



Changement de spéciation des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments de barrages

Lucie Monnin

► To cite this version:

Lucie Monnin. Changement de spéciation des éléments traces métalliques lors de la remise en suspension de sédiments de barrages. Géochimie. Aix Marseille Université, 2018. Français. NNT : . tel-02080573

HAL Id: tel-02080573

<https://theses.hal.science/tel-02080573>

Submitted on 26 Mar 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

École doctorale Sciences de l'Environnement

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Spécialité : Géosciences de l'environnement

**CHANGEMENT DE SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES
MÉTALLIQUES LORS DE LA REMISE EN SUSPENSION DE
SÉDIMENTS DE BARRAGES**

Soutenue à Aix-en-Provence le 29 juin 2018 par

Lucie MONNIN

Devant le jury composé de :

M. Marc Benedetti, Professeur, IPGP

M. Gabriel Billon, Professeur, Université Lille 1

Mme. Isabelle Basile-Doelsch, Directrice de Recherche, CEREGE

M. Brice Mourier, Chargé de Recherche, ENTPE

M. Olivier Radakovitch, Chercheur, IRSN

M. Philippe Ciffroy, Chercheur sénior, EDF

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur

Co-directeur

Cette thèse a été financée par EDF et réalisée au CEREGE (UMR 7330, CNRS, AMU).

Remerciements

J'aime bien lire les remerciements dans les thèses, maintenant que c'est mon tour je vais essayer de n'oublier personne (comme si je faisais l'appel).

Je voudrais témoigner ma gratitude à Gabriel Billon et Marc Benedetti pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi qu'à Isabelle Basile-Doelsch et Brice Mourier pour avoir accepté de participer à mon jury.

Je souhaite remercier mes deux directeurs Olivier Radakovitch et Philippe Ciffroy pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Merci Olivier pour ton accueil au CEREGE, tes grandes qualités d'encadrant et ton implication en tant que directeur qui m'ont permis de réaliser cette thèse du début à la fin dans les meilleures conditions. Merci Philippe pour le temps passé à partager une partie de tes connaissances en modélisation.

Je remercie aussi sincèrement Jean-Marie Garnier, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, ainsi que Jean-Paul Ambrosi pour tout le temps qu'il a passé à m'aider à décortiquer des résultats dans des fichiers Excel infernaux, et aussi pour leur participation deux aux comités de thèse. Merci également à Jeanne Garric de l'Irstea de Lyon et à Cédric Garnier du laboratoire PROTEE de Toulon pour y avoir participé et pour leurs remarques qui ont permis d'enrichir la partie expérimentale.

Cette thèse a été réalisée au CEREGE à Aix-en-Provence au sein de l'équipe Interfaces et transferts devenue Environnement Durable, dont je remercie les membres pour leur aide précieuse au laboratoire, en particulier Bernard Angeletti, Hélène Miche, Dorianne Delanghe, Daniel Borschneck et Jérôme Labille. Je remercie également Gaël Durrieu et Sébastien D'Onofrio de PROTEE à Toulon.

Je remercie sincèrement Isabelle Hammad, guide de l'ED251, pour sa disponibilité et sa gentillesse. Je suis aussi très reconnaissante à Aurore, Sylvie et Noémie ainsi qu'aux documentalistes que j'ai pu rencontrer dans les bibliothèques universitaires de Saint-Jérôme et Montperrin. Merci d'avoir facilité ma vie de doctorante.

Puisque je ne l'avais jamais fait dans mes rapports de stages de master, j'en profite pour remercier très vite mes anciens professeurs et encadrants de l'OSUC à Orléans, en particulier Mohammed Boussafir, Thomas Thiébault, Christian DiGiovanni et Lionel Mercury, on ne fait pas 8 ans d'études si on ne rencontre pas de supers enseignants.

Je ne serais pas arrivée au terme de ce travail sans le soutien de mes proches. Geoffrey, je n'y serais pas arrivée sans toi, merci de m'avoir suivie dans cette région hostile, de m'avoir encouragée, raisonnée, consolée, secoué les puces... merci d'être à mes côtés, la vie est douce avec toi. Merci maman pour tes appels-pauses-syndicales et pour avoir relu mes fautes même si c'était probablement le pire roman de ta vie! Je n'oublie pas mes proches lointains, Sœur et Frère qui sont toujours mes meilleurs modèles.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE	15
I.1. LA SÉDIMENTATION DANS LES RETENUES DE BARRAGES	16
I.1.1. MÉTHODES DE GESTION DES SÉDIMENTS	18
I.1.2. VIDANGES DES RETENUES	19
I.2. REMISE EN SUSPENSION DE SÉDIMENTS CONTAMINÉS PAR DES MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES	22
I.2.1. RÉPARTITION/SPÉCIATION ET BIODISPONIBILITÉ DES ETM	22
I.2.2. ETM ASSOCIÉS AUX PHASES SOLIDES DES SÉDIMENTS	23
I.2.3. RESUSPENSION DES SÉDIMENTS ET RELARGAGE DES ETM DANS LA PHASE DISSOUE	26
I.3. ÉTUDE DES ETM EN CONDITIONS DE RESUSPENSION	28
I.3.1. EXPÉRIENCES DE RESUSPENSION DES SÉDIMENTS EN LABORATOIRE	28
I.3.2. MODÈLES GÉOCHIMIQUES	31
I.4. OBJECTIFS DE LA THÈSE	31
I.4.1. ORGANISATION DU MANUSCRIT	32
CHAPITRE II : SITES D'ÉTUDE	33
II.1. RETENUE DES MESCHES	34
II.2. RETENUE DE QUEUILLE	38
II.3. RETENUE DE ROCHEBUT	42
CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES	45
III.1. PRÉLÈVEMENTS	46
III.1.1. LES MESCHES	47
III.1.2. QUEUILLE ET ROCHEBUT	47
III.2. EXPÉRIENCES DE REMISE EN SUSPENSION DES SÉDIMENTS DE BARRAGE	48
III.2.1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE	49
III.2.2. PROTOCOLE	50
III.3. MESURES SUR LA PHASE DISSOUE	52
III.3.1. ALCALINITÉ	52
III.3.2. CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (DOC)	53
III.3.3. CATIONS ET ANIONS MAJEURS	53
III.3.4. ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES	54
III.4. ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE	55
III.4.1. GRANULOMÉTRIE	56
III.4.2. MINÉRALOGIE	56
III.4.3. TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE (POC)	58
III.4.4. ETM DANS LES SÉDIMENTS	58
CHAPITRE IV : LES MESCHES	63
IV.1. CONTEXTE ET ORGANISATION DU CHAPITRE	64
IV.2. ARTICLE: REMOBILISATION DES ETM LORS DE LA RESUSPENSION DES SÉDIMENTS DES MESCHES	64
IV.2.1. INTRODUCTION	65
IV.2.2. MATERIALS AND METHODS	66
IV.2.3. RESULTS	70
IV.2.4. DISCUSSION	78
IV.2.5. CONCLUSIONS	86
IV.2.6. SUPPLEMENTARY MATERIAL	87
IV.3. DONNÉES NON-PUBLIÉES	89
IV.3.1. CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE	89
IV.3.2. BILAN DE LA REMOBILISATION DES ETM	90
IV.3.3. COMPARAISON DES TENEURS TOTALES AVEC LES DONNÉES DISPONIBLES	91

CHAPITRE V : QUEUILLE ET ROCHEBUT	93
V.1. INTRODUCTION	94
V.2. ANALYSES DES SÉDIMENTS AVANT RESUSPENSION	96
V.2.1. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES SÉDIMENTS	96
V.2.2. TENEURS TOTALES EN ÉLÉMENTS TRACES	98
V.2.3. DISTRIBUTION DANS LA PHASE SOLIDE	100
V.3. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE RESUSPENSION	101
V.3.1. ÉVOLUTION DU DOC ET DES PARAMÈTRES EH-PH DANS LA SUSPENSION	101
V.3.2. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS AU COURS DE LA RESUSPENSION DES SÉDIMENTS	104
V.3.3. ADSORPTION DES ETM SUR LA PAROI DE LA CUVE	111
V.3.4. ANALYSE DE L'EAU PORALE	111
V.3.5. CALCULS DE SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS DISSOUS	114
V.4. DISCUSSION	118
V.4.1. RISQUE DE DÉGRADATION DE LA QUALITÉ DE L'EAU PENDANT UNE VIDANGE	118
V.4.2. EXTRACTIONS SÉQUENTIELLE ET ASCORBATE	120
V.4.3. PROCESSUS CINÉTIQUES DE RELARGAGE ET DE PIÉGEAGE	122
V.5. CONCLUSION	126
CHAPITRE VI : MODÉLISATION	129
VI.1. INTRODUCTION	130
VI.1.1. DEUX VERSIONS DU MODÈLE : VERSION 1 SIMPLIFIÉE / VERSION 2 INTÉGRANT LA SPÉCIATION	130
VI.1.2. DONNÉES EXPÉRIMENTALES DISPONIBLES	131
VI.1.3. PLAN DU CHAPITRE	132
VI.2. MODÈLE CINÉTIQUE SANS SPÉCIATION (VERSION 1)	132
VI.2.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE DU MODÈLE CINÉTIQUE SANS SPÉCIATION	132
VI.2.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION DU MODÈLE SANS SPÉCIATION	136
VI.3. MODÈLE CINÉTIQUE ASSOCIÉ À UN CALCUL DE SPÉCIATION À L'ÉQUILIBRE	145
VI.3.1. ABSTRACT	145
VI.3.2. INTRODUCTION	146
VI.3.3. MATERIAL AND METHODS	147
VI.3.4. RESULTS AND DISCUSSION	154
VI.3.5. CONCLUSION	163
VI.4. CONCLUSION DU CHAPITRE	164
CHAPITRE VII : BILAN ET PERSPECTIVES	165
RÉFÉRENCES	171

LISTE DES FIGURES

-Chapitre I

Figure I-1: Nombre de barrages construits entre 1900 et 2000 par région (hormis pour la Chine), tiré de World Commission on Dams (2000).....	16
Figure I-2: Implantation des centrales hydrauliques EDF en France (tiré de EDF 2011, 2013).....	17
Figure I-3: A) "Sluicing": opération qui vise à limiter le dépôt des sédiments transitant dans le réservoir. B) "Flushing": remobilisation des sédiments déjà déposés et transport en aval. Tiré de Kondolf et al. (2014).....	18
Figure I-4 : Exemples de photographies de robots subaquatiques, source EDF et ECA Robotics (www.ecagroup.com).	21
Figure I-5: A) Évolution théorique de la concentration de matières en suspension (MES) en aval d'une retenue pendant la vidange et la phase d'à-sec (tiré de VNF, 2014). B) Moyenne journalière des concentrations de MES à la sortie du barrage de Guerlédan lors de la vidange décennale du lac entre le 26 août et le 15 novembre 1985 (tiré de Gosse, 1991).....	21
Figure I-6: Spéciation et interactions des éléments traces métalliques dans l'eau et les sédiments (d'après Bonnet, 2000; Audry, 2003; Charriau, 2009).....	26
Figure I-7: A) Particle Entrainment Simulator (Cantwell et al., 2002); B) simulateur équipé d'une hélice (Hwang et al., 2011).	29
Figure I-8: Durée des mises en suspension des sédiments en fonction des ratios sédiment/eau utilisés dans la littérature. Les points noirs représentent les études dans lesquelles tout le sédiment ajouté dans le réacteur est remis en suspension; les points gris, les études pour lesquelles les quantités de MES minimales et maximales sont représentées (* = sur sédiments naturels; ** = pas de données sur la quantité de matière en suspension).....	29

-Chapitre II

Figure II-1: Localisation des retenues étudiées.....	34
Figure II-2: Localisation générale de la retenue des Mesches (Mesce) dans la vallée de la Roya, EDF (2012 a,b). À droite : photographies de la retenue et du barrage des Mesches.....	35
Figure II-3: A) Extrait de la carte géologique (1/50 000) imprimée (BRGM), Infoterre. B) Localisation du Lac des Mesches et des anciens sites miniers de Valauria et Colle Rousse, visualiseur Infoterre, BRGM.	35
Figure II-4: Ancienne carte postale de la Mine de Valauria.....	36
Figure II-5: Stériles miniers au dessus de la retenue des Mesches, juin 2015.....	37
Figure II-6: Retenue des Mesches vidangée, tiré EDF (2012 a, b).....	37
Figure II-7: Teneurs en ETM dans les sédiments des Mesches, issues des demandes d'autorisation de vidanges de 1996 et 2007 (données EDF; 1996: seules les valeurs maximales et minimales sont disponibles; 2007: 3 points analysés dans la retenue). Les teneurs sont comparées aux TEC et PEC de MacDonald et al. (2000) et au seuil S1 pour l'évaluation de la qualité des sédiments.....	38
Figure II-8: A) Carte des retenues des Fades-Besserves et Queuille (visualiseur Infoterre, BRGM). B) principaux cours d'eau alimentant les retenues de Fades-Besserves et Queuille.	39
Figure II-9: Localisation des retenues des Fades-Besserves et de Queuille ainsi que des ressources minérales (mines, gisements, gîtes et indices, infoterre BRGM).	39
Figure II-10: Carte postale: Les anciennes Mines de plomb argentifère de Pranal et la Sioule et photographie d'un des terrils miniers de la mine de la Roure, tiré de BRGM (2010).	40
Figure II-11: Évolution du site « Les Fonderies » (principale unité associée à l'usine minéralurgique), Pontgibaud. Tiré de Pidon et al. (2016).....	41
Figure II-12: Teneurs en ETM dans les sédiments de Queuille, issues de EDF, 2014 (prélèvements en 2013, 8 échantillons) et de l'étude du Cemagref (prélèvements de 1998, 1999 et 2000, analyse d'un échantillon moyen issu du mélange d'échantillons prélevés dans la retenue), et comparées aux TEC et PEC de MacDonald et al. (2000) et au seuil S1 pour l'évaluation de la qualité des sédiments.	42
Figure II-13: Gîtes et sites miniers à proximité du barrage de Rochebut (Infoterre BRGM).....	43
Figure II-14: Mine d'or du Châtelet (commune de Budelière). A) Carte postale: vue générale de la mine avec les cuves à cyanuration et le bâtiment central dans lequel était placé le four. B) Photographie des résidus miniers confinés et revégétalisés. C) Photographie aérienne du site réhabilité, clôturé et revégétalisé (Géoportail).	44

-Chapitre III

Figure III-1: Schéma du carottier d'interface UWITEC-CORER (http://www.uwitec.at/html/corer.html). La partie de droite décrit le système de fermeture automatique par le bouchon lors de la remontée.	46
Figure III-2: Localisation des zones de prélèvement des sédiments dans la retenue des Mesches en juin 2015 (Point Nord, Central et Sud). Les points M1, M2, M3 ont été analysés dans l'étude d'impact de la vidange réalisée par EDF en 2007.....	47
Figure III-3: Localisation des prélèvements de sédiments dans la retenue de Queuille en avril 2016.....	48
Figure III-4: Localisation des prélèvements de sédiments dans la retenue de Rochebut en avril 2016.....	48
Figure III-5 : Système de Bioréacteur Applikon (cuve, couvercle, système d'agitation, ez-Control).....	50
Figure III-6 : Dimensions de la cuve du bioréacteur Applikon.	50
Figure III-7: Bioréacteur pendant une expérience de resuspension.....	51
Figure III-8: Mesures de l'alcalinité par microtitration dans les solutions de contrôle, les concentrations mesurées sont en ordonnée, les concentrations théoriques sont en abscisse.	53
Figure III-9: Schéma d'une électrophorèse capillaire, tiré de Hagège et Huynh (2013).	54
Figure III-10: Utilisation des échantillons de sédiments et synthèse des analyses réalisées.....	55
Figure III-11: Distribution moyenne des tailles des particules (échelle log) dans les sédiments des Mesches (sous échantillons ME-1 à 3), avant (en vert) et après (en orange) attaque à l'H ₂ O ₂	56
Figure III-12: Diffractogrammes de la fraction argileuse des sédiments des Mesches (lames témoin, chauffée, et exposée à l'éthylène-glycol).....	57
Figure III-13: Distribution de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn entre les fractions de l'extraction séquentielle dans le sédiment standard BCR-701: valeurs certifiées (std, colonnes de gauche); moyenne des trois mesures (m, colonnes de droite).	61

-Chapitre IV

Figure IV-1: Distribution of trace metals in A) the ascorbate extraction fraction (F _{ASC}) and B) the five sequential extraction fractions (F1a exchangeable, F1b carbonates, F2 reductible, F3 oxidizable, RF Residual Fraction) in % of total content, mean of the four samples.	72
Figure IV-2: Measurements in water: A) Redox potential (Eh, mV); B) dissolved O ₂ (dO ₂ , %); C) pH, during the entire resuspension experiments. These values are zoomed on the first four hours in the three insets. t ₀ corresponds to the sediment addition in the reactor. Oxygen saturation values are not displayed for the 2.7 and 9.4 g L ⁻¹ -experiments due to calibration problems of the probe.	74
Figure IV-3: Evolution during the resuspension experiments (h, log scale) of A) Ca ²⁺ , B) the alkalinity (expressed as HCO ₃ ⁻), C) Mg and D) SO ₄ ²⁻ in the dissolved phase (mmol.L ⁻¹). t ₀ -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used.....	76
Figure IV-4: Evolution of A) As, B) Al, C) Mo, D) Ba and E) Sr concentrations in the dissolved phase (mmol L ⁻¹) during the experiments of sediment resuspension (h, log scale). t ₀ -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used. The line «10 µg L ⁻¹ » for As corresponds to the WHO drinking water standard.	76
Figure IV-5: Evolution of A) Mn, B) Co, C) Fe and D) Pb concentrations in the dissolved phase (mmol L ⁻¹) during the experiments of sediment resuspension (h, log scale). t ₀ -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used.	77
Figure IV-6: Evolution of A) Cd, B) Cu, C) Ni and D) Zn in the dissolved phase (mmol L ⁻¹) during the experiments of sediment resuspension (h, log scale). t ₀ -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used.	77
Figure IV-7: Saturation indexes (logSI) of two iron oxyhydroxides (goethite and ferrihydrite) and one aluminium hydroxide (gibbsite), calculated with Visual MINTEQ for each sample of the resuspension experiments: (1) 2.7 g L ⁻¹ -120 h, (2) 5.0 g L ⁻¹ -120 h and (3) 9.4 g L ⁻¹ -160 h. LogSI value around 0 ±0.05 indicates that the mineral is in equilibrium with the solution, a positive or negative logSI value specifies supersaturation or undersaturation respectively.....	81
Figure IV-8: Dissolved Speciation calculated with Visual MINTEQ (DOM/DOC = 1.65, DOM = 90 % FA and 10 % HA). A) Fe for the 2.7 g L ⁻¹ -120 h and B) 9.4 g L ⁻¹ -160 h experiments. C) Zn for the 5.0 g L ⁻¹ -120 h experiment. D) As for the 5.0 g L ⁻¹ -120 h experiment. Total concentrations of Fe and Pb are shown in mmol L ⁻¹ in insets A, B and D.....	82
Figure IV-9: Teneurs en carbone organique particulaire (POC) mesurées sur les filtres GF/F au cours de la resuspension de 2.7 g/L et dans les sédiments bruts (sous-échantillons des Mesches 1 à 4).	89
Figure IV-10: Bilan des apports en ETM par la dilution de l'eau porale, des concentrations en ETM dissous dans l'eau de la retenue avant resuspension, et des ETM relargués (en % de la concentration maximale mesurée au cours de l'expérience de resuspension). Pour chaque élément, les trois colonnes représentant de gauche à droite les expériences de resuspension 2.7 g/L; 5.0 g/L-120h et 9.4 g/L.	90

-Chapitre V

Figure V-1: Localisation des points de prélèvement dans les retenues de Queuille et de Rochebut	95
Figure V-2: Granulométrie A) des deux sous-échantillons QU2-1 et RO3-1 (± 2 écarts-types); B) comparée à la granulométrie des échantillons QU3, RO1 et RO2.	97
Figure V-3: Répartition des ETM dans la fraction ascorbate, en % des teneurs totales dans les sédiments de Queuille (à gauche) et de Rochebut (à droite). Moyenne des sous-échantillons de QU2 et RO3.	100
Figure V-4: Répartition des ETM entre les fractions de l'extraction séquentielle: F1a Échangeable; F1b Carbonates; F2 Réductible; F3 Oxydable; FR Résiduelle, en % des teneurs totales dans les sédiments de Queuille (à gauche) et de Rochebut (à droite).	101
Figure V-5: Évolution des concentrations en carbone organique dissous (DOC, mg/L) au cours du temps (h, échelle log) pendant les expériences de resuspension des sédiments de Queuille et Rochebut.	102
Figure V-6: Mesures de DOC et proportions de Pb et Fe complexés avec la matière organique dissoute (%) calculées avec Visual MINTEQ pour l'expérience QU2-1.	102
Figure V-7: Évolution de pH et Eh pendant les resuspensions: <u>En haut</u> , sédiments de Queuille (QU2-1 à 1,6g/L et QU2-2 à 5,3 g/L); <u>En bas</u> , sédiments de Rochebut (RO3-1 à 2,1 g/L et RO3-2 à 4,9 g/L). Les sédiments sont ajoutés dans la cuve au temps t=0.	103
Figure V-8: Évolution des concentrations de Ca^{2+} , de l'alcalinité (exprimée en HCO_3^-), Mg, et SO_4^{2-} (en mmol/L) au cours des expériences de resuspension des sédiments de Queuille (en rouge) et de Rochebut (en vert). Échelle log en abscisse.	104
Figure V-9: GROUPE 1: Al et Mo	107
Figure V-10: GROUPE 2: Cu et Sr	107
Figure V-11: GROUPE 3: Cd, Cr et Zn	107
Figure V-12: GROUPE 4: Co, Mn, Ni, Fe, Ba, As, Pb et V	108
Figure V-13: GROUPE 1: Al et Mo	109
Figure V-14: GROUPE 2: Cu et Sr	109
Figure V-15: GROUPE 3: Cd, Cr, Zn et Ni	109
Figure V-16: GROUPE 4: Fe, Co, Mn, Ba, As, Pb, V	110
Figure V-17: Évolution des concentrations en Fe-total et Fe(II) en mmol/L pendant la première heure de resuspension du sédiment de Rochebut RO3-2 à 4.9 g/L. <u>En rouge</u> : Fe(II)/Fe-total en %. La concentration en Fe(II) calculée par dilution de l'eau porale est présentée en orange à t = 2 min.	113
Figure V-18: Proportion de Fe(II) mesurée par spectrophotométrie et calculée avec Visual MINTEQ (Fe^{2+} et FeHCO_3^+) dans l'eau porale des sédiments QU2-2 et RO3-2.	114
Figure V-19: Résultats des calculs de spéciation de As, Pb et Fe réalisés avec Visual Minteq pour les solutions des resuspensions de QU2-1, QU2-2 et RO3-1.	117
Figure V-20: Augmentation maximale des concentrations des éléments (différence entre la concentration initiale et la concentration maximale, en mmol/L) en fonction de leurs teneurs extraites dans la fraction ascorbate (mmol/kg).	121
Figure V-21: Augmentation maximale des concentrations des éléments (différence entre la concentration initiale et la concentration maximale, en mmol/L) <u>à gauche</u> : en fonction de leurs teneurs dans les fractions F1a à F3 de l'extraction séquentielle; <u>à droite</u> : en fonction des teneurs totales (mmol/kg).	121
Figure V-22: Répartition de As, Mn et Pb entre la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 μm) et la fraction inférieure à 0,02 μm au cours des expériences de resuspension des sédiments QU2-2 (en haut) et RO3-2 (en bas).	124
Figure V-23: Log des ratios Fe-total/DOM (mol Fe / g DOM) calculés dans les solutions filtrées à 0,2 ou 0,02 μm des quatre expériences de resuspension des sédiments de Queuille et Rochebut. Le trait bleu représente les valeurs des ratios théoriques de $\text{Fe(III)}_{\text{truly-dissolved}}/\text{DOM}$ (Lofts et al. 2008) correspondant aux valeurs de pH expérimentales (communication de Stephen Lofts).	125
Figure V-24: Répartition de Fe entre la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 μm) et la fraction inférieure à 0,02 μm au cours des expériences de resuspension des sédiments QU2-2 (à gauche) et RO3-2 (à droite).	126

-Chapitre VI

Figure VI-1: Schéma des processus cinétiques d'échange entre le dissous et les trois compartiments solides. $k_{ads,ox}$ ($\text{Lg}^{-1}\text{h}^{-1}$) et $k_{des,ox}$ (h^{-1}) : constantes cinétiques d'adsorption et de désorption des oxydes; $k_{ads,POC}$ ($\text{Lg}^{-1}\text{h}^{-1}$) et $k_{des,POC}$ (h^{-1}) : constantes cinétiques d'adsorption et de désorption du POC; $k_{dis,carb}$ (h^{-1}) : constante cinétique de dissolution des carbonates.	133
Figure VI-2: 10 000 résultats de calcul d'évolution de la concentration en Pb (g/L) au cours du temps.	136
Figure VI-3: Évolution des indices de saturation (SI) de la calcite au cours des resuspensions des sédiments des Mesches : comparaison des SI calculés à partir des données expérimentales (points) et modélisés avec les valeurs des paramètres $k_{dis,carb}$ et α choisies (lignes, meilleure approximation et intervalle de confiance). Ligne en pointillés: modélisation de SI pour $k_{dis,carb} = 0 \text{ h}^{-1}$	137

Figure VI-4: Évolution du pH (mesuré) et de l'indice de saturation de la calcite (points expérimentaux et modélisation) au cours des expériences de resuspension des sédiments de Queuille et de Rochebut.....	138
Figure VI-5: Comparaison des données expérimentales et des résultats de la modélisation de l'évolution des concentrations du plomb, pour les trois retenues.	141
Figure VI-6: Comparaison des données expérimentales et des résultats de la modélisation de l'évolution des concentrations de l'arsenic, pour les trois retenues.	141
Figure VI-7: Comparaison des données expérimentales et des résultats de la modélisation de l'évolution des concentrations du cobalt, pour les trois retenues.....	142
Figure VI-8: Exemple de résultats de modélisation détaillés pour As pendant la resuspension des Mesches 2.7 g/L. <u>En vert dans les deux graphiques</u> : quantité d'As relarguée résultant des processus d'adsorption et de désorption par les oxydes et le POC. <u>En rose à droite</u> : résultat de la modélisation de la concentration totale d'As dissous. As est peu relargué par les carbonates au cours de cette expérience.	143
Figure VI-9: Résultat de modélisation en utilisant les constantes cinétiques du plomb (à droite) et de l'arsenic (à gauche) calibrées pour l'expérience Rochebut 2.1 g/L et appliquées à une simulation de 4.9 g/L (et 20 g/L pour Pb) de sédiment de Rochebut en suspension. Les triangles mauves représentent les données expérimentales de Rochebut 4.9 g/L.	144
Figure VI-10: Dissolved Pb concentration – Comparison between experimental (blue dots) and calculated kinetic evolutions (best combination of parameters, 5 th percentile and 95 th percentile of the curves generated with the PDFs obtained for each of the parameters.....	156
Figure VI-11: Evolution of pH in water during the resuspension experiments	157
Figure VI-12: Fraction of anionic sites f_{SO^-} (% , log scale) on the surface of oxides during the resuspension experiments, for the three sites and all the resuspension experiments.....	158
Figure VI-13: Fraction of anionic sites f_{HS^-} (%) on the surface of POC during the resuspension experiments, for the three sites and all the resuspension experiments.....	159
Figure VI-14: Ratio f_{free} between free species Pb^{2+} and the total dissolved concentration.....	160
Figure VI-15: Saturation index (SI) of calcite – Comparison between experimental and calculated kinetic evolutions. The dashed blue line represents the SI computed without calcite dissolution.....	161

-Chapitre VII

Figure VII-1: Concentrations en As et Pb (mmol/L) mesurées au cours des expériences de resuspension des sédiments des Mesches (ME), Queuille (QU) et Rochebut (RO); limites de potabilité et concentrations maximales admissibles (CMA) dans les environnements d'eau douce.....	167
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Distribution mondiale des barrages, volumes des retenues et pertes de capacité annuelles dues à la sédimentation (Annandale et al., 2003; d'après White, 2001).	16
Tableau I-2: Seuil S1, N1 et N2 issus de la législation française et relatifs aux éléments traces dans les sédiments. Threshold Effect Concentration (TEC) et Probable Effect Concentration (PEC), tirés de MacDonald et al. (2000), en mg par kg de sédiment sec.	24
Tableau II-1: Liste des anciens sites miniers et carrières dans le bassin versant de la retenue de Rochebut.	44
Tableau III-1: Ratio sédiment/eau et durées des expériences de resuspension réalisées dans les réacteurs en verre ou en HDPE-fluoré; synthèse des sous-échantillons utilisés pour les différentes analyses et expériences.	49
Tableau IV-1: Main characteristics of the samples used in resuspension experiments and experimental settings. <i>In situ</i> values for sediment porewater Eh and pH were respectively +245 mV and 7.03.....	71
Tableau IV-2: Total metal contents of sediment from the reservoir in mg kg ⁻¹ dry weight (average of the four samples except for Al, Cd and Zn). Threshold Effect Concentrations (TEC) and Probable Effect Concentrations (PEC) from MacDonald et al. (2000) are reported together with the French regulatory threshold S1 (see text for details).	71
Tableau IV-3: Summary of some key results for As, Cd, Pb and Zn during the 120 h- or 160 h-experiments: Maximum concentration; Corresponding duration of resuspension; Ratio between maximum amount of dissolved element and total amount of metal in suspended sediment.	85
Tableau IV-4: Teneurs en ETM des sédiments des Mesches mesurées avant les vidanges de 1998 et de 2008 (données EDF), et en 2015 dans le cadre de cette thèse, en g/kg ou mg/kg.....	91
Tableau V-1: Utilisation des sous-échantillons et modalités des expériences de resuspension des sédiments de Queuille et de Rochebut.....	96
Tableau V-2: pH, Eh, teneur en eau et en carbone organique des sous-échantillons utilisés dans les expériences de resuspension de Queuille et Rochebut.....	97
Tableau V-3: Mesures de pH et Eh dans les sédiments des trois points de prélèvement et dans l'eau des retenues, à Queuille (QU) et Rochebut (RO).	98
Tableau V-4: Teneurs totales en éléments traces dans les sous-échantillons de Queuille et Rochebut utilisés pour les expériences de resuspension (moyennes QU2, 1 et 2, et RO3, 1 et 2), ainsi que pour les deux autres points de prélèvement, en mg/kg. TEC = Threshold Effect Concentration; PEC = Probable Effect Concentration, tirées de MacDonald et al. (2000). Seuils S1 issus de la législation française. Les valeurs en rouge excèdent les seuils S1 et PEC. Les valeurs en orange sont comprises entre la TEC et la PEC.....	99
Tableau V-5: Durées de resuspension correspondant aux mesures des concentrations maximales (t _{Cmax}); expression de la concentration maximale par rapport à la quantité totale d'ETM dans la masse de sédiment en suspension (Remobilisé=C _{max} -dissous/C _{solide} , en %); pour les ETM du groupe 3.....	106
Tableau V-6: Volume d'eau porale contenu dans les quatre sédiments mis en suspension.	112
Tableau V-7: Détail des calculs de spéciation présentés, liste des données manquantes pour les concentrations en DOC, et des solutions pour lesquelles l'erreur sur la balance ionique calculée avec Visual MINTEQ est supérieure à 5 %.	115
Tableau V-8: Synthèse des principaux résultats pour les sédiments de Queuille.....	119
Tableau V-9: Synthèse des principaux résultats pour les sédiments de Rochebut.	119
Tableau V-10: Pourcentage des concentrations totales des ETM appartenant à la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 µm) pour l'expérience de resuspension QU2-2 5.3 g/L. Les valeurs supérieures à 50 % sont en bleu.	123
Tableau V-11: Pourcentage des concentrations totales des ETM appartenant à la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 µm) pour l'expérience de resuspension RO3-2 4.9 g/L. Les valeurs supérieures à 50 % sont en bleu.	123
Tableau VI-1: Masses molaires des principaux oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al.....	134
Tableau VI-2: Quantités d'oxydes (Al + Fe + Mn) calculées en g/L pour chaque expérience de resuspension.	134
Tableau VI-3: Fonction de densité de probabilité : loi normale $\mathcal{N}$ (moyenne ; écart-type) pour les deux paramètres de dissolution cinétique de la calcite pendant la resuspension des sédiments des Mesches.	137
Tableau VI-4: Valeurs des constantes cinétiques pour le plomb, l'arsenic et le cobalt : fonction densité de probabilité: loi normale $\mathcal{N}$ (moyenne; écart-type), pour l'ensemble des expériences de resuspension.....	140
Tableau VI-5: Total concentrations of Oxides and Particular Organic Carbon (POC)	158
Tableau VI-6: Probability Density Functions (PDFs) of the parameters fitted. PDFs provided in the table are normal PDFs $\mathcal{N}$ (mean; SD).	162

CHAPITRE I : INTRODUCTION GÉNÉRALE

I.1. LA SÉDIMENTATION DANS LES RETENUES DE BARRAGES

La construction de barrages et de systèmes d'irrigation a débuté il y a plus de 5 000 ans en Chine, en Inde, en Iran ou en Égypte (Jansen, 1980). Il existe aujourd'hui à l'échelle mondiale environ 45 000 grands barrages qui mesurent plus de 15 mètres ou sont associés à des retenues de plus de 3 millions de m³ (Tableau I-1; Annandale et al., 2003). Près de la moitié des grands fleuves comptent au moins un grand barrage (World Commission on Dams, 2000). L'ensemble de ces réservoirs représente un volume d'eau de plus de 6 000 km³ (Annandale et al., 2003; Sumi et al., 2004), destiné à l'approvisionnement en eau pour l'agriculture ou l'usage domestique, l'atténuation des crues et des sécheresses, la production d'électricité ou bien la navigation et les loisirs.

