teneurs en MES ne dépassent la valeur de 1 g.L⁻¹ que pendant une heure au maximum, et les flux de MES restent inférieurs à 2000 t.

Dans ce contexte de réduction des teneurs et quantités libérées, la chasse de 2015 présente des valeurs singulières car supérieures aux chasses précédentes. Cela est dû à une période d'accumulation sédimentaire plus longue (trois ans), et aux conditions de débit très élevé (torrentiel).

Les stocks sédimentaires constitués lors d'une année peuvent également varier en fonction des conditions hydrologiques et du fonctionnement global du complexe hydroélectrique.

D'une manière générale, les quantités de MES libérées lors des chasses sont prédictibles en fonction de la fréquence à laquelle elles sont renouvelées. Plus elles sont espacées dans le temps, plus les quantités de MES remobilisées augmentent. Leur renouvellement annuel induit une libération de MES comprise entre 1000 et 1500 t.an⁻¹, suivant les conditions hydrologiques mises en jeu et la charge sédimentaire mobilisable (elle diffère en fonction de la gestion des ouvrages amont). Le pic de remobilisation de la charge sédimentaire accumulée dans la retenue intervient quand elle est vidée de moitié : c'est la phase de l'opération la plus cruciale au regard des perturbations environnementales potentielles. Au final, il transite autant de sédiments qu'il n'en rentre (à quelques pourcents près), mais selon des rythmes différents. Les relevés bathymétriques soulignent que ces opérations permettent de maintenir la capacité de stockage en eau dans la zone située à l'amont immédiat de l'ouvrage de Vaussaire, tout en participant temporairement au transit sédimentaire vers l'aval. Néanmoins, elles ne permettent pas de déstocker les bancs sédimentaires latéraux de la retenue, constitués sur le long terme et présentant un degré de compaction élevé.

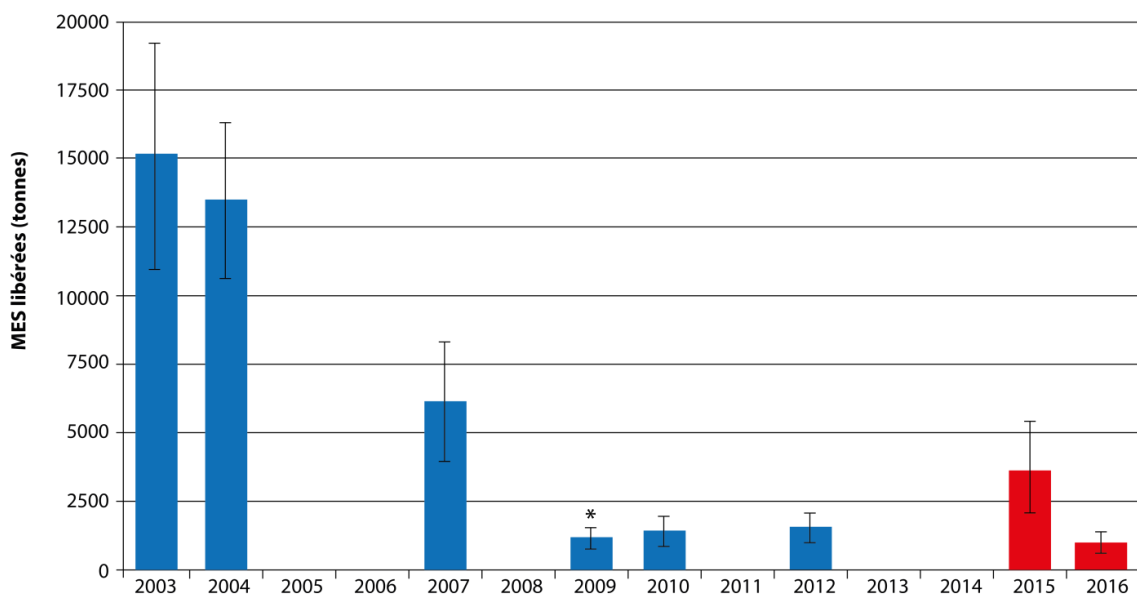


Figure 1. Quantité de MES libérées (tonnes de MS) dans le cours d'eau aval lors des épisodes de chasse mis en place sur le barrage de Vaussaire (compilation des données de la MEP et de cette étude). Les chasses suivies au cours de cette étude sont indiquées en rouge ; * : opération de vidange.

Bien qu'elles n'aient pas vocation à éliminer la charge sédimentaire des retenues, les opérations de vidange provoquent également la libération d'une charge sédimentaire conséquente estimée à 1300 t (MS, \pm 30%) sur cinq jours. Cette libération significative de MES dans le cours d'eau aval en dépit des conditions d'abaissement faibles de la cote de la retenue, s'explique par le fait que les sédiments s'accumulent principalement au pied du barrage et présentent à cet endroit un caractère peu consolidé dû brassage important de la zone en lien avec les apports/exports d'eau.

Importance relative des conditions hydrologiques naturelles et influencées sur l'évolution spatio-temporelle des teneurs et flux de MES

L'échantillonnage automatique des eaux avec un pas de temps variant du quart d'heure à l'heure a permis de mettre en évidence l'importance des variations hydrologiques naturelles sur l'évolution temporelle amont/aval des teneurs et des flux de MES. Dans le cadre de cette étude, l'erreur sur les calculs de flux sédimentaires a été estimée à 30% du total : elle correspond à la somme des erreurs commises sur la mesure des MES (prélèvement automatique + pesée) et des débits.

Les flux sédimentaires entrants dans la retenue sont significativement corrélés au débit de la Rhue. Néanmoins ces flux sont réduits et vraisemblablement moins corrélés au débit que naturellement car les deux affluents majeurs de ce cours d'eau sont équipés d'un grand barrage à vocation hydroélectrique. Pendant la période d'étiage (mai - septembre), les teneurs en MES varient dans une gamme comprise entre 0,2 et 86 mg.L⁻¹ et les flux journaliers moyens sont faibles : ils sont compris entre 0 et 22 t.j⁻¹. À l'échelle mensuelle, cela représente des flux maximaux de 220 t.mois⁻¹. En période de hautes eaux (octobre - avril), si les concentrations moyennes journalières ne sont que peu différentes de celles de la période estivale (0,3 à 89 mg.L⁻¹), les flux moyens journaliers sont décuplés du fait des volumes d'eau plus élevés : ils atteignent un maximum de 986 t.j⁻¹. 114 à 4110 t.mois⁻¹ de MES entrent dans la retenue suivant la durée et l'intensité des épisodes pluvieux. Le pourcentage de temps nécessaire pour transporter 50% du flux annuel de sédiments est de 3% en 2015-2016, ce qui est considéré comme court (Meybeck *et al.*, 2003).

Sur le cours d'eau aval, les teneurs et flux de MES sont indépendants des conditions de débit entrant car la présence de l'ouvrage induit une artificialisation des conditions d'écoulement et favorise la sédimentation d'une fraction des particules en suspension. En période d'exploitation courante, pour des débits entrant faibles à modérés ($< 66 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), il est ainsi soumis à un débit réservé de $1,2 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Les concentrations et flux de MES moyens journaliers sont faibles et évoluent dans une gamme allant de 0,7 à 15 mg.L⁻¹, pour des flux compris entre 0,04 et 22 t.j⁻¹. Les flux mensuels de MES sont par conséquent lissés par rapport à ceux mesurés en entrée de retenue : ils varient dans une gamme comprise entre 8 et 32 t.mois⁻¹ sur l'ensemble des saisons. En revanche, à chaque ouverture de vanne ou déversement, très majoritairement corrélés aux périodes de forts débits ($Q > 66 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), les teneurs moyennes journalières augmentent de manière significative, atteignant près de 15 fois les teneurs moyennes maximales en période d'exploitation courante.

98% des apports en MES du cours d'eau aval se font lors des 12% du temps pour lesquels l'ouvrage a déversé et/ou les vannes de fond ont été activées. Entre les deux opérations de chasse, 3000 t de sédiments en suspension (MS, $\pm 30\%$) ont été mesurés en entrée de retenue, contre 1000 t (MS, $\pm 30\%$) libérées à l'aval, soit un stockage net de 67% des apports particuliers en période d'exploitation courante.

C'est lors des épisodes de chasse que les teneurs et flux maximaux aval sont mesurés. L'opération du mois de mars 2015 entraîne une libération de particules en suspension qui, pendant le pic de remobilisation, est en termes de teneurs jusqu'à 3 ordres de grandeurs supérieurs à celles mesurées à l'échelle journalière. Grâce à l'échantillonnage ponctuel des eaux de surface, il a été estimé que sur une durée de seulement 24 h, 4500 t de sédiments ont été libérées dans le cours d'eau aval. Cela représente 42% des teneurs en MES mesurées dans le cours d'eau aval en 19 mois. À l'amont, une telle crue ne contribue qu'à 6% des apports en MES sur l'ensemble de la période de suivi. De la même manière, l'opération de chasse de janvier 2016 ne provoque pas d'augmentation significative des teneurs en MES en entrée de retenue par rapport aux épisodes de crue (min-max : 18 - 67 mg.L⁻¹ ; moyenne 33 mg.L⁻¹). Elle engendre néanmoins, à l'aval, une augmentation des teneurs en MES ponctuellement de 2 ordres de grandeur supérieure à celles classiquement mesurées en période d'exploitation courante. Au total près de 1200 t de sédiments ont été libérés. D'une manière générale, les teneurs ponctuelles et moyennes journalières mises en jeu à l'amont de l'ouvrage au cours des crues de mars 2015 et janvier 2016 ne sont pas différentes de celles mesurées lors d'autres épisode de crues.

Les concentrations et flux de MES libérés à l'aval lors de l'opération de 2016 sont plus faibles qu'en 2015 car les débits entrants ainsi que le stock sédimentaire mobilisable étaient moins élevés.

Ainsi, la présence et la gestion de la retenue conditionnent les évolutions spatiales et temporelles des teneurs et flux en MES. Une importante fraction limono-argileuse est mise en évidence lors du passage du pic sédimentaire, avec une dominance d'agrégats organo-minéraux. Outre la charge organique locale, une importante fraction biogène autochtone (squelettes de diatomées) est observée. Les particules minérales (oxydes de fer et de titanes, minéraux silicatés) présentent des teneurs en ET en accord avec celles des sédiments de la retenue.

Importance relative des conditions hydrologiques naturelles et influencées sur l'évolution spatio-temporelle des teneurs et flux en éléments métalliques

Au sein de la matrice sédimentaire, la partition des ET entre la fraction solide et la fraction dissoute constituant les eaux interstitielles est majoritairement gouvernée par l'évolution des conditions d'oxydoréduction. L'abaissement du Eh favorise la dissolution des (oxy-)hydroxydes de fer et manganèse et la libération des ET associés, parmi lesquels As, Cr et Ni. En période estivale, leurs concentrations peuvent atteindre jusqu'à 20 fois celles mesurées dans la colonne d'eau. La modélisation des équilibres chimiques en solution à l'aide de Visual MINTEQ montrent que As est oxydé lors de son passage en solution, qu'il s'agisse de l'eau interstitielle ou de la colonne d'eau, tandis que Cr reste sous la forme Cr(III) et complexé à la charge organique du milieu.

Au sein de la colonne d'eau, si les phénomènes de diffusion et de dissolution des phases porteuses en lien avec les évolutions saisonnières des conditions de pH et Eh participent à la redistribution des ET, ils ne permettent pas à eux seuls d'expliquer les teneurs et flux mis en jeu ni leurs spéciations liquide et solide à l'échelle du bassin. Ils doivent être mis en regard avec les volumes d'eau et de sédiments, qui modulent l'évolution de la distribution des ET et leur quantité dans le milieu par des modifications des processus de sorption.

Dans la retenue, l'évolution naturelle saisonnière des conditions de pH a été identifiée comme étant le principal facteur de contrôle des teneurs en ET dissous. D'une manière générale, la diminution du pH va de pair avec l'augmentation du débit entrant à la suite de précipitations légères ou soutenues (crues), alors que l'augmentation de l'activité photosynthétique à débit faible produit l'effet inverse sur ce paramètre. Les faibles conditions d'écoulement de la retenue, notamment en période d'étiage, amplifient artificiellement l'effet de la photosynthèse du fait de la stratification thermique qui se met en place. Du fait de ces différences saisonnières significatives de conditions de pH, les ET présentent des évolutions marquées en termes de concentrations dissoutes au cours du temps. C'est notamment le cas de As, pour lequel les teneurs sont au moins trois fois plus élevées en été ($> 1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), pour des pH supérieurs à 9, qu'en période automnale-hivernale pour des pH compris entre 7,2 et 8. En revanche, les flux de As dissous en période estivale restent jusqu'à 88 fois inférieurs à ceux mesurés en hiver à cause des faibles débits. Au contraire de As, les teneurs des ET Cr, Cu et Ni sont ponctuellement très faibles en période estivale par rapport à la période de hautes eaux : l'augmentation des débits augmentent leur solubilisation. En termes de flux, Cu et Ni sont majoritairement présents sous forme dissoute en entrée de retenue, au contraire de Cr qui est quasi-exclusivement sous forme particulaire. Les épisodes de crues renforcent l'importance des flux d'éléments métalliques sous forme particulaire.

À l'aval de l'ouvrage et en période d'exploitation courante, les variations saisonnières de pH et de conditions d'oxydoréduction mises en évidence à l'amont sont lissées du fait que, à débit constant, les eaux font l'objet d'une intense oxygénation lors de leur rejet dans le cours d'eau. Ainsi, les conditions de pH varient dans une gamme restreinte comprise entre 7,4 et 7,8 unités pH. Si les teneurs et la partition dissous/particulaire des éléments métalliques majeurs et traces dans le cours d'eau aval sont peu différentes de celles de la retenue, les flux sont significativement affectés. En période automnale-hivernale hors mois de chasse, il y a au minimum un facteur 3 et au maximum un facteur 56 entre les flux mensuels dissous amont/aval des éléments majeurs Al, Fe et Mn. Pour les ET, les flux mensuels dissous à l'aval de l'ouvrage sont 5 à 30 fois inférieurs à ceux de la retenue. La fraction particulaire est également affectée par la présence de l'ouvrage (4 à 46 fois moins importante à l'aval qu'à l'amont).

Mais lorsque le débit entrant est trop soutenu pour être affecté par la retenue (déversement à débit supérieur à $66 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), les conditions physicochimiques du cours d'eau sont alors directement corrélées aux quantités de MES et volumes d'eau libérés dans le tronçon aval. Elles sont particulièrement affectées à la suite de l'ouverture des vannes de fond de l'ouvrage lors des épisodes de chasse. La qualité du milieu est impactée principalement lors du passage du bouchon sédimentaire. Son amplitude est proportionnelle à celle des quantités de MES libérées.

Le pH est le paramètre le plus sensible à l'évolution influencée des conditions hydrodynamiques et de concentrations en MES. En effet, la libération de la charge sédimentaire accumulée en une année provoque une diminution d'au minimum 0,5 unités pH par rapport aux conditions de pH de la retenue. À l'échelle du suivi, ses variations au cours des épisodes de chasse ont été jusqu'à deux fois supérieures à celles mesurées en période d'exploitation courante. Une baisse de plus de 200 mV du Eh a aussi temporairement été mise en évidence lors de la chasse de mars 2015.

Au cours de ces épisodes de déversement/chasse, une déstabilisation des équilibres et des phases porteuses a lieu sous l'effet des variations de ratio S/L, pH et Eh. Cela conduit à la solubilisation de 0,1 à 30% des éléments métalliques par rapport contenus dans les sédiments transitant lors de l'opération. Les teneurs dissoutes des éléments As, Fe et Mn peuvent être temporairement jusqu'à 14 fois supérieures à celles mesurées en période d'exploitation courante. Au cours des deux opérations de chasse suivies dans cette étude, leurs flux journaliers ont atteint un maximum de 4,8 (As), 2686 (Fe) et 1435 (Mn) kg.j⁻¹. Malgré ces augmentations, la fraction dissoute reste négligeable par rapport à la fraction particulaire qui augmente de 2 à 3 ordres de grandeur en parallèle des MES. Pour les éléments As et Cu, la part des flux dissous mensuels moyens passe de 90% en période d'exploitation courante (respectivement 1,3 et 1,7 kg.mois⁻¹) à moins de 20% au cours des mois de chasse (respectivement 8,2 et 21,5 kg.mois⁻¹). Il y a donc un antagonisme entre l'augmentation des flux de la fraction dissoute et la diminution de leur pourcentage de solubilisation dans le milieu, baisse exacerbée à l'aval de l'ouvrage du fait des grandes quantités de MES libérées. L'influence du ratio S/L sur les teneurs et les flux en As dissous et particulaire peut donc être inversée entre l'amont et l'aval de l'ouvrage suivant l'intensité des variations générées par les conditions de gestion courante et événementielle.

Les flux dissous de Cr et Ni sont augmentés du fait des volumes d'eau mis en jeu, même si, pendant l'épisode de chasse, ils ne présentent pas des teneurs supérieures à celles de l'exploitation courante. Néanmoins, l'importance de la fraction particulaire est amplifiée (i) du fait de l'augmentation des teneurs en MES et (ii) de la faible mobilité de ces éléments métalliques dans les conditions de pH, S/L et Eh de l'étude.