La construction des grands barrages a débuté dans les années 1950 et a atteint son apogée dans les années 1970. Au cours des deux décennies 1950-1960, la capacité de stockage globale de l'eau a été multipliée par 25 (UNESCO, 1978). Par la suite, la prise de conscience des impacts environnementaux et sociétaux de ces grands barrages a contribué à faire diminuer le nombre de constructions en Amérique du Nord et en Europe (Figure I-1; Postel et al., 1996; World Commission on Dams, 2000). En parallèle, depuis les années 1990, la recherche d'alternatives aux énergies fossiles a favorisé les investissements pour la construction de barrages hydroélectriques dans les pays en voie de développement (World Commission on Dams, 2000; Kondolf et al., 2014).

Region	Number of large dams	Storage (km ³)	Annual loss due to sedimentation (% of residual storage)
World Wide	45 571	6 325	0,5 - 1
Europe	5 497	1 083	0,17 - 0,2
North America	7 205	1 845	0,2
South and Central America	1 498	1 039	0,1
North Africa	280	188	0,08 - 1,5
Sub Saharan Africa	966	575	0,23
Middle East	895	224	1,5
Asia (excluding China)	7 230	861	0,3 - 1
China	22 000	510	2,3

Tableau I-1: Distribution mondiale des barrages, volumes des retenues et pertes de capacité annuelles dues à la sédimentation (Annandale et al., 2003; d'après White, 2001).

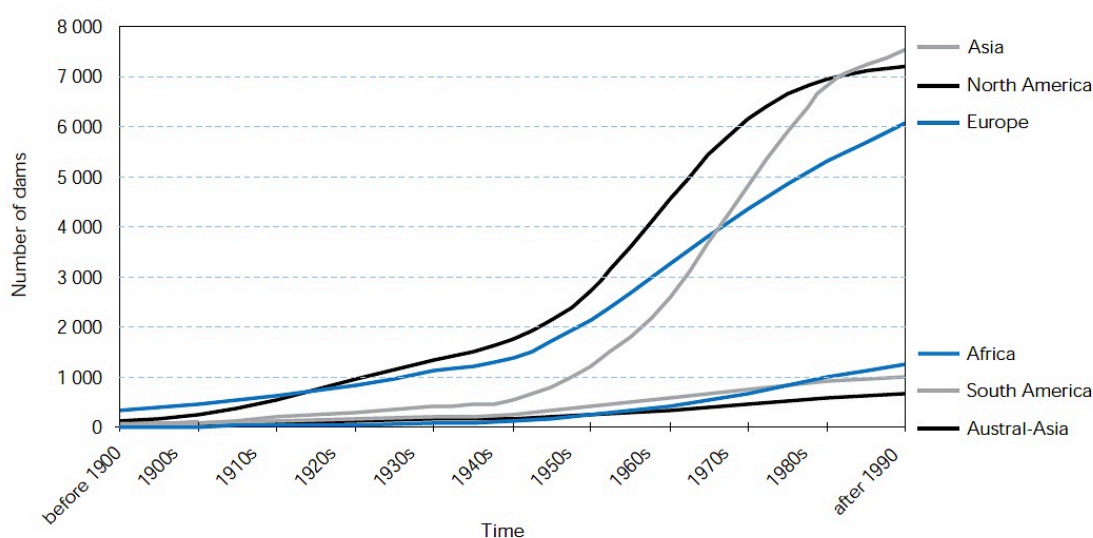


Figure I-1: Nombre de barrages construits entre 1900 et 2000 par région (hormis pour la Chine), tiré de World Commission on Dams (2000).

Afin de limiter la perte de volume des retenues, d'assurer le bon fonctionnement des ouvrages et d'améliorer la continuité sédimentaire, plusieurs techniques de gestion des sédiments sont mises en œuvre dans les retenues de barrages (Mahmood, 1984; Annandale et al., 2003; Kondolf et al., 2014).

1.1.1. MÉTHODES DE GESTION DES SÉDIMENTS

Trois catégories de méthodes visent à limiter le comblement des réservoirs (Mahmood, 1984; Kondolf et al., 2014):

- La réduction de la quantité de sédiments entrant dans la retenue. Il s'agit soit de l'adaptation de l'occupation des sols dans le bassin versant afin de réduire l'érosion, soit du piégeage des sédiments (principalement les plus grossiers) en amont de la retenue dans de petits bassins de rétention. Ces méthodes peuvent permettre de limiter la vitesse de comblement des retenues mais ne contribuent pas à rétablir le transport solide en aval (Kondolf et al., 2014). Au contraire, les techniques de détournement des sédiments via des tunnels ou des canaux de dérivation permettent aux flux d'eau avec les plus fortes charges sédimentaires (par exemple lors des crues) de ne pas entrer dans les réservoirs et de rejoindre la rivière en aval.

- La récupération du volume du réservoir par excavation mécanique (dragage et curage des sédiments). La distinction entre les termes "dragage" et "curage" relève d'une simple convention d'usage, le dragage étant une opération d'une certaine envergure réalisée avec des outils lourds (pompe aspirante, drague, pelle, etc.) tandis que le terme curage désigne toutes les opérations dans le milieu aquatique impliquant la mobilisation de matériaux (Agence de l'Eau Seine Normandie, 2013). Plusieurs techniques de dragage existent (par exemple par aspiration stationnaire ou en marche depuis un bateau), mais elles sont plutôt difficiles et coûteuses à mettre en œuvre.

- Les opérations de transparence et les chasses (érosion ou non-déposition des sédiments grâce à l'énergie hydraulique). Ces opérations consistent à rétablir le transport solide en période de crue, soit pour limiter le dépôt des particules, soit pour éroder une partie des sédiments déjà déposés dans la retenue. L'abaissement relativement rapide du plan d'eau permet le transport des particules en suspension à travers la retenue sans qu'elles ne sédimentent (*sluicing*), voire entraîne l'arrachement dynamique des sédiments déjà déposés (*flushing*; Figure I-3; Malavoi et al., 2011; Kondolf et al., 2014).

Les opérations de transparence, mises en place dans certains ouvrages, se rapprochent en pratique des chasses. Les vannes de fond sont ouvertes en période de fort débit et le plan d'eau est abaissé en-dessous de la cote minimale d'exploitation. La rivière retrouve alors son thalweg d'origine au sein duquel le transfert des matériaux érodables est possible par établissement d'un régime torrentiel (phase de transparence). La fréquence de ces opérations est de l'ordre de l'année (crue annuelle), avec une durée de l'ordre de quelques jours (Gay Environnement, 2002).

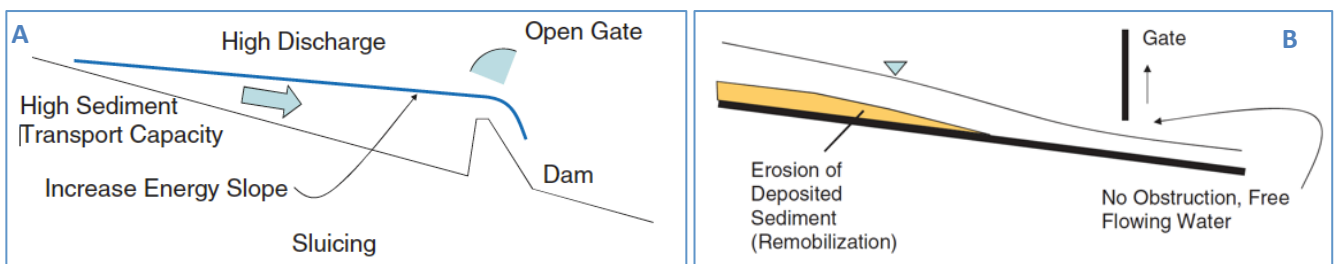


Figure I-3: A) "Sluicing": opération qui vise à limiter le dépôt des sédiments transitant dans le réservoir. B) "Flushing": remobilisation des sédiments déjà déposés et transport en aval. Tiré de Kondolf et al. (2014).

Les chasses présentent des inconvénients écologiques liés à la quantité importante de sédiments remobilisés et rejetés en aval (Gosse, 1991; Annandale et al., 2003; GPMR, 2011; SDAGE Rhône-Méditerranée 2010-2015). Les particules remises en suspension peuvent avoir une incidence directe sur les animaux et les végétaux (agression mécanique des épithéliums, destruction des appareils respiratoires, asphyxie des œufs et des végétaux...) ainsi que des effets différés (colmatage des frayères et des fonds, diminution de la perméabilité et des échanges nappe-rivière avec incidences sur la réoxygénation...). Les matières en suspension provoquent également un abaissement brutal de l'énergie lumineuse (absorption de la lumière) et de la quantité d'oxygène dissous (réactions chimiques de consommation de l'oxygène) disponibles pour les organismes.

Les protocoles de réalisation de chasses dans les barrages ont évolué à partir des années 1980 quand la prise en compte croissante de l'environnement a conduit à essayer d'en limiter les impacts, via des contraintes de réalisation (dates, débits) et des contraintes physico-chimiques (taux de matières en suspension acceptable contraint à l'aval, suivi de la teneur en oxygène dissous; Babbiero et al., 2003).

I.1.2. VIDANGES DES RETENUES

En France, la revue de sûreté des barrages, qui inclut un examen technique complet de l'ensemble de l'ouvrage, y compris des parties habituellement noyées ou difficilement observables, doit être renouvelée tous les dix ans pour les barrages de classe A, c'est-à-dire les barrages de plus de 20 mètres et pour lesquels le carré de la hauteur multiplié par la racine carrée du volume est supérieur à 1 500 (Articles R.214-112 et R.214-219 du code de l'environnement et Article 7 de l'arrêté du 29 février 2008 NOR: DEVO0804503A).

Jusqu'en 2008, ces inspections étaient réalisées après les vidanges complètes des retenues, ce qui n'est plus systématiquement le cas à présent (Circulaire interministérielle n° 70-15 du 14 août 1970, abrogée par la circulaire du 8 juillet 2008). Depuis 2008, la majorité des visites sont effectuées grâce à des techniques d'inspection subaquatiques, par des plongeurs ou par des robots équipés de caméras et dirigés depuis la surface (ROV : Remote Operated Vehicle; Figure I-4). Ces méthodes sont moins coûteuses que les vidanges des retenues (pas d'arrêt d'exploitation du barrage pendant la période d'à-sec) et permettent de limiter les impacts négatifs sur l'environnement engendrés par la remise en suspension des sédiments.

Les vidanges sont cependant inévitables lorsque le type de barrage ou la visibilité dans l'eau du réservoir se prêtent mal à une visite subaquatique, et lorsque des travaux de maintenance s'avèrent nécessaires (Poupart et Royet, 2001).

On distingue donc les chasses, qui visent à évacuer les sédiments pour lutter contre l'envasement, des opérations de vidange, dont le but est d'abaisser le niveau d'eau pour permettre les opérations de maintenance sur les parties habituellement immergées des barrages. Lors des vidanges, la vitesse d'abaissement du plan d'eau est limitée afin de réduire la remobilisation des sédiments et les effets négatifs sur l'environnement en aval.

Les vidanges sont généralement réalisées en période de faible débit et durent quelques jours à quelques semaines, la période d'à-sec étant fonction des travaux à réaliser (Malavoi et al., 2011). De manière générale, les concentrations en matières en suspension (MES) restent inférieures à 1 g/L en moyenne en aval du barrage. Cependant de plus fortes concentrations en MES (> 10 g/L) peuvent être mesurées pendant de courtes périodes correspondant à la déstabilisation des sédiments (Poirel, 2001; Jigorel et Morin, 2003; Frémion et al., 2016). Les fortes concentrations de MES peuvent être mesurées pendant trois phases lors de la vidange d'une retenue, comme l'a observé Gosse (1991) pour la retenue de Guerlédan en 1985 (Figure I-5; Bouchard et al., 1986; Rambaud et al., 1988; VNF, 2014) :

- La première phase correspond à l'élimination du cône d'envasement proche des vannes au moment de l'ouverture des vannes de fond.

- La deuxième phase, plus longue et avec l'impact le plus important, survient en fin de vidange du réservoir lors de l'évacuation des dernières réserves d'eau du lac.
- La troisième phase concerne ensuite toute la période pendant laquelle la retenue est vide. Les épisodes pluvieux et la circulation de l'eau dans le lac peuvent provoquer épisodiquement des pics de MES (effet d'impact de l'eau de pluie, ruissellement jusqu'au chenal, ravinement, glissements et affaissements des berges; Loizeau et Wildi, 2007).

La législation relative aux vidanges de retenues vise également à limiter les impacts de ces opérations sur l'environnement. En France, la loi distingue d'une part les vidanges des retenues de plus de 5 millions de m³ ou associées à des barrages supérieurs à 10 m, et d'autre part les vidanges des autres plans d'eau supérieurs à 0,1 ha, hors piscicultures.

Les premières doivent faire l'objet d'une demande d'autorisation, qui s'accompagne d'une évaluation environnementale afin de définir les incidences de l'opération de vidange sur la ressource en eau, le milieu aquatique, l'écoulement et la qualité des eaux.

Pour les vidanges des autres plans d'eau (soumises seulement à déclaration), les eaux rejetées en aval au cours de l'opération ne doivent pas dépasser 1 g/L de matières en suspension (MES) et 2 mg/L d'ammonium en moyenne sur deux heures. Le taux d'oxygène dissous doit quant à lui rester supérieur à 3 mg/L (Article 5 de l'arrêté du 27 août 1999 NOR: ATEE9980256A).

Dans certaines retenues de barrages, la présence de sédiments pollués complique les opérations de gestion, en particulier celles qui entraînent la remobilisation des sédiments. En effet, les contaminants associés aux sédiments posent un risque environnemental supplémentaire lors des épisodes de resuspension à cause de leur possible transfert vers la colonne d'eau et de leur impact sur le milieu aquatique.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons en particulier au risque associé aux contaminants inorganiques, les éléments traces métalliques¹ (ETM), lors de la remise en suspension des sédiments pendant les vidanges des retenues.

¹ Le terme ETM a généralement remplacé celui de métaux lourds et désigne un large spectre de métaux et métalloïdes dont les teneurs sont généralement inférieures à 1 % dans l'environnement.

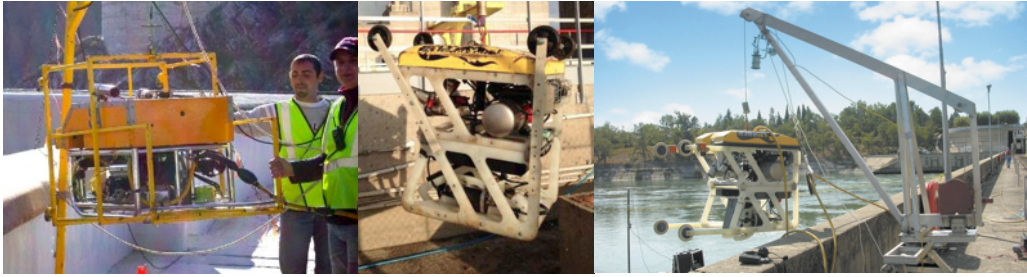
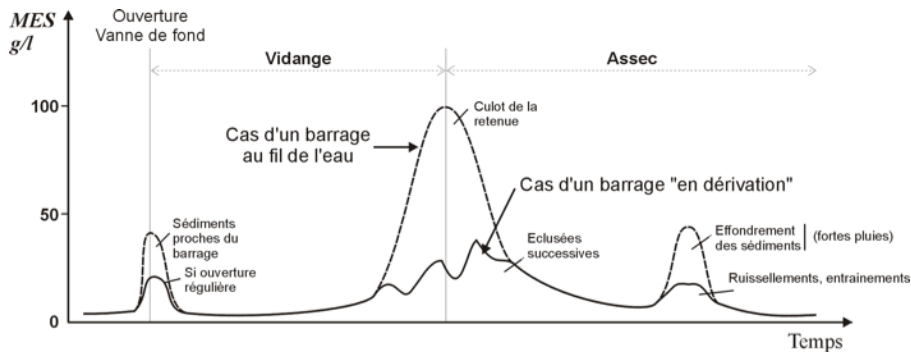
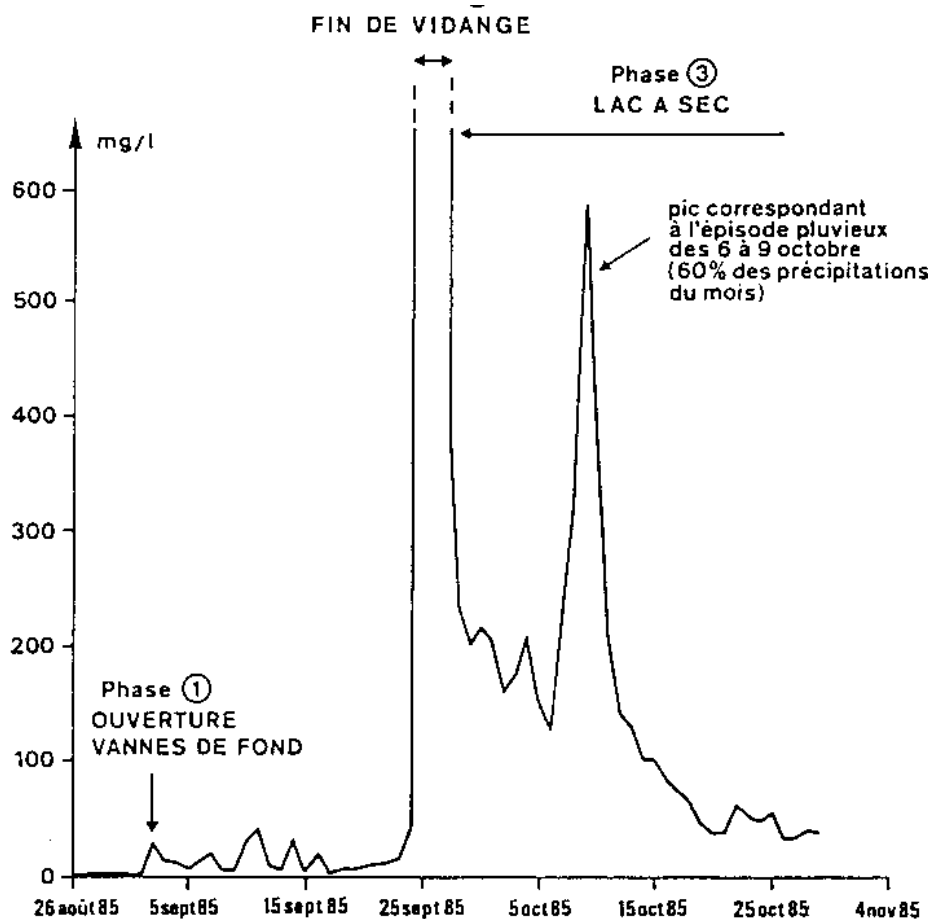


Figure I-4 : Exemples de photographies de robots subaquatiques, source EDF et ECA Robotics (www.ecagroup.com).



A



B

Figure I-5: A) Évolution théorique de la concentration de matières en suspension (MES) en aval d'une retenue pendant la vidange et la phase d'à-sec (tiré de VNF, 2014). B) Moyenne journalière des concentrations de MES à la sortie du barrage de Guerlédan lors de la vidange décennale du lac entre le 26 août et le 15 novembre 1985 (tiré de Gosse, 1991).

I.2. REMISE EN SUSPENSION DE SÉDIMENTS CONTAMINÉS PAR DES MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES

Les éléments traces métalliques (ETM) sont naturellement présents dans l'environnement mais certaines activités industrielles, notamment l'exploitation minière et le raffinage des métaux, ont constitué d'importantes sources anthropiques de ces éléments dans les sols et les eaux.

Il est largement reconnu que certains de ces ETM présentent des risques de toxicité au-delà de concentrations seuils (Luoma et Rainbow, 2008), aussi bien pour des espèces pélagiques (vivant dans la colonne d'eau), que benthiques (vivant dans les sédiments). Les ETM peuvent s'accumuler dans les organismes et parfois dans la chaîne alimentaire et provoquer des pathologies du système nerveux ou sanguin s'ils atteignent des concentrations suffisamment élevées (Sunda et Guillard, 1976; Engel et Sunda, 1979). Dans les environnements les plus fortement contaminés, la consommation de poisson peut également avoir un impact sur la santé humaine (SedNet, 2004).

Même si des mesures sont prises pour réduire ou supprimer les sources historiques de pollution par les ETM, les sédiments contaminés accumulés au cours du temps dans les environnements de dépôt restent des sources potentielles de polluants qui peuvent dégrader la qualité de l'eau (SedNet, 2004; Superville et al., 2014). En effet, les sédiments constituent un compartiment majeur de stockage des ETM, à cause de la forte affinité de ces éléments pour de nombreuses surfaces solides (Forstner et al., 1989; Zoumis et al., 2001; Manceau et al., 2002; Vukovic et al., 2014). Ainsi, de fortes teneurs en ETM ont été très souvent mesurées dans les sédiments de nombreux environnements marins et continentaux, naturels ou artificiels (e.g. Cappuyns et Swennen, 2005; Di Nanno et al., 2007; Ye et al., 2013) et dans des retenues de barrages.

La nécessité d'évaluer et de limiter le risque de perturbation des écosystèmes aquatiques complique les opérations de gestion de ces environnements qui contiennent de fortes teneurs en ETM. Il reste très difficile d'évaluer précisément les risques que posent ces sédiments, car cela peut dépendre de plusieurs paramètres spécifiques à chaque site (pH des eaux, état rédox des sédiments, teneurs et spéciation des ETM, etc., SedNet, 2004).

I.2.1. RÉPARTITION/SPÉCIATION ET BIODISPONIBILITÉ DES ETM

Chaque ETM existe dans l'environnement sous différentes formes (espèces) chimiques, dans la fraction solide (particulaire) ou dans la phase dissoute. La spéciation est la répartition d'un élément donné entre ces différentes espèces chimiques, chacune présentant des caractéristiques spécifiques en termes de réactivité, de biodisponibilité ou de toxicité.

Du point de vue de leur biodisponibilité pour les organismes aquatiques, les ETM peuvent être métabolisés via la phase solide par ingestion des sédiments pollués, et/ou via la phase dissoute par absorption de l'eau dans les branchies et le système digestif :

- Dans la phase dissoute, les éléments sont répartis entre les ions simples monoatomiques (ex. Ca^{2+} , Cl^- , Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , etc.) ou polyatomiques (pour les ions majeurs, par exemple CO_3^{2-} ou OH^-) et les complexes inorganiques (ex. PbCO_3 , PbOH^+ , PbNO_3^+ , $\text{PbSO}_4(\text{aq})$ etc.) ou organiques (complexes avec les acides fulviques et humiques dissous). Les ions libres ou faiblement adsorbés sont hautement biodisponibles au contraire de la plupart des complexes métalliques (Luoma, 1983; Calmano et al., 1993). La spéciation des ETM dissous influence ainsi leur toxicité. As(III) est par exemple considéré comme soixante fois plus toxique de l'As(V) (Jain et Ali, 2000), car il peut se complexer avec l'atome de soufre présent dans de nombreuses protéines et inhiber ainsi plus de deux cents enzymes humaines (Abernathy et al., 1999). De plus, As(III) a tendance à s'accumuler

dans les tissus, exerçant une action toxique plus longue, tandis que As(V) et les arsenics organiques sont plus facilement immobilisés et éliminés (Bertolero et al., 1987; Hirano et al., 2003).

- De la même manière pour la phase solide, il existe une relation entre la solubilité d'un solide contenant un ETM et sa toxicité par ingestion. Par exemple, pour une même quantité de cobalt, l'oxyde de cobalt est moins soluble que les sels de cobalt et sera donc moins toxique (Manceau et al., 2002). Les différences de cinétique des réactions de dissolution d'une phase porteuse ou bien de dissociation d'un complexe peuvent indirectement augmenter la biodisponibilité d'un élément. Pour le fer(III) par exemple, Fe^{3+} est plus facilement relargué dans la solution par la dissociation des complexes organiques que par la dissolution des oxydes de fer (Anderson et Morel, 1982; Luoma, 1983).

Il est difficile d'évaluer l'importance relative de ces deux voies de contamination (solide ou dissoute; Luoma, 1983) mais il est très clair que la répartition et la spéciation des ETM influencent fortement leur biodisponibilité et leur toxicité, les phases dissoutes étant en général considérées comme plus biodisponibles et toxiques que les phases particulières (Ankley et al., 1996; Chapman et al., 1998).

Ce sont donc la spéciation des ETM dans chaque compartiment (solide ou dissous), mais également leur répartition entre les phases solide et dissoute, qui déterminent l'impact de ces contaminants sur le milieu aquatique. Pour anticiper le risque associé aux ETM lors de la vidange d'une retenue, il faut être capable d'évaluer les teneurs en ETM dans les sédiments, dans l'eau, et de comprendre les processus d'échanges solide-liquide qui peuvent se produire quand les sédiments sont remis en suspension.

I.2.2. ETM ASSOCIÉS AUX PHASES SOLIDES DES SÉDIMENTS

Des indices de qualité des sédiments sont définis dans la littérature et dans la législation et permettent d'évaluer les teneurs totales en éléments traces métalliques dans la phase solide des sédiments.

I.2.2.1. ÉVALUATION DES TENEURS TOTALES EN ETM DANS LES SÉDIMENTS

MacDonald et al. (2000) ont réalisé une synthèse des données d'écotoxicologie publiées pour les sédiments des écosystèmes d'eau douce et ils ont déterminé deux valeurs dénommées *Threshold Effect Concentration* (TEC) et de *Probable Effect Concentration* (PEC; Tableau I-2). Des effets nocifs des ETM sur les organismes benthiques sont très peu susceptibles d'être observés en dessous de la TEC, tandis qu'ils sont au contraire très probables si les teneurs sont supérieures à la PEC. Entre ces deux seuils, des études spécifiques sont nécessaires pour évaluer la toxicité des sédiments.

En France, deux seuils de teneurs en métaux (N1 et N2) sont définis pour les sédiments marins ou estuariens (Arrêté du 9 août 2006 NOR: DEVO0650505A, Tableau I-2) afin de réglementer les opérations de dragage et d'immersion. En dessous du niveau N1, les concentrations en métaux dans les sédiments sont comparables au bruit de fond géochimique et l'impact potentiel d'un dragage est jugé négligeable. Au-dessus du niveau N2, une investigation complémentaire est nécessaire afin de définir la solution de gestion la moins dommageable pour l'environnement. Les opérations d'immersion sont alors susceptibles d'être interdites. Entre les niveaux N1 et N2, des études complémentaires (par exemple des tests de toxicité globale) peuvent s'avérer nécessaires en fonction du projet et du degré de dépassement du niveau N1 (GPMR, 2007).

Dans le cas de sédiments extraits de cours d'eau ou de canaux, l'arrêté du 9 août 2006 fait état de valeurs seuils S1 (Tableau I-2) qui servent également à évaluer les impacts des opérations en lien avec le milieu aquatique.

ETM	Sédiments de cours d'eau et de canaux Seuil S1 (mg/kg)	Sédiments marins et estuariens		Threshold Effect Concentration (mg/kg)	Probable Effect Concentration (mg/kg)
		Seuil N1 (mg/kg)	Seuil N2 (mg/kg)		
Arsenic	30	25	50	9,79	33,0
Cadmium	2	1,2	2,4	0,99	4,98
Chrome	150	90	180	43,4	111
Cuivre	100	45	90	31,6	149
Mercure	1	0,4	0,8	0,18	1,06
Nickel	50	37	74	22,7	48,6
Plomb	100	100	200	35,8	128
Zinc	300	276	552	121	459

Tableau I-2: Seuil S1, N1 et N2 issus de la législation française et relatifs aux éléments traces dans les sédiments. Threshold Effect Concentration (TEC) et Probable Effect Concentration (PEC), tirés de MacDonald et al. (2000), en mg par kg de sédiment sec.

Au-delà des teneurs totales en ETM, qui permettent par exemple de comparer des niveaux de contamination ou de donner une première évaluation de la toxicité potentielle des sédiments sur les organismes benthiques, la répartition des ETM entre les différentes phases solides plus ou moins réactives est une information importante. D'une part, comme on l'a vu, parce qu'elle est déterminante pour la biodisponibilité de ces ETM pour les organismes aquatiques. D'autre part, parce que la spéciation des ETM en phase solide avant resuspension (qui représente en quelque sorte les "conditions initiales" pour les ETM sédimentaires avant la vidange) est une information utile dans le travail d'évaluation du risque, et peut donner un indice sur la capacité des ETM à être relargués. En effet, il existe des phases solides réfractaires sur lesquelles les métaux sont fortement fixés, et d'autres phases plus solubles ou à partir desquelles les ETM peuvent être plus facilement désorbés.

I.2.2.2. PARTICULES SÉDIMENTAIRES RÉACTIVES VIS À VIS DES ETM

L'histoire industrielle des bassins versants et l'évolution des industries minières (les modalités de traitement des minerais, les conditions de stockage des résidus, etc.) peuvent influencer les formes de rejets des ETM et leur spéciation dans les sédiments qui se déposent dans les retenues au cours du temps. Les conditions géochimiques qui règnent dans les sédiments, et varient avec la profondeur à cause des réactions de diagénèse précoce, contrôlent ensuite la spéciation (et la redistribution) des ETM entre les différentes phases solides dans les sédiments des retenues.

La réaction dominante pendant la diagénèse précoce des sédiments est la dégradation biologique de la matière organique, c'est-à-dire l'oxydation du carbone organique en carbone minéral (CO₂). Cette oxydation est couplée à plusieurs réactions de réduction qui se succèdent verticalement dans les sédiments au fur et à mesure que les différents oxydants sont consommés par les bactéries et que le potentiel d'oxydoréduction diminue.

Ainsi, dans la plupart des environnements avec une colonne d'eau oxygène, le sédiment est généralement partagé en trois zones : oxygène, suboxygène et anoxygène. L'épaisseur de la couche oxygène est extrêmement variable en fonction de la quantité et la nature de la matière organique qui se dépose à l'interface eau-sédiment et du taux de sédimentation. Dans la plupart des cas cependant, l'état géochimique des sédiments change dans les premiers millimètres de profondeur (Kristensen, 2000; Peterson et Carpenter, 1986; Wilkin et Ford, 2006; Chaillou et al., 2007). Ces modifications géochimiques sont déterminantes pour la répartition des ETM entre les différentes phases solides des sédiments.

Dans la couche oxygène à la surface des sédiments, les métaux traces sont notamment associés aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse ou complexés avec la matière organique particulaire. Les oxydes de fer et de manganèse (par exemple $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeOOH ou MnO_2) sont déterminants pour la géochimie des métaux dans les systèmes aquatiques (Tessier et al., 1996). Ils ont une surface spécifique élevée et leurs sites de surface sont généralement chargés négativement pour la gamme de pH des eaux de surface (Sposito, 1989). Du fait de la diversité de leurs groupements fonctionnels à caractère d'acide faible et des caractéristiques de leurs surfaces, les particules organiques possèdent aussi de grandes capacités d'adsorption des métaux dissous pour une large gamme de pH (Calace et al., 2001; Audry, 2003).

Lorsque la matière organique est biodégradée et que les oxyhydroxydes sont réduits et dissous dans les zones suboxygène et anoxique, les ETM sont remis en solution et s'accumulent dans l'eau poreuse (Gerringa, 1990). En dehors des environnements très riches en sulfures, on considère donc que les ETM sont moins solubles dans les environnements oxydants tandis que des conditions réductrices favorisent leur solubilité (Stumm et Morgan, 1996).

Dans les sédiments anoxiques riches en soufre, les basses valeurs de pH et de Eh favorisent la précipitation des sulfures, notamment de la pyrite (FeS_2) et des monosulfures métastables. Les monosulfures (CuS , CdS , PbS , ZnS , FeS , MnS) font partie des Acid Volatil Sulfides (AVS), une catégorie de sulfures qui peut être volatilisée en H_2S par une attaque acide (définition analytique). Les AVS se dissolvent très rapidement en présence d'oxygène (Schoonen et Barnes, 1991). FeS représente la phase la plus abondante des AVS (Simpson et al., 2000). Les AVS sont facilement oxydables tandis que la pyrite a une cinétique d'oxydation lente en présence d'oxygène (Schoonen et Barnes, 1991). Les sulfures sont des phases solides déterminante pour la mobilité des ETM car ils présentent une forte affinité pour adsorber ou (co)précipiter une grande partie des métaux traces (par exemple sous forme d'arsénopyrite FeAsS , chalcopyrite CuFeS_2 , galène PbS ou sphalérite ZnS ; Elderfield et al., 1981; Morse, 1994; Saulnier et Mucci, 2000; Cantwell et al., 2008).

D'autres fractions minérales comme les feldspaths, les carbonates ou les phosphates peuvent également être des phases porteuses d'ETM dans les sédiments (Devallois, 2009).

D'un point de vue méthodologique, la spéciation des métaux en phase solide peut être estimée grâce à des méthodes chimiques, par exemple l'extraction séquentielle des ETM dans différentes fractions analytiques solubilisées par des réactifs spécifiques, ou bien déterminée grâce à des méthodes de minéralogie, par exemple en microscopie ou par absorption ou fluorescence des rayons X (EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure, μ -XRF : X-Ray Fluorescence).

Caractériser la spéciation des ETM dans la phase solide n'est cependant pas suffisant pour déterminer la quantité de polluants qui peut être remobilisée lors de la vidange d'une retenue. Les processus d'échanges entre les phases particulaires et la phase dissoute sont gouvernés par les paramètres physico-chimiques et biologiques du milieu comme la température, le pH, le potentiel d'oxydoréduction ou la concentration des ligands organiques ou inorganiques dissous (Figure I-6).

Lorsque les sédiments sont remis en suspension, dans notre cas lors de la vidange d'une retenue, les particules sont soumises à un brusque changement des conditions qui les environnent, ce qui rend possible le transfert des ETM de la phase solide vers la phase dissoute, sous des formes potentiellement plus biodisponibles ou toxiques. En fonction de l'évolution de ces paramètres dans la colonne d'eau pendant la resuspension, les polluants relargués sous des formes dissoutes peuvent par la suite être plus ou moins rapidement ré-adsorbés sur les particules en suspension.

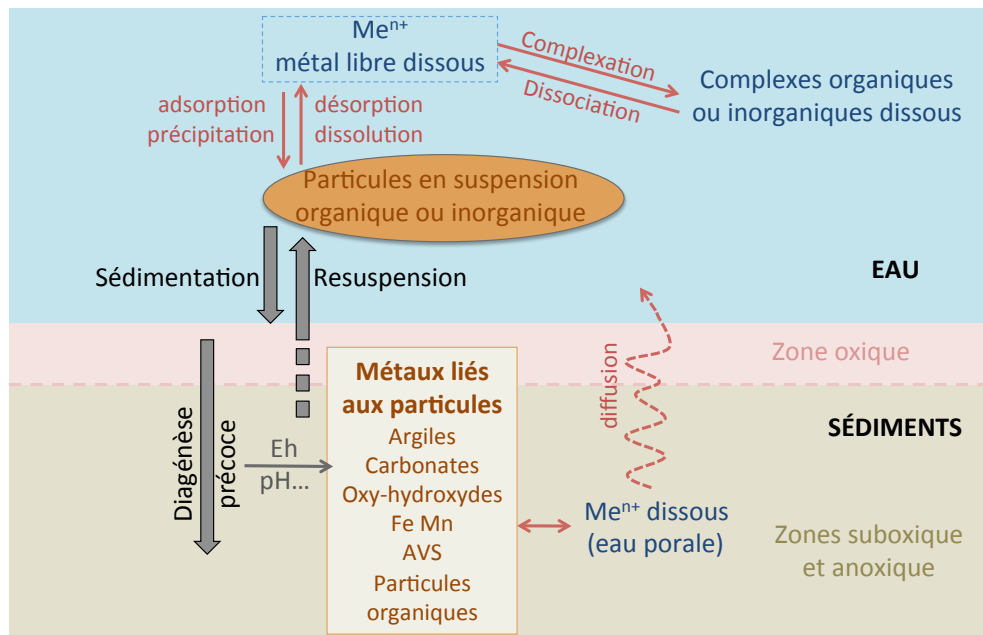


Figure I-6: Spéciation et interactions des éléments traces métalliques dans l'eau et les sédiments (d'après Bonnet, 2000; Audry, 2003; Charriau, 2009).

1.2.3. RESUSPENSION DES SÉDIMENTS ET RELARGAGE DES ETM DANS LA PHASE DISSOUE

En dehors de toute perturbation physique du sédiment, le relargage d'ETM depuis le sédiment vers la phase dissoute peut se faire par diffusion moléculaire à l'interface eau-sédiment ou bien par le flux ascendant d'eau porale contenant des espèces dissoutes depuis les zones suboxygènes et anoxiques (Kalnejais, 2005). L'eau porale qui contient des métaux trace sous des formes dissoutes peut en effet migrer en direction de l'interface eau-sédiment par exemple grâce aux organismes benthiques qui font circuler l'eau dans leurs terriers pour renouveler leur oxygène (Kalnejais, 2005). Les ETM peuvent alors être ré-adsorbés sur les oxyhydroxydes de la zone oxygène, les carbonates ou les argiles (Elderfield et al., 1981; Stumm et Morgan, 1996), enrichissant ainsi les sédiments de surface en métaux traces du fait du cycle diagénétique (Sundby et al., 1986), ou bien rejoindre la colonne d'eau (flux benthique).

Ce flux benthique est cependant minime par rapport à la quantité d'ETM relarguée lorsque les sédiments sont mis en suspension. Les apports en ETM par les flux benthiques mesurés dans la rivière de la Deûle sont par exemple négligeables en comparaison de l'augmentation des concentrations en métaux lorsque les sédiments sont mis en suspension par le passage de bateaux (Louriño-Cabana et al., 2012; Superville et al., 2014). De même, Zheng et al. (2013) observent à partir de sédiments lacustres que ce sont les changements des conditions hydrodynamiques, c'est-à-dire la quantité de particules remises en suspension, qui constituent le facteur de contrôle dominant le relargage des métaux plutôt que les flux convectifs d'eau porale dans les sédiments.

Les événements de remise en suspension d'un sédiment peuvent avoir des causes diverses telles que l'activité biologique, les glissements, les courants de marées, les vagues, ou bien sûr les activités humaines comme le curage de cours d'eau et de réservoirs (Kalnejais, 2005; Roberts, 2012). Dans les retenues de barrages toutefois, seules les activités humaines sont susceptibles de remettre de grandes quantités de sédiments en suspension dans la colonne d'eau.

Dans des environnements de dépôt de sédiments contaminés par des ETM, les épisodes de resuspension, naturels ou non, peuvent favoriser la remobilisation des ETM de la phase solide vers la phase dissoute, sous des formes plus mobiles et biodisponibles, et constituent un risque pour la qualité du milieu aquatique.

Superville et al. (2014) et Kalnejais et al. (2010) soulignent que les phénomènes de remise en suspension des sédiments peuvent remobiliser de grandes quantités de polluants et constituent une menace pour l'environnement même si des mesures ont été prises pour limiter les sources historiques de pollution. La resuspension des sédiments par les courants et les vagues dans Boston Harbor (milieu côtier) est par exemple responsable de 4 et 9 % des apports totaux respectifs de cuivre et de plomb en phase dissoute (Kalnejais et al., 2010). Pour préserver une bonne qualité chimique de l'environnement aquatique vis-à-vis des ETM, il est nécessaire de réduire les sources directes de pollution mais également de pouvoir appliquer des pratiques de gestion adaptées pour les sédiments contaminés, héritages de pollutions plus anciennes (SedNet, 2004). Pour cela, une meilleure compréhension des processus physico-chimiques de remobilisation, dispersion, changement de spéciation et de biodisponibilité des ETM est nécessaire (SedNet, 2004).

Lorsque des sédiments pollués sont remis en suspension, les métaux dissous relargués dans la colonne d'eau peuvent provenir directement de l'eau porale ou des échanges entre phase solide et dissoute.

I.2.3.1. MÉLANGE DE L'EAU PORALE AVEC LA COLONNE D'EAU

Il s'agit d'une simple dilution des métaux dissous dans l'eau interstitielle dans la colonne d'eau lors de la resuspension des sédiments. Dans ce cas, contrairement au flux benthique d'eau porale, les ETM dissous sont directement rejetés dans la colonne d'eau, sans qu'ils puissent être immobilisés par les oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse de la couche oxisque, qui est érodée (Kalnejais, 2005; Atkinson et al., 2007).

Cet apport semble toutefois être minime. Saulnier et Mucci (2000), Cantwell et al. (2002), Kalnejais et al. (2007) et Superville et al. (2014) ont calculé la contribution de la dilution de l'eau porale au relargage total de métaux lors d'une remise en suspension, à partir des mesures de porosité du sédiment, de l'épaisseur de la couche soumise à l'érosion, et des concentrations dans l'eau porale avant la resuspension. Les résultats montrent que la dilution de l'eau porale est une source mineure de métaux relargués lors de la resuspension des sédiments. Pour Saulnier et Mucci (2000), les concentrations dans l'eau porale représentent respectivement moins de 5 % et 10 % des quantités maximales de fer et de manganèse relarguées pendant leur expérience de resuspension.

Ce sont donc les processus impliquant la phase solide du sédiment qui seraient majoritairement responsables de l'augmentation des concentrations en ETM dissous lors des épisodes de resuspension. Toutefois, il est possible que cette eau porale soit une source de ligands, importants pour la complexation des métaux en solution (Kalnejais et al., 2010).

I.2.3.2. RÉACTIONS SOLIDE-LIQUIDE

Lors de la resuspension, les phases minérales solides auxquelles sont liés les ETM sont soumises à une modification brutale de conditions redox, de pH, de rapport solide/liquide, ainsi qu'au changement des concentrations en éléments majeurs et en ligands organiques dans l'eau qui les environne. De ce fait, la répartition des ETM entre les phases solide et dissoute peut être modifiée par des réactions simultanées de précipitation-dissolution et adsorption-désorption. De grandes quantités de métaux peuvent ainsi être relarguées par les sédiments qui passent d'un environnement réducteur à pH proche de la neutralité à un environnement oxydant légèrement acide (Gambrell et al., 1977). Dans une moindre mesure, les sédiments qui ne sont pas remis en suspension mais sont aussi affectés par un changement de conditions Eh-pH dû à l'érosion peuvent également participer au relargage d'ETM vers la colonne d'eau.

Les quantités d'ETM remobilisées sous des formes dissoutes résultent des processus de relargage (désorption, dissolution) et d'enlèvement (ou piégeage : adsorption, précipitation) des ETM par les phases solides réactives comme les carbonates, les AVS, les minéraux argileux ou les oxyhydroxydes de fer et de manganèse. L'adsorption et la désorption sont des processus réversibles mais complexes et dépendent de la température, du pH, de la nature des particules et des concentrations en métaux, en ligands, et en espèces dissoutes qui sont en compétition pour occuper les sites d'adsorption (Superville et al., 2014). D'un point de vue cinétique, les réactions d'adsorption-désorption sont plus rapides que les réactions de précipitation-dissolution (Ryan, 2014).

Les caractéristiques physiques et géochimiques des sédiments (par exemple la composition de l'eau porale, les concentrations en AVS et en matière organique) et les conditions redox qui y règnent contrôlent les paramètres Eh-pH lors de la resuspension et constituent les facteurs les plus déterminants pour le relargage potentiel des ETM (Cantwell et al., 2002; Cantwell et Burgess, 2004; Kalnejais et al., 2010).

La quantité de sédiments remobilisés a sans doute aussi un rôle sur les concentrations d'ETM en solution, mais ce lien ne semble pas systématique (Kalnejais et al., 2010).

I.3. ÉTUDE DES ETM EN CONDITIONS DE RESUSPENSION

Il est très difficile d'étudier l'évolution des ETM dans des conditions réelles de resuspension, principalement à cause de l'impossibilité de contrôler en temps réel la quantité et les caractéristiques des matières en suspension, et les études portent le plus souvent sur des simulations en laboratoire.

I.3.1. EXPÉRIENCES DE RESUSPENSION DES SÉDIMENTS EN LABORATOIRE

Ces expériences ne permettent pas de prendre en compte la variabilité spatiale des sédiments au sein d'une retenue, mais leur but n'est pas de reproduire les conditions réelles d'une vidange. De manière générale, comparées aux études réalisées in-situ (Balzer, 1982; Caetano et al., 2003; Almroth et al., 2009; Superville et al., 2014), ces expériences en laboratoire permettent de simplifier la compréhension des systèmes, de mesurer l'évolution des paramètres influençant les réactions impliquant les ETM, et d'observer plus finement les cinétiques de ces réactions.

Les données de la littérature montrent que les expériences de resuspension, qui ne sont pas extrêmement nombreuses, ont de plus été réalisées selon des protocoles variés (ratio solide/liquide, durée, volumes,...) et pour des objectifs d'études différents.

Certaines études utilisent un Particle Entrainment Simulator pour remettre les sédiments en suspension (Figure I-7,A; Cantwell et al., 2002). Il s'agit d'une chambre cylindrique dans laquelle une grille oscille quelques centimètres au-dessus de la surface d'une carotte de sédiment. Plusieurs vitesses d'oscillation sont possibles pour induire des énergies variables qui mettent en suspension différentes quantités de sédiments. Dans d'autres études, tout l'échantillon inséré dans le simulateur est remis en suspension. C'est le cas dans des contenants agités mécaniquement (Simpson et al., 2000) ou avec un agitateur magnétique (Ye et al., 2013) et dans les incubateurs équipés d'une hélice (Figure I-7,B; Gerringa, 1990; Kalnejais et al., 2007, 2010; Hwang et al., 2011).

Les temps d'expérimentation utilisés varient de 20 minutes à 85 jours (Figure I-8). Gerringa (1990), Ye et al. (2013), et Saulnier et Mucci (2000) utilisent les temps d'expérimentation les plus longs.

Les ratios sédiment/eau diffèrent aussi très fortement entre les expériences, allant de 500 mg/L à plusieurs dizaines de grammes par litre, et jusqu'à 180 g/L (Figure I-8). Les sédiments utilisés dans les expériences ne sont parfois pas entièrement remis en suspension et le ratio sédiment/eau varie alors au cours de l'expérience.

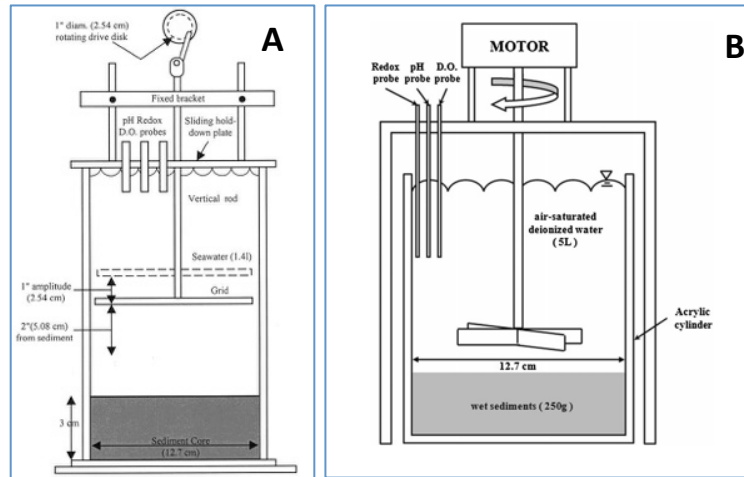


Figure I-7: A) Particle Entrainment Simulator (Cantwell et al., 2002); B) simulateur équipé d'une hélice (Hwang et al., 2011).

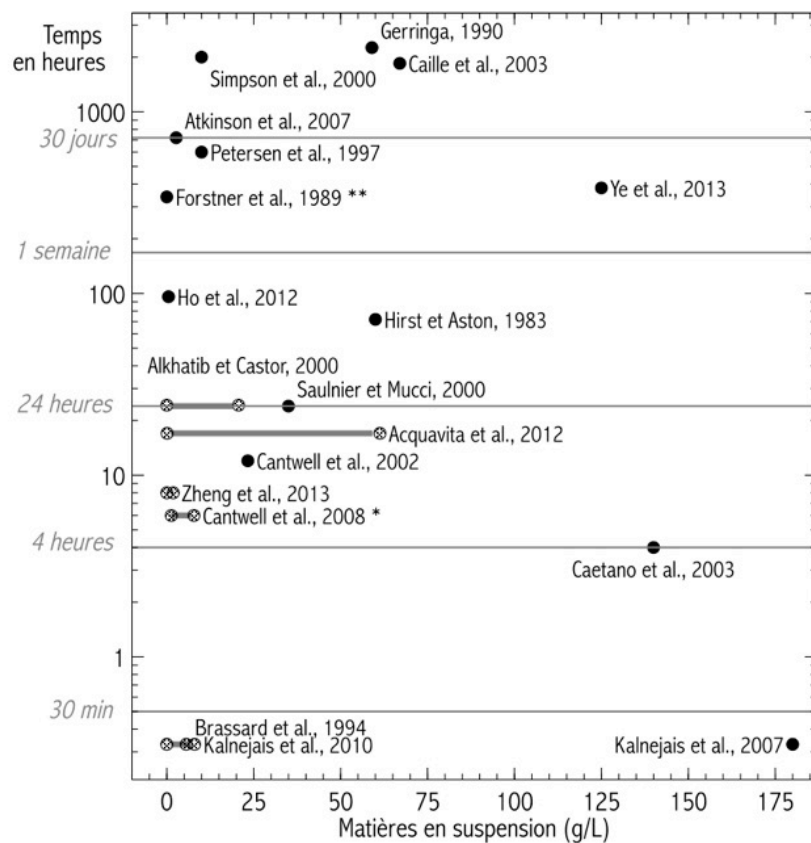


Figure I-8: Durée des mises en suspension des sédiments en fonction des ratios sédiment/eau utilisés dans la littérature. Les points noirs représentent les études dans lesquelles tout le sédiment ajouté dans le réacteur est remis en suspension; les points gris, les études pour lesquelles les quantités de MES minimales et maximales sont représentées (* = sur sédiments naturels; ** = pas de données sur la quantité de matière en suspension).

Dans la littérature, les résultats des études de remobilisation d'ETM présentent une grande diversité, qui peut être expliquée par les différences de propriétés des sédiments étudiés, de modalités des expériences, de durée de resuspension et de pas de temps auxquels les suspensions sont échantillonnées. Les paragraphes ci-dessous en résument les grands résultats, mais il est difficile d'en tirer des généralités.

De manière générale, le potentiel redox des solutions (contrôlé par le taux d'oxygène dissous) est un paramètre majeur pour la mobilité des ETM. Lorsque des sédiments suboxiques ou anoxiques sont remis en suspension, les particules passent brutalement d'un environnement plutôt réducteur à un environnement fortement oxydant si l'apport d'oxygène dans l'eau est illimité. Dans un premier temps, l'oxydation-dissolution très rapide des sulfures réactifs et de la matière organique peut libérer les ETM qui y étaient associés. Les expériences sur sédiments anoxiques de Caetano et al. (2003), Saulnier et Mucci (2000) et Zheng et al. (2013) montrent ainsi une augmentation très rapide des concentrations en métaux dissous, avec des valeurs maximales atteintes après 20 minutes à une heure de resuspension.

La teneur en oxygène dissous dans l'eau dépend des réactions d'oxydation des espèces réduites, solides et dissoutes dans l'eau porale, et de la vitesse du transfert de l'oxygène depuis l'atmosphère (Morse, 1994; De Jonge et al., 2012). Dans la littérature, la diminution de l'oxygène dissous due à la remise en suspension des sédiments a une durée variable selon les expériences mises en place, et tous les auteurs ne la mesurent pas.

Zheng et al. (2013) observent par exemple que la concentration en oxygène dissous augmente dans l'eau pendant la première demi-heure des expériences de resuspension (hormis avec la plus faible vitesse de vent testée), puis reste à peu près stable pendant les 7,5 heures suivantes. Avec leur protocole, l'apport en oxygène n'est pas limité et la baisse de la quantité d'oxygène liée aux réactions d'oxydation n'est pas visible. Il n'y a cependant aucune relation linéaire entre la quantité d'oxygène et la concentration de métal dissous qui se dégage de leurs résultats.

Au contraire, Caetano et al. (2003) observent une diminution de l'oxygène dissous pendant les 40 premières minutes de leur expérience, puis une augmentation pendant 1h30 pour atteindre de nouveau la saturation. En comparaison, leurs sédiments estuariens sont bien plus riches en AVS (361 $\mu\text{mol/g}$) et en carbone organique (2,4 %) que les sédiments lacustres de Zheng et al. (2013) (4,41 $\mu\text{mol/g}$ et 0,98 %), ce qui entraîne une plus forte consommation d'oxygène par les réactions d'oxydation.

Caetano et al. (2003) observent une augmentation suivie d'une diminution rapide du Fe, Cu et Pb dissous. Lorsque les phases réduites ont été oxydées et que la quantité d'oxygène dissous augmente de nouveau dans les solutions, l'augmentation du potentiel redox favorise la précipitation des oxyhydroxydes de fer et de manganèse qui piègent les ETM sur leurs surfaces par adsorption.

Ye et al. (2013) montrent que les plus fortes concentrations en As, Cr, Fe, Ni et Pb sont obtenues dans des expériences de resuspension en conditions réductrices. Ces concentrations diminuent quand le potentiel redox augmente dans les solutions. De même, Atkinson et al. (2007) ont comparé la resuspension de sédiments dans des eaux à teneurs en oxygène dissous de 2,9 et 6 mg/L et le Pb est relargué en plus grande quantité avec la teneur en oxygène la plus faible.

Dans l'étude de Saulnier et Mucci (2000) sur des sédiments anoxiques, Mn et As restent plus longtemps en solution que Fe, ce qui reflète l'évolution cinétique et les phénomènes de compétition des processus de relargage/piégeage des ETM par les phases solides en suspension. Pour ces auteurs, la quantité de fer remise en solution est remobilisée au cours de la première heure de l'expérience pour former des oxyhydroxydes. En revanche, la précipitation du Mn sous la forme d'oxyhydroxydes ne devient prédominante qu'après la première semaine de l'expérience, et la majorité de l'arsenic serait adsorbée par les oxyhydroxydes de Mn plutôt que par les oxyhydroxydes de Fe.

Caille et al. (2003), mesurent des concentrations maximales de fer et en aluminium après un jour d'agitation, en plomb après 12 heures, et en zinc après 14 jours, tandis que le cuivre augmente pendant les 76 jours d'agitation. Il y a donc une ré-adsorption plus lente du zinc que du plomb. Le comportement du cuivre pourrait être expliqué par son affinité avec la matière organique dissoute ou avec les ions carbonates (Caille et al., 2003).

1.3.2. MODÈLES GÉOCHIMIQUES

Dans les études des ETM dans l'environnement, des programmes informatiques comme Visual MINTEQ et PHREEQC sont parfois utilisés pour calculer la spéciation géochimique des éléments en solution, la complexation des ETM sur certaines surfaces solides, ou encore les indices de saturations de minéraux (Parkhurst et Appelo, 1999, 2013). Comparé à PHREEQC, Visual MINTEQ intègre deux modèles (NICA-Donnan et Stockholm Humic Model) qui permettent en outre de calculer la complexation des métaux avec les substances humiques solides et dissoutes.

PHREEQC et Visual MINTEQ peuvent être utilisés pour l'interprétation des données expérimentales obtenues avec les expériences de resuspension. Caille et al. (2003), qui étudient la solubilisation de plusieurs métaux pendant la resuspension d'un sédiment anoxique (23.3 g de sed.sec/L de 1 à 77 jours), ont par exemple utilisé le modèle MINTEQA2 pour estimer la spéciation des éléments dissous et les indices de saturation de la calcite et des oxyhydroxydes de fer et d'aluminium dans leurs échantillons.

Cependant, les processus inclus dans ces modèles sont basés sur des réactions considérées à l'équilibre, c'est-à-dire que leurs cinétiques ne sont pas prises en compte. Cette condition peut être remplie pour les réactions qui impliquent les espèces dissoutes (complexation-décomplexation, réactions acide-base ou redox...), mais les cinétiques des réactions d'échange entre la phase solide et la phase dissoute (précipitation-dissolution, adsorption-désorption) peuvent être bien plus lentes. En particulier, la cinétique des échanges aux interfaces solide-liquide peut être un facteur significatif dans l'évaluation de processus intervenant lors d'opérations transitoires telles que les vidanges.

1.4. OBJECTIFS DE LA THÈSE

Pour limiter l'impact des opérations de vidanges des retenues sur l'environnement aquatique, il est essentiel de pouvoir anticiper la remobilisation des ETM des sédiments vers la phase dissoute. Prévoir ces changements de spéciation/répartition nécessite de comprendre puis de modéliser les réactions d'échanges qui se produisent entre les phases solides et la phase dissoute lors de la resuspension des sédiments, et d'en évaluer les cinétiques.

Afin de répondre à cet objectif, ce travail de thèse financé par EDF et réalisé au laboratoire CEREGE s'est articulé sur trois étapes :

1) Caractériser les sédiments des retenues et la répartition des ETM dans ces sédiments :

Les caractéristiques physico-chimiques des sédiments (granulométrie, teneurs totales en ETM, teneur en carbone organique, phases cristallines majeures, chimie de l'eau porale...) doivent être mesurées car elles sont un des paramètres de contrôle du relargage. La répartition des ETM dans plusieurs fractions sédimentaires solides peut notamment être estimée grâce à des extractions chimiques, et sera considérée comme représentative des "conditions initiales" avant resuspension.