Les ouvrages à vocation hydroélectrique et leur gestion modifient donc de manière significative les conditions physicochimiques du milieu ainsi que la spéciation des ET, l'intensité, la durée et la fréquence de leurs flux à l'échelle du bassin ainsi que leur partition dissous/particulaire. Les événements de gestion exceptionnelle tiennent une place prépondérante dans ces modifications puisqu'ils concentrent ces discontinuités physicochimiques et de comportement des ET sur des échelles de temps courtes. Leur mise en œuvre fréquente permet néanmoins de significativement restreindre l'ampleur des modifications physicochimiques générées lors de chaque opération, ainsi que des flux sédimentaires et métalliques : une telle gestion limite donc *a priori* leur incidence sur le milieu.

Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette étude incitent à des études complémentaires pour :

- caractériser l'incidence des opérations de chasse envers le biote. En effet, à la lecture des résultats du bilan des 10 premières années d'opérations de chasse effectuées en routine (2003-2012), les résultats indiquent l'absence de différences biologiques fondamentales reliées d'une manière ou d'une autre aux opérations de chasse (Remon & Versanne-Janodet, 2012). Cependant, cette hypothèse ne peut être validée formellement dans la mesure où aucun suivi hydrobiologique n'a été mené de manière systématique ante- et post-chasse, excluant la possibilité d'évaluation d'un impact potentiel à court terme. Il serait donc intéressant de mener des études régulières sur le tronçon court-circuité afin de déterminer l'impact des variations de gammes de MES, et de corrélérer la toxicité potentielle des MES et ET solubilisés à la suite de la remobilisation sédimentaire en conditions de gestion exceptionnelle à l'activité biologique environnante (Espa *et al.*, 2016). Une étude sur les différences d'effets entre des phénomènes intenses mais brefs comparés à des phénomènes de plus faible intensité mais d'une plus longue durée pourrait être engagée. Un certain nombre d'études laissent en effet penser que, à flux identique, des pics de MES intenses mais de courte durée ont moins d'incidence que des concentrations moyennes sur de longues durées. Pour répondre à de telles problématiques, il serait intéressant de mettre en place des tests écotoxicologiques de manière à connaître plus spécifiquement les effets des modifications de l'intensité et de la fréquence des événements extrêmes envers le biote. Ces points méritent d'être éclaircis car la réponse n'est peut-être pas la même sur tous les groupes d'organismes. Enfin, il apparaît essentiel d'estimer l'évolution de la fraction d'éléments métalliques biodisponibles en conditions d'exploitation courante et exceptionnelle. Pour ce faire, l'utilisation d'échantillonneurs passifs tels que les Diffusive Gradients in Thin films (DGT) peut être envisagée (Davison & Zhang, 1994; Sun *et al.*, 2014). Cette technique a déjà été déployée sur le site de Vaussaire lors des deux chasses d'hydrocurage. Cependant, malgré l'encagement préalable des dispositifs, les forts débits mis en jeu au cours de ces épisodes ont abouti à la destruction d'une partie des gels et à la fixation d'une partie de la fraction particulaire fine, rendant les résultats inexploitable. Un système de protection approprié pour le suivi de telles opérations doit être développé ;
- modéliser de manière empirique le comportement des éléments métalliques en fonction des conditions de MES, Eh et pH afin de mieux distinguer l'influence relative de ces derniers (exploitation courante et simulation d'épisodes de chasse) et produire des bilans détaillés du fonctionnement de la retenue à différentes échelles de temps. Cela permettrait de prédire leurs effets sur le court et long terme car ces paramètres peuvent agir à des échelles de temps plus ou moins longues. Par exemple, les processus de dissolution et de néoformation des minéraux se produisent souvent à des échelles de temps longues, et ne sont par conséquent pas aisément accessibles via des expériences de laboratoire ;
- préciser le rôle et l'importance de la fraction colloïdale sédimentaire (eau interstitielle) et des cours d'eau dans le transfert des éléments traces lors de variations saisonnières des conditions physicochimiques et d'écoulement ;

- caractériser les zones de dépôt des sédiments sur le linéaire aval à la suite des opérations de chasses, étudier l'influence des processus post-dépôt sur la mobilité des ET et caractériser leurs évolutions en termes de distribution au sein de la matrice sédimentaire aval afin de mettre en évidence les évolutions potentielles de biodisponibilité. Cela passe par la mise en place de dosages des ET associés à la charge sédimentaire redéposée, des expériences d'extractions séquentielles ainsi que des observations microscopiques afin de déterminer les éventuelles modifications de spéciations des ET et/ou d'altération des phases porteuses ;
- mettre en place un suivi adapté pour étudier et intégrer le comportement du substrat alluvial grossier (charge de fond) dans le calcul des flux de sédiments. Etant donné que l'opération de chasse correspond par définition à une mise en transparence temporaire de l'ouvrage, la méthodologie employée pour suivre le transit de la charge de fond au cours de ces épisodes pourrait s'inspirer de celle employée lors d'arasement de barrage (Warrick *et al.*, 2015). Un large éventail de techniques peuvent être mises en place : suivi de galets radio-marqués, outils d'imagerie (LIDAR, bathymétrie), méthodes acoustiques (acoustic Doppler profiler – ADP), disposition de trappes à sédiments, ...

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ackermann, F. (1980) A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environmental Technology Letters*, **1**, 518–527.
- Acosta, J.A., Jansen, B., Kalbitz, K., Faz, A. & Martínez-Martínez, S. (2011) Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*, **85**, 1318–1324.
- AFNOR. (2001) Qualité de l'eau - Dosage de l'ammonium - Méthode spectrophotométrique au bleu d'indophénol: NF T90-015-2, janvier 2000. In *Qualité de l'eau 6° Edition Tome 3 Association Française de Normalisation, Paris, France*. pp. 85–89.
- Aitchison, J. (1986) *The statistical analysis of compositional data*.
- Alves Martins, M.V., Mane, M.Â., Frontalini, F., Santos, J.F., Sobrinho da Silva, F., Terroso, D., *et al.* (2015) Early diagenesis and clay mineral adsorption as driving factors of metal pollution in sediments: the case of Aveiro Lagoon (Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, **22**, 10019–10033.
- Amoros, C. & Petts, G.E. (1993) Bases conceptuelles. In *Hydrosystèmes fluviaux* (ed. by Amoros, C. & Petts, G.E.). Paris, Masson, coll. Ecologie, 24, pp. 3–17.
- Ankley, G., Thomas, N., Toro, D. Di, Hansen, D., Mahony, J., Berry, W., *et al.* (1994) Assessing potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach. *Environmental Management*, **18**, 331–337.
- Antoine, G., Jodeau, M., Camenen, B., Esteves, M., Nemery, J. & Lauters, F. (2013) Estimation des flux de matières en suspension lors des chasses hydrauliques de l'Arc de 2006 à 2011. *La Houille Blanche*, **4**, 43–49.
- Arrêté 09/08/2006. (2006) *Arrêté du 9 août 2006 relatif aux niveaux à prendre en compte lors d'une analyse de rejets dans les eaux de surface ou de sédiments marins, estuariens ou extraits de cours d'eau ou canaux relevant respectivement des rubriques 2.2.3.0, 4.1.3.0 et 3.2.1.0 d.* Journal Officiel de la République Française du 24 Septembre 2006.
- Asadi, H., Moussavi, A., Ghadiri, H. & Rose, C.W. (2011) Flow-driven soil erosion processes and the size selectivity of sediment. *Journal of Hydrology*, **406**, 73–81.
- Asaeda, T. & Rashid, M.H. (2012) The impacts of sediment released from dams on downstream sediment bar vegetation. *Journal of Hydrology*, **430–431**, 25–38.
- Asaeda, T., Rashid, M.H. & Sanjaya, H.L.K. (2015) Flushing sediment from reservoirs triggers forestation in the downstream reaches. *Ecohydrology*, **8**, 426–437.
- Atkinson, C., Jolley, D.F. & Simpson, S.L. (2007) Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere*, **69**, 1428–1437.
- Audry, S. (2003) *Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde*.
- Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J. & Blanc, G. (2010) Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry*, **25**, 778–794.
- Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G. & Jouanneau, J.-M. (2004) Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental pollution*, **132**, 413–426.
- Bábek, O., Grygar, T.M., Faměra, M., Hron, K., Nováková, T. & Sedláček, J. (2015) Geochemical background in polluted river sediments: How to separate the effects of sediment provenance and grain size with statistical rigour? *Catena*, **135**, 240–253.
- Bacon, J.R. & Davidson, C.M. (2008) Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst*, **133**, 25–46.
- Baize, D. (1994) Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français, premiers résultats du programme ASPITET. *Courrier de l'Environnement de l'INRA*, **22**, 37–45.
- Baker, L.A. (1994) *Environmental chemistry of lakes and reservoirs, advances in chemistry series 237*. American C.

- Baoligao, B., Xu, F., Chen, X., Wang, X. & Chen, W. (2016) Acute impacts of reservoir sediment flushing on fishes in the Yellow River. *Journal of Hydro-environment Research*, (in press).
- Baran, P. & Leroyer-Gravet, F. (2007) *Le débit, élément-clé de la vie des cours d'eau. Bilan des altérations et des possibilités de restauration*.
- Barbieri, M. (2016) The Importance of Enrichment Factor (EF) and Geoaccumulation Index (Igeo) to Evaluate the Soil Contamination. *Geology & Geophysics*, **5**, 1–4.
- Batalla, R.J., Gómez, C.M. & Kondolf, G.M. (2004) Reservoir-induced hydrological changes in the Ebro River basin (NE Spain). *Journal of Hydrology*, **290**, 117–136.
- Batchelor, B. (1998) Leach models for contaminants immobilized by pH-dependent mechanisms. *Environmental Science and Technology*, **32**, 1721–1726.
- Bauer, M. & Blodau, C. (2006) Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment*, **354**, 179–190.
- Baurès, E., Delpla, I., Merel, S., Thomas, M.-F., Jung, A.-V. & Thomas, O. (2013) Variation of organic carbon and nitrate with river flow within an oceanic regime in a rural area and potential impacts for drinking water production. *Journal of Hydrology*, **477**, 86–93.
- Beamesderfer, R.C.P., Rien, T. A. & Nigro, A.A. (1995) Differences in the dynamics and potential production of impounded and unimpounded white sturgeon populations in the lower Columbia River. *Transactions of the American Fisheries Society*, **124**, 857–872.
- Bellair, P. & Pomerol, C. (1977) *Eléments de géologie*. Armand Col.
- Belzile, N. & Tessier, A. (1990) Interactions between arsenic and iron oxyhydroxides in lacustrine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 103–109.
- Bender, M.L., Fanning, K.A., Froelich, P.N., Heath, G.R. & Maynard, V. (1977) Interstitial Nitrate Profiles and Oxidation of Sedimentary Organic Matter in the Eastern Equatorial Atlantic. *Science*, **198**, 605–609.
- Benjamin, M.M. & Leckie, J.O. (1981) Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, **79**, 209–221.
- Berg, G.A. Van den, Meijers, G.G., Heijdt, L.M. Van der & Zwolsman, J.J. (2001) Dredging-related mobilisation of trace metals: a case study in The Netherlands. *Water research*, **35**, 1979–1986.
- Bergstedt, L.C. & Bergersen, E.P. (1997) Health and movements of fish in response to sediment sluicing in the Wind River, Wyoming. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **54**, 312–319.
- Berner, R.A. (1980) *Early Diagenesis, a theoretical approach*. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Bhateria, R. & Jain, D. (2016) Water quality assessment of lake water: a review. *Sustainable Water Resources Management*, **2**, 161–173.
- Billon, G., Ouddane, B., Recourt, P. & Boughriet, a. (2002) Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **55**, 167–181.
- Bilotta, G.S. & Brazier, R.E. (2008) Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. *Water Research*, **42**, 2849–2861.
- Bisceglia, K.J., Rader, K.J., Carbonaro, R.F., Farley, K.J., Mahony, J.D. & Toro, D.M. Di. (2005) Iron(II)-catalyzed oxidation of arsenic(III) in a sediment column. *Environmental Science and Technology*, **39**, 9217–9222.
- Bissen, M. & Frimmel, F.H. (2003) Arsenic - a Review. Part I: Occurrence, Toxicity, Speciation, Mobility. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **31**, 9–18.
- Bjelland, T. & Thorseth, I.H. (2002) Comparative studies of the lichen-rock interface of four lichens in Vingen, western Norway. *Chemical Geology*, **192**, 81–98.
- Blandpain, O. (2009) *Dynamique sédimentaire multiclasse: de l'étude des processus à la modélisation en Manche*.

- Blott, S.J. & Pye, K. (2001) Gradistat : a grain size distribution and statistics package for the analysis of unconsolidated sediments. *Earth Surface Processes and Landforms*, **26**, 1237–1248.
- Boer, D.H. de & Crosby, G. (1995) Evaluating the potential of SEM/EDS analysis for fingerprinting suspended sediment derived from two contrasting topsoils. *Catena*, **24**, 243–258.
- Boland, D.D., Collins, R.N., Miller, C.J., Glover, C.J. & Waite, T.D. (2014) Effect of Solution and Solid-Phase Conditions on the Fe(II)-Accelerated Transformation of Ferrihydrite to Lepidocrocite and Goethite. *Environmental Science & Technology*, **48**, 5477–5485.
- Bonnet, C. (2000) *Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés*.
- Borja, A., Valencia, V., Franco, J., Muxika, I., Bald, J., Belzunce, M.J., *et al.* (2004) The water framework directive: Water alone, or in association with sediment and biota, in determining quality standards? *Marine Pollution Bulletin*, **49**, 8–11.
- Bradham, K.D., Scheckel, K.G., Nelson, C.M., Seales, P.E., Lee, G.E., Hughes, M.F., *et al.* (2011) Relative Bioavailability and Bioaccessibility and Speciation of Arsenic in Contaminated Soils. *Environmental Health Perspectives*, **119**, 1629–1634.
- Brandt, A. (2000) A review of reservoir desiltation. *International journal of sediment research*, **15**, 321–342.
- Brandt, S.A. (1999) *Reservoir desiltation by means of hydraulic flushing*.
- Brandt, S.A. & Swenning, J. (1999) Sedimentological and geomorphological effects of reservoir flushing: The Cachi Reservoir, Costa Rica, 1996. *Geografiska Annaler, Series A: Physical Geography*, **81**, 391–407.
- Bravard, J.P., Kondolf, G.M. & Piégay, H. (1999) Environmental and societal effects of channel incision and remedial strategies. In *Incised Rivers Channels* (ed. by Darby, S.E. & Simon, A.). pp. 303–342.
- Brewer, P.A. & Lewin, J. (1993) In-transport modification of alluvial sediment: field evidence and laboratory experiments. In *Alluvial Sedimentation* (ed. by Marzo, M. & Puigdefabregas, C.). Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 23–35.
- Brignoli, M., Espa, P., Quadroni, S., Torretta, V. & Ionescu, G. (2015) Environmental impact of reservoir desilting operation. *UPB Scientific Bulletin, Series D: Mechanical Engineering*, **77**, 257–270.
- Brooker, M.P. (1981) The impact of impoundments on the downstream fisheries and general ecology of rivers. *Advances in Applied Biology*, **6**, 91–152.
- Brousse. (1972) *Notice de la carte géologique au 1/50000. Riom-Es-Montagne*.
- Brousse. (1990) *Notice de la carte géologique au 1/50000. La tour d'Auvergne*.
- Buerge, I.J. & Hug, S.J. (1997) Kinetics and pH dependence of chromium(VI) reduction by iron(II). *Environmental Science and Technology*, **31**, 1426–1432.
- Buermann, Y., Preez, H.H. Du, Steyn, G.J., Harmse, J.T. & Deacon, A. (1995) Suspended silt concentrations in the lower Olifants River (Mpumalanga) and the impact of silt releases from the Phalaborwa Barrage on water quality and fish survival. *Koedoe*, **38**, 11–34.
- Buffington, J.M. & Montgomery, D.R. (1998) A systematic analysis of eight decades of incipient motion studies, with special reference to gravel-bedded rivers. *Water Resources Research*, **33**, 1993–2029.
- Buffle, J. (1988) *Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach*. New York,. Ellis Horw.
- Bunn, S.E. & Arthington, A.H. (2002) Basic principles and ecological consequences of altered flow regimes for aquatic biodiversity. *Environmental Management*, **30**, 492–507.
- Caetano, M., Madureira, M.-J. & Vale, C. (2003) Metal remobilisation during resuspension of anoxic contaminated sediment: short-term laboratory study. *Water, Air, and Soil Pollution*, **143**, 23–40.
- Calmano, W., Hong, J. & Förstner, U. (1993) Binding and mobilization of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Wat. Sci. Tech.*, **28**, 223–235.