Cette caractérisation donne des informations importantes pour l'interprétation du suivi des ETM pendant les expériences de resuspension, mais également pour le travail de modélisation de ces données.

2) Étudier l'évolution des teneurs en ETM dissous durant la resuspension des sédiments :

Des expériences de resuspension des sédiments ont été réalisées en laboratoire pour quantifier le relargage d'ETM au cours du temps. Elles ont été conduites dans des conditions proches de celles des vidanges en termes de quantité de matière en suspension et de durée et d'évolution des paramètres Eh-pH. Elles doivent permettre d'identifier les réactions majeures responsables d'un changement de répartition solide-dissous des ETM, mais également d'évaluer l'influence de certains paramètres (comme la concentration de particules en suspension, la durée de resuspension, les caractéristiques des sédiments et de l'eau porale ou la chimie de la colonne d'eau) sur ces réactions.

3) Modéliser les réactions cinétiques d'adsorption-désorption et précipitation-dissolution mises en œuvre.

Dans le but d'étendre le champ de prédiction des études en laboratoire, les données issues de ces deux premières étapes seront ensuite utilisées pour calibrer un nouveau modèle de spéciation géochimique adapté à la problématique des vidanges de retenues. Ce modèle, développé par EDF sur la plateforme Ecolego®, permettra d'appliquer des constantes cinétiques (au lieu des constantes d'équilibre) à certaines réactions d'échange entre les phases sédimentaires porteuses d'ETM et la phase dissoute. Les données expérimentales serviront à calibrer ces constantes cinétiques.

I.4.1. ORGANISATION DU MANUSCRIT

Le manuscrit de thèse s'organise de la manière suivante : les trois retenues dans lesquelles ont été prélevés l'eau et les sédiments sont décrites dans le Chapitre II, puis les méthodes de prélèvement et d'analyse, ainsi que le protocole des expériences de resuspension, sont exposés dans le Chapitre III. Le travail réalisé sur la retenue des Mesches a fait l'objet d'un article et est présenté sous cette forme dans le Chapitre IV. Les résultats obtenus pour les deux autres retenues, Queuille et Rochebut, qui sont comparables du point de vue de leur localisation et des caractéristiques principales des sédiments, seront développés dans le Chapitre V. Enfin, le Chapitre VI présente le travail réalisé sur le modèle de spéciation géochimique construit par EDF et intégrant des paramètres cinétiques.

CHAPITRE II : SITES D'ÉTUDE

Les sédiments étudiés dans cette thèse proviennent de trois retenues choisies par EDF. Il s'agit de la retenue des Mesches dans le sud de la France (Alpes Maritimes), et des retenues de Queuille et de Rochebut dans le Massif Central (Puy-de-Dôme et Allier, Figure II-1).



L'activité minière a été importante dans les bassins versants de ces réservoirs qui sont concernés par des problématiques liées aux fortes teneurs en ETM dans les sédiments.

Figure II-1: Localisation des retenues étudiées.

II.1. RETENUE DES MESCHES

Le barrage des Mesches (ou Mesce), haut de 65 mètres, fait partie des grands barrages exploités par EDF et a été mis en service en 1917 (CFBR, 2012). La retenue, profonde d'environ 12 mètres (mesure réalisée en 2007, année à fort déficit hydrologique) a une superficie de 9,5 ha et une capacité utile de 1,05 Mm³. Elle alimente la centrale de Saint Dalmas de Tende, la plus importante de la vallée de la Roya (EDF 2012a et b, Figure II-2).

Le barrage est situé dans le bassin versant de la Roya, à 1 369 mètres d'altitude, au confluent de la vallée de la Minière (encore appelée Val d'enfer ou Inferno) et du Casterino qui se rejoignent pour former la Bione. La vallée de la Minière, longue de 5 km, constitue le déversoir des lacs naturels du Cirque des Merveilles issus du modelé glaciaire, étagés entre 2 100 et 2 200 mètres d'altitude, et également aménagés pour la production d'hydroélectricité (Lanteaume et al., 1990; Collectif association des amis des sources, 1996).

Le bassin versant de la retenue s'étend sur 67,5 km². L'amont du bassin est situé en domaine cristallin (granite à enclaves basiques et anatexites). Des conglomérats, grès et arkose permians d'origine mixte (altération du socle et activité volcanique) occupent également une large partie du bassin versant. Sur le socle ou les formations du Permien plissées et érodées reposent des formations triasiques calcaires et dolomitiques. Des cargneules (faciès d'altération par dédolomitisation par des eaux de percolation riches en sulfates) sont associées à d'importantes masses de gypse du trias supérieur. Du calcaire et calcaire dolomitique jurassiques, plus ou moins dolomitisés, sont également présents dans le bassin versant (Figure II-3 A).

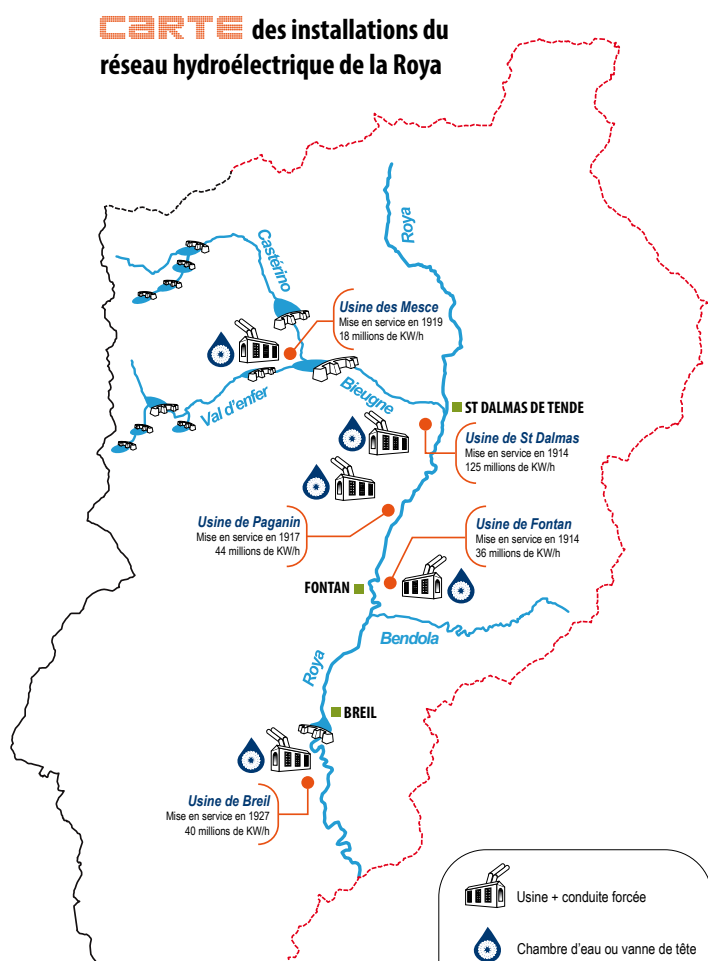


Figure II-2: Localisation générale de la retenue des Mesches (Mesce) dans la vallée de la Roya, EDF (2012 a,b).
 À droite : photographies de la retenue et du barrage des Mesches.

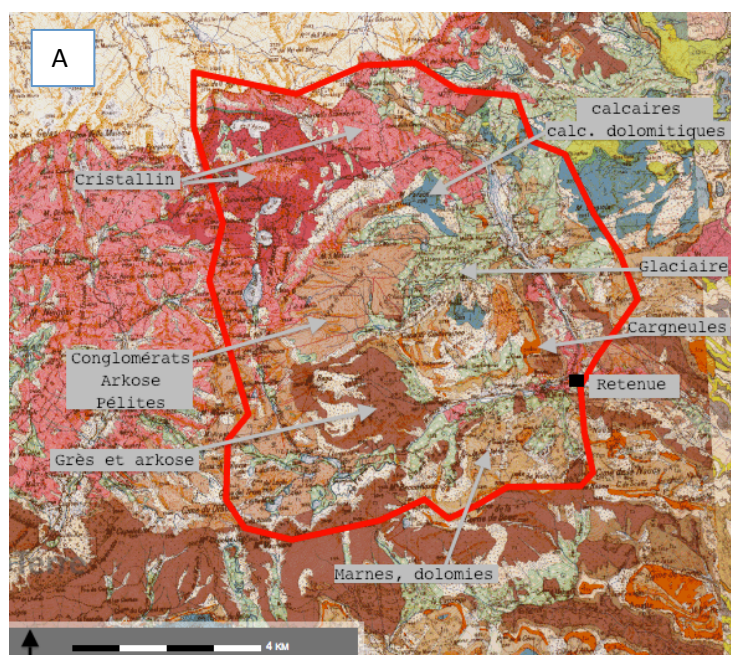


Figure II-3: A) Extrait de la carte géologique (1/50 000) imprimée (BRGM), Infoterre. B) Localisation du Lac des Mesches et des anciens sites miniers de Valauria et Colle Rousse, visualiseur Infoterre, BRGM.

Le bassin versant de la retenue des Mesches est essentiellement occupé par de la forêt et des pâturages et très peu anthropisé. Les seuls sites susceptibles d'être des sources d'ETM sont les anciens sites miniers de Colle Rousse et de Valauria, aujourd'hui abandonnés (Infoterre BRGM, Figure II-3 B).

Peu d'informations sont disponibles à propos du site Colle Rousse. Il s'agissait d'une exploitation artisanale de filons de cuivre (Fiche gîte Colle Rousse FRA-02627, BRGM).

L'exploitation de la mine souterraine de Valauria, dans la vallée de la Minière, à environ 800 mètres de la retenue, a été bien plus importante (Figure II-4). Elle aurait fourni entre 1906 et 1927 environ 40 000 tonnes de concentrés de zinc (teneurs de 50 % de Zn et 40 g/t de Ag), et 5 000 tonnes de concentrés de plomb (teneurs de 65 % de Pb et 800 g/t de Ag; Lanteaume et al., 1990). Les amas et lentilles stratiformes du gisement comportent une vingtaine d'espèces minérales dont les principales sont la blende (sulfure de zinc) et la galène (sulfure de plomb). La gangue est constituée de silice, calcite, barytine et la pyrite est assez abondante (Lanteaume et al., 1990; Fiche Exploitation et Fiche gîte Valauria FRA-00085, BRGM).



Figure II-4: Ancienne carte postale de la Mine de Valauria.

L'histoire de la mine de Valauria remonte à l'âge du Bronze et se confond avec celle des gravures rupestres de la vallée des Merveilles voisine (BRGM, 1997). L'extraction du plomb argentifère fut ensuite très active avec les Sarrasins au IX^{ème} et X^{ème} siècles et continua au Moyen-Âge. De 1750 à 1927 le gisement fut exploité de manière presque continue, d'abord pour la galène argentifère, puis pour le zinc (Baron, n.d.). À partir de 1906, un téléphérique permettait d'acheminer le minerai depuis la galerie de Valauria vers la laverie de la mine (à proximité de l'actuelle retenue des Mesches) puis vers l'usine de traitement de Saint-Dalmas (Mari et Mari, 1982).

En 1915 la Compagnie Italienne d'Électricité entreprit la construction de la centrale hydroélectrique du lac des Mesches. Le barrage est achevé en 1916 et mis en service en 1917. La production minière atteignit son maximum en 1921, mais la mine fut définitivement fermée en 1927 sous l'effet de l'effondrement des cours du minerai.

Après la deuxième guerre mondiale, EDF a racheté le site minier aval près du lac. Trois grands bâtiments ainsi que des stériles miniers de couleur claire provenant de l'atelier de traitement du minerai sont encore visibles à proximité du lac (Figure II-5).



Figure II-5: Stériles miniers au dessus de la retenue des Mesches, juin 2015.

La dernière inspection décennale de la paroi du barrage et du bon fonctionnement des vannes a eu lieu en septembre 2008 grâce à une vidange complète de la retenue (Figure II-6). La vidange précédente s'était déroulée en été 1998, pendant 4 jours suivis d'une période d'à sec d'environ 50 jours. Des analyses des teneurs en métaux dans les sédiments de la retenue avaient été réalisées en prévision de ces vidanges en 1996 et en 2007 (demandes d'autorisation de vidange, données EDF). Lors de la vidange de 1998, les teneurs en matières en suspension (MES) ont été mesurées 100 mètres en aval du barrage et ont montré un pic important mais de courte durée correspondant au passage du culot, avec un maximum de 23,6 g/L, abaissé à 5 g/L un quart d'heure plus tard. Les concentrations en métaux n'ont pas été mesurées pendant la vidange. Aucune toxicité aigüe n'a été constatée sur la population piscicole.



Figure II-6: Retenue des Mesches vidangée, tiré EDF (2012 a, b).

Dans la demande d'autorisation pour la vidange de 2008 réalisée par EDF CIH-Service Environnement (données EDF, 2007), l'évaluation du risque environnemental pour la qualité de l'eau était basée sur les observations et mesures réalisées en 1996 puis au cours de la vidange de 1998 ainsi que sur des analyses des sédiments des Mesches réalisées en 2007 (données EDF CIH-Service Environnement, 2007).

Les concentrations en ETM dans les sédiments, reportées dans les dossiers de demandes d'autorisation de vidanges, sont présentées dans la Figure II-7. Ces teneurs sont comparées aux indices de qualité des sédiments TEC (Threshold Effect Concentration) et PEC (Probable Effect Concentration) définies par MacDonald et al. (2000) pour les écosystèmes d'eau douce, ainsi qu'au seuil S1 d'évaluation de la législation française. Les sédiments de la retenue présentent des concentrations en Cd, Pb, Zn (et As pour certains points) supérieures aux seuils d'évaluation PEC et S1 (Figure II-7).

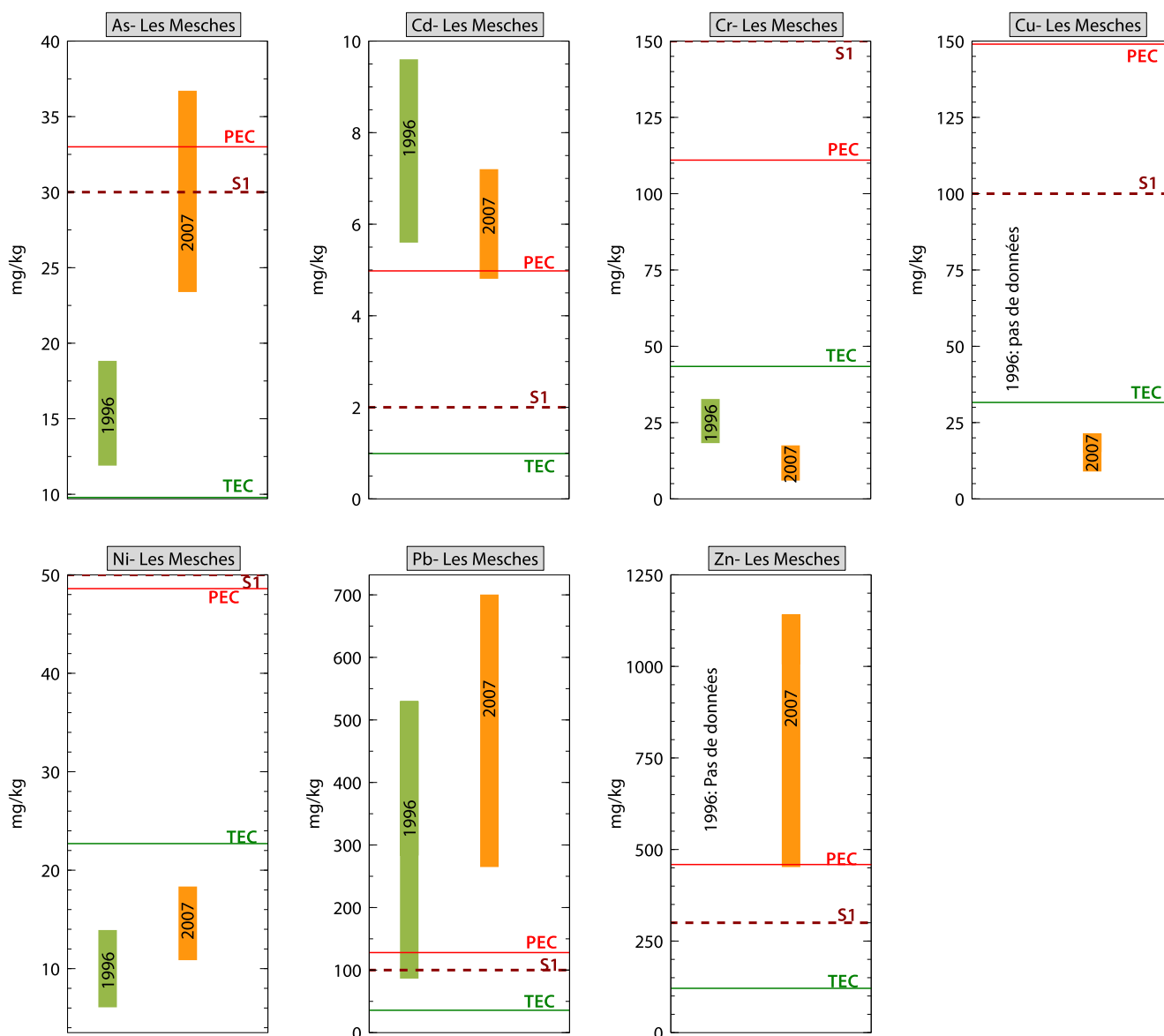


Figure II-7: Teneurs en ETM dans les sédiments des Mesches, issues des demandes d'autorisation de vidanges de 1996 et 2007 (données EDF; 1996: seules les valeurs maximales et minimales sont disponibles; 2007: 3 points analysés dans la retenue). Les teneurs sont comparées aux TEC et PEC de MacDonald et al. (2000) et au seuil S1 pour l'évaluation de la qualité des sédiments.

II.2. RETENUE DE QUEUILLE

La retenue de Queuille est située à une trentaine de kilomètres au nord-ouest de Clermont-Ferrand. Dans les Gorges de la Sioule (domaine non calcaire), le barrage des Fades-Besserves est au confluent de la Sioule et du Sioulet, à 505 m d'altitude. La Sioule alimente plus en aval la retenue de Queuille à 425 m d'altitude (Figure II-8). Les deux retenues forment le complexe hydroélectrique de Fades-Queuille. La retenue de Queuille a une capacité de 6 millions de mètres cubes et une surface de 36 ha (CFBR, 2012). Sa profondeur maximale est de l'ordre de 30 m. La géologie du bassin versant comporte principalement des granites, granodiorites et diatexitites.

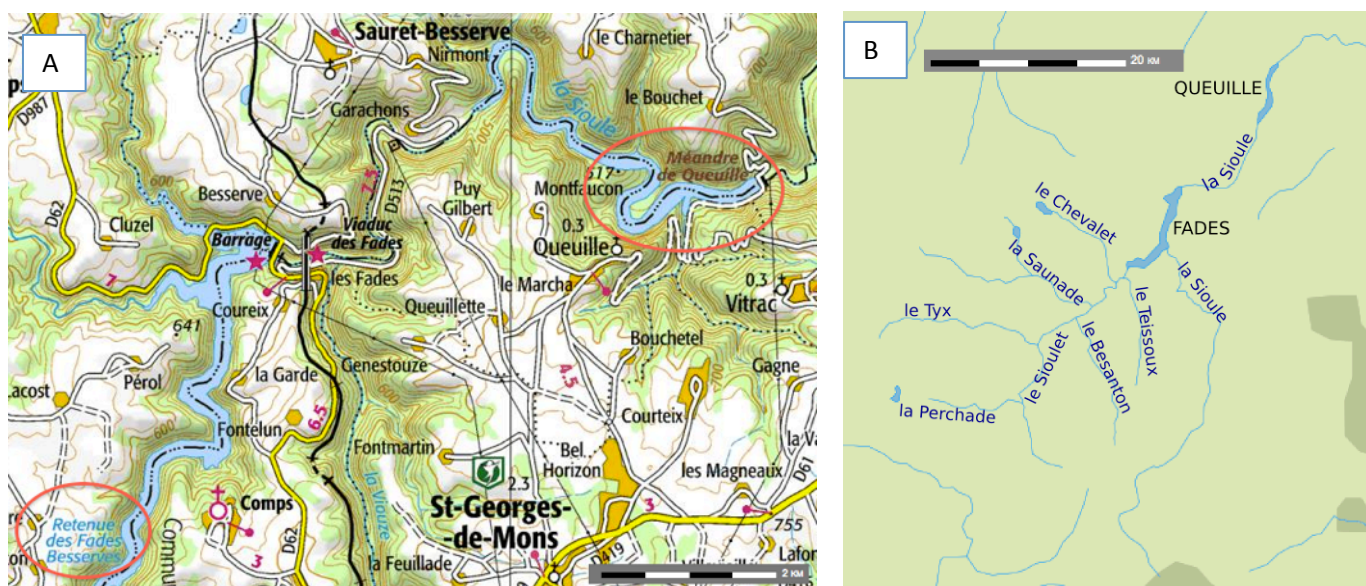


Figure II-8: A) Carte des retenues des Fades-Besserves et Queuille (visualiseur Infoterre, BRGM). B) principaux cours d'eau alimentant les retenues de Fades-Besserves et Queuille.

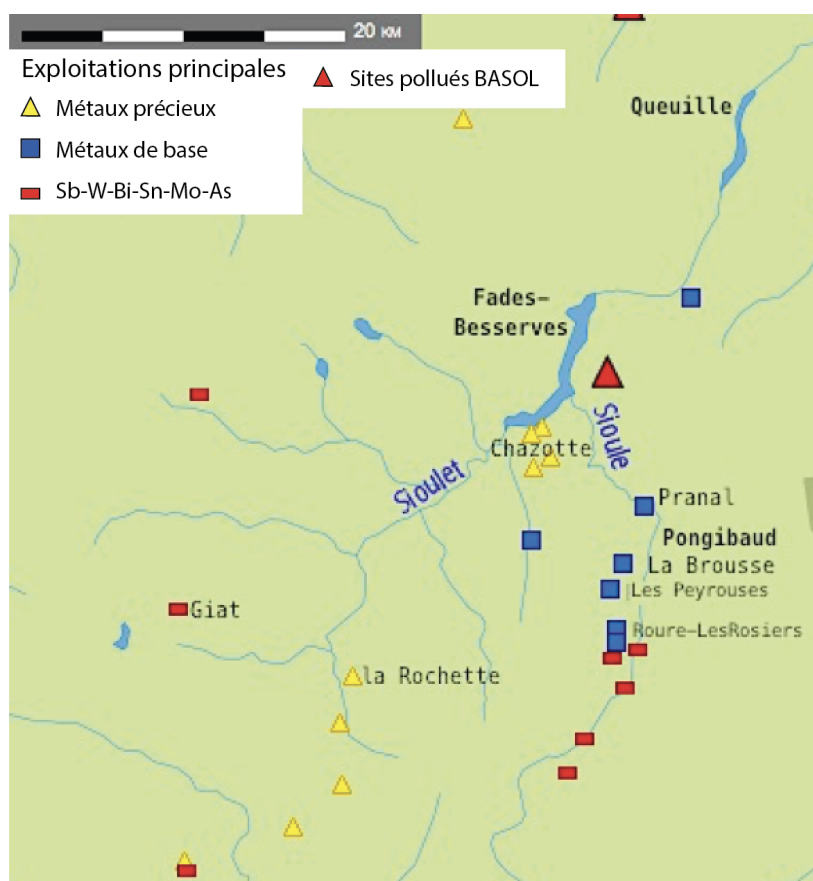


Figure II-9: Localisation des retenues des Fades-Besserves et de Queuille ainsi que des ressources minérales (mines, gisements, gîtes et indices, infoterre BRGM).



Figure II-10: Carte postale: Les anciennes Mines de plomb argentifère de Pranal et la Sioule et photographie d'un des terrils miniers de la mine de la Roure, tiré de BRGM (2010).

Le bassin versant de la retenue de Fades-Besserves est le siège d'une agriculture plutôt extensive, orientée principalement vers l'élevage avec une surface relative en prairies de l'ordre de 46 % (SAGE de la Sioule, 2009). L'activité industrielle est peu développée sur le bassin de la Sioule (SAGE de la Sioule, Évaluation environnementale, 2012). Les anciens sites industriels reportés dans la base de données BASIAS sont pour la plupart d'anciennes décharges communales et stations-service avec quelques industries et commerces. Des rejets industriels de cuivre et zinc existent dans le secteur de Saint-Pourçain-sur-Sioule (activité viticole, galvanisation) mais ce secteur est bien en aval des retenues de Fades et Queuille.

La qualité des eaux superficielles dans cette partie amont du bassin de la Sioule est globalement bonne pour de nombreux paramètres (matières organiques, phosphore, pesticides), cependant les résidus d'anciennes exploitations minières sont une source de pollution reconnue pour les eaux de la Sioule ainsi que pour les sédiments des Fades-Besserves et de Queuille (SAGE de la Sioule, Évaluation environnementale, 2012; MISEN, 2012; SAGE de la Sioule, PAGD, 2014). De fortes teneurs en ETM, principalement en plomb, cuivre et arsenic sont signalés dans les sédiments de la haute Sioule (SAGE de la Sioule, Évaluation environnementale, 2012; SAGE de la Sioule, PAGD, 2014).

La densité des anciennes exploitations est importante dans ce secteur (Bril et Floc'h, 2001) et de nombreuses anciennes mines de plomb (district de Pontgibaud), d'arsenic (Giat), de fluor (La Rochette, Chazotte) sont recensées dans le bassin versant (Figure II-9, Infoterre BRGM).

Plusieurs gisements de plomb argentifère furent exploités dans le secteur de Pontgibaud qui fut au 19^{ème} siècle le principal centre de production de plomb argentifère de France (environ 50 000 tonnes de plomb-métal et 100 tonnes d'argent produites, essentiellement entre 1850 et 1897 (Marroncle, 2004). La composition des minéralisations du district de Pontgibaud est variable en fonction de la localisation des gisements. De manière générale, la paragenèse est dominée par la pyrite et la marcasite, associées à l'arsénopyrite (FeAsS), source de l'arsenic dans l'environnement, et à la galène argentifère (PbS) qui était le minéral recherché (Pidon et al., 2016). Des sulfo-arséniures de plomb sont parfois présents et constituent une autre source d'arsenic dans l'environnement. La gangue est constituée de quartz et barytine (BaSO_4) avec localement de la sidérite (FeCO_3). Du cadmium a été décelé en inclusions dans la blende (ZnS ; Barranger, 2008).

Les résidus de minerais issus des laveries, représentant au total environ 200 000 m³ de stériles, étaient traités puis stockés sur quatre sites proches situés dans la haute vallée de la Sioule : Pontgibaud-stade (site de l'usine métallurgique), Roure-les-Rosiers, Barbecot et Pranal (Figure II-10; MISEN, 2012; Formation d'Autorité Environnementale du Conseil général de l'environnement et du développement durable, 2015; Pidon et al., 2016). Des travaux de mise en sécurité ont été réalisés sur le site Pontgibaud stade entre octobre 2013 et avril 2014 (Figure II-11) et sont en projet pour le site de Roure-les-Rosiers. Depuis plus de 150 ans, ces résidus de traitement de minerais ont émis du plomb et de l'arsenic, essentiellement sous forme particulaire, contaminant les sédiments des méandres et des retenues de la Sioule (Cottard, 2009).

Améliorer la connaissance de l'impact des solutions de gestion des sédiments des retenues de Fades-Besserves et de Queuille pour une meilleure maîtrise des pollutions fait partie des objectifs listés dans le SAGE (PAGD) de 2014.



Figure II-11: Évolution du site « Les Fonderies » (principale unité associée à l'usine minéralurgique), Pontgibaud. Tiré de Pidon et al. (2016).

Des analyses de sédiments prélevés en 2013 dans la Sioule et les retenues de Fades et Queuille ont fait l'objet d'un rapport EDF publié en 2014 (EDF, 2014). Des analyses et des expériences de resuspension des sédiments de Queuille avaient également été réalisées dans le cadre du programme ECOSSED (Étude de l'écotoxicité des Sédiments) mené par le Cemagref et EDF entre 1998 et 2000. Ces données sont présentées dans la Figure II-12. Comparés aux seuils TEC et PEC d'écotoxicologie (MacDonald et al., 2000) et au seuil S1 de la législation française, les sédiments de Queuille présentent des teneurs problématiques en arsenic, cadmium, plomb et zinc. Les teneurs en chrome, cuivre et nickel sont intermédiaires entre le TEC et le PEC.

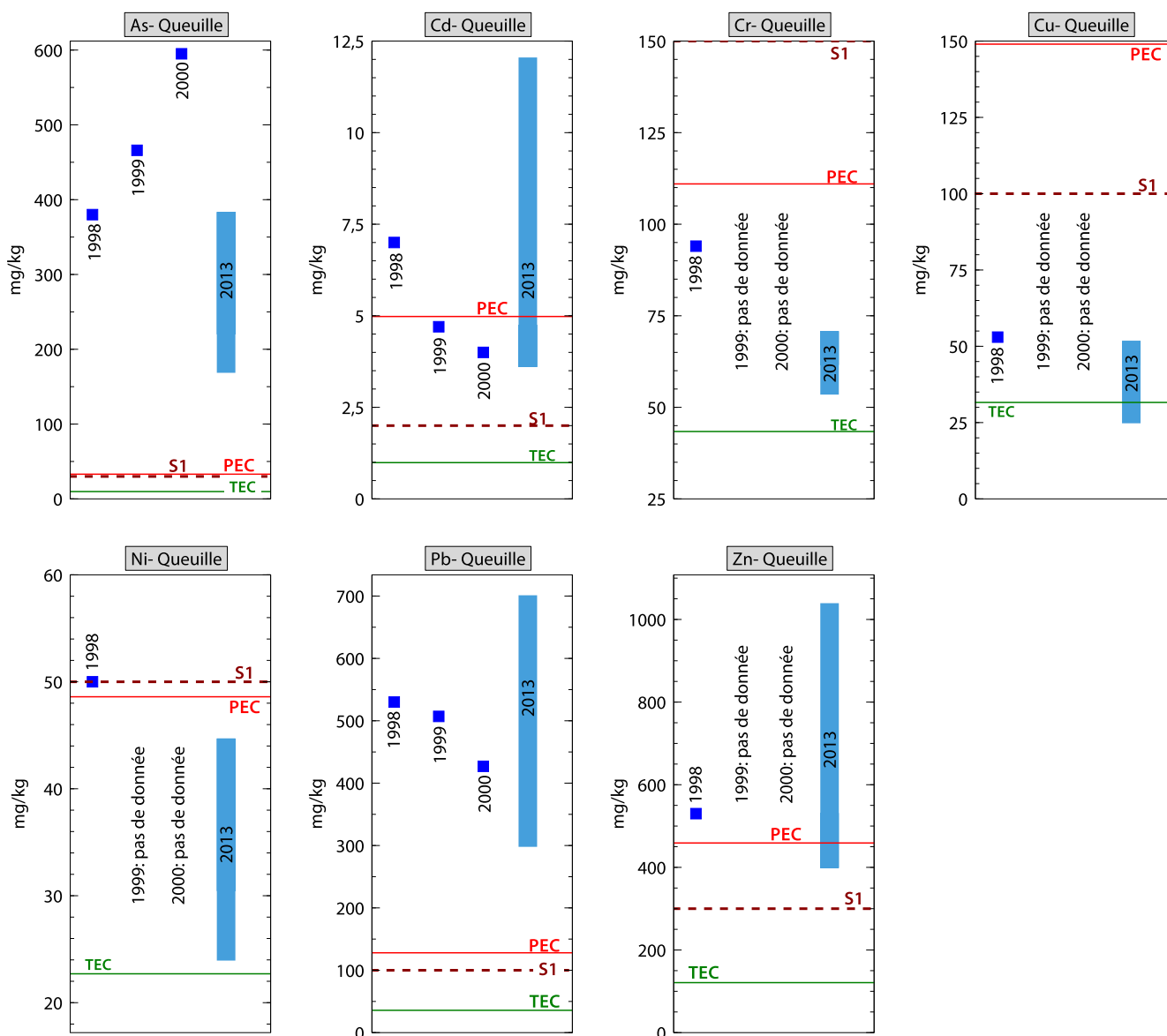


Figure II-12: Teneurs en ETM dans les sédiments de Queuille, issues de EDF, 2014 (prélèvements en 2013, 8 échantillons) et de l'étude du Cemagref (prélèvements de 1998, 1999 et 2000, analyse d'un échantillon moyen issu du mélange d'échantillons prélevés dans la retenue), et comparées aux TEC et PEC de MacDonald et al. (2000) et au seuil S1 pour l'évaluation de la qualité des sédiments.

II.3. RETENUE DE ROCHEBUT

Le barrage de Rochebut, de 48,5 m de haut et mis en service en 1909, se situe à 17 km en amont de Montluçon, au confluent de la Tardes et du Cher. La retenue s'étend sur les communes de Mazirat et de Teillet-Argenty dans l'Allier et de Budelière et d'Evaux-les-Bains dans la Creuse.

Le bassin versant de la retenue de Rochebut est essentiellement rural et l'occupation des sols est dominée par des prairies (53 %) et des forêts (15 %). Les cultures intensives sont accessoires mais l'activité d'élevage y est cependant très développée (Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 2007). Les roches sont principalement des diatexitites, granites, anatexitites et migmatites. Cette lithologie est très proche de celle du bassin versant de la retenue de Queuille. En amont de Rochebut, les teneurs en arsenic sont naturellement importantes en relation avec la nature de ces roches granitiques et elles ont gêné la production d'eau potable (SAGE Cher amont, Évaluation environnementale, 2013). Plusieurs stations-services, garages, dépôts de liquides inflammables ainsi que quelques industries impliquant du matériel métallique sont répertoriés dans la base de données BASIAS (BRGM) dans le

bassin versant de la retenue de Rochebut. Cependant, de même que pour les retenues des Mesches et de Queuille, les sédiments pollués accumulés dans le réservoir sont liés à la présence d'anciens sites miniers.

L'exploitation aurifère a été intense dans cette zone au 20^{ème} siècle, principalement sur les sites des mines du Châtelet (commune de Budelière) et de Villerange (commune de Lussat), mais d'autres sites ont aussi existé dans le bassin versant, plus en amont sur les affluents de la Tardes et à proximité du Cher (Figure II-13; Tableau II-1).

La mine du Châtelet a produit au total 11 tonnes d'or entre 1905 et 1955 (Jacquemin, 2014). L'extraction se faisait par plusieurs puits et galeries. Le traitement des minerais par des procédés de chauffage et de cyanuration permettait ensuite de fixer l'or, présent exclusivement en substitution de l'As dans le réseau de l'arsénopyrite (Johan et al., 1989; Manlius et al., 2009).

Cette exploitation a engendré 300 000 m³ de remblais et stériles regroupés sur une zone de 5 ha au niveau de l'ancien site de traitement (Figure II-14; BASOL n°23.0004, BASIAS LIM2300044), à proximité immédiate de la Tardes et à une douzaine de kilomètres en amont du barrage de Rochebut. En 1998, l'étude de risques menée par l'ADEME sur ces résidus non confinés a révélé de fortes teneurs en arsenic, soulignant le risque de transfert de cet élément vers les eaux de surface. Le site a été réhabilité en 2010-2011 : les déchets dont la teneur en As dépassait 0,5 % (5 g/kg) ont été recouverts d'un revêtement étanche, avec encapsulage pour les plus chargés en As (>30 %) et une digue a été construite pour limiter les risques d'entraînement des résidus miniers vers la Tardes (Figure II-14).

Rejeté dans l'environnement, l'arsenic peut entrer dans la chaîne trophique (formes organiques) et/ou s'accumuler dans les sédiments sous des formes inorganiques (Manlius et al., 2009). Rarement sous forme natif, l'arsenic est associé à d'autres éléments dans plus de deux cents minéraux (Smedley et Kinniburgh, 2002), et se combine en particulier facilement au soufre pour former des sulfo-arséniures et l'arsénopyrite (FeAsS), principal minéral porteur de l'arsenic (Dictor et al., 2004). L'arsenic se rencontre dans des gisements très variés car il est souvent associé à des éléments d'intérêt économique (or, argent, bismuth, cadmium, fer, zinc, cuivre...). Dans les années 1960 une association quasi-systématique de l'arsénopyrite avec l'or est établie, à tel point que ce minéral a fini par devenir un marqueur de gisements d'or (Laperche et al., 2003; Bonnemaïson, 2005). Le fond géochimique en arsenic des eaux de surface en France est de 0,73 µg/L et les rejets d'origines anthropiques sont supérieurs aux contaminations géogènes (Bonnemaïson, 2005). Les principales sources industrielles pour ces eaux seraient les industries extractives (environ 2 300 kg/an en 2006 soit près de 50 % des rejets annuels) alors même qu'elles ne correspondent plus qu'à des anciens sites miniers (Gouzy et Brignon, 2008).

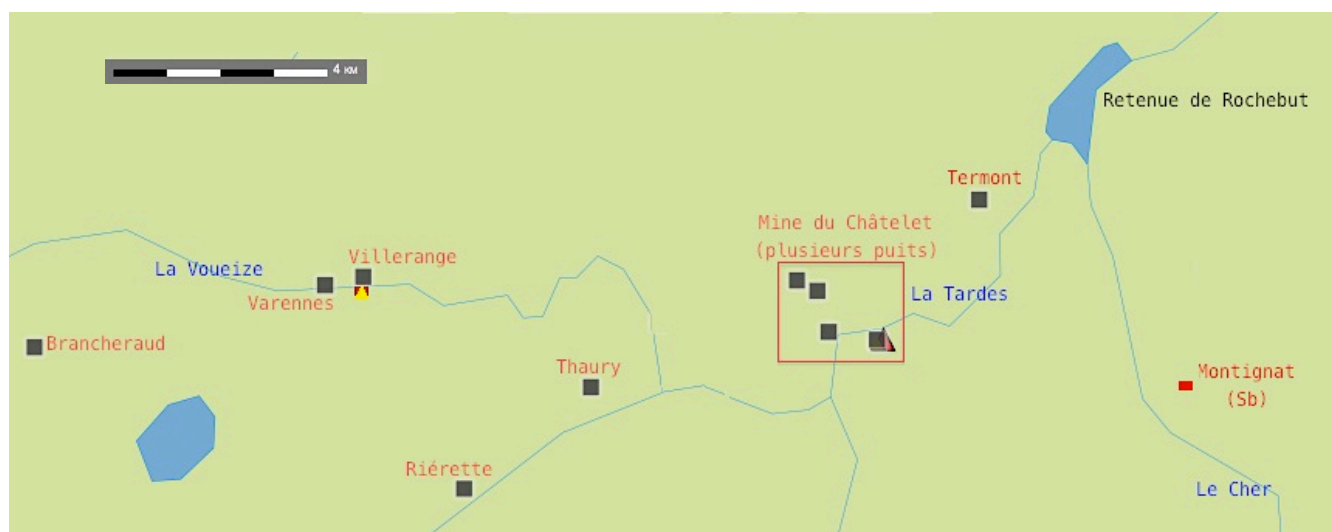


Figure II-13: Gîtes et sites miniers à proximité du barrage de Rochebut (Infoterre BRGM).

Nom usuel	Commune	Activité
Châtelet, puits Maurice Nord	Budelière	Extraction d'autres minerais de métaux non ferreux
Châtelet, puits du Semaphore		
Châtelet, puits du perceur		
Mines d'or du Châtelet		
Mine de Termont		
Mine de Thauray	Chambon-sur-Voueize	Extraction de minerais d'uranium
Gîte minier pour exploitation d'or de Clavaud	Evaux-les-Bains	
Gîte pour exploitation d'uranium	Evaux-les-Bains	
Gîte minier de Villerange pour exploitation d'antimoine	Lussat	Extraction d'autres minerais de métaux non ferreux
Mine de la Riérette	Lussat	
Gîte minier de Varennes	Lussat	Extraction de houille, de lignite et de tourbe
Mine du Chat Cros	Saint-Julien-la-Genete	
Mine de brancheraud	Gouzon	Extraction de pierres ornementales et de construction

Tableau II-1: Liste des anciens sites miniers et carrières dans le bassin versant de la retenue de Rochebut.



Figure II-14: Mine d'or du Châtelet (commune de Budelière). A) Carte postale: vue générale de la mine avec les cuves à cyanuration et le bâtiment central dans lequel était placé le four. B) Photographie des résidus miniers confinés et revégétalisés. C) Photographie aérienne du site réhabilité, clôturé et revégétalisé (Géoportail).

CHAPITRE III : MATÉRIEL ET MÉTHODES

III.1. PRÉLÈVEMENTS

De l'eau et des sédiments ont été prélevés sur chacun des sites pour l'ensemble des mesures et des expériences de resuspension. Ces prélèvements ont été réalisés en juin 2015 dans la retenue des Mesches et en avril 2016 dans les retenues de Queuille et de Rochebut.

L'eau a été prélevée depuis la berge à l'aide d'une pompe pour piézomètre, puis filtrée sur des cartouches en céramique de coupure 0,4 μm . Elle a ensuite été répartie dans des bidons de vingt litres stockés en chambre froide. Quelques millilitres ont été stockés séparément pour l'analyse des éléments traces (acidification par quelques gouttes d'acide nitrique concentré), des ions majeurs et de l'alcalinité. La température, le pH et la teneur en oxygène dissous de l'eau ont été mesurés sur place au moyen d'un appareil multiparamètre Hach.

Les sédiments (10-15 premiers centimètres) ont été prélevés dans chaque retenue par carottage de surface avec un carottier d'interface (UWITEC-CORER, Figure III-1) manipulé à partir d'un petit zodiac. Les sédiments extraits du carottier ont été immédiatement transférés dans des bocaux en verre étanches. Ces bocaux sont rapidement ré-ouverts sur la berge, afin de mesurer le potentiel redox des sédiments, puis ils sont refermés et stockés dans une glacière jusqu'au laboratoire.

Au laboratoire, les sédiments de chaque point de prélèvement sont homogénéisés et répartis en sous-échantillons sous azote dans la boîte à gants. Les sous-échantillons sont conservés en chambre froide dans de plus petits bocaux, qui sont ouverts pour les expériences de resuspension.

Pour une meilleure représentativité, les sédiments ont été prélevés en trois points de chaque retenue. Chaque point a fait l'objet de mesures, mais un seul a été retenu pour réaliser les expériences de resuspension. Une partie des sédiments est utilisée pour les expériences de resuspension, une autre est destinée aux analyses de la phase solide, une dernière est centrifugée afin de mesurer les concentrations en ETM dissous dans l'eau porale.

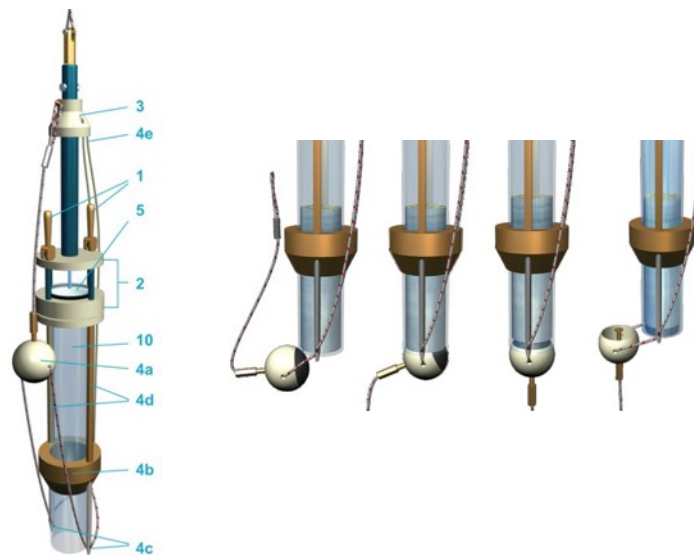


Figure III-1: Schéma du carottier d'interface UWITEC-CORER (<http://www.uwitec.at/html/corer.html>). La partie de droite décrit le système de fermeture automatique par le bouchon lors de la remontée.

III.1.1. LES MESCHES

Trois points (Nord, Central, et Sud; Figure III-2) ont été échantillonnés dans la retenue des Mesches. À l'œil nu, les textures et les couleurs des échantillons sont apparues homogènes.

Le point Nord, à environ 12 m de profondeur, montrait un potentiel redox de +245 mV. Les expériences de resuspension ont été réalisées avec les sous-échantillons des sédiments de ce point.

Le potentiel redox mesuré dans les sédiments prélevés au point central, à 10 m de profondeur, était de +248 mV. Enfin, une plus petite quantité de sédiment a été prélevée dans une zone plus proche de la rive Sud du lac, du côté de l'embouchure de la Minière ("Point Sud"). Le prélèvement a été difficile dans cette partie, le carottier ne pénétrant que très peu dans le sédiment.



Figure III-2: Localisation des zones de prélèvement des sédiments dans la retenue des Mesches en juin 2015 (Point Nord, Central et Sud). Les points M1, M2, M3 ont été analysés dans l'étude d'impact de la vidange réalisée par EDF en 2007.

III.1.2. QUEUILLE ET ROCHEBUT

Trois prélèvements ont été réalisés dans chacune des retenues de Queuille et Rochebut, à des profondeurs respectivement comprises entre 20 et 22 m et 21 et 25 m (Figure III-3 et Figure III-4).

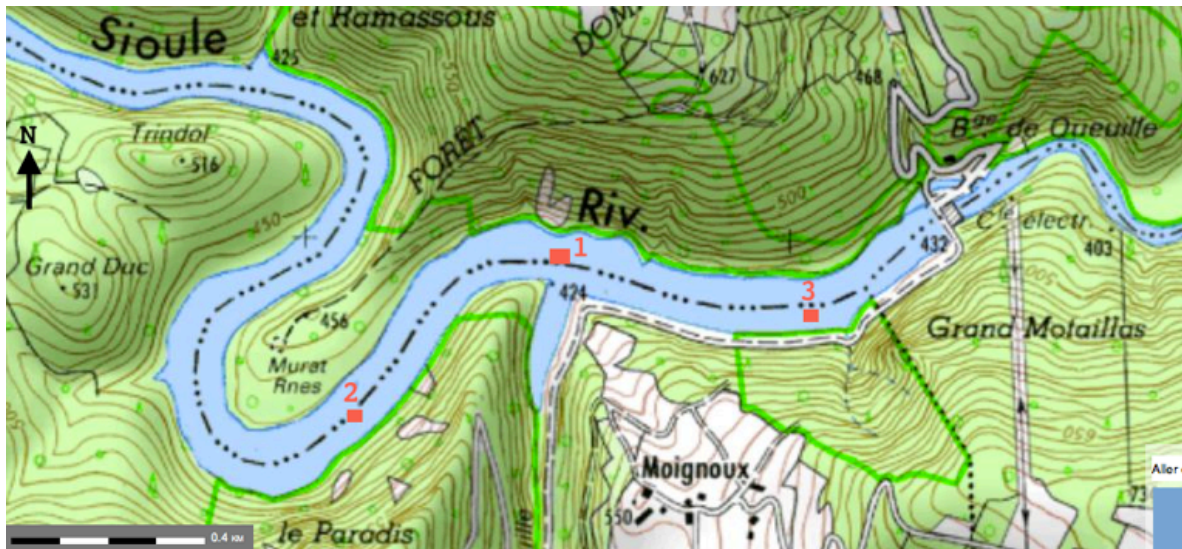


Figure III-3: Localisation des prélèvements de sédiments dans la retenue de Queuille en avril 2016.

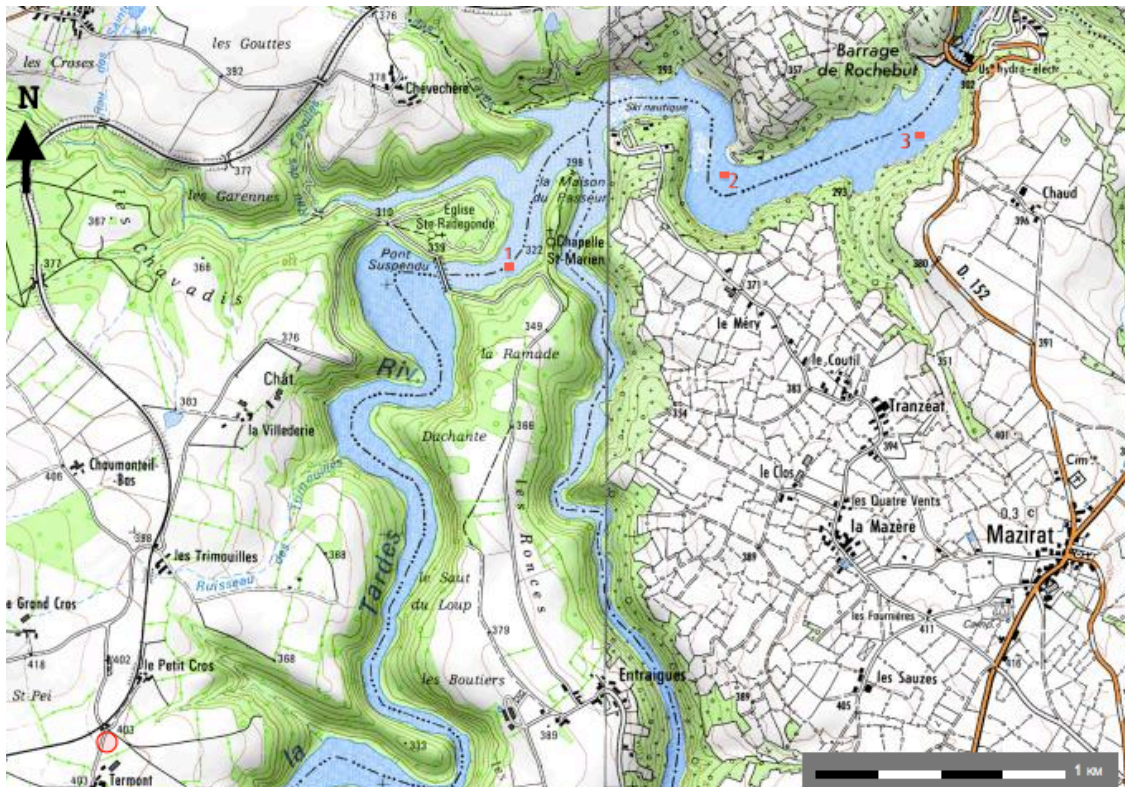


Figure III-4: Localisation des prélèvements de sédiments dans la retenue de Rochebut en avril 2016.

III.2. EXPÉRIENCES DE REMISE EN SUSPENSION DES SÉDIMENTS DE BARRAGE

Huit expériences de resuspension ont été réalisées au total : 4 pour Les Mesches, 2 pour Queuille et 2 pour Rochebut (Tableau III-1). Les sous-échantillons de sédiments utilisés sont ceux du point Nord pour Les Mesches (sous-échantillons ME-1 à 4), du point 2 de Queuille (QU2-1 et QU2-2) et du point 3 de Rochebut (RO3-1 et RO3-2; Figures III-2 à 4).

Retenue	Sous-échantillon	Ratio sédiment/eau et durée de l'expérience	Réacteur utilisé
Les Mesches	ME-1	Expérience 2.7 g/L 120h	Cuve en verre
	ME-2	Expérience 5.0 g/L 3h Arrêté à cause d'un problème d'enregistrement des données redox	
	ME-3	Expérience 5.0 g/L 120h	
	ME-4	Expérience 9.4 g/L 160h	
	ME-5	Expérience 4.7 g/L + Mesure de l'adsorption des ETM sur la paroi de la cuve + Concentrations des ETM dans l'eau porale	
Queuille	QU2-1	Expérience 1.6 g/L 160h	Cuve en verre
	QU2-2	Expérience 5.3 g/L 160h + Mesure de l'adsorption des ETM sur la paroi de la cuve + Concentrations des ETM dans l'eau porale	Cuve en HDPE-fluoré
Rochebut	RO3-1	Expérience 2.1 g/L 160h	Cuve en verre
	RO3-2	Expérience 4.9 g/L 160h + Mesure de l'adsorption des ETM sur la paroi de la cuve + Concentrations des ETM dans l'eau porale	Cuve en HDPE-fluoré

Tableau III-1: Ratio sédiment/eau et durées des expériences de resuspension réalisées dans les réacteurs en verre ou en HDPE-fluoré; synthèse des sous-échantillons utilisés pour les différentes analyses et expériences.

III.2.1. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

Les expériences de remise en suspension des sédiments sont réalisées dans un système de bioréacteur Applikon constitué d'une cuve en verre¹ de 3 litres, fermée par un couvercle en acier inoxydable, et d'un moniteur de mesure des variables (*ez-Control*; Figure III-5). Une pompe avec un tuyau d'aération et un bulleur d'aquarium ont été ajoutés au système pour l'aération.

Le couvercle soutient un moteur qui entraîne une tige à deux hélices pour l'agitation (jusqu'à 200 rpm). Un agitateur magnétique est également placé sous la cuve comme système d'agitation supplémentaire. Un tube inséré dans le couvercle permet de réaliser des prélèvements 4 cm au-dessus du fond de la cuve (Figure III-6). Il est prolongé au-dessus de la cuve par un tuyau souple auquel est raccordée une seringue. Quatre sondes sont fixées sur le couvercle et servent à mesurer à continu : le potentiel redox et en même temps la température (Hamilton, Polilyte Plus ORP Arc 225); la température seule (PT100 sensor); la quantité d'oxygène dissous (AppliSens 235mm); le pH (AppliSens Gel 235mm). La sonde pH est calibrée avant chaque expérience à l'aide de trois solutions tampon de pH 4, 7 et 10. La mesure de potentiel redox est contrôlée à l'aide d'une solution pour laquelle $E_h = 220\text{mV}$.

Hormis pour le potentiel redox, les mesures sont directement lisibles sur l'écran du moniteur de contrôle *ez-Control* relié à l'ordinateur. Les données sont écrites dans des fichiers sur l'ordinateur par le biais des logiciels Hamilton Device Manager (HDM) et BioXpert Lite (BXL) qui enregistrent respectivement le potentiel redox et la température d'une part et le pourcentage d'oxygène dissous, le pH et la température d'autre part. Les valeurs de potentiel d'oxydoréduction sont relatives à l'électrode à hydrogène de référence.

¹ Pour les expériences de resuspension Queuille-5.3 g/L et Rochebut-4.9 g/L, la cuve en verre a été remplacée par des bouteilles en HDPE-fluoré de mêmes dimensions dont le goulot a été découpé afin de pouvoir y poser le couvercle de la cuve.



Figure III-5 : Système de Bioréacteur Applikon (cuve, couvercle, système d'agitation, ez-Control).

Volume	3 L
Diamètre interne Dr	13 cm
Diamètre de l'hélice Di	4,4 cm
Distance H1 2ème hélice—fond de la cuve	4,4 cm
Distance entre les deux hélices H2	~ 10,5 cm
Hauteur du liquide H3	H3 max = 25 cm

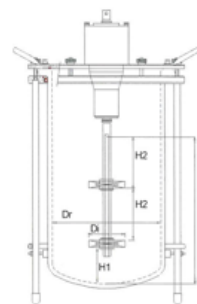


Figure III-6 : Dimensions de la cuve du bioréacteur Applikon.

III.2.2. PROTOCOLE

III.2.2.1. RINÇAGE DES PAROIS DU RÉACTEUR

Les parois de la cuve, les tubes de prélèvement et d'aération et l'hélice, ainsi que les seringues en plastique et en verre servant à prélever les échantillons sont soigneusement lavés à l'acide nitrique 5 %. Tout le matériel est ensuite rincé à l'eau milliQ à plusieurs reprises. En fin de rinçage, la cuve est remplie d'eau milliQ, fermée avec le couvercle, et les sondes et l'agitation et l'aération sont mises en marche. Le pH est contrôlé afin de vérifier que l'acide nitrique a bien été rincé. Si ce n'est pas le cas, les étapes de rinçage à l'eau milliQ et remplissage pour le contrôle sont répétées.

L'adsorption des ETM sur la paroi en verre pendant les expériences de resuspension était potentiellement un biais qu'il fallait tester. Il n'a cependant pu être testé qu'après avoir réalisé les premières expériences (quatre sur les Mesches, une sur Queuille, et une sur Rochebut). À l'issue de celles-ci, une expérience spécifique de resuspension a été refaite avec les sédiments des Mesches dans les mêmes conditions que les autres expériences réalisées (sous-échantillon ME-5; 4,7 g/L de sédiments en suspension pendant 120h; Tableau III-1). La paroi en verre a été rincée plusieurs fois à l'eau ultra-pure avant et après resuspension, puis de nouveau avec 250 mL d'acide nitrique 2 mol/L. Les concentrations en ETM ont été mesurées dans ces solutions de rinçage acides. Il est important de noter que les éléments ainsi récupérés sur la paroi après resuspension ne sont pas forcément des éléments dissous adsorbés sur le verre, il peut également s'agir de particules colloïdales ou de petites particules solides mal rincées avec l'eau ultra-pure.

Pour les deux dernières expériences de resuspension réalisées avec les sédiments des retenues du Massif Central (Queuille 5.3 g/L et Rochebut 4.9 g/L; Tableau III-1), la cuve en verre du réacteur a été remplacée par des bouteilles de mêmes dimensions en HDPE-fluoré, plus inerte que le verre vis à vis de l'adsorption des ETM. Le haut des bouteilles a été découpé pour pouvoir y poser le couvercle du réacteur qui porte les sondes et le moteur relié aux hélices. Pour ces deux expériences de resuspension, la mesure des quantités d'ETM récupérés sur les parois des bouteilles a été réalisée de la même façon que pour la cuve en verre (ci-dessus), par analyse des solutions de rinçage acide avant et après chaque expérience de resuspension. Le volume de ces solutions a cependant été abaissé à 100 mL au lieu de 250 mL.

III.2.2.2. REMISE EN SUSPENSION

Trois litres d'eau de la retenue filtrée à 0,4 μm sont placés dans la cuve puis l'agitation et l'aération sont mises en marche. L'enregistrement des mesures débute avec des pas de temps de 5 secondes pour le potentiel redox et de 1 minute pour le pH, l'oxygène dissous et la température.

Le système s'équilibre pendant quelques heures sous aération et agitation le temps que les sondes se stabilisent et que l'eau qui était conservée en chambre froide se réchauffe à température ambiante.

Lorsque les mesures sont stables, un premier prélèvement est réalisé puis une masse de sédiment humide est ajoutée dans la cuve. Le pot de sédiment est ouvert juste avant l'ajout et posé sur une balance. Le sédiment est mélangé rapidement puis la masse voulue est introduite dans la cuve à l'aide d'une spatule simplement en soulevant le couvercle, sans arrêt de l'agitation ni de l'aération ni interruption des mesures par les sondes. Le couvercle est ensuite refermé (Figure III-7).

Le pH et le potentiel redox de l'eau porale du sédiment dans le bocal sont mesurés avec les sondes de terrain plongées dans les sédiments. Un peu de sédiment est ensuite réparti dans des pots préalablement pesés, et mis à l'étuve pour le calcul de leur teneur massique en eau.

L'heure d'ajout du sédiment est considérée comme le temps t_0 de l'expérience. Des prélèvements d'eau dans le bioréacteur sont réalisés avec une seringue en verre pour le DOC et une seringue en plastique pour les autres analyses à 2, 5, 10, 30 minutes puis 1h, 1h30, 2h, 5h, 15h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h et enfin 160h après l'ajout du sédiment (hormis pour les premières expériences qui étaient stoppées à 120h).



Figure III-7: Bioréacteur pendant une expérience de resuspension.

III.2.2.3. TRAITEMENT DES PRÉLÈVEMENTS

Environ 20 mL de la suspension sont filtrés à 0,22 μm avec des filtres en cellulose adaptés à la seringue en plastique et sont répartis entre les tubes destinés à la mesure des ETM (5 mL; acidification par 3 gouttes d' HNO_3 ultrapur concentré), de l'alcalinité (10 mL), et des ions majeurs ($2 \times 0,5$ mL).

Pour la mesure du DOC, 10 mL de la suspension sont prélevés avec une seringue en verre puis filtrés à 0,7 μm sur des filtres en fibre de verre GF/F préalablement pesés. Ces filtres sont séchés dans l'étuve, pesés de nouveau une fois secs, puis analysés pour le carbone organique particulaire (voir l'analyse du POC dans les sédiments).

Après les premières expériences et résultats sur les Mesches, il a été décidé de s'intéresser à la phase colloïdale qui pourrait avoir de l'importance. Les colloïdes sont des particules solides de taille nanométrique et de nature variée (Ryan, 2014). Elles ne sédimentent qu'après floculation dans certaines conditions géochimiques, mais elles sont comptabilisées dans la fraction dite dissoute, inférieure à 0,2 μm . Ces colloïdes peuvent aussi se former par précipitation. Durant les expériences sur Queuille et Rochebut, certains points de prélèvement ont donc fait l'objet d'une mesure spécifique : 5 mL d'échantillons filtrés à 0,22 μm ont été à nouveau filtrés à 0,02 μm sur des filtres à base d'alumine Whatman Anotop, ils ont ensuite été acidifiés et analysés pour les teneurs en ETM.