- Camenen, B., Jodeau, M. & Jaballah, M. (2013) Estimate of fine sediment deposit dynamics over a gravel bar using photography analysis. *International Journal of Sediment Research*, **28**, 220–233.
- Campy, M. & Meybeck, M. (1995) Les sédiments lacustres. In *Limnologie générale* (ed. by Pourriot, R. & Meybeck, M.). Masson, Paris, FRA, pp. 185–226.
- Canavan, R.W., Cappellen, P. Van, Zwolsman, J.J.G., Berg, G.A. van den & Slomp, C.P. (2007) Geochemistry of trace metals in a fresh water sediment: Field results and diagenetic modeling. *Science of the Total Environment*, **381**, 263–279.
- Cantwell, M.G., Burgess, R.M. & Kester, D.R. (2002) Release and phase partitioning of metals from anoxic estuarine sediments during periods of simulated resuspension. *Environmental science & technology*, **36**, 5328–5334.
- Cantwell, M.G., Burgess, R.M. & King, J.W. (2008) Resuspension of contaminated field and formulated reference sediments Part I: Evaluation of metal release under controlled laboratory conditions. *Chemosphere*, **73**, 1824–1831.
- Cao, X., Wahbi, A., Ma, L., Li, B. & Yang, Y. (2009) Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid. *Journal of Hazardous Materials*, **164**, 555–564.
- Cappuyns, V. & Swennen, R. (2005) Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry*, **20**, 1169–1179.
- Cappuyns, V. & Swennen, R. (2008) The use of leaching tests to study the potential mobilization of heavy metals from soils and sediments: A comparison. *Water, Air, and Soil Pollution*, **191**, 95–111.
- Carbonell-Barrachina, A., Jugsujinda, A., DeLaune, R.D., Patrick Jr, W.H., Burlo, F., Sirisukhodom, S., *et al.* (1999) The influence of redox chemistry and pH on chemically active forms of arsenic in sewage sludge-amended soil. *Environment International*, **25**, 613–618.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J. & Yeghicheyan, D. (2001) Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **25**, 187–198.
- Carling, P.A., Golz, E., Orr, H.G. & Radecki-Pawlik, A. (2000) The morphodynamics of fluvial sand dunes in the River Rhine, near Mainz, Germany. I. Sedimentology and morphology. *Sedimentology*, **47**, 227–252.
- Carlson, D.H., Plummer, C.C. & McGear, D. (2006) *Physical Geology: Earth Revealed, 6th Edition*. McGraw Hill Co. Inc, New York.
- Carolli, M., Vanzo, D., Siviglia, A., Zolezzi, G., Bruno, M.C. & Alfredsen, K. (2015) A simple procedure for the assessment of hydropeaking flow alterations applied to several European streams. *Aquatic Sciences*, **77**, 639–653.
- Caruso, B.S. (2013) Hydrologic modification from hydroelectric power operations in a mountain basin. *River research and applications*, **29**, 420–440.
- Catrouillet, C. (2015) *Les interactions entre l'arsenic, le fer et la matière organique en milieu anoxique*. CCME, 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life: summary tables.
- Cempel, M. & Nikel, G. (2006) Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, **15**, 375–382.
- Cerrato, J.M., Blake, J., Hirani, C., Clark, A., Ali, A.-M., Artyushkova, K., *et al.* (2016) Wildfires and Water Chemistry: Effect of Metals Associated with Wood Ash. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **18**, 1078–1089.
- Cesare, G. De. (1998) *Alluvionnement des retenues par courants de turbidité*.
- Chamley, H. (1988) *Les milieux de sédimentation*. BRGM Ed.
- Chandesris, A., Canal, J., Coquery, M. & Bougon, N. (2013) *Détermination du fond géochimique pour les métaux dans les eaux dissous continentales*.
- Chapman, P.M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. & Allen, H.E. (1998) Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Can. J.*

Fish. Aquat. Sci., **55**, 2221–2243.

Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., *et al.* (2011) Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Applied Geochemistry*, **26**, 80–90.

Chatain, V., Sanchez, F., Bayard, R., Moszkowicz, P. & Gourdon, R. (2005) Effect of experimentally induced reducing conditions on the mobility of arsenic from a mining soil. *Journal of Hazardous Materials*, **122**, 119–128.

Chen, J. Bin, Busigny, V., Gaillardet, J., Louvat, P. & Wang, Y.N. (2014) Iron isotopes in the Seine River (France): Natural versus anthropogenic sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **128**, 128–143.

Chen, N., Chen, M., Li, J., He, N., Deng, M., Iqbal Tanoli, J., *et al.* (2015a) Effects of human activity on erosion, sedimentation and debris flow activity - A case study of the Qionghai Lake watershed, southeastern Tibetan Plateau, China. *The Holocene*, **25**, 973–988.

Chen, Q., Zhang, X., Chen, Y., Li, Q., Qiu, L. & Liu, M. (2015b) Downstream effects of a hydropeaking dam on ecohydrological conditions at subdaily to monthly time scales. *Ecological Engineering*, **77**, 40–50.

Choi, W.-W. & Chen, K.Y. (1976) Associations of chlorinated hydrocarbons with fine particles and humic substances in nearshore surficial sediments. *Environmental Science & Technology*, **10**, 782–786.

Christl, I. & Kretzschmar, R. (2001) Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**, 3435–3442.

Church, M. (1978) Palaeohydrological reconstructions from a Holocene valley fill. In *Fluvial sedimentology: Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir 5* (ed. by Miall, A.D.). pp. 743–772.

Church, M. (2002) Geomorphic thresholds in riverine landscapes. *Freshwater Biology*, **47**, 541–557.

Cohen, H. & Laronne, J.B. (2005) High rates of sediment transport by flashfloods in the Southern Judean Desert, Israel. *Hydrological Processes*, **19**, 1687–1702.

Collier, M., Webb, R.H. & Schmidt, J.C. (1996) *Dams and rivers, primer on the downstream effects of dams. USGS circular 1126.*

Collinson, J.D. (1996) Alluvial sediments. In *Sedimentary Environments: Processes, Facies and Stratigraphy*. (ed. by Reading, H.G.). pp. 37–82.

Comas, M. & Thio-Henestrosa, S. (2011) CoDaPack 2.0: a stand-alone, multi-platform compositional software. In *4th International Workshop on Compositional Data Analysis* (ed. by Egozcue, J.J., Tolosana-Delgado, R. & Ortego, M.I.). Girona, pp. 1–10.

Conseil Général du Cantal et MAGE. (2012) *Suivi 2012 de la qualité des eaux superficielles du département du Cantal.*

Cooper, R., Thoss, V. & Watson, H. (2007) Factors influencing the release of dissolved organic carbon and dissolved forms of nitrogen from a small upland headwater during autumn runoff events. *Hydrological Processes*, **21**, 622–633.

Copard, Y., Di-Giovanni, C., Martaud, T., Albéric, P. & Olivier, J.-E. (2006) Using Rock-Eval 6 pyrolysis for tracking fossil organic carbon in modern environments: implications for the roles of erosion and weathering. *Earth Surface Processes and Landforms*, **31**, 135–153.

Covich, A.P. (1993) Water and ecosystems. In *Water in Crisis* (ed. by Gleick, P.H.). pp. 40–55.

Cox, R. & Lowe, D.R. (1995) A conceptual review of regional-scale controls on the composition of clastic sediments and the co-evolution of continental blocks and their sedimentary cover. *J. Sediment. Res.*, **A65**, 1–12.

Coz, J. Le, Camenen, B., Peyrard, X. & Dramais, G. (2012) Uncertainty in open-channel discharges measured with the velocity–area method. *Flow Measurement and Instrumentation*, **26**, 18–29.

Crane, M. (2003) Proposed development of Sediment Quality Guidelines under the European Water Framework Directive: A critique. *Toxicology Letters*, **142**, 195–206.

- Crocket, J.H. & Winchester, J.W. (1966) Coprecipitation of zinc with calcium carbonate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **30**, 1093–1109.
- Crosa, G., Castelli, E., Gentili, G. & Espa, P. (2010) Effects of suspended sediments from reservoir flushing on fish and macroinvertebrates in an alpine stream. *Aquatic Sciences*, **72**, 85–95.
- Das, S., Hendry, M.J. & Essilfie-Dughan, J. (2011) Transformation of Two-Line Ferrihydrite to Goethite and Hematite as a Function of pH and Temperature. *Environmental Science & Technology*, **45**, 268–275.
- Davis, J.A., Fuller, C.C. & Cook, A.D. (1987) A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd²⁺ and subsequent solid solution formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**, 1477–1490.
- Davison, W. & Zhang, H. (1994) In-situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, **367**, 546–548.
- Davranche, M. & Bollinger, J.-C. (2001) A Desorption–Dissolution Model for Metal Release from Polluted Soil under Reductive Conditions. *Journal of Environment Quality*, **30**, 1581–1586.
- Davranche, M., Dia, A., Fakh, M., Nowack, B., Gruau, G., Ona-anguema, G., *et al.* (2013) Organic matter control on the reactivity of Fe(III)-oxyhydroxides and associated As in wetland soils: A kinetic modeling study. *Chemical Geology*, **335**, 24–35.
- Dawson, J.J.C., Soulsby, C., Tetzlaff, D., Hrachowitz, M., Dunn, S.M. & Malcolm, I.A. (2008) Influence of hydrology and seasonality on DOC exports from three contrasting upland catchments. *Biogeochemistry*, **90**, 93–113.
- DCE. (2000) Directive 2000/60/EC du Parlement Européen et du Conseil, du 23 Octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, JO L 327 du 22.12.2000, pp. 1–73
- Dean, W.E.J. (1974) Determination of Carbonate and Organic Matter in Calcareous Sediments and Sedimentary Rocks by Loss on Ignition: Comparison With Other Methods. *SEPM Journal of Sedimentary Research*, **44**, 242–248.
- Delgado, J., Nieto, J.M. & Boski, T. (2010) Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **88**, 71–83.
- Delmas, M., Cerdan, O., Cheviron, B., Mouchel, J.M. & Eyrolle, F. (2012) Sediment export from French rivers to the sea. *Earth Surface Processes and Landforms*, **37**, 754–762.
- Denizeau, F. & Marion, M. (1986) Effets synergiques de métaux lourds sur des cultures primaires d'hépatocytes de rat. *Journal français d'hydrologie*, **17**, 121–129.
- Dietrich, S., Bea, S.A., Weinzettel, P., Torres, E. & Ayora, C. (2016) Occurrence and distribution of arsenic in the sediments of a carbonate-rich unsaturated zone. *Environmental Earth Sciences*, **75**, 90.
- Doeg, T. & Milledge, G. (1991) Effect of experimentally increasing concentration of suspended sediment on macroinvertebrate drift. *Marine and Freshwater Research*, **42**, 519–526.
- Dong, D., Hua, X., Li, Y., Zhang, J. & Yan, D. (2003) Cd Adsorption Properties of Components in Different Freshwater Surface Coatings: The Important Role of Ferromanganese Oxides. *Environmental Science & Technology*, **37**, 4106–4112.
- Droppo, I.G. & Ongley, E.D. (1994) Flocculation of suspended sediment in rivers of southeastern Canada. *Water Research*, **28**, 1799–1809.
- Dumas, C., Ludwig, W., Aubert, D., Eyrolle, F., Raimbault, P., Gueneugues, a., *et al.* (2015) Riverine transfer of anthropogenic and natural trace metals to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *Applied Geochemistry*, **58**, 14–25.
- Duvert, C., Gratiot, N., Némery, J., Burgos, A. & Navratil, O. (2011) Sub-daily variability of suspended sediment fluxes in small mountainous catchments - Implications for community-based river monitoring. *Hydrology and Earth System Sciences*, **15**, 703–713.
- Dynesius, M. & Nilsson, C. (1994) Fragmentation and flow regulation of river systems in the northern third of the world. *Science*, **266**, 753–762.

- Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M. (1990) *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley.
- Eaton, B.C. & Lapointe, M.F. (2001) Effects of large floods on sediment transport and reach morphology in the cobble-bed Sainte Marguerite River. *Geomorphology*, **40**, 291–309.
- EDF, Adour-Garonne, A. de l'Eau, EPIDOR & Etat. (2012) *Convention éclusées - Bilan de cinq années d'expérimentations sur la Dordogne, la Maronne et la Cère*.
- EDF-CIH. (2008) *Dossier de fin de concession. Aménagement hydroélectrique de la Haute Dordogne*.
- EDF-LDA26. (2008) *Aménagement de Bort Rhue. Barrage de Vaussaire sur la Rhue - Département du Cantal*.
- Eggleton, J. & Thomas, K.V. (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment international*, **30**, 973–980.
- Elzinga, E.J. & Sparks, D.L. (2002) X-ray absorption spectroscopy study of the effects of pH and ionic strength on Pb(II) sorption to amorphous silica. *Environmental science & technology*, **36**, 4352–4357.
- Engelund, F. & Fredsoe, J. (1982) Sediment Ripples and Dunes. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **14**, 13–37.
- Espa, P., Brignoli, M.L., Crosa, G., Gentili, G. & 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.
- Espa, P., Castelli, E., Crosa, G. & Gentili, G. (2013) Environmental Effects of Storage Preservation Practices: Controlled Flushing of Fine Sediment from a Small Hydropower Reservoir. *Environmental Management*, **52**, 261–276.
- Espa, P., Crosa, G., Gentili, G., Quadroni, S. & Petts, G. (2015) Downstream Ecological Impacts of Controlled Sediment Flushing in an Alpine Valley River: A Case Study. *River Research and Applications*, **31**, 931–942.
- Evans, L.J. (1989) Chemistry of metal retention by soils. *Environmental Science & Technology*, **23**, 1046–1056.
- Fang, H., Shang, Q., Chen, M. & He, G. (2014) Changes in the critical erosion velocity for sediment colonized by biofilm. *Sedimentology*, **61**, 648–659.
- Fantin-Cruz, I., Pedrollo, O., Girard, P., Zeilhofer, P. & Hamilton, S.K. (2015) Effects of a diversion hydropower facility on the hydrological regime of the Correntes River, a tributary to the Pantanal floodplain, Brazil. *Journal of Hydrology*, **531**, 810–820.
- Fearnside, P.M. (2001) Environmental impacts of Brazil's Tucuru dam: unlearned lessons for hydroelectric development in Amazonia. *Environmental Management*, **27**, 377–396.
- Fendorf, S., Nico, P.S., Kocar, B.D., Masue, Y. & Tufano, K.J. (2010) Arsenic Chemistry in Soils and Sediments. In *Developments in soil science - volume 34. Synchrotron-based techniques in soils and sediments*. pp. 357–378.
- Fendorf, S.E. (1995) Surface reactions of chromium in soils and waters. *Geoderma*, **67**, 55–71.
- Fendorf, S.E. & Zasoski, R.J. (1992) Chromium(III) oxidation by δ -manganese oxide (MnO₂). 1. Characterization. *Environmental Science & Technology*, **26**, 79–85.
- Feng, C., Zhao, S., Wang, D., Niu, J. & Shen, Z. (2014) Sedimentary records of metal speciation in the Yangtze Estuary: role of hydrological events. *Chemosphere*, **107**, 415–422.
- Fenton, J.D. & Abbott, J.E. (1977) Initial movement of grains on a stream bed: the effect of relative protrusion. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **352**, 523–537.
- Fetters, K.J., Costello, D.M., Hammerschmidt, C.R. & Burton, G.A. (2016) Toxicological effects of short-term resuspension of metal-contaminated freshwater and marine sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **35**, 676–686.

- Fisher-Power, L.M., Cheng, T. & Rastghalam, Z.S. (2016) Cu and Zn adsorption to a heterogeneous natural sediment: Influence of leached cations and natural organic matter. *Chemosphere*, **144**, 1973–1979.
- Fitzhugh, T.W. & Vogel, R.M. (2011) The impact of dams on flood flows in the United States. *River Research and Applications*, **27**, 1192–1215.
- Flora, G., Gupta, D. & Tiwari, A. (2012) Toxicity of lead: a review with recent updates. *Interdisciplinary Toxicology*, **5**, 47–58.
- Forstner, U. & Wittmann, G.T.W. (1981) *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-V.
- Frémion, F., Bordas, F., Mourier, B., Lenain, J.-F., Kestens, T. & Courtin-Nomade, A. (2016a) Influence of dams on sediment continuity: A study case of a natural metallic contamination. *Science of The Total Environment*, **547**, 282–294.
- Frémion, F., Courtin-nomade, A., Bordas, F., Lenain, J., Jugé, P., Kestens, T., *et al.* (2016b) Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Science of the Total Environment*, **562**, 201–215.
- Friedl, G. & Wüest, A. (2002) Disrupting biogeochemical cycles – Consequences of damming. *Aquatic Sciences*, **64**, 55–65.
- Friedman, G.M. & Sanders, J.E. (1979) *Principles of Sedimentology*. Wiley, New.
- Fritsche, U., Koschinsky, A. & Winkler, A. (2001) The different diffusive transport behaviours of some metals in layers of Peru Basin surface sediment. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, **48**, 3653–3681.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., *et al.* (1979) Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **43**, 1075–1090.
- Gabbud, C. & Lane, S.N. (2016) Ecosystem impacts of Alpine water intakes for hydropower: the challenge of sediment management. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, **3**, 41–61.
- Gaillardet, J., Viers, J. & Dupré, B. (2005) Trace elements in river waters Vol. 5. In *Treatise on Geochemistry* (ed. by Holland, H. & Turekian, K.). pp. 225–272.
- Galat, D.L. & Lipkin, R. (2000) Restoring ecological integrity of great rivers: historical hydrographs aid in defining reference conditions for the Missouri River. *Hydrobiologia*, **422**, 29–48.
- Gałuszka, A. (2007) A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environmental Geology*, **52**, 861–870.
- Gao, Y., Vogel, R.M., Kroll, C.N., Poff, N.L. & Olden, J.D. (2009) Development of representative indicators of hydrologic alteration. *Journal of Hydrology*, **374**, 136–147.
- Garnier, J.M., Pham, M.K., Cifroy, P. & Martin, J.M. (1997) Kinetics of trace element complexation with suspended matter and with filterable ligands in freshwater. *Environmental Science and Technology*, **31**, 1597–1606.
- Garrabrants, A., Kosson, D., Stefanski, L. & DeLapp, R. (2012) *Interlaboratory Validation of the Leaching Environmental Assessment Framework (LEAF) Method 1313 and Method 1316*. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R/12/623, 2012.
- Gauthier, C. (2002) *Contribution à l'étude du fractionnement de l'aluminium libéré dans des solutions de sols forestiers. Influence de la quantité et de la nature de la matière organique*.
- Gayraud, S. (2001) *Les sédiments du lit des cours d' eau : quantification de leur influence sur les peuplements de macro-invertébrés par une approche multi-sites*.
- Gensemer, R.W. & Playle, R.C. (1999) The Bioavailability and Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **29**, 315–450.
- Gérard, Y. (2015) *Synthèse et valorisation des connaissances autour des grandes retenues des bassins Vienne et Dordogne*.
- Gheju, M., Balcu, I. & Mosoarca, G. (2016) Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on MnO₂. *Journal of Hazardous Materials*, **310**, 270–277.