III.3. MESURES SUR LA PHASE DISSOUE

Ces mesures ont été réalisées sur l'eau des lacs et les échantillons liquides prélevés au cours des expériences de remise en suspension.

Les échantillons d'eau porale ont été prélevés dans les sous-échantillons de sédiments ME-5, QU2-2 et RO3-2 (Tableau III-1) par centrifugation à 3000 tr/min pendant 15 minutes, puis filtration à 0,22 μm et acidification. Les concentrations totales en ETM et en fer II ont été mesurées dans ces eaux porales. Pour éviter la précipitation des hydroxydes, l'ouverture des pots de sédiments, le remplissage des tubes à centrifuger et l'étape de filtration ont été réalisés sous azote.

III.3.1. ALCALINITÉ

L'alcalinité est la somme des ions conjugués d'acides faibles ou de bases faibles, c'est à dire la somme d'espèces actives du point de vue acido-basique à laquelle est soustraite la concentration en H^+ . Dans la plupart des eaux naturelles de surface, HCO_3^- est la base principale, c'est à dire que la quantité des autres bases CO_3^{2-} et OH^- est négligeable et que l'alcalinité peut être approximée en pratique par $\text{Alcalinité} = [\text{HCO}_3^-] - [\text{H}^+]$.

Les mesures de l'alcalinité ont été réalisées avec un microtitrateur Metrohm dans les deux semaines qui suivaient le prélèvement des échantillons. Le pH-mètre est calibré régulièrement avec des solutions tampons de pH 10, 7 et 4. Le volume d'échantillon nécessaire est de 10 mL ce qui est suffisamment petit pour limiter le volume d'échantillon à prélever à chaque pas de temps pendant les expériences de remise en suspension.

Le principe de la mesure est le même que pour une titration classique (tracer la courbe du pH en fonction du volume d'acide titrant ajouté) mais avec des volumes plus faibles et un enregistrement automatique des valeurs de pH. L'acide titrant utilisé est de l'HCl 0,1 mol/L, la titration se termine quand le pH atteint 3.

Des solutions étalons de HCO_3^- entre 40 et 80 mg/L sont préparées à partir de NaHCO_3 afin de vérifier la justesse et la reproductibilité de la méthode (Figure III-8).

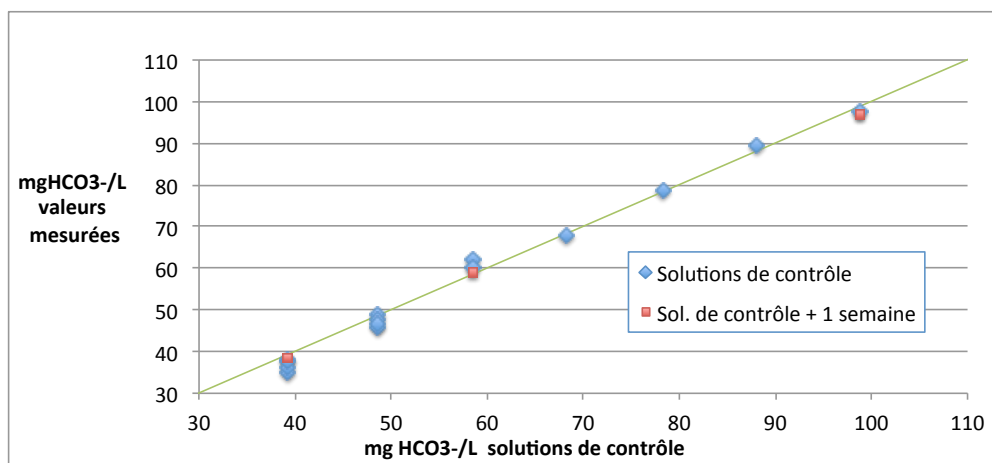


Figure III-8: Mesures de l'alcalinité par microtitration dans les solutions de contrôle, les concentrations mesurées sont en ordonnée, les concentrations théoriques sont en abscisse.

III.3.2. CARBONE ORGANIQUE DISSOUS (DOC)

Le DOC a été mesuré au laboratoire PROTEE de l'Université de Toulon avec un analyseur Shimadzu TOC-V_{CSH}. L'appareil prélève 3 mL d'échantillon liquide dans les tubes en verre et élimine le carbone inorganique par un bullage interne de 1,5 minute dans de l'HCl 1,5 %. L'échantillon est ensuite injecté dans un tube de combustion chauffé à 680°C dans lequel circule de l'air purifié (gaz vecteur). Le carbone total (ici organique) est oxydé et transformé en CO₂. Un détecteur mesure la quantité de CO₂ produite et l'aire du pic est associée à la concentration en carbone à l'aide d'une courbe de calibration calculée à partir d'une gamme de solutions standard.

III.3.3. CATIONS ET ANIONS MAJEURS

Les concentrations en cations et anions majeurs sont mesurées séparément par électrophorèse capillaire de zone libre (Agilent 7100-A) dans des échantillons de 500 µL filtrés à 0,22 µm non acidifiés.

L'électrophorèse capillaire est composée d'un générateur de haut voltage, deux électrodes, un réservoir d'électrolyte et un capillaire (barefused silica, diamètre interne 50 µm; longueur 64,5 cm) que traverse un système optique de détection (Figure III-9).

La séparation des ions est réalisée dans le capillaire rempli d'électrolyte et résulte de deux mécanismes de transport induits par l'application d'un champ électrique :

- Un écoulement (électro-osmose) dû à la présence de charges négatives portées par la surface interne du capillaire de silice (groupements silanols ionisés) qui attirent les cations. Lors de l'établissement d'un champ électrique tangentiel à cette interface, les cations présents en excès migrent vers la cathode et entraînent avec eux les molécules de solvant, créant ainsi un écoulement au sein du capillaire (Taverna et al., 2003).

- Le déplacement des espèces chargées vers l'électrode de polarité inverse (électromigration). La vitesse de migration dépend du champ électrique ainsi que de la charge et de la taille des ions à un pH fixé par la composition de l'électrolyte (un ion de charge élevée et de rayon ionique faible sera plus mobile). La séparation des ions à analyser repose donc sur ces vitesses de migration différentes à l'intérieur du capillaire, et la quantification des analytes séparés est effectuée grâce à la mesure de l'absorbance UV.

Les gammes d'étalonnage sont préparées à partir de solutions commerciales multiéléments de concentrations certifiées diluées dans de l'eau bidistillée.

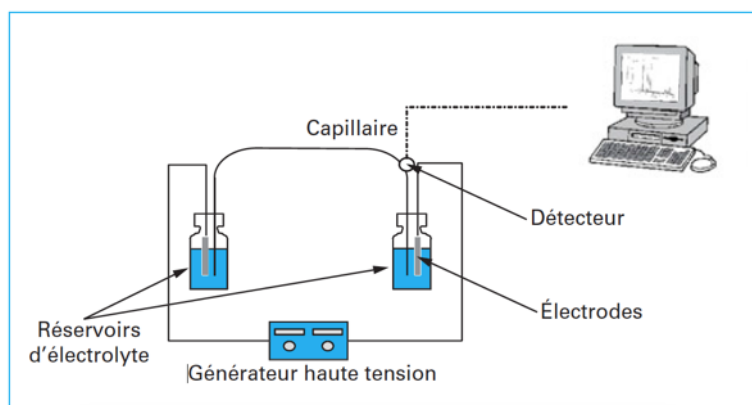


Figure III-9: Schéma d'une électrophorèse capillaire, tiré de Hagège et Huynh (2013).

III.3.4. ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

III.3.4.1. CONCENTRATIONS EN ETM

Les tubes de la marque VWR utilisés pour les échantillons destinés à l'analyse des ETM sont spécifiés sans métaux. Les échantillons prélevés lors des expériences de remise en suspension, ainsi que les extraits issus des mises en solution totales ou partielles des sédiments sont analysés par ICP-MS (inductively coupled plasma–mass spectrometry; Perkin-Elmer NexION 300X). Cette méthode d'analyse est très sensible (limites de détection voisines du ng/L) et très précise (répétabilité inférieure à 5 %). Les gammes d'étalonnage sont préparées par dilution de solutions standard avec de l'acide nitrique (qualité trace metal analysis) à 2 % dans de l'eau ultrapure.

Le principe de l'ICP-MS repose sur le couplage d'une torche à plasma, dont la haute température permet de désolvater, atomiser et ioniser les éléments présents dans l'échantillon, avec un spectromètre de masse qui sépare ces ions en fonction de leur rapport masse/charge. Les solutions à analyser sont injectées dans la torche à plasma (1 600 W) sous la forme d'un aérosol dans un courant d'argon, ce qui transforme tous les éléments chimiques en ions après désolvation et atomisation. Une partie des ions est ensuite échantillonnée et transportée via des cônes d'interface et un déflecteur quadripolaire vers le quadripôle, ou filtre de masse quadripolaire, qui permet de séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge. À un instant donné, seuls les ions présentant un rapport masse/charge spécifique traversent le dispositif pour ensuite être comptés sur le détecteur. Il s'agit donc d'une analyse séquentielle : une commutation très rapide entre les différentes tensions appliquées sur les barreaux du quadripôle permet de mesurer les différents éléments. La répétition de trois mesures permet de calculer une moyenne et un écart type.

III.3.4.2. FER RÉDUIT (Fe II)

Après les expériences sur les Mesches, il a été décidé de mesurer plus particulièrement les quantités de Fe(II)/Fe(III) pouvant être présentes dans les eaux porales. La concentration de fer dissous sous forme réduite (FeII) peut être mesurée par spectrophotométrie selon une méthode adaptée de Viollier et al. (2000) et de Dang (2014) grâce à un réactif contenant de la Ferrozine¹ qui forme avec le Fe(II) un complexe violet dont l'absorbance est maximale à 562 nm.

¹ (3-(2-Pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-p,p'-disulfonic acid monosodium salt hydrate;
MM = 4 92,46 g/mol; Aldrich)

Une gamme d'étalonnage de Fe(III) entre 5 et 100 $\mu\text{mol/L}$ est réalisée à partir de solution standard de 1000 mg/L diluée avec de l'acide nitrique 2 %.

1100 μL d'échantillon ou d'étalon sont placés dans la cuve de 10 mm du spectrophotomètre auxquels sont ajoutés 960 μL d'eau milliQ, 140 μL de solution tampon (pH 4,7 constituée d'acide acétique (CH_3COOH) 1.1 mol/L et d'acétate de sodium (CH_3COONa) 1.1 mol/L) et 300 μL de Ferrozine 0.01 mol/L.

Environ 10 mg d'acide aspartique (la pointe d'une petite spatule) sont ajoutés dans les solutions pour réduire Fe(III) en Fe(II) dans les étalons ou pour mesurer le fer total dans les échantillons.

Pour des raisons pratiques de protocole lors des mesures de Fe(II) dans les échantillons d'eau porale, un temps de réaction de 1h25 est fixé pour tous les échantillons et étalons avant la mesure de l'absorbance à 562 nm avec le spectrophotomètre. Comme la couleur des complexes Fer(II)-Ferrozine évolue au cours du temps pendant plusieurs heures voire plusieurs jours (Kononets et al., 2002), il est important de maintenir le même temps de réaction pour tous les échantillons avant chaque mesure d'absorbance.

III.4. ANALYSE DE LA PHASE SOLIDE

Une partie du sédiment humide homogène est conservée pour la mesure de la granulométrie. Trois autres échantillons sont pesés avant et après séchage à l'étuve à 60°C afin de calculer la teneur en eau du sédiment. Une autre partie du sédiment, séché et broyé dans un mortier en agate, est destiné aux extractions chimiques, à la mesure du carbone organique, et à l'analyse des minéraux majeurs (Figure III-10).

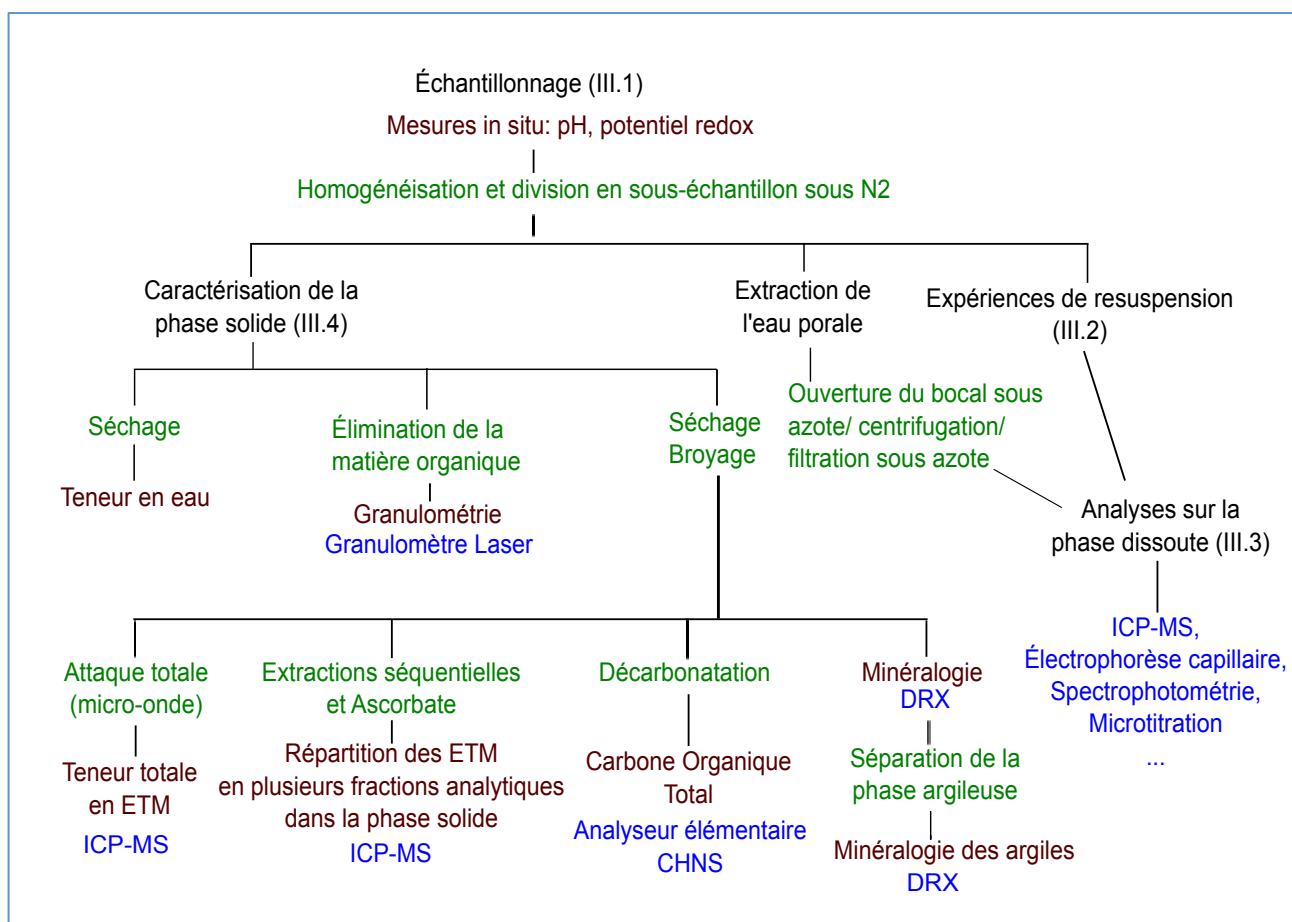


Figure III-10: Utilisation des échantillons de sédiments et synthèse des analyses réalisées.

III.4.1. GRANULOMÉTRIE

La mesure de la répartition de la taille des particules entre 0,04 μm et 2000 μm est réalisée avec un granulomètre à diffraction laser Beckman Coulter LS13320 Multi Wave équipé d'un module pour les échantillons liquides (Aqueous Liquid Module ALM). Le granulomètre comprend une source lumineuse focalisée sur l'échantillon et 126 détecteurs qui mesurent l'intensité des rayons diffractés à différents angles de l'axe optique. Le résultat obtenu est une répartition du volume des particules (en %) entre 117 classes granulométriques allant de 40 nm à 2000 μm .

Les échantillons de sédiments sont homogénéisés par agitation magnétique dans des solutions de défloculant constituées d'un mélange d'eau distillée et d'hexaméthaphosphate de sodium 3 %. La matière organique (débris de feuille, de racine...) est éliminée par une attaque à l'eau oxygénée. Pour ceci, 30 mL de H_2O_2 33 % sont ajoutés à environ 125 mL de chaque solution. Le mélange est agité et chauffé et la réaction d'attaque est considérée comme complète après quelques jours, lorsque l'effervescence disparaît et que les particules décantent. Dix millilitres du mélange sont ensuite prélevés durant une agitation forte et insérés dans la cuve du granulomètre laser. La Figure III-11 reproduit les tailles des grains évaluées sur trois sous-échantillons des Mesches avant et après une attaque à l' H_2O_2 , et l'évolution est notable dans ce cas avec l'élimination des plus grosses tailles.

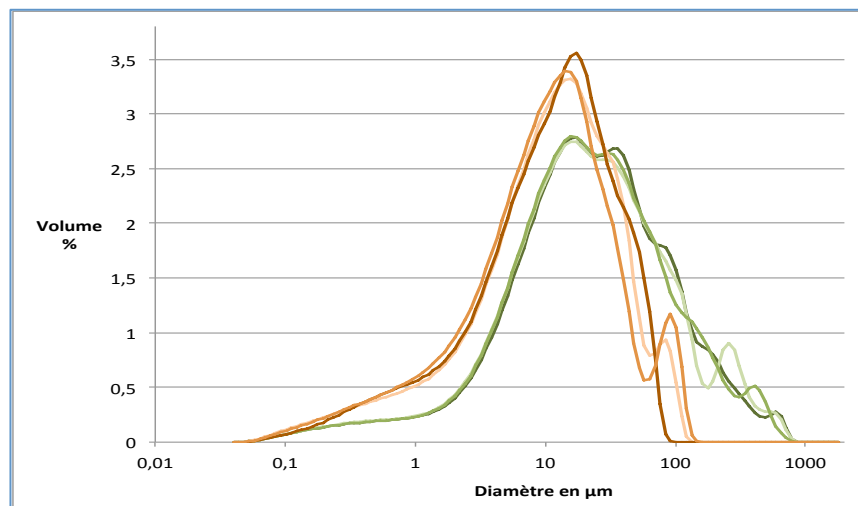


Figure III-11: Distribution moyenne des tailles des particules (échelle log) dans les sédiments des Mesches (sous échantillons ME-1 à 3), avant (en vert) et après (en orange) attaque à l' H_2O_2 .

III.4.2. MINÉRALOGIE

La nature des principales phases minérales est déterminée par diffraction des rayons X (DRX) sur les échantillons de sédiments totaux, ainsi que sur les fractions argileuses de ces échantillons, à l'aide d'un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD $\theta - \theta$ équipé d'un monochromateur arrière, d'un détecteur rapide X'Celerator et fonctionnant avec une anticathode de cobalt. Les rayons X, de longueur d'onde constante (1,79 Å), sont focalisés sur l'échantillon. Les atomes de l'échantillon diffractent ces rayons incidents, et les angles entre le faisceau incident et les directions préférentielles de diffraction sont mesurés. Ces angles, représentés par des pics (appelés raies de Bragg) sur un diffractogramme, sont représentatifs des distances entre les familles de plans atomiques dans les composés cristallisés présents dans l'échantillon, chaque composé cristallisé ayant un ensemble de distances inter-réticulaires caractéristique.

Une première analyse qualitative est réalisée sur le sédiment sec broyé (analyse de poudre). L'identification des phases cristallines s'effectue par comparaison avec des diffractogrammes de référence réunis dans une base de données. Pour identifier un minéral, les trois principaux pics du diffractogramme théorique doivent être présents sur le diagramme expérimental. Le seuil de détection des phases minérales est de l'ordre de 2 % en masse.

Une seconde analyse en DRX est réalisée sur lame après isolement de la fraction argileuse. Il s'agit d'une analyse semi-quantitative puisqu'elle permet de quantifier l'abondance relative des différents minéraux argileux (phyllosilicates) par comparaison de l'intensité des pics principaux sur le diffractogramme.

Pour isoler la fraction argileuse dans les échantillons de sédiments secs broyés, cinq grammes d'échantillon sont tout d'abord décarbonatés avec environ 50 mL d'HCl 5 % légèrement chauffé jusqu'à disparition de l'effervescence. Le contenu des béchers est ensuite transféré dans des tubes à centrifuger avec de l'eau distillée et subit trois rinçages suivis de centrifugation à 4000 tr/min pendant 10 minutes. L'élimination de la matière organique s'effectue ensuite dans ces tubes avec de l'eau oxygénée (H_2O_2), les échantillons sont de nouveau rincés trois fois puis placés dans des béchers avec de l'eau distillée dans un bain d'ultrasons pendant 10 minutes afin de casser les agrégats.

La fraction argileuse est prélevée dans les 4 cm supérieurs de la solution après 3h30 de décantation (loi de Stokes) et centrifugée afin de pouvoir prélever la pâte argileuse à étaler sur les lames.

Trois lames sont réalisées pour chaque échantillon afin de permettre l'identification des argiles : une lame témoin, une lame chauffée à 490°C pendant 4h et une lame exposée à une atmosphère d'éthylène-glycol dans un dessiccateur. L'identification par DRX de ces minéraux en feuillets est en effet basée sur des modifications de leur structure après ces traitements. Le chauffage et l'éthylène-glycol provoquent des changements spécifiques dans les distances entre les plans atomiques (gonflement de la smectite, transformation de la kaolinite), qui se traduisent par le déplacement ou la disparition de certains pics lorsque l'on compare les diffractogrammes (Figure III-12).

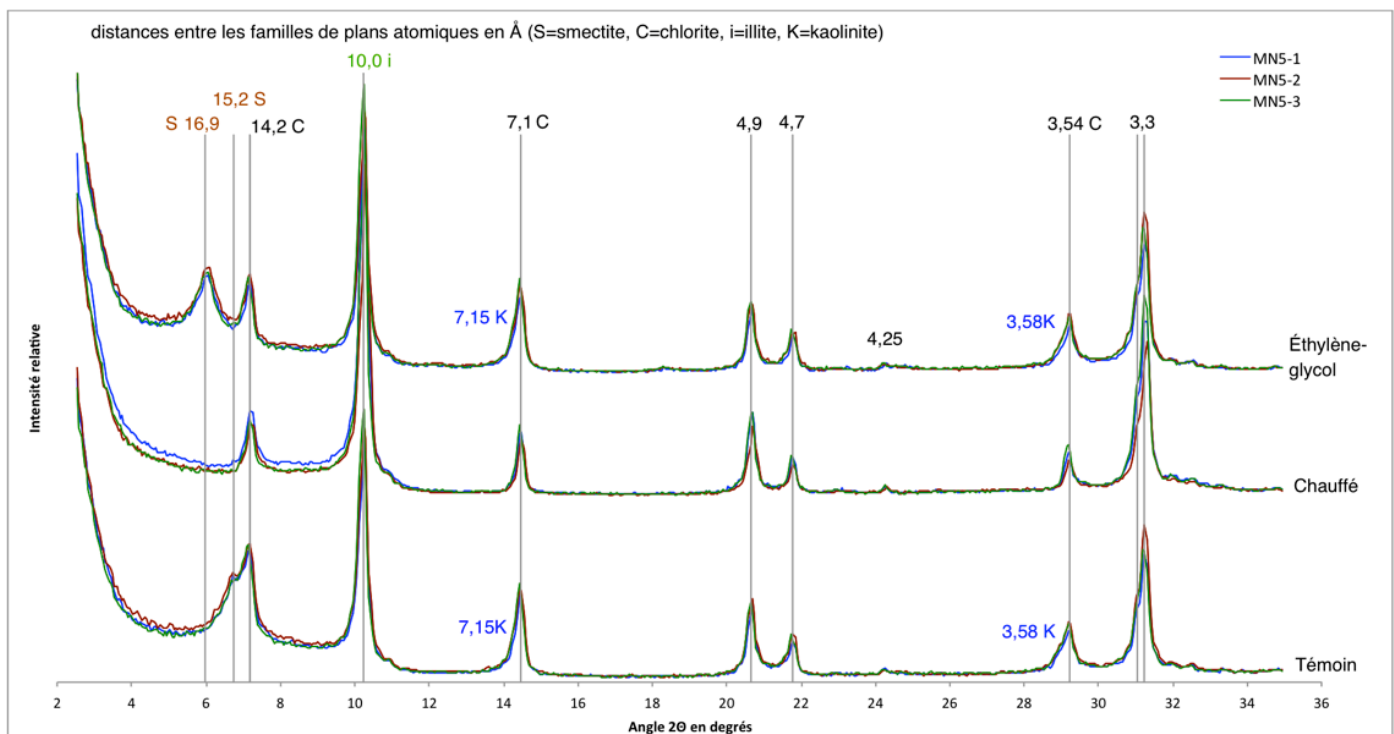


Figure III-12: Diffractogrammes de la fraction argileuse des sédiments des Mesches (lames témoin, chauffée, et exposée à l'éthylène-glycol).

III.4.3. TENEUR EN CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE (POC)

Dans un échantillon de sédiment, il est possible de mesurer la quantité de carbone organique total (COT) par analyse élémentaire. Les teneurs des sédiments en carbone organique total ont été mesurées au laboratoire PROTEE de l'Université de Toulon. L'appareil utilisé est un analyseur élémentaire CHNS Thermo Scientific FLASH 2000 qui fournit une mesure du carbone total (inorganique et organique) par combustion. La mesure du carbone organique doit être effectuée sur des échantillons préalablement décarbonatés avec de l'acide (élimination du carbone minéral).

Pour les sédiments bruts, environ 200 mg de chaque échantillon ont été attaqués à l'HCl 0,2M dans des béchers pendant une vingtaine d'heures (jusqu'à la fin de l'effervescence) puis séchés à l'étuve. Le séchage complet étant difficile dans les béchers, les échantillons gardant une consistance pâteuse ont finalement été transférés dans des verres de montres pour la fin du séchage. Environ 50 mg de sédiments décarbonatés sont placés dans des capsules en étain et analysés.

Les particules récupérées durant les expériences de resuspension ont été filtrées sur GF/F et ont subi une décarbonatation en étant exposées à des vapeurs d'HCl dans un dessiccateur pendant 4 h. Les filtres ont ensuite été pliés dans des feuilles d'étain puis analysés.

Le conditionnement des échantillons dans des capsules ou des feuilles d'étain ainsi que l'apport d'oxygène lors de la chute de l'échantillon dans le tube de combustion permettent de faire augmenter rapidement la température jusqu'à 300°C et d'obtenir une combustion totale (Caria et al., 2007).

III.4.4. ETM DANS LES SÉDIMENTS

III.4.4.1. TENEURS TOTALES EN ETM

Les minéraux et la matière organique des sédiments doivent être dissous pour l'analyse par ICP-MS. Les échantillons solides sont minéralisés en totalité par digestion par des attaques acides et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) dans un système micro-onde Ultra Wave de Milestone.

40 milligrammes d'échantillons secs broyés sont placés dans des tubes en téflon rincés à l'HNO₃ et à l'eau milliQ, puis 3 mL d'HCl et 4 mL de HNO₃ (un jour plus tard) sont ajoutés dans les tubes. De l'eau oxygénée (20 gouttes) est ajoutée progressivement au cours d'une journée afin d'éviter une effervescence trop violente. Les tubes sont rebouchés entre chaque étape pour éviter toute contamination.

En dernière étape, 0,5 mL d'HF sont ajoutés et les tubes sont placés dans le système de digestion micro-onde. La méthode comprend une étape de 10 minutes à 170°C et une étape de 10 minutes à 250°C, la pression est automatiquement régulée pour empêcher l'ébullition. Une fois refroidis, les échantillons sont transférés dans des tubes pour l'analyse par ICP-MS et dilués avec de l'eau milliQ par un facteur 4/6 calculé précisément par pesées.

Un blanc et un sédiment de référence STSD-3 (Stream Sediment Reference-Geological Survey of Canada) sont traités en même temps que chaque séquence d'échantillons.

III.4.4.2. EXTRACTION ASCORBATE

L'extraction ascorbate permet d'évaluer la quantité d'ETM associée aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse amorphes et facilement réductibles. La ferrihydrite, ainsi que les monosulfures de Fe (FeS) qui font partie des AVS, sont par exemple considérés comme solubles dans le réactif ascorbate au contraire de la pyrite, l'hématite, la goethite ou du silicate chlorite (Ferdeman, 1988; Kostka et Luther, 1994; Anschutz et al., 1998).

100 mg de sédiment sec broyé est mélangé pendant 24 h avec 10 mL du réactif ascorbate préparé le jour même, qui contient :

- du bicarbonate de sodium NaHCO_3 (50 g/L) qui tamponne le pH à 8 pour préserver les carbonates;
- de l'acide ascorbique (20 g/L), un réducteur, ajouté dans la solution après qu'elle ait été dégazée à l'azote afin de limiter son oxydation par l'oxygène dissous. Au contact du sédiment, la réaction d'oxydation de l'acide ascorbique est couplée à la réduction et dissolution des oxyhydroxydes amorphes de Fe et de Mn.
- du citrate de sodium (50 g/L), qui complexe les métaux mis en solution afin de limiter leur re-précipitation.

Les extraits obtenus sont filtrés à 0,22 μm , dilués par 50 dans de l'acide nitrique 2 %, puis analysés par ICP-MS.

III.4.4.3. EXTRACTION SÉQUENTIELLE

D'un point de vue méthodologique, la répartition des métaux entre les différentes phases solides du sédiment peut être estimée grâce à des extractions séquentielles. Ces méthodes permettent de mesurer la répartition des ETM dans différentes fractions analytiques mises en solution par des réactifs de force croissante.

Une des méthodes les plus connues est celle développée par Tessier et al. (1979), qui permet de séparer les métaux échangeables de ceux liés aux carbonates, aux oxydes de fer et de manganèse, à la matière organique et de la phase résiduelle (cristalline). Ces fractions sont définies analytiquement et ne correspondent pas spécifiquement aux constituants des phases solides des sédiments naturels. Dans la méthode d'extraction séquentielle de Tessier et al. (1979) par exemple, les métaux associés à la pyrite sont extraits par oxydation à l'eau oxygénée en même temps que ceux liés à la matière organique (fraction oxydable), mais une partie des AVS difficilement quantifiable est dissoute en même temps que les carbonates et les oxydes (Billon, 2001).