- Ghestem, J.P. (2009) *Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation en eau de surface et eau souterraine*.
- Gillespie, B.R., Desmet, S., Kay, P., Tillotson, M.R. & Brown, L.E. (2015) A critical analysis of regulated river ecosystem responses to managed environmental flows from reservoirs. *Freshwater Biology*, **60**, 410–425.
- Goldberg, S. & Glaubig, R.A. (1988) Anion Sorption on a Calcareous, Montmorillonitic Soil-Arsenic. *Soil Science Society of America Journal*, **52**, 1297–1300.
- Goldberg, S. & Johnston, C.T. (2001) Mechanisms of Arsenic Adsorption on Amorphous Oxides Evaluated Using Macroscopic Measurements, Vibrational Spectroscopy, and Surface Complexation Modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 204–216.
- Gomi, T., Sidle, R.C. & Richardson, J.S. (2002) Understanding Processes and Downstream Linkages of Headwater Systems. *BioScience*, **52**, 905.
- Gounou, C., Bousserhine, N., Varrault, G. & Mouchel, J.M. (2010) Influence of the iron-reducing bacteria on the release of heavy metals in anaerobic river sediment. *Water, Air, and Soil Pollution*, **212**, 123–129.
- Graf, W.L. (1999) Dam nation: A geographic census of American Dams and their large-scale hydrologic impacts. *Water Resources Research*, **35**, 1305–1311.
- Graf, W.L. (2006) Downstream hydrologic and geomorphic effects of large dams on American rivers. *Geomorphology*, **79**, 336–360.
- Gray, L.J. & Ward, J. V. (1982) Effects of sediment releases from a reservoir on stream macroinvertebrates. *Hydrobiologia*, **96**, 177–184.
- Gregory, S.V., Ashkenas, L.R., Oetter, D., Minear, P. & Wildman, K. (2002a) Historical Willamette River channel change. In *Willamette River Basin Atlas: Trajectories of Environmental and Ecological Change*. (ed. by Hulse, D., Gregory, S. & Baker, J.). Corvallis: Oregon State University Press, pp. 18–25.
- Gregory, S.V., Li, H. & Li, J. (2002b) The Conceptual Basis for Ecological Responses to Dam Removal. *BioScience*, **52**, 713–723.
- Grieve, I.C. (1990) Seasonal, hydrological, and land management factors controlling dissolved organic carbon concentrations in the loch fleet catchments, Southwest Scotland. *Hydrological Processes*, **4**, 231–239.
- Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F. & Bril, H. (2007) Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining – Influenced basin (Upper Isle River, France). *Applied Geochemistry*, **22**, 2362–2374.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I. & Moatar, F. (2012) Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900-2009) in the Loire River sediments (France). *The Science of the total environment*, **435–436**, 290–305.
- Grousset, F.E., Quetel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F., *et al.* (1995) Anthropogenic vs. lithogenic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Marine Chemistry*, **48**, 291–310.
- Guo, Y. & Yang, S. (2015) An experimental study on major element release from the sediments in the Changjiang (Yangtze River) Estuary. *Journal of Ocean University of China*, **14**, 417–424.
- Gupta, H., Kao, S.J. & Dai, M. (2012) The role of mega dams in reducing sediment fluxes: A case study of large Asian rivers. *Journal of Hydrology*, **464–465**, 447–458.
- Gupta, T. & Paul, M. (2013) The Seasonal Variation in Ionic Composition of Pond Water of Lumding, Assam, India. *Current World Environment Journal*, **8**.
- Gustafsson, J., 2011. Visual MINTEQ ver. 3.0. KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden.
- Hamzeh, M., Ouddane, B., Daye, M. & Halwani, J. (2014) Trace Metal Mobilization from Surficial Sediments of the Seine River Estuary. *Water, Air, & Soil Pollution*, **225**, 1878.

- Hansel, C.M., Benner, S.G., Neiss, J., Dohnalkova, A., Kukkadapu, R.K. & Fendorf, S. (2003) Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 2977–2992.
- Harvey, H.R., Tuttle, J.H. & Bell, J.T. (1995) Kinetics of phytoplankton decay during simulated sedimentation: Changes in lipids under oxic and anoxic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3367–3377.
- Hatje, V., Payne, T.E., Hill, D.M., McOrist, G., Birch, G.F. & Szymczak, R. (2003) Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: Effects of pH, salinity, and particle loading. *Environment International*, **29**, 619–629.
- Hedman, J.E., Bradshaw, C., Thorsson, M.H., Gilek, M. & Gunnarsson, J.S. (2008) Fate of contaminants in Baltic Sea sediments: Role of bioturbation and settling organic matter. *Marine Ecology Progress Series*, **356**, 25–38.
- Heiri, O., Lotter, A.F. & Lemcke, G. (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology*, **25**, 101–110.
- Helios-Rybicka, E. & Kyzioł, J. (1991) Clays and clay minerals as the natural barriers for heavy metals in pollution mechanisms - illustrated by Polish rivers and soils. *Mitt, österr. geol. Ges.*, **10**, 163–176.
- Henrichs, S.M. (1992) Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. *Marine Chemistry*, **39**, 119–149.
- Hesse, L.W. & Newcomb, B.A. (1982) Effects of Flushing Spencer Hydro on Water Quality, Fish, and Insect Fauna in the Niobrara River, Nebraska. *North American Journal of Fisheries Management*, **2**, 45–52.
- Holmer, M. & Storkholm, P. (2001) Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. *Freshwater Biology*, **46**, 431–451.
- Hong, Y. & Reible, D.D. (2014) Modeling the Effect of pH and Salinity on Biogeochemical Reactions and Metal Behavior in Sediment. *Water, Air, & Soil Pollution*, **225**, 1800.
- Hong, Y.S., Kinney, K.A. & Reible, D.D. (2011a) Effects of cyclic changes in pH and salinity on metals release from sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **30**, 1775–1784.
- Hong, Y.S., Kinney, K.A. & Reible, D.D. (2011b) Acid volatile sulfides oxidation and metals (Mn, Zn) release upon sediment resuspension: Laboratory experiment and model development. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **30**, 564–575.
- Horowitz, A.J. (1985) *A Primer on Trace Metal- Sediment Chemistry*.
- Horowitz, A.J. & Elrick, K.A. (1987) The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Applied Geochemistry*, **2**, 437–451.
- Hotchkiss, R.H. (1990) *Reservoir sedimentation and sediment sluicing: experimental and numerical analysis*.
- Howe, P., Malcolm, H. & Dobson, S. (2004) *Manganese and Its Compounds: Environmental Aspects*. Geneva.
- Huang, J., Ge, X. & Wang, D. (2012a) Distribution of heavy metals in the water column, suspended particulate matters and the sediment under hydrodynamic conditions using an annular flume. *Journal of Environmental Sciences (China)*, **24**, 2051–2059.
- Huang, J., Ge, X., Yang, X., Zheng, B. & Wang, D. (2012b) Remobilization of heavy metals during the resuspension of Liangshui River sediments using an annular flume. *Chinese Science Bulletin*, **57**, 3567–3572.
- Huang, P.M., Oscarson, D.W., Liaw, W.K. & Hammer, U.T. (1982) Dynamics and mechanisms of arsenite oxidation by freshwater lake sediments. *Hydrobiologia*, **91–92**, 315–322.
- Huerta-Diaz, M.A., Tessier, A. & Carignan, R. (1998) Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied geochemistry*, **13**, 213–233.

- Hug Peter, D., Castella, E. & Slaveykova, V.I. (2014) Effects of a reservoir flushing on trace metal partitioning, speciation and benthic invertebrates in the floodplain. *Environmental science. Processes & impacts*, **16**, 2692–2702.
- Ibàñez, C., Prat, N. & Canicio, A. (1996) Changes in the hydrology and sediment transport produced by large dams on the lower Ebro River and its estuary. *Regulated Rivers: Research and Management*, **12**, 51–62.
- Ibragimow, A., Walna, B. & Siepak, M. (2013) Effects of Flooding on the Contamination of Floodplain Sediments with Available Fractions of Trace Metals (Western Poland). *Pol. J. Environ. Stud.*, **22**, 131–140.
- ICOLD. (1999) *Committee on Reservoir Sedimentation, Sedimentation and Sustainable Use of Reservoirs and River Systems, Bulletin Preprint-147*.
- IFEN. (2006) L'eau. In *L'environnement en France*. pp. 193–234.
- Irwin, E.R. & Freeman, M.C. (2002) Proposal for adaptive management to conserve biotic integrity in a regulated segment of the Tallapoosa River, Alabama, U.S.A. *Conservation Biology*, **16**, 1212–1222.
- Issa, O.M., Bissonais, Y. Le, Planchon, O., Favis-Mortlock, D., Silvera, N. & Wainwright, J. (2006) Soil detachment and transport on field- and laboratory-scale interrill areas: Erosion processes and the size-selectivity of eroded sediment. *Earth Surface Processes and Landforms*, **31**, 929–939.
- Javed, M.B., Kachanoski, G. & Siddique, T. (2013) A modified sequential extraction method for arsenic fractionation in sediments. *Analytica chimica acta*, **787**, 102–110.
- Jirsa, F., Gruber, M., Stojanovic, A., Omondi, S.O., Mader, D., Körner, W., *et al.* (2013) Major and trace element geochemistry of Lake Bogoria and Lake Nakuru, Kenya, during extreme draught. *Chemie der Erde - Geochemistry*, **73**, 275–282.
- Johnson, J.P.L., Whipple, K.X., Sklar, L.S. & Hanks, T.C. (2009) Transport slopes, sediment cover, and bedrock channel incision in the Henry Mountains, Utah. *Journal of Geophysical Research: Earth Surface*, **114**, 1–21.
- Jones, N.E. (2014) The dual nature of hydropeaking rivers: is ecopeaking possible? *River Research and Applications*, **30**, 521–526.
- Jones, R.P., Hassan, S.M. & Rodgers, J.H. (2008) Influence of contact duration on sediment-associated copper fractionation and bioavailability. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **71**, 104–116.
- Jüstrich, S. (2010) *Bilan sédimentaire et géochimique d'un barrage de rivière (Wettingen, Suisse septentrionale)*.
- Jutras, M.F., Nasr, M., Castonguay, M., Pit, C., Pomeroy, J.H., Smith, T.P., *et al.* (2011) Dissolved organic carbon concentrations and fluxes in forest catchments and streams: DOC-3 model. *Ecological Modelling*, **222**, 2291–2313.
- Kantoush, S., Sumi, T. & Murasaki, M. (2011) Evaluation of sediment bypass efficiency by flow field and sediment concentration monitoring techniques. *Journal of Japan Society of Civil Engineers, Ser. B1 (Hydraulic Engineering)*, **67**, 169–174.
- Kappler, A., Ji, R., Schink, B. & Brune, A. (2001) Dynamics in composition and size-class distribution of humic substances in profundal sediments of lake constance. *Organic Geochemistry*, **32**, 3–10.
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S. & Scott, T.A. (1979) Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, **13**, 241–248.
- Karthikeyan, K.G., Elliott, H.A. & Cannon, F.S. (1997) Adsorption and Coprecipitation of Copper with the Hydrous Oxides of Iron and Aluminum. *Environmental Science & Technology*, **31**, 2721–2725.
- Katz, S.A. & Salem, H. (1993) The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *Journal of Applied Toxicology*, **13**, 217–224.
- Keller, W.D. (1957) *The principles of chemical weathering; an integrated review of the principles of chemical weathering as taken from the literature, and the relation of weathering to certain aspects of geology, pedology and civilization*. Lucas Brothers Publishers, Columbia, Missouri.

- Kemp, P., Sear, D., Collins, A., Naden, P. & Jones, I. (2011) The impacts of fine sediment on riverine fish. *Hydrological Processes*, **25**, 1800–1821.
- Kjelland, M.E., Woodley, C.M., Swannack, T.M. & Smith, D.L. (2015) A review of the potential effects of suspended sediment on fishes: potential dredging-related physiological, behavioral, and transgenerational implications. *Environment Systems and Decisions*, **35**, 334–350.
- Kögel-Knabner, I. (2002) The macromolecular organic composition of Plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biology and Biochemistry*, **34**, 139–162.
- Kondolf, G.M. (1997) Hungry water: effects of dams and gravel mining on river channels. *Environmental Management*, **21**, 533–551.
- Kondolf, G.M., Gao, Y., Annandale, G.W., Morris, G.L., Jiang, E., Zhang, J., *et al.* (2014) Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: Experiences from five continents. *Earth's Future*, **2**, 256–280.
- Konhauser, K.O. (2007) *Introduction to Geomicrobiology*. Blackwell Publishing, Oxford.
- Kononova, M.M. (1966) *Soil Organic Matter*. Pergamon P.
- Koretsky, C.M., Haas, J.R., Miller, D. & Ndenga, N.T. (2006) Seasonal variations in pore water and sediment geochemistry of littoral lake sediments (Asylum Lake, MI, USA). *Geochemical transactions*, **7**, 11.
- Koriyama, M., Koga, A., Seguchi, M. & Ishitani, T. (2016) Factors controlling denitrification of mudflat sediments in Ariake Bay, Japan. *Environmental Monitoring and Assessment*, **188**, 1–14.
- Kosson, D.S., Sloop, H.A. van der, Sanchez, F. & Garrabrants, A.C. (2002) An Integrated Framework for Evaluating Leaching in Waste Management and Utilization of Secondary Materials. *Environmental Engineering Science*, **19**, 159–204.
- Kozuh, N., Stupar, J. & Gorenc, B. (2000) Reduction and oxidation processes of chromium in soils. *Environmental Science and Technology*, **34**, 112–119.
- Kucuksezgin, F., Uluturhan, E. & Batki, H. (2008) Distribution of heavy metals in water, particulate matter and sediments of Gediz River (Eastern Aegean). *Environmental Monitoring and Assessment*, **141**, 213–225.
- Lajoie, F., Assani, A.A., Roy, A.G. & Mesfioui, M. (2007) Impacts of dams on monthly flow characteristics. The influence of watershed size and seasons. *Journal of Hydrology*, **334**, 423–439.
- Lane, E.W. (1955) The importance of fluvial morphology in hydraulic engineering. *American Society of Civil Engineering, Proceedings*, **81**, 1–17.
- Laronne, J.B. & Carson, M.A. (1976) Interrelationships between bed morphology and bed-material transport for a small, gravel-bed channel. *Sedimentology*, **23**, 67–85.
- Laudon, H., Tetzlaff, D., Soulsby, C., Carey, S., Seibert, J., Buttle, J., *et al.* (2013) Change in winter climate will affect dissolved organic carbon and water fluxes in mid-to-high latitude catchments. *Hydrological Processes*, **27**, 700–709.
- Lee, G., Bigham, J.M. & Faure, G. (2002) Removal of trace metals by coprecipitation with Fe, Al and Mn from natural waters contaminated with acid mine drainage in the Ducktown Mining District, Tennessee. *Applied Geochemistry*, **17**, 569–581.
- Lee, M.-K. & Saunders, J. a. (2003) Effects of pH on Metals Precipitation and Sorption. *Vadose Zone Journal*, **2**, 177.
- Leguédou, S. & Bissonnais, Y. Le. (2004) Size fractions resulting from an aggregate stability test, interrill detachment and transport. *Earth Surface Processes and Landforms*, **29**, 1117–1129.
- Lewis, A.E. (2010) Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, **104**, 222–234.
- Liu, J., Minami, S., Otsuki, H., Liu, B. & Ashida, K. (2004) Environmental impacts of coordinated sediment flushing. *Journal of Hydraulic Research*, **42**, 461–472.
- Livesey, N.T. & Huang, P.M. (1981) Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions. *Soil Science*, **131**, 88–94.