Le principe de l'extraction séquentielle permet d'évaluer si les métaux sont facilement remobilisables ou non, par exemple en cas de changement de conditions pH ou redox dans l'environnement. Les métaux dans les fractions échangeables et liées aux carbonates sont également considérés comme biodisponibles (Tessier et Campbell, 1987). Dhanakumar et al. (2015) ont par exemple mis en évidence des corrélations positives entre les concentrations en Pb, Cr, Cu et Zn dans les deux premières fractions du protocole de Tessier et al. (1979) et les concentrations de ces polluants dans l'organisme de poissons.

Plusieurs méthodologies d'extractions séquentielles existent et sont reportées dans la littérature, et les variations de protocoles rendent les comparaisons entre ces résultats difficiles. Le schéma d'extraction le plus connu est celui qui a été développé par Tessier et al. (1979). Le Bureau Communautaire de Référence (BCR) de la Commission européenne a également optimisé et testé un schéma d'extraction séquentielle standardisé comportant trois étapes, dit "schéma BCR" (Quevauviller, 2007), qui est souvent retrouvé dans la littérature.

Nous avons choisi d'appliquer le protocole BCR optimisé (2000) et d'y ajouter une première fraction issue du protocole de Tessier afin de séparer les fractions "échangeable" et "liée aux carbonates".

a) Protocole appliqué

La vaisselle est lavée à l'acide nitrique et à l'eau milliQ. L'extraction est réalisée dans des tubes à centrifuger de 50 mL "sans métaux" agités avec un agitateur rotatif. Les prélèvements dans les tubes sont effectués avec des seringues en plastiques également lavées et sont filtrés à 0,2 μm avec des filtres seringues en acétate de cellulose. La masse de sédiment de départ est de 1 g de sédiment sec.

Après le prélèvement de l'extrait, entre chaque étape, 20 mL d'eau milliQ sont ajoutés dans les sédiments et agités 15 minutes pour les rincer. L'eau de rinçage est ensuite écartée par centrifugation de 20 minutes à 3 000 g.

- **Fraction échangeable** (Tessier et al., 1979, étape 1) : 8 mL MgCl_2 1M - Agitation, 1 h
L'ajout de la solution saline de MgCl_2 permet d'échanger les ions adsorbés sur les surfaces minérales par des liaisons non-spécifiques par des ions Mg^{2+} excédentaires (Quevauviller, 2007).
- **Fraction liée aux carbonates** (BCR étape 1) : 40 mL d'acide acétique (CH_3COOH) 0,11 M - Agitation, 16 h
La baisse de pH induite par l'ajout d'acide dissout les carbonates et les éléments co-précipités ou adsorbés sur les carbonates sont relargués.
- **Fraction liée aux oxyhydroxydes** (BCR étape 2) : 40 mL d'un mélange d'hydrochlorure d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) 0,5 M et de HNO_3 0,05 M - Agitation 16 h
Les oxyhydroxydes les moins bien cristallisés, donc plus réactifs vis à vis des métaux, sont extraits dans cette fraction avec le réducteur $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$. Il est probable qu'une partie des métaux liés à la matière organique soient également extraits dans cette fraction (Quevauviller, 2007).
- **Fraction liée à la matière organique** (BCR étape 3) : 20 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) 30 %, chauffé à 85°C jusqu'à évaporation quasi-complète, puis 50 mL d'acétate d'ammonium 1 M agité pendant 16 h.
L'eau oxygénée H_2O_2 est un oxydant puissant qui détruit une grande partie (mais pas la totalité) de la matière organique, et attaque également les oxydes de manganèse (Quevauviller, 2007).
- **Fraction résiduelle** : Les résidus de l'extraction séquentielle, qui comportent les minéraux silicatés primaires et secondaires, sont séchés à l'étuve puis broyés et mélangés directement dans les tubes à l'aide d'une petite spatule. 40 mg sont prélevés puis traités par le même protocole que la minéralisation totale au micro-onde.

b) Comparaison avec le standard BCR-701

Les teneurs en ETM dans les fractions extraites avec notre protocole sont comparées aux valeurs du standard BCR-701 (Institute for Reference Materials and Measurements) dans la Figure III-13. Pour ce sédiment, des concentrations certifiées sont disponibles pour six éléments (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) dans les trois fractions du protocole BCR optimisé.

La séparation de la première fraction du protocole BCR en deux fractions représentant les métaux échangeables et liés aux carbonates (F1a et F1b) entraîne une légère surestimation des teneurs en ETM par rapport à la valeur de la fraction F1 dans le sédiment standard. Les valeurs obtenues sont cependant similaires aux valeurs attendues et le protocole est juste et reproductible.

L'analyse du sédiment de référence BCR-701 a été réalisée lors de chaque série d'extraction séquentielle. L'extraction de ce sédiment standard a ainsi été réalisée quatre fois en parallèle des sédiments des Mesches. De bons résultats ont été obtenus pour les fractions F2 (réductible) et F3 (oxydable). Les teneurs moyennes en ETM dans ces fractions diffèrent de moins de 10 % des valeurs certifiées, hormis pour F2-Zn (+11 %) et F2-Cd (-42 %). Comme dans les essais réalisés au préalable (Figure III-13), la séparation de F1 en deux sous-fractions (F1a-Échangeable et F1b-Carbonates) a induit une surestimation des teneurs de 12 à 40 % par rapport aux teneurs certifiées, sauf pour Ni (6 %).

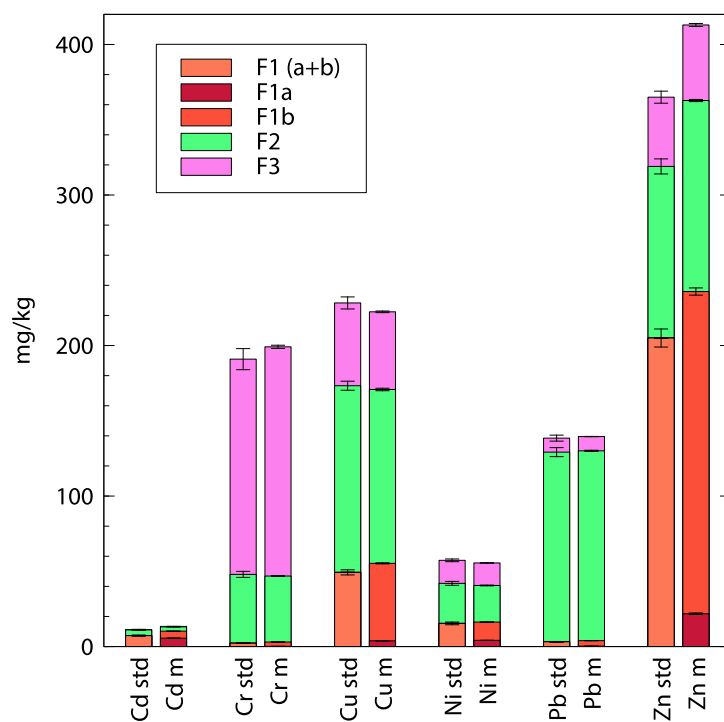


Figure III-13: Distribution de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn entre les fractions de l'extraction séquentielle dans le sédiment standard BCR-701: valeurs certifiées (std, colonnes de gauche); moyenne des trois mesures (m, colonnes de droite).

CHAPITRE IV : LES MESCHES

IV.1. CONTEXTE ET ORGANISATION DU CHAPITRE

Les premiers prélèvements, analyses et expériences de resuspension réalisés pendant ce travail de thèse ont été menés sur les sédiments de la retenue des Mesches dans les Alpes Maritimes, contaminés par une ancienne exploitation de zinc, plomb et argent. Des vidanges de la retenue des Mesches ont été réalisées en 1998 et 2008, une autre étant prévue par EDF pour le printemps 2018.

L'étude réalisée sur les sédiments de la retenue des Mesches dans le cadre de cette thèse a fait l'objet d'une publication dans la revue *Journal of Soils and Sediments*. Afin de faciliter sa lecture, l'article est présenté en entier dans ce chapitre, y compris l'introduction et la description des matériels et méthodes déjà développés dans les chapitres précédents. Des données et figures supplémentaires, non incluses dans l'article, sont ajoutées dans la section IV.3.

Les sédiments ont été prélevés en trois points de la retenue des Mesches en juin 2015. Les échantillons utilisés pour les analyses et les expériences de resuspension sont ceux prélevés au niveau du point Nord dans la retenue, qui ont été divisés en cinq sous-échantillons homogènes sous azote au laboratoire. Ces cinq sous-échantillons sont simplement nommés échantillons 1 à 5 dans l'article.

IV.2. ARTICLE: REMOBILISATION DES ETM LORS DE LA RESUSPENSION DES SÉDIMENTS DES MESCHES

Journal of Soils and Sediments
<https://doi.org/10.1007/s11368-018-1931-5>

SEDIMENTS, SEC 2 • PHYSICAL AND BIOGEOCHEMICAL PROCESSES • RESEARCH ARTICLE



Remobilization of trace metals during laboratory resuspension of contaminated sediments from a dam reservoir

Lucie Monnin¹ • Philippe Ciffroy² • Jean-Marie Garnier¹ • Jean-Paul Ambrosi¹ • Olivier Radakovitch^{1,3}

Received: 18 October 2017 / Accepted: 23 January 2018
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

Abstract

Purpose: Dam reservoirs sometimes need to be fully drawn down, an operation that induces sediments resuspension. In the case of contaminated sediments, such resuspension may promote the remobilization of trace metals from the solid to the dissolved phase, threatening the water quality. The objective of this study is to evaluate the kinetic release and removal processes of trace metals during the resuspension of polluted sediments from a dam reservoir.

Materials and methods: Total contents of trace elements were analysed in the surface sediments collected in the dam. Ascorbate and sequential extractions were used to assess the trace metals fractionation. Aliquots of wet sediments were resuspended during a week using a 3 L glass reactor. Three solid/solution ratios (2.7, 5.0 and 9.4 g L⁻¹) were tested. The pH, Eh, dissolved oxygen and temperature were continuously measured and water samples were collected through a small pipe inserted into the reactor. Evolution of dissolved organic carbon, alkalinity, major ions and trace elements concentrations were measured in the water over the resuspension experiments. Another resuspension experiment was carried out to determine the quantity of elements that could be adsorbed onto the glass wall of the reactor.

Results and discussion: High levels of As, Cd, Pb and Zn were measured in the reservoir sediments, compared to the quality guidelines. The temporal evolutions of the dissolved elements were similar during the resuspension experiments, regardless of the mass of sediment used. Depending on the elements, different trends can be highlighted: 1) Cd, Cr, Cu, Ni, V and Zn were not remobilized; 2) Al, Mo, As, Ba and Sr continuously increased during the experiments; and 3) Mn, Co, Fe and Pb increased at the beginning of the experiments and then were removed from the dissolved phase. Co was likely adsorbed onto Mn-oxyhydroxides, whereas Pb appeared to be regulated by the Fe-oxyhydroxides. The results from sequential extractions did not allow to relate these groups to specific distributions in the solid phase.

Conclusions: The greater risk of water quality degradation for this reservoir would be posed by the remobilization of As, which showed the greatest and the most prolonged release during resuspension, because it could not be removed onto particles due to its speciation. Dissolved As reached a maximum of $30 \mu\text{g L}^{-1}$ at the conclusion of the experiments, a concentration above the drinking water standard but well below the acute toxicity levels reported in the literature for fishes.

Keywords Dam reservoir • Sediment resuspension • Speciation • Metal remobilization

Acknowledgements We thank the following colleagues for their help during this work: D. Borschneck, H. Miche, B. Angeletti, S. Gairoard, D. Delanghe, J. Labille, G. Durrieu, S. Menu. This work was fully supported by EDF-France, including the PhD grant of L. Monnin.

IV.2.1. INTRODUCTION

High levels of trace metals issued from a variety of sources (mining and ore treatment, industries, and runoff from urban watersheds) accumulate within sediments in many freshwater or marine environments (e.g., Cappuyns and Swennen 2005; Di Nanno et al. 2007; Ye et al. 2013). A major environmental risk in these areas is the remobilization of the contaminated particles and the increase in dissolved metal concentrations becoming more bioavailable for biota (Vink 2009; Hug Peter et al. 2014). Superville et al. (2014) and Kalnejais et al. (2010), for example, underlined that sediment resuspension leads to an increase of dissolved pollutants, potentially threatening the quality of aquatic ecosystems even when measures have been taken to limit the historical sources of pollution.

The quantity of dissolved metals that can be released during resuspension events is larger than the benthic flux that can be transferred continuously by diffusion from sediment pore water to the water column (Louriño-Cabana et al. 2011; Zheng et al. 2013; Superville et al. 2014). Indeed, sediment resuspension leads to a sharp change in the physico-chemical conditions surrounding solid particles (mainly solid/liquid ratio, pH, redox potential and level of dissolved oxygen) when the water-sediment interface shows important redox gradients over short distances or if an anaerobic layer in sub-surface is resuspended. Resuspension may promote, especially in this case, the release of adsorbed or co-precipitated metals into the dissolved phase.

In the case of dam reservoirs, sediments are mainly resuspended during major dam releases (high flow pulses). The amount of resuspended sediment depends on the duration and on the type of technique used for reservoir sediment management.

Reservoir flushing consists of increasing the flow velocity (by opening low-level outlets) to erode and transport the deposited sediments downstream of the dam. Sluicing operations allow the particles to pass through the reservoir without settling, for example by operating the reservoir at a lower level during floods (Palmieri et al. 2001). These techniques are necessary to maintain the capacity of the reservoirs and to promote the sediment continuity.

In contrast, reservoirs sometimes need to be fully drawn down to allow for maintenance operations to be performed on the submerged parts of the dams. During these draining operations, the water level is slowly lowered to limit the sediment resuspension that may have adverse effect on the environment like O₂ depletion or clogging of spawning grounds. In general, the maximum suspended matter concentrations are usually maintained under 1 g L⁻¹ on average during the operations, but values above 10 g L⁻¹ have sometimes been measured for short periods of time corresponding to the highest sediment destabilizations (Poirel 2001; Jigorel and Morin 2003; Frémion et al. 2016).

During sediment resuspension, the distribution of trace metals between the solid and dissolved phases is affected by the chemical reactions of desorption-adsorption and dissolution-precipitation. In addition to the trace elements concentration, these reactions are influenced by the concentrations of suspended particulate matter, the mineralogical phases and the chemistry of the water column and pore water (pH, redox potential, dissolved oxygen content, organic matter content).

These numerous parameters produce a large range of consequences. Cappuyns et al. (2006) considered the sediment as a chemical time bomb. Fetters et al. (2016) found that resuspension of three sediments contaminated by Zn, Cu, Ni, Cd, Pb resulted in minimal releases from suspended particles, likely because of scavenging onto organic matter and Fe oxides formed during sediment interaction with oxic water. This resulted in minimal or no toxicity for their model organisms (only *Hyalella Azteca* was affected by Zn).

The kinetics of these reactions may also have a very important role for the trace elements distributions in relation to the duration of resuspension. In the results of Saulnier and Mucci (2000) for example, the remobilized Fe was rapidly removed from the dissolved phase during the first hour of the anoxic sediments resuspension, whereas the removal processes of Mn and As became predominant after the one week. In comparison, Gerringa (1990) had no data from the first hour of the resuspension and observed no Fe remobilization. Similarly, Caille et al. (2003) highlighted various re-adsorption rates depending on the elements.

The kinetics of these reactions are very difficult to evaluate in the field. Laboratory experiments are helpful to better understand the processes because the chemical distributions can be followed and because some major parameters can be controlled to mimic different resuspension events.

The objective of this study is to evaluate the risk of an increase in the concentration of dissolved metals during management operations of a polluted dam reservoir. Our approach is based on analyses and chemical modelling of the evolution of dissolved concentrations during laboratory experiments with water and polluted sediments from the site.

IV.2.2. MATERIALS AND METHODS

All the materials were acid washed in 5 % HNO₃ and rinsed with Milli-Q water before use. Reagents for total and sequential extractions were reagent grade.

IV.2.2.1. STUDY SITE AND SAMPLING

The studied reservoir, located in the French Alps, is fed by two small rivers. The lithology of the watershed is a mix of crystalline and sedimentary rocks mainly constituted by limestones, dolostones, and gypsum, and alteration facies, such as carnageules or rauhwakes (altered carbonate rock indicating preferred dissolution of dolomite or evaporite clasts by sulphate-rich water; Lanteaume et al. 1990; Warren 2006).

The reservoir has a surface of 9.5 ha and is operated to produce hydroelectricity. Sediment contamination by As, Cd, Pb and Zn in the reservoir was due to the presence of two ancient mines of Cu and Pb-Zn in the watershed (<http://infoterre.brgm.fr>).

The reservoir was emptied in 1998 and 2008 to inspect the underwater parts of the dam. Nowadays, the safety inspections are preferably done using unmanned underwater vehicles, with the lake at the operational level. However, draining operations could be necessary to allow maintenance works.

Water and sediment were collected from the reservoir in June 2015. Water was pumped out from the shore and passed through a 0.4 μm ceramic filter. Sediment samples (0-10 cm surface layer) were collected at 11-12 m water depth with an interface UWITEC corer.

The sediment was directly extracted to measure Eh and pH (with SenTix WTW electrodes inserted in the wet sediment) and placed into sealed glass jars to maintain its reduced state. It was manually homogenized in the laboratory in a N_2 filled glove-bag (O_2 residual < 1 %) and divided into five sub-samples (sample 1 to 5) that were stored in individual glass jars at 4°C in darkness.

A new jar was opened for each resuspension experiment (sample 1 to 4), and Eh and pH were measured to check the adequate conservation of the sediments (Tableau IV-1).

IV.2.2.2. SEDIMENT CHARACTERIZATION

The major mineralogical components were determined on the dry crushed sediments by X-Ray Diffraction analysis (PANalytical X'Pert Pro MPD $\theta - \theta$ diffractometer), using $\text{Co K}\alpha$ radiation (1.79 Å) and operating at 40 kV and 40 mA. The International Center of Diffraction Data PDF-2 database and the X'Pert Highscore plus software were used to interpret the X-ray diffraction patterns. The analysis was performed on sample 1, and it is assumed to be representative of the homogeneous original sediment.

Particles sizes were measured on the samples 1 to 4 using a laser diffraction particle size analyser (Beckman Coulter LS13320 Multi Wave with an aqueous liquid module). The organic matter was removed from the wet sediments by H_2O_2 digestion, and the samples were dispersed into a deflocculating solution before their analyses.

The total organic carbon (TOC) was measured for samples 1 to 4. The inorganic carbon was removed from the dry crushed sediments by acid digestion (HCl 0.2 M for one day), and the remaining organic carbon was measured with a Thermo Scientific FLASH 2000 elemental analyser.

The pore water was extracted from one sample (sample 5) through sediment centrifugation at 3000 g for 30 min. The filling of the centrifuge tube with the sediment sample and the pore water filtration (0.22 μm) were performed under nitrogen to avoid losses of trace elements due to Eh changes and oxyhydroxides precipitation.

The major ion concentrations were measured by a capillary electrophoresis system (Agilent 7100-A). The metal concentrations (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, U, V, Zn) were determined by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS Perkin-Elmer NexION 300X). The quantification limits were 5 ng L^{-1} for As, Mo and Cd, 0.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Zn, Al and Ti, and 10 ng L^{-1} for the other elements. ICP-MS measurements were quality checked by analysing certified riverine water for trace metals (SLRS-5, National Research Council of Canada).

The total metal contents in the sediment were determined after a microwave acid digestion. Three mL of HCl (34 %), 4 mL HNO₃ (67 %), twenty drops of H₂O₂, and 0.5 mL of HF (47-51 %) were progressively added to 40 mg of dry sediment in Teflon tubes. The mixtures were digested at 170 °C (10 min) and then 250 °C (10 min; P = 100 bar) in an UltraWAVE Single Reaction Chamber (Milestone). The obtained solutions were diluted in Milli-Q water and measured by ICP-MS. The procedural blanks and reference sediment STSD-3 (Canadian Certified Reference Materials Project), a typical stream sediment, were analysed repeatedly. Standard values are given for all the studied metals except Al, Ca, Cd and Mg. The average difference (n = 7 extractions) between the measured and certified values is from 11 to 13 % for As and Ni, 16 to 20 % for Sr, Pb and Mo, and less than 10 % for the other elements.

Ascorbate and sequential extractions provide information on the element distribution between different solid phases in the sediment. The ascorbate extractions were carried out to more specifically quantify the trace metals bound to amorphous and easily reducible Fe and Mn oxides and hydroxides. Ferrihydrite and iron monosulfide (FeS) are considered soluble in the ascorbate solution, contrary to pyrite, haematite or goethite (Ferdeman 1988; Kostka and Luther 1994; Anschutz et al. 1998). The reagent solution was made of a pH buffer of NaHCO₃ (pH 8; 50 g L⁻¹), ascorbic acid (20 g L⁻¹) to reduce reactive Mn and Fe oxides and hydroxides, and sodium citrate (50 g L⁻¹) which complexes with the dissolved metals. A total of 100 mg of dry crushed sediment was mixed with 10 mL of reagent solution, shaken for 24 h and settled for 30 min. The supernatant was filtered through 0.22 µm filters and analysed by ICP-MS.

The standardized BCR 3-step extraction scheme (Rauret 1998; Quevauviller 2007) was slightly modified to adapt the one of Tessier et al. (1979) to the first fraction, to separate the "exchangeable" and "carbonate" fractions. Sequential extractions were performed on the four samples with one gram of dry crushed sediment. Between each step, the residues were washed for 15 min with Milli-Q and centrifuged to discard the supernatant. The sequential extraction includes the four following fractions :

- The exchangeable fraction (F1a) was extracted with 8 mL of 1 M MgCl₂ for 1 h at room temperature (adapted from Tessier et al. 1979).

- The carbonates-bound metals (F1b) were extracted with 40 mL of 0.11 M acetic acid for 16 h at room temperature. The F1b reagent and duration are the same as those of the first fraction in the standardized BCR 3-step extraction scheme (Rauret 1998; Quevauviller 2007).

- The reducible fraction (F2 from BCR) was digested with 40 mL of a freshly prepared 0.5 M hydroxylamine hydrochloride solution for 16 h at room temperature.

- The oxidisable fraction (F3 from BCR) was extracted with 10 mL of H₂O₂ (30 %), carefully added in the tubes and allowed to sit for 1 h at room temperature with occasional manual shaking. The uncovered tubes were then placed on a heating plate at 85 °C for 1 h. An additional 10 mL of H₂O₂ was added, and the tubes were heated at 85 °C until almost dry. A total of 50 mL of 1 M ammonium acetate was added to the cool residue and shaken at room temperature for 16 h.

Finally, the residual fraction is assumed to be equal to the total metal content minus the sum of the previous four fractions.

The procedural blanks were analysed together with each series of sequential extractions. The sequential extraction procedure was performed four times on the reference material BCR-701 (Institute for Reference Materials and Measurements), which provided certified concentrations for six elements (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) in the three fractions of the BCR extraction scheme. Good results were obtained for F2 (Reducible) and F3 (Oxidisable) as the mean contents of the elements obtained for these fractions differed less than 10 % from the certified values, except for F2-Zn (+11 %) and F2-Cd (-42 %). The separation of F1 into two sub-fractions (F1a-Exchangeable and F1b-Carbonates) induced an overestimation of 12 to 40 % above the certified value, except for Ni (6 %).

IV.2.2.3. LABORATORY RESUSPENSION EXPERIMENTS

Aliquots of sediments were resuspended using an Applikon® bioreactor, a 3 L glass reactor in which the sediment is stirred by both a propeller assembly in the top and a magnetic stirrer on the bottom.

The pH, Eh, dissolved oxygen and temperature were measured continuously with four probes (respectively AppliSens Gel 235mm; Hamilton Polilyte Plus ORP Arc 225; AppliSens 235 mm and PT100 sensor) that passed through the head plate on the top of the reactor. The pH probe was calibrated before each experiment and the redox-potential probe was controlled with a reference solution. The Eh measurements are reported in mV relative to the standard hydrogen electrode. The measurements were recorded with 10 s to 1 min time-steps.

Each resuspension experiment was performed on a new sample from a sealed jar (samples 1 to 4, Tableau IV-1). A mass of wet sediment was inserted into the 3L reactor filled with filtered water collected from the sampling site. Ambient air was continuously bubbled into the reactor. A total of four experiments were conducted, with the sediment mass corresponding to 2.7, 5.0 and 9.4 dry sediment to water ratios (g L^{-1}). These values range between the regulation values and the highest values observed during dam management operations. The experiments were set for 120 or 160 h. The first test at 5.0 g L^{-1} was stopped after only 3 h, due to a problem in data recording, and a second experiment was conducted with 5.0 g L^{-1} for 120 h. Both experiments are discussed in the following text.

During each experiment, the water was sampled through a syringe connected to a small pipe inserted into the reactor. Water samples of 30 mL were collected successively at t_0 (prior to sediment addition), 2, (5), 10, 20, 30 min and 1, 1.5, 2, 5, 15, 24, 48, 72, 96, 120, (160) h. The total volume collected represents a maximum of 18 % of the initial water volume in the reactor. The concentrations measured in the dissolved phase are not corrected for this variation in the total volume.

Each sample was separated into three aliquots: a) 10 mL were filtered through $0.7 \mu\text{m}$ glass microfibre filters and stored frozen in glass vials until the DOC analysis (Shimadzu TOC-VCSH; PROTEE laboratory); b) 12 mL were filtered through $0.22 \mu\text{m}$ cellulose acetate membrane syringe filters for alkalinity and major ions (Metrohm microtitrator and capillary electrophoresis respectively); c) 8 mL were filtered through $0.22 \mu\text{m}$ cellulose acetate membrane syringe filters and acidified with ultrapur nitric acid for elements determination (ICP-MS), including major and trace elements.

IV.2.2.4. ADSORPTION ONTO THE GLASS WALL

A specific resuspension experiment was carried out with sample 5 to quantify the adsorption of the dissolved trace elements onto the glass wall of the tank (4.7 g L^{-1} -160 h). The reactor was carefully washed before the resuspension of sediment, and the glass wall was rinsed with 25 mL of ultrapur HNO_3 2 M. At the end of the resuspension, the mixture was discarded, and the glass wall was rinsed several times with Milli-Q water to remove the solid particles and again with 25 mL of ultrapur HNO_3 2 M. The trace elements concentrations were compared in these acidic rinsing solutions before and after the sediment resuspension.

The amount of Al recovered on the wall with the acid rinse solution represented 6 to 26 % of the maximum amount of dissolved Al present in the reactor during the sediment resuspension, depending on the experiment. For the other elements, the amounts recovered on the glass only accounted for small percentages of the maximum dissolved concentrations measured during the resuspension experiments: 1 to 7 % of Cr, 2 to 4 % of Cd, 3 % of Pb, and 1 % of Fe and Zn. The percentages were below 1 % for the other elements including As and Mn (0.1 %).

Except for Al, the underestimation of metal released due to the adsorption of elements onto the glass wall was thus very low. Furthermore, this fraction may have corresponded to colloidal or small particles attached to the glass wall and not to truly adsorbed ions.

IV.2.2.5. CALCULATION OF SATURATION INDEX AND SPECIATION OF DISSOLVED COMPONENTS

The speciation of the dissolved elements and the saturation indexes for the minerals were calculated for each sample using the program Visual MINTEQ (version 3.0, Gustafsson, <http://vminteq.lwr.kth.se/>). Kinetic are not considered and it is assumed that the solution species are at equilibrium. The input data are the major and trace element concentrations, alkalinity, temperature, pH and redox potential (pe) values at each sampling step. Because of the high Eh values in sediments, sulphides were assumed to be negligible. The adsorption and precipitation of the solid phases were not allowed in the simulations.

The NICA-Donnan model included in Visual MINTEQ was used to estimate the concentrations of organometallic complexes from DOC concentrations. The ratio of active dissolved organic matter (DOM) to DOC was set at 1.65 (e.g., Fathollahzadeh et al. 2015), which is the default value in Visual MINTEQ based on the results of Sjöstedt et al. (2010). This ratio indicates that 50 % of DOM is C and that all the DOC may not be reactive towards the trace elements (approximately 83 % of reactive DOC). Fulvic and humic acids were not measured because of the small amount of sample, and they were considered to constitute 90 % and 10 % of the active DOM, respectively (Malcolm 1985; Balistrieri and Blank 2008; Rigaud et al. 2013). By default in Visual MINTEQ, 100 % of the active DOM is assumed to be fulvic acid.

The saturation index (SI) values are expressed as base-10 log : $SI = \log(IAP/K_s)$, IAP is the Ion Activity Product, and K_s is the solubility product. Thus, an SI value of approximately 0 ± 0.05 indicates that the mineral is in equilibrium with the solution (Monnin and Ramboz 1996). A positive or negative SI value specifies supersaturation or under-saturation respectively.

IV.2.3. RESULTS

IV.2.3.1. SEDIMENT CHARACTERISTICS

The main minerals observed with XRD in the total fraction of sediment were dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, calcite CaCO_3 , quartz SiO_2 , clinocllore $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, muscovite $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ and albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. These minerals are directly issued from the watershed.

The four samples were mainly composed of silt (4-63 μm , fractions ranging from 62 to 68 %) and clay (28-31 %). The sand fraction (mode approximately 95 μm) was weak and slightly lower in sample 2 compared to the others. The TOC and pH values were also very similar, attesting of the homogeneity of the samples (Tableau IV-1).