- Lloyd, D.S., Koenings, J.P. & Laperriere, J.D. (1987) Effects of Turbidity in Fresh Waters of Alaska. *North American Journal of Fisheries Management*, **7**, 18–33.
- López-Moreno, J.I., Beguería, S. & García-Ruiz, J.M. (2002) Influence of the Yesa reservoir on floods of the Aragón River, central Spanish Pyrenees. *Hydrology and Earth System Sciences*, **6**, 753–762.
- Loring, D.H. (1991) Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil*, **48**, 101–115.
- Lovley, D.R. & Klug, M.J. (1986) Model for the distribution of sulfate reduction and methanogenesis in freshwater sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 11–18.
- Lu, X., Zhang, Y., Liu, H., Xing, M., Shao, X., Zhao, F., *et al.* (2014) Influence of early diagenesis on the vertical distribution of metal forms in sediments of Bohai Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, **88**, 155–161.
- Luoma, S.M. & Rainbow, P.S. (2008) *Metal Contamination in Aquatic Environments Science and Lateral Management*. Cambridge University Press.
- Lutz, D.S. (1995) Gas Supersaturation and Gas Bubble Trauma in Fish Downstream from a Midwestern Reservoir. *Transactions of the American Fisheries Society*, **124**, 423–436.
- Lutzenkirchen, J. (1997) Ionic Strength Effects on Cation Sorption to Oxides: Macroscopic Observations and Their Significance in Microscopic Interpretation. *Journal of colloid and interface science*, **195**, 149–155.
- Maberly, S.C. (2008) Diel, episodic and seasonal changes in pH and concentrations of inorganic carbon in a productive lake. *Freshwater Biology*, **35**, 579–598.
- MacCarthy, P. (2001) The principles of humic substances. *Soil Science*, **166**, 738–751.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G. & Berger, T.A. (2000) Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **39**, 20–31.
- Maeck, A., DelSontro, T., McGinnis, D.F., Fischer, H., Flury, S., Schmidt, M., *et al.* (2013) Sediment trapping by dams creates methane emission hot spots. *Environmental Science & Technology*, **47**, 8130–8137.
- Magilligan, F.J. & Nislow, K.H. (2005) Changes in hydrologic regime by dams. *Geomorphology*, **71**, 61–78.
- Mahmoodabadi, M. & Sajjadi, S.A. (2016) Effects of rain intensity, slope gradient and particle size distribution on the relative contributions of splash and wash loads to rain-induced erosion. *Geomorphology*, **253**, 159–167.
- Malavoi, J.R. & Souchon, Y. (2002) Description standardisée des principaux faciès d'écoulement observables en rivière : clé de détermination qualitative et mesures physiques. *Bulletin Français de la Pêche et de la Pisciculture*, 357–372.
- Malhotra, S.L. (1951) Effects of barrages and weirs on the regime of rivers. In *Int. Assoc. Hydraul. Res., 4th Meeting*. pp. 335–347.
- Manceau, A., Marcus, M.A. & Tamura, N. (2002) Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **49**, 341–428.
- Mano, V., Nemery, J., Belleudy, P. & Poirel, A. (2009) Assessment of suspended sediment transport in four alpine watersheds (France): influence of the climatic regime. *Hydrological Processes*, **23**, 777–792.
- Mano, V., Némery, J., Belleudy, P. & Poirel, A. (2008) Un an de mesure des flux de Matières En Suspension (MES) et de Carbone sur une rivière alpine: l'Isère. *La Houille Blanche*, 64–66.
- Mansilla-Rivera, I. & Nriagu, J.O. (1999) Copper Chemistry in Freshwater Ecosystems: An Overview. *Journal of Great Lakes Research*, **25**, 599–610.
- Marchant, H.K., Holtappels, M., Lavik, G., Ahmerkamp, S., Winter, C. & Kuypers, M.M.M. (2016) Coupled nitrification-denitrification leads to extensive N loss in subtidal permeable sediments. *Limnology and Oceanography*, **61**, 1033–1048.

- Markus, M. & Demissie, M. (2006) Predictability of Annual Sediment Loads Based on Flood Events. *Journal of Hydrologic Engineering*, **11**, 354–361.
- Marques, M.J., Bienes, R., Jiménez, L. & Pérez-Rodríguez, R. (2007) Effect of vegetal cover on runoff and soil erosion under light intensity events. Rainfall simulation over USLE plots. *Science of the Total Environment*, **378**, 161–165.
- Martín-Torre, M.C., Payán, M.C., Galán, B., Coz, A. & Viguri, J.R. (2014) The Use of Leaching Tests to Assess Metal Release from Contaminated Marine Sediment under CO₂ Leakages from CCS. *Energy Procedia*, **51**, 40–47.
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D. & Patrick, W.H. (1991) Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, **25**, 1414–1419.
- Masson, M., Schäfer, J., Blanc, G. & Pierre, A. (2007) Seasonal variations and annual fluxes of arsenic in the Garonne, Dordogne and Isle Rivers, France. *Science of the Total Environment*, **373**, 196–207.
- Mastrorillo, S. & Dauba, F. (1999) Short-term impact of reservoir cleaning on the microhabitat use of three non-salmonid fishes in a piedmont river in south west France. *Aquatic Sciences*, **61**, 323–336.
- Mather, T.A. (2015) Volcanoes and the environment: Lessons for understanding Earth's past and future from studies of present-day volcanic emissions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **304**, 160–179.
- Mathews, R. & Richter, B.D. (2007) Application of the indicators of hydrologic alteration software in environmental flow setting. *Journal of the American Water Resources Association*, **43**, 1400–1413.
- Mazumder, A. & Taylor, W.D. (1994) Thermal structure of lakes varying in size and water clarity. *Limnology and Oceanography*, **39**, 968–976.
- McConnachie, J.M. & Petticrew, E.L. (2004) Hydrological and biological event based variability in the fine-grained sediment structure of a small undisturbed catchment. *International Association of Hydrological Sciences, Pub.*, **288**, 459–465.
- Meng, X., Korfiatis, G.P., Jing, C. & Christodoulatos, C. (2001) Redox transformations of arsenic and iron in water treatment sludge during aging and TCLP extraction. *Environmental Science and Technology*, **35**, 3476–3481.
- Merritt, D.M. & Cooper, D.J. (2000) Riparian vegetation and channel change in response to river regulation: A comparative study of regulated and unregulated streams in the Green River Basin, USA. *Regulated Rivers-Research & Management*, **16**, 543–564.
- Meybeck, M. (1984) *Les fleuves et le cycle géochimique des éléments*.
- Meybeck, M. (1988) How to establish and use world budgets of riverine materials. *Physical and chemical weathering in geochemical cycles*, 247–272.
- Meybeck, M., Laroche, L., Dürr, H. & Syvitski, J.P.. (2003) Global variability of daily total suspended solids and their fluxes in rivers. *Global and Planetary Change*, **39**, 65–93.
- Meyers, P.A. & Ishiwatari, R. (1993) Lacustrine organic geochemistry - an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Org. Geochem.*, **20**, 867–900.
- Miall, A.D. (1996) *The Geology of Fluvial Deposits: Sedimentary Facies, Basin Analysis, and Petroleum Geology*.
- Michalke, B. & Fernsebner, K. (2014) New insights into manganese toxicity and speciation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **28**, 106–116.
- Michalke, B., Halbach, S. & Nischwitz, V. (2007) Speciation and toxicological relevance of manganese in humans. *Journal of environmental monitoring*, **9**, 650–656.
- Michalzik, B., Kalbitz, K., Park, J., Solinger, S. & Matzner, E. (2001) Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen—a synthesis for temperate forests. *Biogeochemistry*, **52**, 173–205.
- Michard, G. (1967) Signification du potentiel redox dans les eaux naturelles. *Mineralium Deposita*, **2**, 34–36.

- Mill, A.J.B. (1980) Colloidal and macromolecular forms of iron in natural waters 1: A review. *Environmental Technology Letters*, **1**, 97–108.
- Miller, J. & Orbock Miller, S. (2007) Sediment-Trace Metal Interactions. In *Contaminated Rivers: An overview*. pp. 33–67.
- Miller, J.R., Schulz, T.T., Hobbs, N.T., Wilson, K.R., Schrupp, D.L. & Baker, W.L. (1995) Changes in the landscape structure of a southeastern Wyoming riparian zone following shifts in stream dynamics. *Biological Conservation*, **72**, 371–379.
- Miller, S.W. & Judson, S. (2014) Responses of macroinvertebrate drift, benthic assemblages, and trout foraging to hydropeaking. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, **687**, 675–687.
- Milliman, J.D. & Meade, R.H. (1983) World-Wide Delivery of River Sediment to the Oceans. *The Journal of Geology*, **91**, 1–21.
- Moatar, F. (1997) *Modelisations statistiques et deterministes des parametres physico-chimiques utilises en surveillance des eaux de rivieres: application a la validation des series de mesures en continu (cas de la Loire moyenne)*.
- Montperrus, M., Bohari, Y., Bueno, M., Astruc, A. & 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**, 347–354.
- Moog, O. (1993) Quantification of daily peak hydropower effects on aquatic fauna and management to minimize environmental impacts. *Regulated Rivers: Research & Management*, **8**, 5–14.
- Morel, R. (1996) *Les sols cultivés*. Paris.
- Morris, G.L. & Fan, J. (1998) *Reservoir Sedimentation Handbook: Design and Management of Dams, Reservoirs, and Watersheds for Sustainable Use*.
- Morse, J.W. & Luther, G.W. (1999) Chemical influence on trace metalsulphide interactions in anoxic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3378.
- Morse, J.W. & Rickard, D. (2004) Chemical Dynamics of Sedimentary Acid Volatile Sulfide. *Environmental Science & Technology*, **38**, 131A–136A.
- Mosley, L.M. (2015) Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. *Earth-Science Reviews*, **140**, 203–214.
- Msaky, J.J. & Calvet, R. (1990) Adsorption behavior of copper and zinc in soils. *Soil Science*, **150**, 513–522.
- Némery, J., Mano, V., Coynel, A., Etcheber, H., Moatar, F., Meybeck, M., *et al.* (2013) Carbon and suspended sediment transport in an impounded alpine river (Isère, France). *Hydrological Processes*, **27**, 2498–2508.
- Newcombe, C.P. & Jensen, J.O.T. (1996) Channel suspended sediment and fisheries: a synthesis for quantitative assessment of risk and impact. *North American Journal of Fisheries Management*, **16**, 693–727.
- Nguyen, L.T., Lundgren, T., Håkansson, K. & Svensson, B.H. (2009) Release of metals from contaminated sediments under simulated redox changes. *International Journal of Sustainable Development and Planning*, **4**, 1–17.
- Nilsson, C. & Jansson, R. (1995) Floristic differences between riparian corridors of regulated and free-flowing boreal rivers. *Regulated Rivers: Research & Management*, **11**, 55–66.
- Nriagu, J.O. (1989) A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**, 47–49.
- Nriagu, J.O. & Pacyna, J.M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, **333**, 134–139.
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., Root, R. & Rivera, N. (2004) The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **101**, 13703–13708.

- Oeurng, C., Sauvage, S., Coynel, A., Maneux, E., Etcheber, H. & Sánchez-Pérez, J.M. (2011) Fluvial transport of suspended sediment and organic carbon during flood events in a large agricultural catchment in southwest France. *Hydrological Processes*, **25**, 2365–2378.
- Oh, N.H., Pellerin, B.A., Bachand, P.A.M., Hernes, P.J., Bachand, S.M., Ohara, N., *et al.* (2013) The role of irrigation runoff and winter rainfall on dissolved organic carbon loads in an agricultural watershed. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **179**, 1–10.
- Olden, J.D. & Naiman, R.J. (2010) Incorporating thermal regimes into environmental flows assessments: modifying dam operations to restore freshwater ecosystem integrity. *Freshwater Biology*, **55**, 86–107.
- Oscarson, D.W. (1981) Role of Manganese in the Oxidation of Arsenite by Freshwater Lake Sediments1. *Clays and Clay Minerals*, **29**, 219–225.
- Ouyang, W., Hao, F., Skidmore, A.K. & Toxopeus, A.G. (2010) Soil erosion and sediment yield and their relationships with vegetation cover in upper stream of the Yellow River. *Science of the Total Environment*, **409**, 396–403.
- Palma, P., Ledo, L. & Alvarenga, P. (2016) Ecotoxicological endpoints, are they useful tools to support ecological status assessment in strongly modified water bodies? *Science of the Total Environment*, **541**, 119–129.
- Palmieri, A., Shah, F. & Dinar, A. (2001) Economics of reservoir sedimentation and sustainable management of dams. *Journal of environmental management*, **61**, 149–163.
- Panagos, P., Ballabio, C., Borrelli, P., Meusburger, K., Klik, A., Rousseva, S., *et al.* (2015) Rainfall erosivity in Europe. *Science of the Total Environment*, **511**, 801–814.
- Paraska, D.W., Hipsey, M.R. & Salmon, S.U. (2014) Sediment diagenesis models: Review of approaches, challenges and opportunities. *Environmental Modelling & Software*, **61**, 297–325.
- Pareuil, P., Pénilla, S., Ozkan, N., Bordas, F. & Bollinger, J.C. (2008) Influence of reducing conditions on metallic elements released from various contaminated soil samples. *Environmental Science and Technology*, **42**, 7615–7621.
- Parker, R., Ruffell, A., Hughes, D. & Pringle, J. (2010) Geophysics and the search of freshwater bodies: A review. *Science & Justice*, **50**, 141–149.
- Pawlowsky-Glahn, V. & Egozcue, J.J. (2006) Compositional data and their analysis: an introduction. In *Compositional Data Analysis in the Geosciences: from Theory to Practice* (ed. by Buccianti, A., Mateu-Figueras, G. & Pawlowsky-Glahn, V.). pp. 1–10.
- Peakall, D. & Burger, J. (2003) Methodologies for assessing exposure to metals: speciation, bioavailability of metals, and ecological host factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**, 110–121.
- Peña-Méndez, M.E., Havel, J. & Patočka, J. (2005) Humic substances – compounds of still unknown structure : applications in agriculture , industry , environment , and biomedicine. *J. Appl. Biomed.*, **3**, 13–24.
- Pérez-Cid, B., Lavilla, I. & Bendicho, C. (1998) Speeding up of a three-stage sequential extraction method for metal speciation using focused ultrasound. *Analytica Chimica Acta*, **360**, 35–41.
- Petersen, W., Willer, E. & Willamowski, C. (1997) Remobilization of trace elements from polluted anoxic sediments after resuspension in oxic water. *Water, Air, and Soil Pollution*, **99**, 515–522.
- Pettit, N.E., Froend, R.H. & Davies, P.M. (2001) Identifying the natural flow regime and the relationship with riparian vegetation for two contrasting western Australian rivers. *Regulated Rivers: Research & Management*, **17**, 201–215.
- Petts, G.E. (1980) Morphological changes of river channels consequent upon headwater impoundment. *Journal of the Institution of Water Engineers and Scientists*, **34**, 374–382.
- Petts, G.E. (1984) *Impounded Rivers: Perspectives for Ecological Management*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- Petts, G.E. & Gurnell, A.M. (2005) Dams and geomorphology: Research progress and future directions. *Geomorphology*, **71**, 27–47.

- Piccolo, A. (2001) The supramolecular structure of Humic Substances. *Soil Science*, **166**, 810–832.
- Poff, N.L. & Hart, D.D. (2002) How Dams Vary and Why It Matters for the Emerging Science of Dam Removal. *BioScience*, **52**, 659–668.
- Poff, N.L., Olden, J.D., Merritt, D.M. & Pepin, D.M. (2007) Homogenization of regional river dynamics by dams and global biodiversity implications. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **104**, 5732–5737.
- Poff, N.L., Richter, B.D., Arthington, A.H., Bunn, S.E., Naiman, R.J., Kendy, E., *et al.* (2010) The ecological limits of hydrologic alteration (ELOHA): A new framework for developing regional environmental flow standards. *Freshwater Biology*, **55**, 147–170.
- Poff, N.L. & Zimmerman, J.K.H. (2010) Ecological responses to altered flow regimes: A literature review to inform the science and management of environmental flows. *Freshwater Biology*, **55**, 194–205.
- Poirel, A. (2001) La gestion des sédiments par chasse (1): retour d'expérience sur quelques aménagements hydrauliques alpins. *La Houille Blanche*, **6–7**, 55–61.
- Popenda, A. (2014) Effect of redox potential on heavy metals and As behavior in dredged sediments. *Desalination and Water Treatment*, **52**, 3918–3927.
- Power, E.A. & Chapman, P.M. (1992) Assessing sediment quality. In *Sediment Toxicity Assessment* (ed. by Burton, G.A.J.). Lewis, Chelsea, MI, USA, pp. 1–18.
- Punys, P., Dumbrasukas, A., Kasiulis, E., Vyciene, G. & Šilinis, L. (2015) Flow regime changes: From impounding a temperate lowland river to small hydropower operations. *Energies*, **8**, 7478–7501.
- Puppa, L. Della. (2014) *Stabilisation of Cu, Cd, Pb and Zn using a novel manganese oxide in contaminated soil*.
- Rakhunde, R., Deshpande, L. & Juneja, H.D. (2012) Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **42**, 776–810.
- Ramade, F. (1998) *Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau - Biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales*. Ediscience International Paris, FRA.
- Rambaud, J., Clair, M., Sandret, J., Frau, J.-P., Khalanski, M. & Ricard, C. (1988) Experience acquise dans les vidanges de retenues par Electricité de France at la Compagnie Nationale du Rhone. In *Transactions of 16th ICOLD, San Francisco, Q60*.
- Randive, K.R., Korakoppa, M.M., Muley, S.V., Varade, A.M., Khandare, H.W., Lanjewar, S.G., *et al.* (2015) Paragenesis of Cr-rich muscovite and chlorite in green-mica quartzites of Saigaon – Palasgaon area, Western Bastar Craton, India. *J. Earth Syst. Sci.*, **124**, 213–225.
- Reeburgh, W.S. (1983) Rates of Biogeochemical Processes in Anoxic Sediments. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **11**, 269–298.
- Remaili, T.M., Simpson, S.L., Amato, E.D., Spadaro, D.A., Jarolimek, C. V. & Jolley, D.F. (2016) The impact of sediment bioturbation by secondary organisms on metal bioavailability, bioaccumulation and toxicity to target organisms in benthic bioassays: Implications for sediment quality assessment. *Environmental Pollution*, **208**, 590–599.
- Remon, E. & Versanne-Janodet, S. (2012) *Bilan décennal des opérations de transparence menées au barrage de Vaussaire sur la Rhue - Synthèse 2002-2012 des suivis physico-chimiques et hydrobiologiques*.
- Revesz, E., Fortin, D. & Paktunc, D. (2016) Reductive dissolution of arsenical ferrihydrite by bacteria. *Applied Geochemistry*, **66**, 129–139.
- Richter, B.D., Baumgartner, J. V, Powell, J. & Braun, D.P. (1996) A Method for Assessing Hydrologic Alteration within Ecosystems. *Conservation Biology*, **10**, 1163–1174.
- Rickard, D. & Morse, J.W. (2005) *Acid volatile sulfide (AVS)*. *Marine Chemistry*.
- Rieuwerts, J.S., Thornton, I., Farago, M.E. & Ashmore, M.R. (1998) Factors influencing metal bioavailability in soils: preliminary investigations for the development of a critical loads approach for metals. *Chemical Speciation and Bioavailability*, **10**, 61–75.

- Rijn, L.C. Van. (1984) Sediment transport, part 2: suspended load transport. *Journal of Hydraulic Engineering*, **110**, 1613–1641.
- Rijn, L.C. Van. (1993) Principles of sediment transport. In *Rivers, estuaries and coastal seas*. Aqua Publishing, Amsterdam, The Netherlands, p. 690.
- Rimstidt, J.D., Balog, A. & Webb, J. (1998) Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 1851–1863.
- Robert, M. (1996) *Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement*. Paris, FRA.
- Rodgers, K.A. (1969) Olivine, Pyroxene, Feldspar, and Spinel in Ultramafic Nodules from Auckland, New Zealand. *Mineralogical Magazine*, **37**, 375–390.
- Roig, N., Sierra, J., Moreno-Garrido, I., Nieto, E., Gallego, E.P., Schuhmacher, M., *et al.* (2016) Metal bioavailability in freshwater sediment samples and their influence on ecological status of river basins. *Science of the Total Environment*, **540**, 287–296.
- Roig, N., Sierra, J., Nadal, M., Moreno-Garrido, I., Nieto, E., Hampel, M., *et al.* (2015) Assessment of sediment ecotoxicological status as a complementary tool for the evaluation of surface water quality: The Ebro river basin case study. *Science of the Total Environment*, **503–504**, 269–278.
- Rolls, R.J. & Arthington, A.H. (2014) How do low magnitudes of hydrologic alteration impact riverine fish populations and assemblage characteristics? *Ecological Indicators*, **39**, 179–188.
- Romanó de Orte, M., Sarmiento, A.M., Basallote, M.D., Rodríguez-Romero, A., Riba, I. & DelValls, A. (2014) Effects on the mobility of metals from acidification caused by possible CO₂ leakage from sub-seabed geological formations. *Science of the Total Environment*, **470–471**, 356–363.
- Römkens, M.J.M., Helming, K. & Prasad, S.N. (2001) Soil erosion under different rainfall intensities, surface roughness, and soil water regimes. *Catena*, **46**, 103–123.
- Rossel, V. & la Fuente, A. de. (2015) Assessing the link between environmental flow, hydropeaking operation and water quality of reservoirs. *Ecological Engineering*, **85**, 26–38.
- Rosso, K.M. (2006) Sulfide Mineral Surfaces. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **61**, 505–556.
- Sadee, B.A., Foulkes, M.E. & Hill, S.J. (2016) A study of arsenic speciation in soil, irrigation water and plant tissue: A case study of the broad bean plant, *Vicia faba*. *Food Chemistry*, **210**, 362–370.
- Sageman, B.B. & Lyons, T.W. (2005) Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks. In *Sediments, Diagenesis, and Sedimentary Rocks. Treatise on Geochemistry 7* (ed. by Mackenzie, F.T.). pp. 115–158.
- Sakan, S., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I., Sakan, N. & Đorđević, D. (2014) Risk assessment of trace element contamination in river sediments in Serbia using pollution indices and statistical methods: a pilot study. *Environmental Earth Sciences*, **73**, 6625–6638.
- Salomons, W. (1998) Biogeodynamics of contaminated sediments and soils : perspectives for future research. *Journal of Geochemical Exploration*, **62**, 37–40.
- Salomons, W. & Stigliani, W. (1995) *Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses*.
- Sarkar, A., Ravindran, V. & Krishnamurthy, G. (2013) A Brief Review on the Effect of Cadmium Toxicity : From Cellular To Organ Level. *International Journal of Bio-Technology and Research*, **3**, 17–36.
- Saulnier, I. & Mucci, A. (2000) Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, **15**, 191–210.
- Saxena, S. & D'Souza, S.F. (2006) Heavy metal pollution abatement using rock phosphate mineral. *Environment International*, **32**, 199–202.
- Schaider, L.A., Senn, D.B., Estes, E.R., Brabander, D.J. & Shine, J.P. (2014) Sources and fates of heavy metals in a mining-impacted stream: Temporal variability and the role of iron oxides. *Science of the Total Environment*, **490**, 456–466.

- Schillereff, D.N., Chiverrell, R.C., Macdonald, N. & Hooke, J.M. (2014) Flood stratigraphies in lake sediments: A review. *Earth-Science Reviews*, **135**, 17–37.
- Schulten, H.-R. & Leinweber, P. (2000) New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure. *Biology and Fertility of Soils*, **30**, 399–432.
- Schultz, P. & Urban, N.R. (2008) Effects of bacterial dynamics on organic matter decomposition and nutrient release from sediments: A modeling study. *Ecological Modelling*, **210**, 1–14.
- Schumm, S.A. (1971) Fluvial geomorphology: Channel adjustment and river metamorphosis. In *River Mechanics, Volume 1* (ed. by Shen, H.W.). Fort Collins, Colorado, pp. 1–22.
- Seda, N.N., Koenigsmark, F. & Vadas, T.M. (2016) Sorption and coprecipitation of copper to ferrihydrite and humic acid organomineral complexes and controls on copper availability. *Chemosphere*, **147**, 272–278.
- SEEE. (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*. Journal Officiel de la République Française du 28 août 2015.
- Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. & Matejka, G. (1994) Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. *Revue des sciences de l'eau*, **7**, 343–365.
- Shafer, M.M., Overdier, J.T., Hurley, J.P., Armstrong, D. & Webb, D. (1997) The influence of dissolved organic carbon, suspended particulates, and hydrology on the concentration, partitioning and variability of trace metals in two contrasting Wisconsin watersheds (U.S.A.). *Chemical Geology*, **136**, 71–97.
- Sharma, V.K. & Sohn, M. (2009) Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, **35**, 743–759.
- Shields, A.F. (1936) Application of similarity principles and turbulence research to bed-load movement. (Traduction Anglaise du manuscrit Allemand original). *Hydrodynamics Laboratory, California Institute of Technology*, **167**, 43.
- Shtiza, A., Swennen, R. & Tashko, A. (2008) Chromium speciation and existing natural attenuation conditions in lagoonal and pond sediments in the former chemical plant of Porto-Romano (Albania). *Environmental Geology*, **53**, 1107–1128.
- Simonneau, A., Chapron, E., Garçon, M., Winiarski, T., Graz, Y., Chauvel, C., *et al.* (2014) Tracking Holocene glacial and high-altitude alpine environments fluctuations from minerogenic and organic markers in proglacial lake sediments (Lake Blanc Huez, Western French Alps). *Quaternary Science Reviews*, **89**, 27–43.
- Sinawi, G. & Walling, D.E. (1996) The characteristics of composite suspended sediment particles transported during storm events in the river Exe, Devon, UK. *Géomorphologie: relief, processus, environnement*, **2**, 29–40.
- Singh, S.P., Ma, L.Q., Tack, F.M.G. & Verloo, M.G. (2000) Trace Metal Leachability of Land-Disposed Dredged Sediments. *Journal of Environment Quality*.
- Skalak, K.J., Benthem, A.J., Schenk, E.R., Hupp, C.R., Galloway, J.M., Nustad, R. a., *et al.* (2013) Large dams and alluvial rivers in the Anthropocene: The impacts of the Garrison and Oahe Dams on the Upper Missouri River. *Anthropocene*, **2**, 51–64.
- van der Sloot, H.A. (1996) Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management*, **16**, 65–81.
- van der Sloot, H.A. & Kosson, D.S. (2012) Use of characterisation leaching tests and associated modelling tools in assessing the hazardous nature of wastes. *Journal of Hazardous Materials*, **207–208**, 36–43.
- Smith, H.G., Sheridan, G.J., Lane, P.N.J., Nyman, P. & Haydon, S. (2011) Wildfire effects on water quality in forest catchments: A review with implications for water supply. *Journal of Hydrology*, **396**, 170–192.

- Smith, K.S. (1999) Metal sorption on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits. In *The environmental geochemistry of mineral deposits, Part A: Processes, techniques, and health issues, Reviews in Economic Geology, Vol. 6A* (ed. by Plumlee, G.S. & Logsdon, M.J.). Littleton, Colorado, Society of Economic Geologists, Inc., pp. 161–182.
- Smith, S.L. & Jaffé, P.R. (1998) Modeling the transport and reaction of trace metals in water-saturated soils and sediments. *Water Resources Research*, **34**, 3135–3147.
- Smokorowski, K.E., Metcalfe, R.A., Finucan, S.D., Jones, N., Marty, J., Power, M., *et al.* (2011) Ecosystem level assessment of environmentally based flow restrictions for maintaining ecosystem integrity: a comparison of a modified peaking versus unaltered river. *Ecohydrology*, **4**, 791–806.
- Smolders, A.J.P., Moonen, M., Zwaga, K., Lucassen, E.C.H.E.T., Lamers, L.P.M. & Roelofs, J.G.M. (2006) Changes in pore water chemistry of desiccating freshwater sediments with different sulphur contents. *Geoderma*, **132**, 372–383.
- Soubrand-Colin, M., Bril, H., Néel, C., Courtin-Nomade, A. & Martin, F. (2005) Weathering of basaltic rocks from the French Massif Central: Origin and fate of Ni, Cr, Zn, and Cu. *Canadian Mineralogist*, **43**, 1077–1091.
- Soubrand-Colin, M., Néel, C., Bril, H., Grosbois, C. & Caner, L. (2007) Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol-Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central. *Geoderma*, **137**, 340–351.
- Sparks, D.L., Scheidegger, A.M., Strawn, D.G. & Scheckel, K.G. (1999) Kinetics and Mechanisms of Metal Sorption at the Mineral-Water Interface. In *Mineral-water interfacial reactions: kinetics and mechanisms*. Washington D.C., pp. 108–135.
- Sposito, G. (1989) *The Chemistry of Soils*. New York, Oxford: Oxford University Press.
- Stengel, P. & Gelin, S. (1998) *Sols : interface fragile*. Edition IN.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley-Interscience Publication, New York.
- Stumm, W. & Sulzberger, B. (1992) The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3233–3257.
- Sullivan, K.A. & Aller, R.C. (1996) Diagenetic cycling of arsenic in Amazon shelf sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1465–1477.
- Summerfield, M.A. & Hulton, N.J. (1994) Natural controls of fluvial denudation rates in major world drainage basins. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **99**, 13871–13883.
- Summers, J.K., Wade, L.T. & Engle, V.D. (1996) Normalization of Metal Concentrations in Estuarine Sediments From the Gulf of Mexico 1, 2. *Estuaries*, **19**, 581–594.
- Sun, Q., Chen, J., Zhang, H., Ding, S., Li, Z., Williams, P.N., *et al.* (2014) Improved diffusive gradients in thin films (DGT) measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters and soils using a hydrous zirconium oxide binding layer. *Analytical chemistry*, **86**, 3060–3067.
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Mikkelsen, O. & Billon, G. (2015) Dynamic behaviour of trace metals in the Deûle River impacted by recurrent polluted sediment resuspensions: From diel to seasonal evolutions. *Science of The Total Environment*, **506–507**, 585–593.
- Surian, N. & Rinaldi, M. (2003) Morphological response to river engineering and management in alluvial channels in Italy. *Geomorphology*, **50**, 307–326.
- Swartz, R.C., Ditsworth, G.R., Schults, D.W. & Lamberson, J.O. (1986) Sediment toxicity to a marine infaunal amphipod: Cadmium and its interaction with sewage sludge. *Marine Environmental Research*, **18**, 133–153.
- Tabarestani, M.K. & Zarrati, A.R. (2015) Sediment transport during flood event: a review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **12**, 775–788.
- Tahiri, A., Destain, J., Druart, P. & Thonart, P. (2014) Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique). *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, **18**, 436–445.

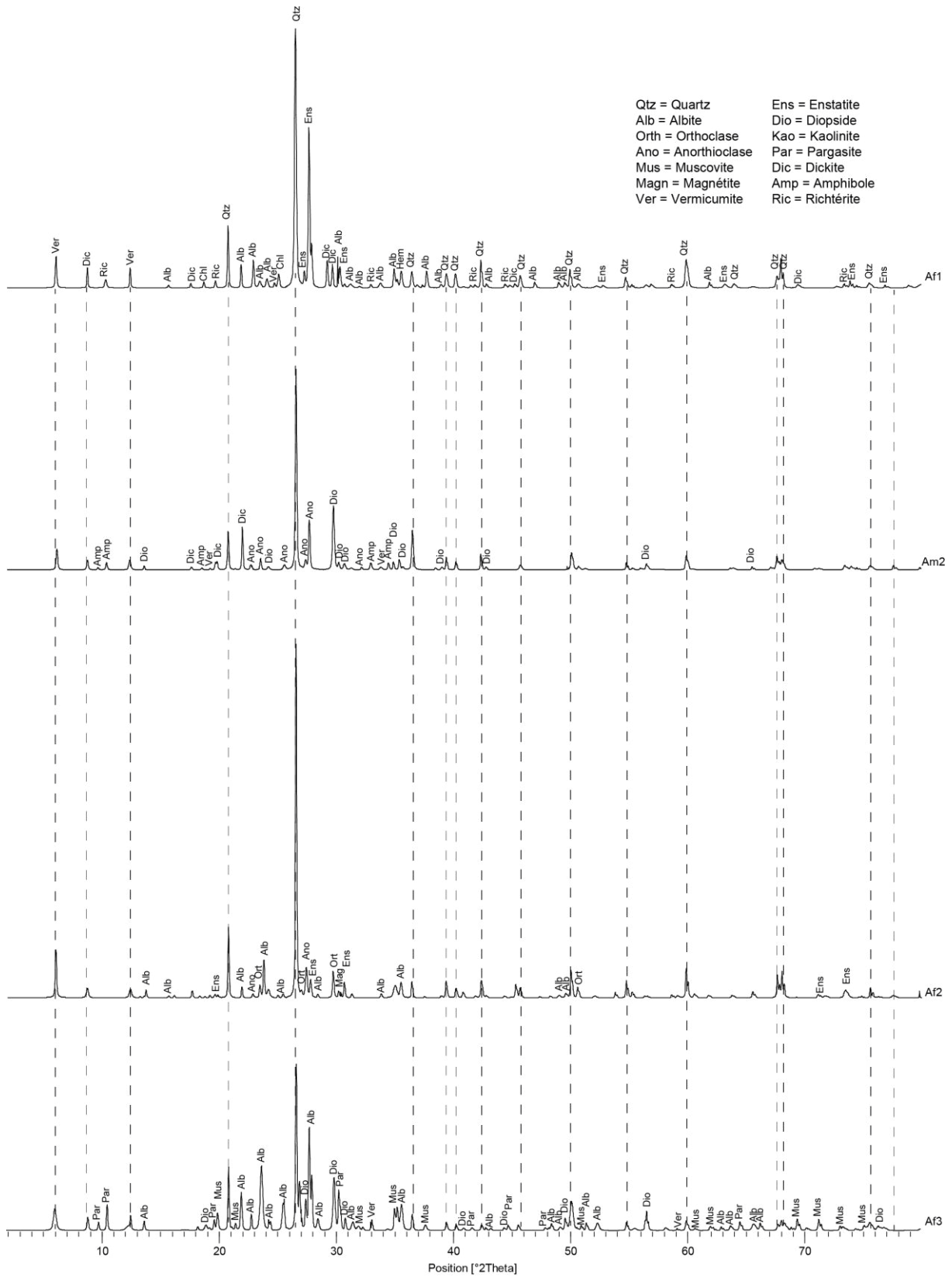
- Talebbeydokhti, N. & Naghshineh, A. (2004) Flushing sediment through reservoirs. *Iranian Journal of Science & Technology*, **28**, 119–136.
- Taylor, J.M., Seilheimer, T.S. & Fisher, W.L. (2014) Downstream fish assemblage response to river impoundment varies with degree of hydrologic alteration. *Hydrobiologia*, **728**, 23–39.
- Tebbens, L.A., Veldkamp, A. & Kroonenberg, S.B. (2000) Natural compositional variation of the river Meuse (Maas) suspended load: a 13 ka bulk geochemical record from the upper Kreftenheye and Betuwe Formations in northern Limburg. *Geol. Mijnb. (Neth. J. Geosci.)*, **79**, 391–409.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844–851.
- Tessier, A., Fortin, D., Belzile, N., DeVitre, R.R. & Leppard, G.G. (1996) Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 387–404.
- Tessier, E. (2012) *Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité.*
- Thamdrup, B. (2000) Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments. *Advances in microbial ecology*, **16**, 41–84.
- Tharme, R.E. (2003) A global perspective on environmental flow assessment: Emerging trends in the development and application of environmental flow methodologies for rivers. *River Research and Applications*, **19**, 397–441.
- Tigrek, S. & Aras, T. (2011) *Reservoir Sediment Management.*
- Tipping, E., Woof, C., Rigg, E., Harrison, A.F., Ineson, P., Taylor, K., *et al.* (1999) Climatic influences on the leaching of dissolved organic matter from upland UK moorland soils, investigated by a field manipulation experiment. *Environment International*, **25**, 83–95.
- Tiwari, M.K., Bajpai, S., Dewangan, U.K. & Tamrakar, R.K. (2015) Suitability of leaching test methods for fly ash and slag: A review. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **8**, 523–537.
- Toffolon, M., Siviglia, A. & Zolezzi, G. (2010) Thermal wave dynamics in rivers affected by hydropeaking. *Water Resources Research*, **46**, 1–18.
- Tonkin, J.W., Balistrieri, L.S. & Murray, J.W. (2004) Modeling sorption of divalent metal cations on hydrous manganese oxide using the diffuse double layer model. *Applied Geochemistry*, **19**, 29–53.
- Torres, E., Couture, R.M., Shafei, B., Nardi, A., Ayora, C. & Cappellen, P. Van. (2015) Reactive transport modeling of early diagenesis in a reservoir lake affected by acid mine drainage: Trace metals, lake overturn, benthic fluxes and remediation. *Chemical Geology*, **419**, 75–91.
- Torresan, M. (1987) *The use of sodium polytungstate in heavy mineral separations.*
- Turner, A., Millward, G.E. & Roux, S.M. Le. (2004) Significance of oxides and particulate organic matter in controlling trace metal partitioning in a contaminated estuary. *Marine Chemistry*, **88**, 179–192.
- Turner, D., Whitfield, M. & Dickson, A.. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 855–881.
- U.S. Environmental Protection Agency. (1992) *Method 1311. Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP).*
- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H. & Griepink, B. (1993) Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **51**, 135–151.
- Usman, A., Kuzyakov, Y. & Stahr, K. (2005) Effect of clay minerals on immobilization of heavy metals and microbial activity in a sewage sludge-contaminated soil. *Journal of Soils and Sediments*, **5**, 245–252.

- Vaish, A.K., Nayak, B., Goswami, M.C., Singh, S.D., Singh, D.P. & Gupta, R.C. (2010) Magnetite ore of Nagaland - It's mineralogy and reduction kinetics. In *XI International Seminar on Mineral Processing Technology*. pp. 1064–1072.
- Valembois, J. (1965) Travaux récents sur les courants de densité. *La Houille Blanche*, **1**, 15–20.
- Vanzo, D., Siviglia, A., Carolli, M. & Zolezzi, G. (2016) Characterization of sub-daily thermal regime in alpine rivers: quantification of alterations induced by hydropeaking. *Hydrological Processes*, **30**, 1052–1070.
- Vericat, D. & Batalla, R.J. (2006) Sediment transport in a large impounded river: The lower Ebro, NE Iberian Peninsula. *Geomorphology*, **79**, 72–92.
- Verstraeten, G. & Poesen, J. (2000) Estimating trap efficiency of small reservoirs and ponds: methods and implications for the assessment of sediment yield. *Progress in Physical Geography*, **24**, 219–251.
- Viers, J., Dupré, B. & Gaillardet, J. (2009) Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. *Science of the Total Environment*, **407**, 853–868.
- Vörösmarty, C.J., Meybeck, M., Fekete, B., Sharma, K., Green, P. & Syvitski, J.P.. (2003) Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. *Global and Planetary Change*, **39**, 169–190.
- Vukovic, D., Vukovic, Z. & Stankovic, S. (2014) The impact of the Danube Iron Gate Dam on heavy metal storage and sediment flux within the reservoir. *Catena*, **113**, 18–23.
- Vuori, K.-M. (1995) Direct and indirect effects of iron on river ecosystems. *Annales Zoologici Fennici*.
- Wang, F. (2000) Relation of sediment characteristics to trace metal concentrations: a statistical study. *Water Research*, **34**, 694–698.
- Wang, X. & Li, Y. (2011) Measurement of Cu and Zn adsorption onto surficial sediment components: New evidence for less importance of clay minerals. *Journal of Hazardous Materials*, **189**, 719–723.
- Wang, Y., Zeng, X., Lu, Y., Su, S., Bai, L., Li, L., *et al.* (2015) Effect of aging on the bioavailability and fractionation of arsenic in soils derived from five parent materials in a red soil region of Southern China. *Environmental Pollution*, **207**, 79–87.
- Ward, J.V. (1998) Riverine landscapes: Biodiversity patterns, disturbance regimes, and aquatic conservation. *Biological Conservation*, **83**, 269–278.
- Ward, J.V., Tockner, K., Arscott, D.B. & Claret, C. (2002) Riverine landscape diversity. *Freshwater Biology*, **47**, 517–539.
- Warrick, J.A., Bountry, J.A., East, A.E., Magirl, C.S., Randle, T.J., Gelfenbaum, G., *et al.* (2015) Large-scale dam removal on the Elwha River, Washington, USA: Source-to-sink sediment budget and synthesis. *Geomorphology*, **246**, 729–750.
- Wasson, J.G., Malavoi, J.R., Maridet, L., Souchon, Y. & Paulin, L. (1998) *Impacts écologiques de la chenalisation des rivières*. Cemagref E.
- WCD. (2000) *Dams and Development: A new framework for decision-making*.
- Wen, X., Du, Q. & Tang, H. (1998) Surface Complexation Model for the Heavy Metal Adsorption on Natural Sediment. *Environmental Science & Technology*, **32**, 870–875.
- Wentworth, C.K. (1922) A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, **30**, 377–392.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E. & Adriano, D.C. (2001) Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, **436**, 309–323.
- Wesselink, L.G., Breemen, N., Mulder, J. & Janssen, P.H. (1996) A simple model of soil organic matter complexation to predict the solubility of aluminium in acid forest soils. *European Journal of Soil Science*, **47**, 373–384.
- Whalley, W.B. & Warke, P.A. (2005) Weathering. In *Encyclopedia of Geology* (ed. by Selley, R.C., L.R.M., C. & Plimer, I.R.). pp. 581–590.
- White, R. (2001) *Evacuation of Sediments from Reservoirs*. Thomas Telford Ltd.

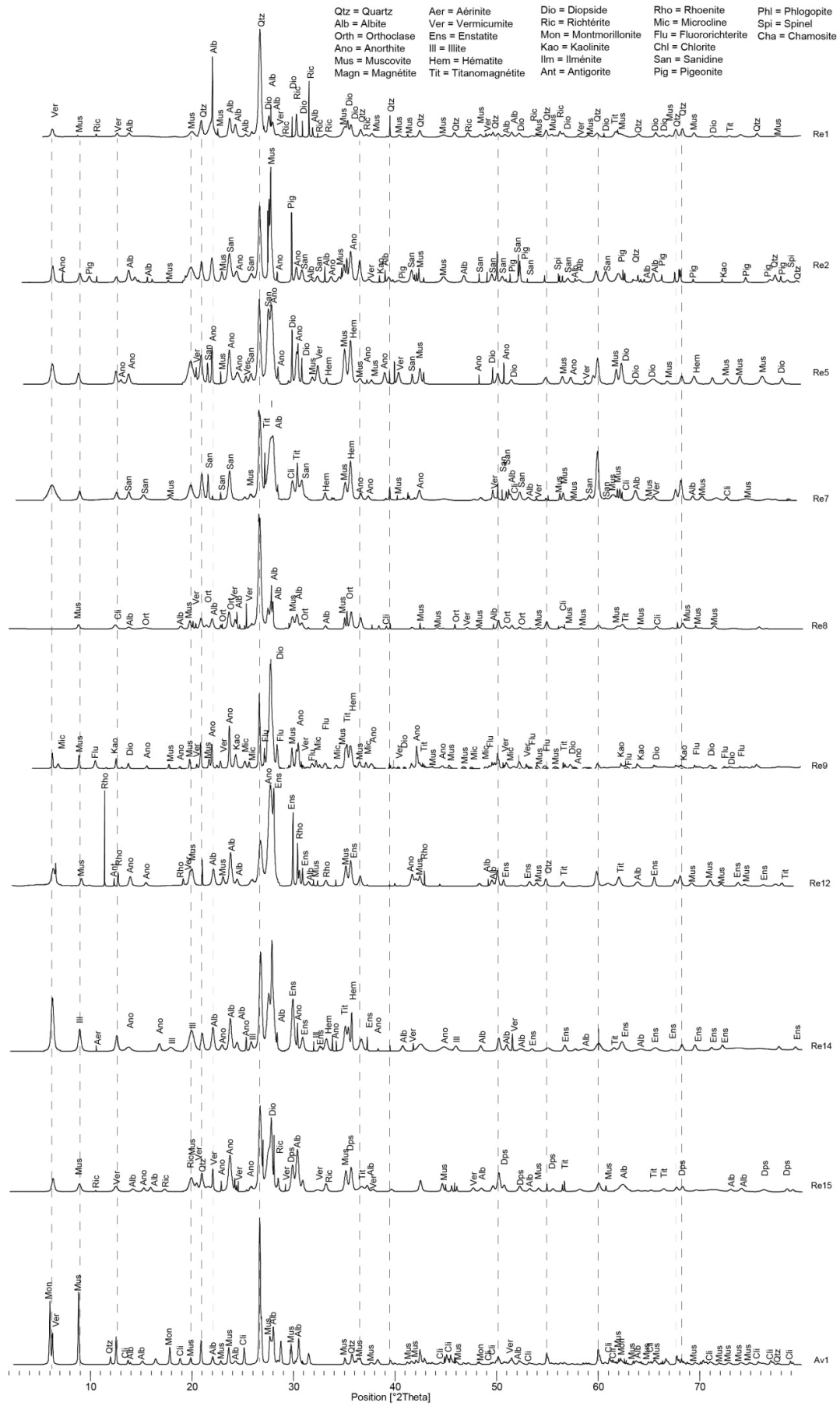
- Wildi, W. (2010) Environmental hazards of dams and reservoirs. *NEAR Curriculum in Natural Environmental Science*, **88**, 187–197.
- Wildi, W., Dominik, J., Loizeau, J.-L., Thomas, R.L., Favarger, P.-Y., Haller, L., *et al.* (2004) River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Lakes and Reservoirs: Research and Management*, **9**, 75–87.
- Wildman, R.A. & Forde, N.A. (2016) Effect of a moderate-size reservoir on transport of trace elements in a watershed. *Lake and Reservoir Management*, **2381**, 1–13.
- Wilkinson, B.H. & McElroy, B.J. (2007) The impact of humans on continental erosion and sedimentation. *Bulletin of the Geological Society of America*, **119**, 140–156.
- Williams, G.P. & Wolman, M.G. (1984) *Downstream effects of dams on alluvial rivers*. Geological survey professional paper 1286, Washington, United States.
- Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith Jr., R.G., Burney, L.C., *et al.* (1989) Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 314–320.
- Wohl, E.E. & Cenderelli, D.A. (2000) Sediment deposition and transport patterns following a reservoir sediment release. *Water Resources Research*, **36**, 319–333.
- Woodward, J.C., Porter, P.R., Lowe, A.T., Walling, D.E. & Evans, A.J. (2002) Composite suspended sediment particles and flocculation in glacial meltwaters: Preliminary evidence from alpine and himalayan basins. *Hydrological Processes*, **16**, 1735–1744.
- Wright, D.A. & Welbourn, P. (2002) *Environmental toxicology*. Cambridge university press.
- Xie, M., Jarrett, B.A., Silva-Cadoux, C. Da, Fetters, K.J., Burton, G.A., Gaillard, J.F., *et al.* (2015) Coupled effects of hydrodynamics and biogeochemistry on Zn mobility and speciation in highly contaminated sediments. *Environmental Science and Technology*, **49**, 5346–5353.
- Xing, W. & Liu, G. (2011) Iron Biogeochemistry and Its Environmental Impacts in Freshwater Lakes. *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**, 1339–1345.
- Yan, B., Guan, J., Shesterkin, V. & Zhu, H. (2016) Variations of dissolved iron in the Amur River during an extreme flood event in 2013. *Chinese Geographical Science*, **26**, 679–686.
- Yee, N., Shaw, S., Benning, L.G. & Nguyen, T.H. (2006) The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway. *American Mineralogist*, **91**, 92–96.
- Zakova, Z., Berankova, D., Kockova, E., Kriz, P. & Mlejnkova, H. (1993) Investigation of the development of biological and chemical conditions in the Vir Reservoir 30 years after impoundment. *Water Science & Technology*, **28**, 65–74.
- Zeng, Q.L., Yue, Z.Q., Yang, Z.F. & Zhang, X.J. (2009) A case study of long-term field performance of check-dams in mitigation of soil erosion in Jiangjia stream, China. *Environmental Geology*, **58**, 897–911.
- Zhao, Q., Liu, S., Deng, L., Dong, S. & Wang, C. (2013) Longitudinal distribution of heavy metals in sediments of a canyon reservoir in Southwest China due to dam construction. *Environmental monitoring and assessment*, **185**, 6101–6110.
- Zhao, Z., Jiang, G. & Mao, R. (2014) Effects of particle sizes of rock phosphate on immobilizing heavy metals in lead zinc mine soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, **14**, 258–266.
- Zhong, H., Kraemer, L. & Evans, D. (2013) Influence of contact time and sediment composition on the bioavailability of Cd in sediments. *Environmental Pollution*, **173**, 11–16.
- Zhu, J., Cozzolino, V., Pigna, M., Huang, Q., Caporale, A.G. & Violante, A. (2011) Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. *Chemosphere*, **84**, 484–489.
- Zhu, Y. & Elzinga, E.J. (2015) Macroscopic and Spectroscopic Assessment of the Cosorption of Fe(II) with As(III) and As(V) on Al-Oxide. *Environmental Science & Technology*, **49**, 13369–13377.
- Zolezzi, G., Siviglia, A., Toffolon, M. & Maiolini, B. (2011) Thermopeaking in Alpine streams: event characterization and time scales. *Ecohydrology*, **4**, 564–576.

Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L. & Calmano, W. (2001) Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment*, **266**, 195–202.

ANNEXES



Annexe 1. Diffractogrammes des sédiments amont de la retenue de Vaussaire.



Annexe 2. Diffractogrammes des sédiments de la retenue et du cours d'eau aval.

Annexe 3a. Caractéristiques physicochimiques des eaux de surface lors des prélèvements ponctuels. ND : Non déterminé ; LD : Limite de détection ; LQ : Limite de quantification.

	AMONT									RETENUE							
	Up1	Tr1 Gabacut		Up2	Tr2 Taurons		Tr3 Petite Rhue	Tr4 Auzerette		Re1	Re2			Re4	Re5	Re9	
Date	02/14	10/13	07/14	10/13	10/13	07/14	10/13	02/14	01/15	12/13	12/13	12/14	08/15	12/13	12/13	12/13	07/16
Dist. Barrage (m)	-4170	-3800		-3615	-4280		-2520	-80		-1812	-1654					-601	
Temp. (°C)	4	10,8	15,3	10,5	11,7	15,7	11,2	3,0	4,2	3,1	3,1	2,6	20,0	3,5	4,0	1,7	17,2
pH	6,8	7,3	7,0	7,6	7,3	7,0	7,7	6,7	7,6	7,4	7,3	7,5	8,9	7,3	7,3	7,3	9,1
O ₂ dis. (mg.L ⁻¹)	10,7	10,2	8,9	10,3	9,9	9,0	10,2	12,5	12,9	12,1	12,1	11,5	17,3	12,8	12,8	12,5	12,3
O ₂ dis. (%sat.)	84	95	92	95	94	94	96	96	102	93	93	87	179	99	101	90	137
Cond. (µS.cm ⁻¹)	64	47	61	73	47	47	95	48	55	90	90	85	103	89	86	90	98
Eh (mV ENH)	413	430	347	442	420	321	398	390	413	405	328	384	255	413	310	377	234
MES (mg.L ⁻¹)	1,9	3,0	2,2	2,6	1,8	0,8	3,2	0,7	1,6	9,7	7,1	11,7	3,0	NV	NV	9,4	5,0
COD (mg.L ⁻¹)	2,86	2,88	1,63	2,82	2,81	2,13	2,77	2,13	2,91	3,24	2,76	NV	3,79	NV	NV	2,90	4,24
Cl ⁻	4,21	4,57	3,95	4,32	3,31	4,03	3,75	2,25	3,83	4,87	3,96	2,95	3,7	4,26	3,86	3,94	3,74
NO ₂ ⁻	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,13	< LD	< LD	< LD	0,07
NO ₃ ⁻	3,17	6,98	5,02	4,06	2,11	3,06	3,44	2,09	4,00	4,18	3,01	2,04	2,04	0,93	1,76	2,31	0,81
PO ₄ ³⁻	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
SO ₄ ²⁻	3,13	3,93	2,86	3,01	3,02	3,21	3,19	1,50	2,17	2,93	3,01	1,92	3,29	2,54	7,01	3,12	1,78
Na ⁺	3,25	4,13	3,07	3,84	3,62	4,08	3,42	2,37	3,93	4,13	4,48	3,64	6,61	4,54	4,21	4,03	5,37
K ⁺	1,28	1,63	1,25	1,71	1,25	1,21	2,12	1,50	0,96	1,79	1,06	1,38	2,46	2,17	2,13	1,46	1,75
Mg ²⁺	3,21	3,58	3,51	3,57	3,11	3,78	3,55	1,81	2,85	3,74	2,84	3,21	9,40	3,58	2,96	3,21	9,77
Ca ²⁺	8,12	8,25	4,32	8,18	9,98	5,27	7,14	4,49	7,75	5,24	7,14	8,15	3,82	6,16	5,07	7,25	4,16
Al	11,0	21,0	5,3	11,4	13,1	7,0	21,1	23,9	12,2	27,3	33,8	13,9	0,53	12,5	25,1	18,9	6,2
As	0,32	0,11	0,26	0,25	0,17	0,31	0,11	0,07	0,05	0,26	0,21	0,18	0,59	0,17	0,11	0,24	0,57
Cd	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Cr	0,19	0,14	0,06	0,24	0,08	0,08	0,11	0,19	0,19	0,17	0,17	0,20	0,01	0,16	0,11	0,15	0,06
Cu	0,34	0,33	0,24	0,33	0,35	0,21	0,33	0,41	0,17	0,58	0,46	0,58	0,12	0,49	0,33	0,34	0,12
Fe	65,2	38,2	51,5	69,0	47,7	40,0	54,3	72,0	45,9	80,4	88,5	37,8	12,2	74,3	54,3	94,2	0,2
Mn	4,2	17,2	3,4	12,0	7,2	4,0	5,1	3,9	20,8	1,6	19,0	0,9	0,46	1,4	5,1	9,1	0,1
Ni	0,24	0,27	0,13	0,35	0,28	0,18	0,41	0,24	0,27	0,52	0,38	0,61	0,34	0,35	0,41	0,37	0,25
Pb	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD
Zn	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Annexe 3b. Caractéristiques physicochimiques des eaux de surface lors des prélèvements ponctuels. ND : Non déterminé ; LD : Limite de détection ; LQ : Limite de quantification.

	RETENUE					AVAL								
	Re12	Re14	Re15			Do1				Do2		Do3	Do4	Tr5 Tarentaine
Date	12/13	12/13	12/13	12/14	07/16	10/13	07/14	12/14	08/15	07/14	11/14	01/15	01/15	01/15
Dist. Barrage (m)	-366	-148	-32			619				2139		8803	12003	12331
Temp. (°C)	2,0	2,2	1,7	3,4	17,9	12	16,5	8,2	18,9	15,6	8,5	2,2	2,1	2,2
pH	7,4	7,3	7,2	7,6	9,2	7,8	7,3	7,4	7,8	7,3	7,7	7,4	7,8	7,3
O ₂ dis. (mg.L ⁻¹)	12,8	13,1	12,5	13,0	12,3	15,8	9,5	11,0	10,5	9,4	11,1	13,4	13,2	13,0
O ₂ dis. (% _{sat.})	96	98	90	101	134	152	100	96	112	100	98	101	99	98
Cond. (µS.cm ⁻¹)	94	94	89	55	100	82	82	79	83	80	75	80	89	56
Eh (mV ENH)	402	398	371	381	364	390	341	383	348	392	360	424	463	424
MES (mg.L ⁻¹)	NV	8,0	9,3	5,4	8,5	2,7	3,2	1,8	4,5	2,3	5,8	0,9	3,8	1,7
COD (mg.L ⁻¹)	NV	2,26	2,77	NV	3,5	2,07	4,11	NV	3,01	2,8	1,74	2,05	2,01	2,03
Cl ⁻	4,28	4,26	3,27	5,17	3,04	3,98	6,69	2,92	11,9	7,60	3,57	3,67	4,21	3,50
NO ₂ ⁻	< LD	< LD	< LD	< LD	0,10	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
NO ₃ ⁻	2,24	2,86	2,13	4,43	0,15	2,90	3,07	1,03	6,78	3,35	2,58	2,95	2,64	4,67
PO ₄ ³⁻	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
SO ₄ ²⁻	4,06	3,24	4,12	2,47	0,95	3,03	2,33	1,62	4,99	2,52	2,89	3,30	3,00	2,59
Na ⁺	3,85	3,68	3,20	4,68	4,95	3,00	6,03	2,84	6,88	7,63	3,10	3,96	3,96	3,02
K ⁺	1,38	1,25	1,07	2,49	1,52	1,09	4,42	1,16	2,64	2,90	1,17	1,48	2,46	2,38
Mg ²⁺	3,01	3,46	2,81	7,15	8,83	2,39	10,0	2,37	9,34	11,1	2,48	3,26	3,23	1,55
Ca ²⁺	6,74	6,07	5,07	3,19	3,91	7,09	3,88	6,11	3,86	4,34	6,53	9,14	9,08	4,55
Al	16,1	22,6	10,4	18,0	8,7	8,1	2,0	17,5	3,3	1,6	14,2	8,5	11,6	15,4
As	0,17	0,29	0,15	0,21	0,67	0,20	0,48	0,18	0,59	0,51	0,16	0,15	0,16	0,09
Cd	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,02
Cr	0,10	0,34	0,10	0,14	0,08	0,15	0,10	0,19	0,08	0,05	0,13	0,15	0,16	0,12
Cu	0,44	0,49	0,39	0,43	0,26	0,30	< LD	0,55	< LD	< LD	0,32	0,36	0,31	0,26
Fe	66,7	48,2	36,9	41,6	1,8	38,9	3,8	60,2	3,6	14,7	85,3	46,9	41,3	22,6
Mn	13,5	15,9	11,1	4,3	0,1	16,4	0,7	0,7	0,9	0,13	15,3	4,1	3,1	1,0
Ni	0,34	0,37	0,30	0,36	0,36	0,29	0,27	0,49	0,53	0,23	0,26	0,26	0,30	0,31
Pb	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LD	< LD	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
Zn	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD

Annexe 4. Physicochimie des eaux de surface et de fond de la retenue de Vaussaire – station Re15 (complété d'après EDF-CIH 2008). * Valeur non considérée car aberrante. ND : Non déterminé.

Mois	2008								2013	
	avril		juin		juillet		octobre		décembre	
Lieu	Surf.	Fond	Surf.	Fond	Surf.	Fond	Surf.	Fond	Surf.	Fond
Temp. (°C)	4,9	4,8	13,1	12,3	19,3	15,7	11,2	9,4	1,7	3,0
pH	8,2	7,8	8,2	8,3	9,3	7,5	8	7,7	7,2	7,3
O ₂ dis. (mg.L ⁻¹)	11,8	11,4	12,7	10,2	11,4	1,5	6,8	4,7	12,5	12,3
O ₂ dis. (% _{sat.})	101	97	123	107	135	12	68	43	90	92
Cond.(µS.cm ⁻¹)	60	61	64	80	100	123	120	313*	89	105
Eh (mV ENH)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	371	394
MES (mg.L ⁻¹)	3	6	5,6	6,8	5,2	5,8	2,8	8	9,3	X
COD (mg.L ⁻¹)	3,2	3,2	3,5	3,9	4,1	3,1	3,1	3	2,8	X

Annexe 5. Matrices de corrélation de Spearman concernant les eaux de la retenue de Vaussaire (A) entre les variables physicochimiques et (B) entre éléments métalliques et variables physicochimiques. Les valeurs indiquées en gras indiquent les corrélations significatives. La méthode de Bonferroni a été utilisée pour conserver une erreur globale sur la matrice inférieure à 10%. Le nombre de mesures est indiqué en italique entre parenthèses. ^a Précipitations ; ^b Débit moyen journalier ; ^c Conductivité ; ^d Température.

AMONT (Re2)	PREC. ^a	DMJ ^b	COTE RETENUE	pH	MES	COD	%O ₂	COND. ^c	TEMP. ^d
PREC. ^a	1.00								
DMJ ^b	0.34 (546)	1.00							
COTE	0.19 (546)	0.52 (546)	1.00						
pH	-0.10 (245)	-0.42 (245)	-0.13 (245)	1.00					
MES	0.21 (418)	0.36 (418)	0.18 (418)	-0.11 (252)	1.00				
COD	0.07 (382)	-0.11 (382)	0.01 (382)	0.27 (238)	0.30 (401)	1.00			
%O ₂	-0.29 (93)	-0.37 (93)	-0.12 (93)	0.25 (85)	-0.21 (76)	0.22 (65)	1.00		
COND. ^c	-0.09 (93)	-0.53 (93)	-0.12 (93)	0.74 (85)	0.03 (76)	0.25 (65)	-0.02 (111)	1.00	
TEMP. ^d	-0.33 (93)	-0.68 (93)	-0.03 (93)	0.68 (85)	-0.23 (76)	0.32 (65)	0.29 (112)	0.54 (111)	1.00

AVAL (Do1)	pH	MES	COD	%O ₂	COND. ^c	TEMP. ^d
pH	1.00					
MES	-0.03 (234)	1.00				
COD	-0.24 (199)	0.35 (444)	1.00			
%O ₂	0.52 (124)	0.03 (133)	-0.35 (98)	1.00		
COND. ^c	0.24 (124)	0.19 (133)	0.42 (98)	-0.16 (212)	1.00	
TEMP. ^d	0.65 (124)	0.45 (133)	0.69 (98)	0.07 (241)	0.32 (212)	1.00

AMONT (Re2)	PREC. ^a	DMJ ^b	COTE RETENUE	pH	MES	DOC	%O ₂	COND. ^c	TEMP. ^d
As	-0.35 (152)	-0.79 (152)	-0.43 (152)	0.66 (130)	-0.13 (171)	0.38 (155)	0.45 (25)	0.63 (25)	0.75 (25)
Al	0.28 (150)	0.48 (150)	0.36 (150)	-0.49 (128)	0.21 (169)	-0.14 (153)	-0.42 (25)	-0.36 (25)	-0.26 (25)
Cr	0.30 (152)	0.53 (152)	0.32 (152)	-0.44 (130)	0.24 (171)	0.08 (155)	-0.33 (25)	-0.45 (25)	-0.39 (25)
Cu	0.30 (151)	0.41 (151)	0.20 (151)	-0.52 (130)	0.25 (170)	-0.04 (154)	-0.24 (25)	-0.10 (25)	0.08 (25)
Fe	0.02 (152)	0.08 (152)	0.11 (152)	-0.57 (130)	0.05 (171)	-0.19 (155)	-0.35 (25)	-0.36 (25)	-0.20 (25)
Mn	0.20 (152)	0.22 (152)	0.19 (152)	-0.66 (130)	0.06 (171)	-0.15 (155)	-0.64 (25)	-0.14 (25)	-0.39 (25)
Ni	0.02 (151)	-0.08 (151)	0.01 (151)	-0.08 (130)	0.26 (170)	0.30 (154)	0.04 (25)	0.43 (25)	0.60 (25)

AVAL (Do1)	pH	MES	COD	%O ₂	COND. ^c	TEMP. ^d
As	0.47 (133)	0.01 (166)	-0.05 (152)	0.50 (45)	0.46 (45)	0.79 (45)
Al	-0.51 (132)	0.33 (165)	0.30 (151)	-0.17 (45)	-0.12 (45)	0.16 (45)
Cr	-0.38 (133)	0.21 (166)	0.31 (152)	-0.24 (45)	-0.49 (45)	-0.34 (45)
Cu	-0.37 (133)	0.39 (166)	0.39 (152)	-0.04 (45)	-0.09 (45)	0.13 (45)
Fe	-0.31 (133)	0.26 (166)	0.19 (152)	0.15 (45)	-0.30 (45)	0.07 (45)
Mn	-0.60 (133)	0.25 (166)	0.22 (152)	-0.46 (45)	0.15 (45)	-0.41 (45)
Ni	-0.14 (132)	0.35 (166)	0.33 (151)	0.17 (45)	-0.01 (45)	0.49 (45)

RÉSUMÉ

Les retenues de barrage sont l'objet d'enjeux sociétaux, économiques et environnementaux. Leur présence affecte le transit naturel de l'eau et de la charge sédimentaire associée. Selon les cycles hydrologiques et leur exploitation, la remobilisation des sédiments accumulés et des contaminants associés est plus ou moins marquée. Dans ce contexte, cette étude a pour principal objectif de déterminer l'évolution des teneurs, flux et spéciation des éléments métalliques au cours des phases d'accumulation et de remobilisation sédimentaire naturelles et influencées. Pour ce faire, une étude de terrain de 19 mois à l'amont et à l'aval de l'ouvrage a été effectuée en conditions courantes et événementielles d'exploitation. Le suivi de deux opérations de chasses d'hydrocurage, destinées à l'évacuation des sédiments de la retenue par ouverture des vannes de fond du barrage en période de hautes eaux, a notamment été réalisé. L'impact des différents paramètres physicochimiques (ratio solide/liquide, pH, potentiel redox, séchage) sur le devenir et la spéciation des éléments métalliques ainsi que les différents mécanismes associés ont quant à eux été évalués à l'aide d'expériences de laboratoire, d'études statistiques et de modélisation. Les résultats ont montré qu'en période d'exploitation courante, la présence de l'ouvrage induit une discontinuité amont/aval des teneurs, flux et partition des éléments métalliques, amplifiant notamment l'influence du pH sur leur spéciation et mobilité du fait de l'artificialisation des conditions d'écoulement. Lors des opérations d'exploitation événementielle par chasse d'hydrocurage, la modification des conditions de pH, d'oxydoréduction et de ratio S/L au sein du cours d'eau aval lors du passage de la charge sédimentaire augmente les teneurs en As, Fe et Mn solubilisés via des phénomènes de désorption et de dissolution des oxydes métalliques. Néanmoins, étant donné la faible mobilité des éléments métalliques et la stabilité des phases porteuses, les flux dissous restent minoritaires par rapport aux flux particuliers. La réalisation fréquente des opérations de chasse permet de minimiser les flux sédimentaire et métallique mis en jeu au cours du temps, limitant par conséquent son impact sur le cours d'eau aval.

Mots-clés : Retenue de barrage ; Chasse d'hydrocurage ; Éléments métalliques ; Qualité de l'eau ; Remobilisation ; Sédiments ; Spéciation.

ABSTRACT

Dam reservoir contexts concentrate social, economic and environmental issues. Their presence modifies both natural water and sediments continuity. Water level can be stable or fluctuate according to hydrological cycles and exploitation, leading to more or less pronounced sediments and associated contaminants remobilization. In such context, this work aims at studying spatio-temporal changes in concentrations, fluxes as well as speciation of metallic elements during natural and anthropologically-driven sediments accumulation and resuspension phases. For this purpose, a 19 months field survey was performed upstream and downstream from the dam during both routine and exceptional exploitation. The water and sediments quality during two sluicing events, performed in order to re-erode deposited reservoir sediments and flush them downstream through the bottom valves of the dam during high flows, were notably monitored. As for the influence of the main physicochemical parameters (i.e., solid/liquid ratio, pH, redox potential, drying) on metallic elements fate and speciation as well as the different processes involved, they were studied through laboratory experiments, statistical analyses and modeling. Results highlighted that during routine exploitation, dam presence leads to a significant discontinuity in metallic element dissolved concentrations, fluxes and speciation, mainly through pH changes magnified by water flow artificial lowering. During sluicing management, the high local pH, redox and S/L changes of the downstream water, mainly following maximum sediments release, enhance As, Fe and Mn solubilization through desorption or metallic oxydes dissolution. Nevertheless, given the overall low mobility of the metallic elements and bearing phases stability, dissolved fluxes remain far lower than particular ones. Recurrent sluicing management permits to minimize sediments and metallic fluxes, limiting toxicity towards aquatic biota.

Keywords: Dam reservoir; Metallic elements; Remobilization tests; Sediments; Sluicing event; Speciation; Water quality.