The samples were well protected in the sealed jars, but they encountered small evolutions in redox conditions. The redox potentials of the samples evolved during storage since the values measured before the experiments ranged from +80 to +272 mV (Tableau IV-1), compared to an in situ value of +245 mV. Except for sample 2 which showed a slightly higher Eh value, the decrease of Eh is due to the on-going degradation of the organic matter with the exclusion of oxygen.

	sample 1	sample 2	sample 3	sample 4	sample 5
SEDIMENT					
Pore water pH	7.06	7.03	7.02	6.98	7.00
Pore water Eh mV	+188	+272	+80	+217	+125
Water content g g ⁻¹ (n = 3)	0.469 ± 0.001	0.468 ± 0.006	0.463 ± 0.006	0.440 ± 0.010	0.417 ± 0.0019
Total Organic Carbon %	1.60 ± 0.09	1.72 ± 0.09	1.76 ± 0.04	1.76 ± 0.08	
median size µm	11	10.5	9.5	12	
% of clay/silt/sand	28/67/5	30/68/2	31/63/6	28/67/5	
RESUSPENSION EXPERIMENT					
Resuspended mass g L ⁻¹	2.7	5.0	5.0	9.4	Adsorption experiment on the glass wall of the reactor (4.7 g L ⁻¹) + Concentrations in the pore water
Resuspension duration h	120	3	120	160	

Tableau IV-1: Main characteristics of the samples used in resuspension experiments and experimental settings. *In situ* values for sediment porewater Eh and pH were respectively +245 mV and 7.03.

a) Total concentrations of metals in the sediments

Total concentrations of the elements in the sediments are shown in table 2 (Tableau IV-2), along with two sediment quality guidelines : 1) the PEC and TEC (Probable Effect Concentrations and Threshold Effect Concentrations) from MacDonald et al. (2000) and 2) the regulatory threshold S1 defined in the French legislation to help in assessing the environmental impacts of operations involving dredged or resuspended sediments from rivers or channels (NOR: DEVO0650505A, 2006).

	Sediment total content (mg kg ⁻¹)	TEC / PEC (mg kg ⁻¹)	S1 (mg kg ⁻¹)
Al	19237 ± 338 (sample 3 = 48872 ± 6011)		
As	42.9 ± 0.7	9.79 / 33.0	30
Ba	343.7 ± 3.9		
Ca	85727 ± 1126		
Cd	6.0 ± 0.3 (sample 4 = 11.2 ± 1.2)	0.99 / 4.98	2
Co	6.8 ± 0.2		
Cr	33.6 ± 0.9	43.4 / 111	150
Cu	10.1 ± 0.4	31.6 / 149	100
Fe	18432 ± 266		
Mg	46894 ± 403		
Mn	360.8 ± 5.7		
Mo	1.63 ± 0.02		
Ni	12.6 ± 0.4	22.7 / 48.6	50
Pb	212.7 ± 1.9	35.8 / 128	100
Sr	87.5 ± 1.2		
Ti	2068 ± 51		
V	46.2 ± 0.7		
Zn	686.5 ± 20.8 (sample 4 = 1141 ± 24)	121 / 459	300

Tableau IV-2: Total metal contents of sediment from the reservoir in mg kg⁻¹ dry weight (average of the four samples except for Al, Cd and Zn). Threshold Effect Concentrations (TEC) and Probable Effect Concentrations (PEC) from MacDonald et al. (2000) are reported together with the French regulatory threshold S1 (see text for details).

The total concentrations of elements for the four samples were very homogenous, except for Al (sample 3) or Zn and Cd (sample 4) exhibiting higher levels. The weighted means of the total contents and the associated errors are calculated according to Bevington and Robinson (2003, Chap.4), taking into account the unequal uncertainties assigned to the four samples.

Four trace metals exhibited concentrations above the PEC values : As ($42.9 \pm 0.7 \text{ mg kg}^{-1}$), Cd (6.0 ± 0.3 and $11.2 \pm 1.2 \text{ mg kg}^{-1}$), Pb ($212.7 \pm 1.9 \text{ mg kg}^{-1}$) and Zn (686.5 ± 20.8 and $1141 \pm 24 \text{ mg kg}^{-1}$). Therefore, adverse effects on the benthic organisms are highly probable for these metals, and they also exceed the S1 level from the French legislation. Above these levels, the river sediments are assumed to be contaminated, which modifies the kind of management operation that can be performed. The concentrations of Cu, Cr and Ni were below the TEC and thus normally have no effect.

b) Metals distributions in the sediment

The results of the ascorbate and sequential extractions are presented in Figure IV-1-A and Figure IV-1-B as percentages of the total contents. Cd is not reported due to a problem in total recovery. The ascorbate extraction indicates that 52 % of the total As was associated with the reactive fraction of Mn and Fe amorphous oxyhydroxides, followed by Pb (32 %, Figure IV-1-A). The proportions of Cu, Zn, Co, Mn, Ba, Fe, Mo and Ni ranged between 8 and 13 % (Figure IV-1-A).

According to the sequential extractions (Figure IV-1-B), Fe, V, Cr, Al and Ti were mainly in the residual fraction (> 92 %). Mo, Ba, Co, Ni and Pb ranged from 70 to 85 % in the residual fraction and exhibited a wide range of values for the other fractions, with Ba and Mo largely extracted in the exchangeable fraction F1a. Approximately half of the Cu and As were in the residual fraction. The rest of the Cu was in the oxidisable fraction (46 %), whereas As was distributed in the first four fractions with the following decreasing order : F2 > F3 > F1b > F1a. Finally, Ca, Mg, Mn, Zn and Sr showed very low proportions in the residual phase. Mn was largely associated with the first two fractions (F1a and F1b correspond to 13 and 49 % of the total Mn), whereas Ca, Zn and Sr were mainly in the carbonate and reducible fraction (F1b and F2). Mg cannot be measured in the first fraction F1a extracted with an MgCl_2 solution. Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ was observed in the X-ray diffraction pattern and 33 % of Mg was extracted in the carbonate fraction. The reducible fraction (F2) accounted for 38 % of the total Mg.

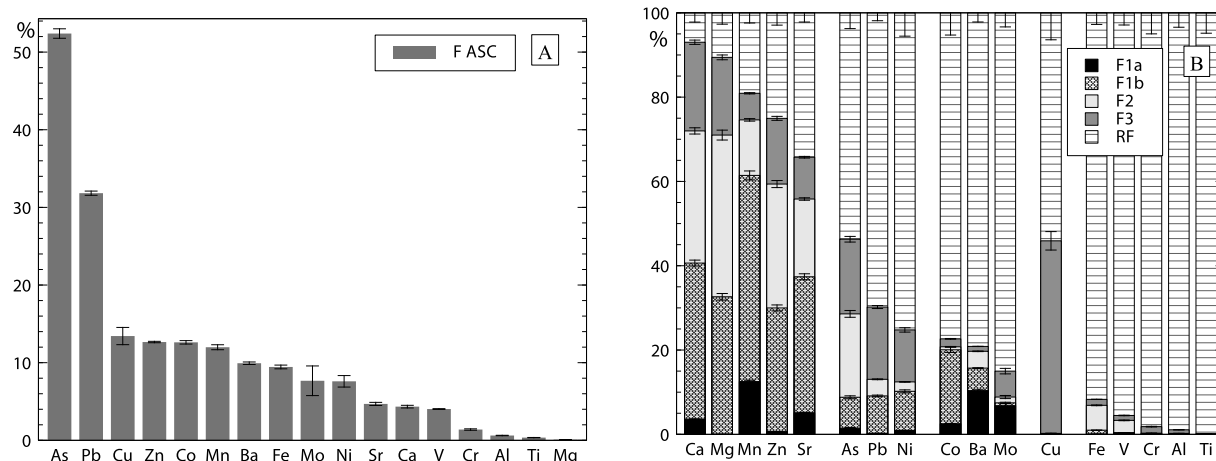


Figure IV-1: Distribution of trace metals in A) the ascorbate extraction fraction (F_{ASC}) and B) the five sequential extraction fractions (F1a exchangeable, F1b carbonates, F2 reducible, F3 oxidizable, RF Residual Fraction) in % of total content, mean of the four samples.

IV.2.3.2. RESULTS OF THE RESUSPENSION EXPERIMENTS

a) Evolution of physico-chemical conditions in water

The evolution of Eh, dissolved O₂ and pH during the four resuspension experiments (made at room temperature, 24 to 30 °C) is shown in Figure IV-2, where t₀ corresponds to the time of the water sampled just before the addition of sediment into the bioreactor. The pH values originated at approximately 7.2-7.8, decreased immediately by 0.4-0.5 units with the sediment addition and then increased and stabilized up to 7.5 and 8.0 after one hour (Figure IV-2-C). The Eh values followed the same pattern with an instantaneous decrease of 200 mV with the sediment addition, a rapid increase for one hour and a continuous but slow increase up to the end of experiment (Figure IV-2-A). Rapid oxidation reactions of reduced species occurring at the beginning of the experiments are evidenced by the sharp drop of Eh when sediments were added into the reactor, a portion of which were due to reactions with the pore-water elements (see the enlargement in Figure IV-2-A). The dissolved O₂ concentration showed the same pattern with a small but immediate decrease that did not exceed 1 mg L⁻¹ when the sediment was added into the reactor (Figure IV-2-B). The saturation level of the dissolved O₂ remained above 85 % for the duration of the resuspension experiments. These observations are consistent with the lowering of Eh, pH and dissolved oxygen measured by Frémion et al. (2016) downstream a reservoir during a sluicing operation.

It must be noted that the magnetic stirrer stopped unexpectedly between 0 and 30 minutes for the 9.4 g L⁻¹ -experiment. It was restarted at 30 minutes, inducing changes similar to those occurring at t₀ with a rapid decrease and then an increase of pH, Eh and dissolved oxygen (see "*" in the insets Figure IV-2-A,B,C).

Finally, the DOC concentrations ranged between 1 and 5.6 mg L⁻¹ depending on the experiments (Supplementary Material A1). This range partly results from an evolution of the water during the storage before the experiments. The DOC concentrations remained relatively stable and did not show any clear trend over the resuspension experiments.

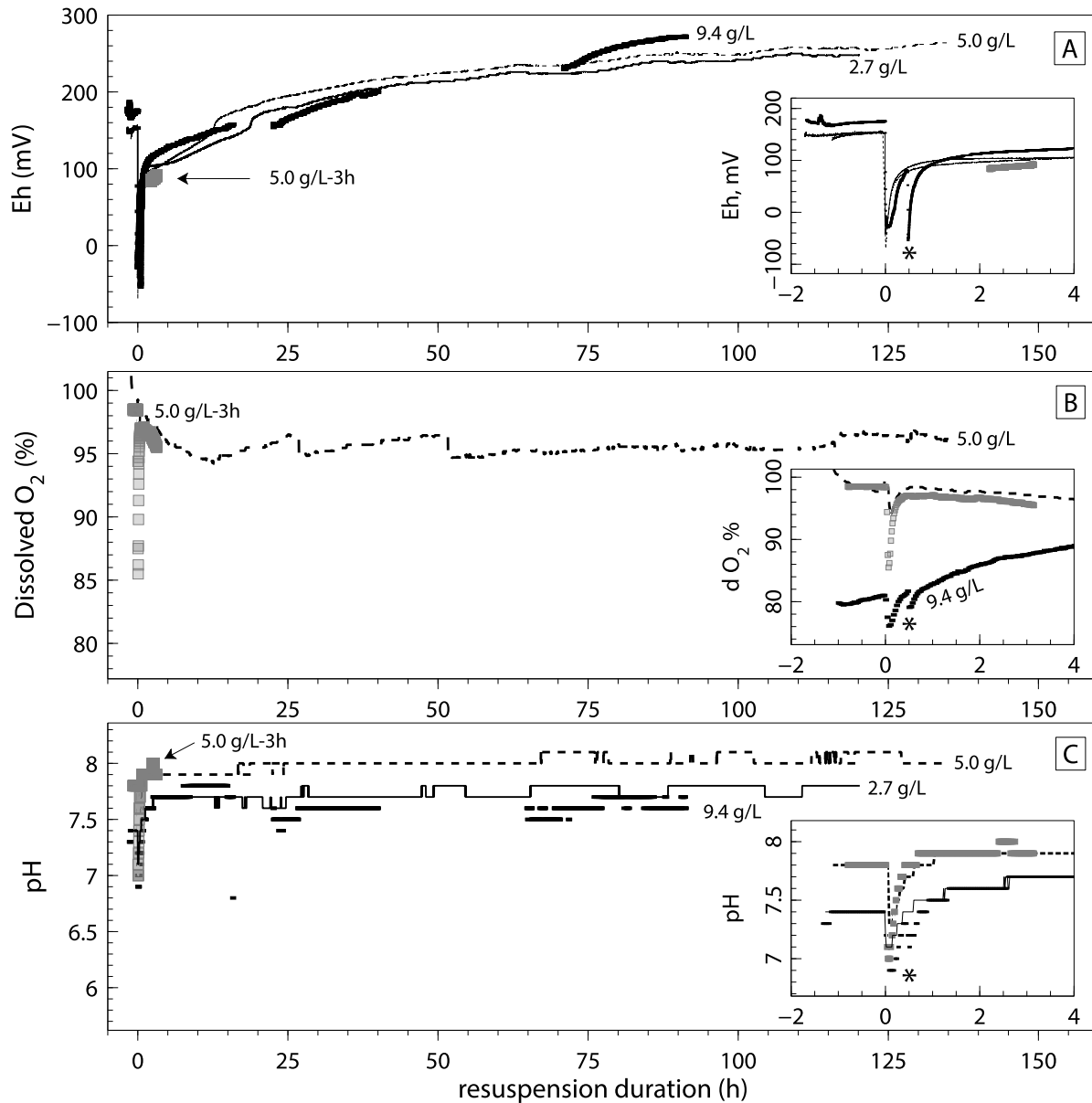


Figure IV-2: Measurements in water: A) Redox potential (Eh, mV); B) dissolved O₂ (dO₂, %); C) pH, during the entire resuspension experiments. These values are zoomed on the first four hours in the three insets. t₀ corresponds to the sediment addition in the reactor. Oxygen saturation values are not displayed for the 2.7 and 9.4 g L⁻¹-experiments due to calibration problems of the probe.

b) Trends of dissolved elements during sediment resuspension

The variations in Ca²⁺, alkalinity (expressed as HCO₃⁻), Mg and SO₄²⁻ are reported in Figure IV-3. Ca²⁺, Mg and alkalinity remained relatively constant during the first hour, and then, they increased continuously up to the end of the experiments (or to 72 h for the experiment 5.0 g L⁻¹-120 h, Figure IV-3-A,B,C). SO₄²⁻ increased after 5 h of experiment (Figure IV-3-D). Na⁺ and NO₃⁻ (not shown) remained relatively constant over the duration of the resuspension, except for a slight decrease between t₀ and 2 min for some of the experiments.

Cl⁻ and K⁺ (not shown) continuously increased during the experiments up to 0.5 mmol L⁻¹ at 120 or 160 h. This increase is due to the continuous leakage of electrolyte from the redox probe, because their molar ratio is constantly near 1. This had no influence on the experiment because speciation calculations indicate that 99.8 % of the Cl was on the free ion form Cl⁻, and thus the complexes of Cl with trace metals were negligible.

The other dissolved element concentrations are reported in Figures IV-4, IV-5 and VI-6. In a general way, the decreasing or increasing trends of the dissolved concentrations, as well as their kinetics, were similar for each element between the four experiments. However, different trends in temporal variations can be highlighted and separated into three groups described below.

The dissolved concentrations of Al, Mo, As, Ba increased from the beginning of the experiment up to their maximum values at the end of experiment, but their trends were slightly different (Figure IV-4). Whereas Mo increased continuously (Figure IV-4-C), Ba and Sr showed decreasing or stable concentrations during the first hour (Figure IV-4-D,E). Al tended to reach a plateau after 15-24 h, except for the 2.7 g L^{-1} -experiment where it increased continuously (Figure IV-4-B). The trends for As were also variable (continuous increase or plateau, Figure IV-4-A), but the concentrations were above the drinking water standard of $10 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ after 2 or 30 minutes only ($= 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$; World Health Organization 2011; directive 98/83/CE-03/11/98), and they reached a maximum of $30 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($4.0 \cdot 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$).

The Fe, Mn, Co and Pb concentrations increased immediately at the start of experiment (Figure IV-5). Then, the Co and Mn decreased very rapidly after 2 min of resuspension (Figure IV-5-A, B), whereas the Fe remained relatively constant at its high level for up to 1 or 2 h before decreasing (Figure IV-5-C). Pb continuously increased from 0 until 5 h and then continuously decreased (Figure IV-5-D). Its maximum values were always below the environmental quality guideline of $14 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ ($6.8 \cdot 10^{-5} \text{ mmol L}^{-1}$, Directive 2013/39/UE-12/08/2013). At the conclusion of the experiment, the Fe, Mn, Co and Pb have dissolved concentrations below or equal to the initial values.

Finally, Ni, Cu, Cd and Zn (and Cr and V, not shown) belong to a third group of elements which exhibited a very fast decrease since the beginning of the experiments and had more or less constant values after a few minutes up to 1 h (Figure IV-6).

The concentrations measured at t_0 were sometimes different between the experiments (e.g., Cd, Ni or Ba), and we have no explanation for that. However, these differences did not influence the temporal trend during the experiment, except in the case of Cd.

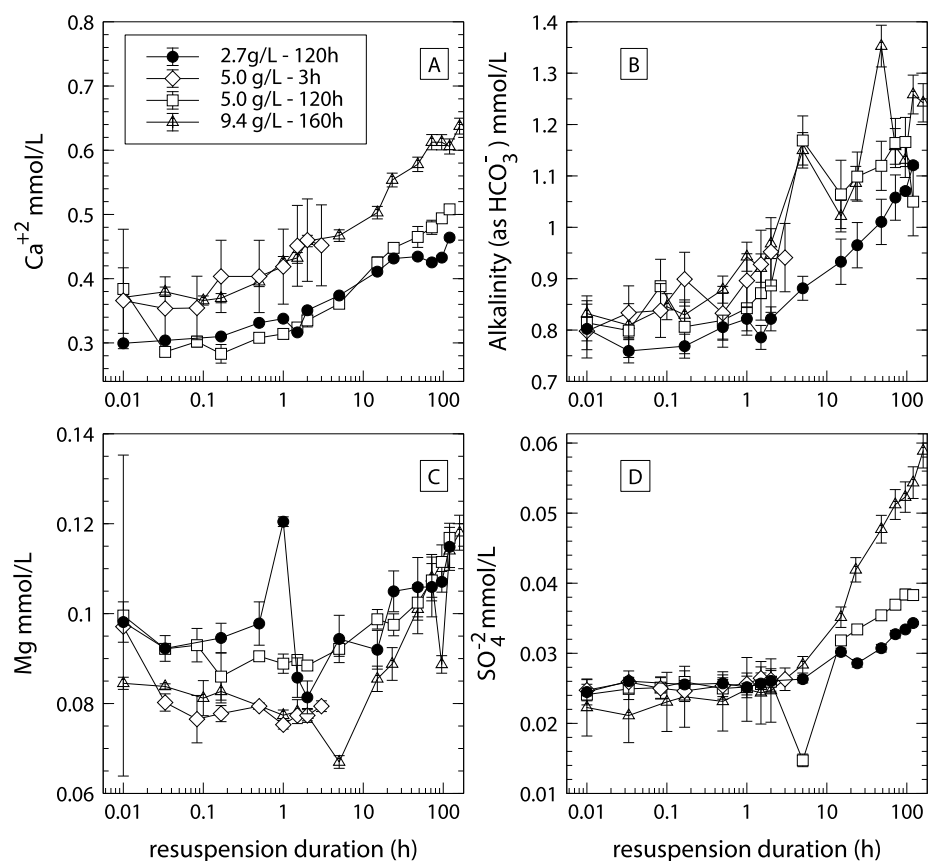


Figure IV-3: Evolution during the resuspension experiments (h, log scale) of A) Ca^{2+} , B) the alkalinity (expressed as HCO_3^-), C) Mg and D) SO_4^{2-} in the dissolved phase (mmol.L^{-1}). t_0 -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used.

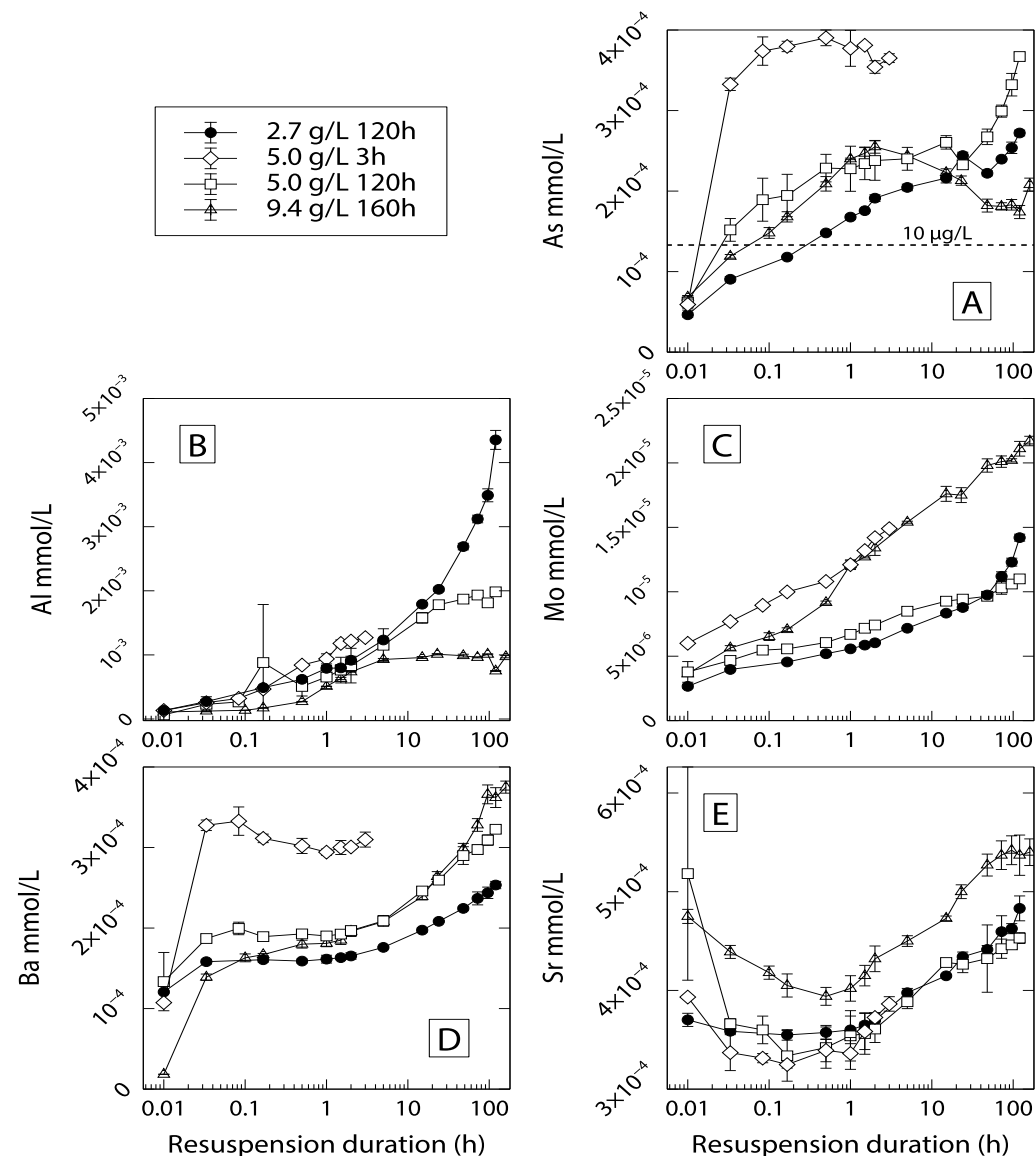


Figure IV-4: Evolution of A) As, B) Al, C) Mo, D) Ba and E) Sr concentrations in the dissolved phase (mmol.L^{-1}) during the experiments of sediment resuspension (h, log scale). t_0 -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used. The line « $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ » for As corresponds to the WHO drinking water standard.

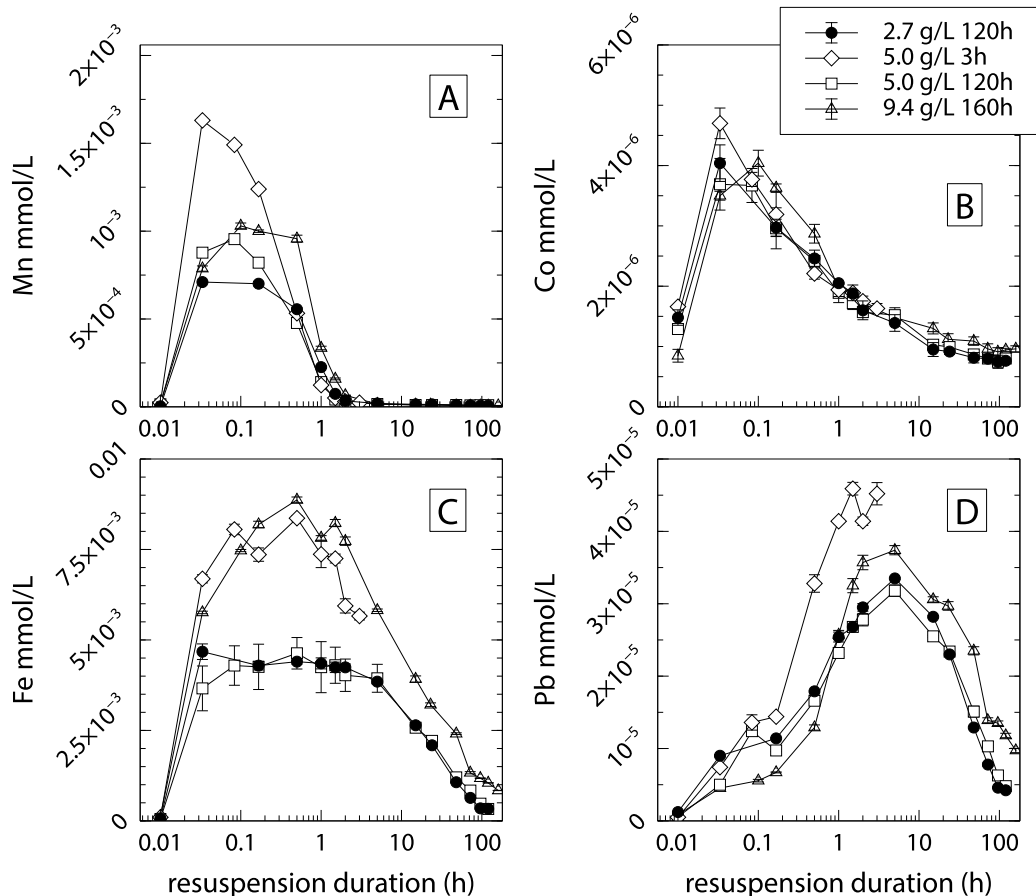


Figure IV-5: Evolution of A) Mn, B) Co, C) Fe and D) Pb concentrations in the dissolved phase (mmol L^{-1}) during the experiments of sediment resuspension (h, log scale). t_0 -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used.

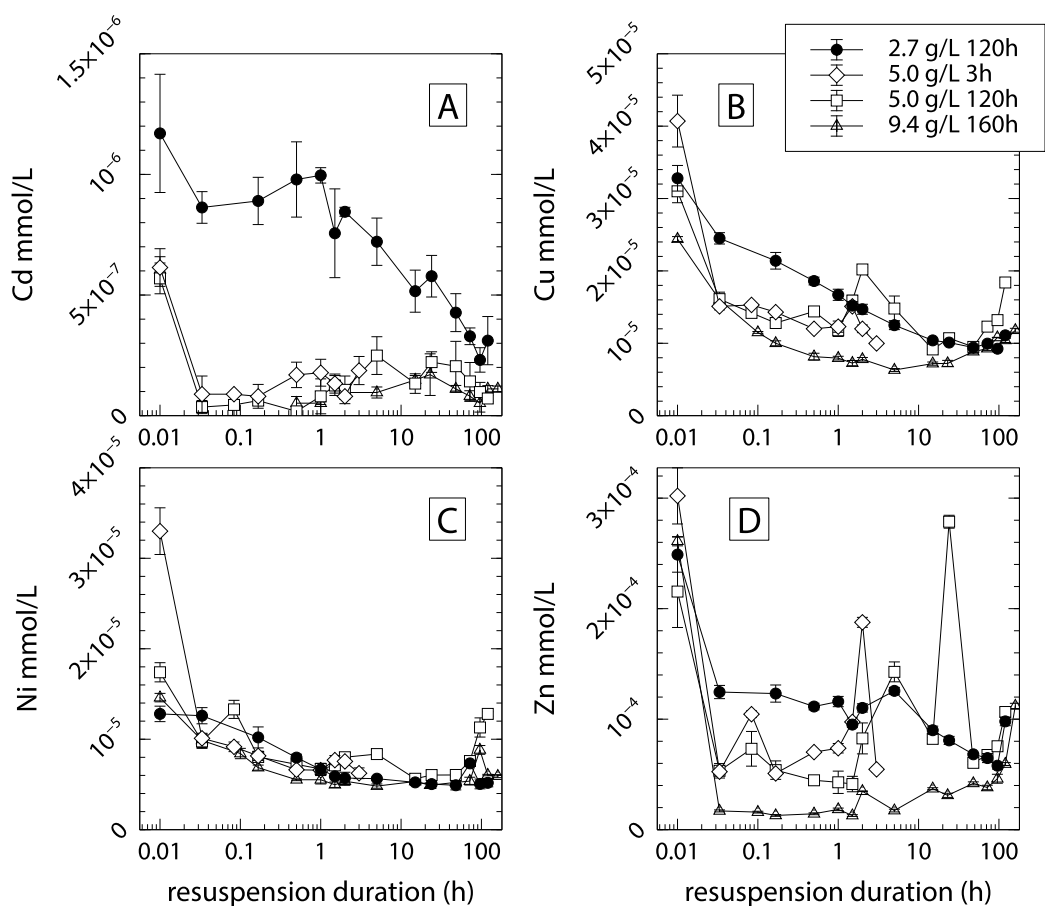


Figure IV-6: Evolution of A) Cd, B) Cu, C) Ni and D) Zn in the dissolved phase (mmol L^{-1}) during the experiments of sediment resuspension (h, log scale). t_0 -points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used.

c) Contribution from pore water

The inputs of dissolved metals due to pore water dilution occurred immediately when the sediments are added into the reactor. These inputs were calculated for the elements between t_0 and 2 min using the pore water concentrations determined in sample 5, the different volumes of pore water (7.2 mL for the 2.7 g L^{-1} - experiment, 13 mL for 5.0 g L^{-1} and 22 mL for 9.4 g L^{-1}) and the total volume of the mixtures (3 L). For these three experiments in which the amount of pore water increased, the pore water inputs accounted for 33, 76 and 83 % of the dissolved Fe, respectively, measured after 2 minutes of sediment resuspension. These inputs constituted 15, 21 and 40 % of the dissolved Mn at 2 minutes. For Zn, they constituted 7, 30 and 162 %, showing that during the 9.4 g L^{-1} -160 h experiment, a portion of the dissolved Zn that was released in the solution because of the pore water dilution had already been adsorbed in the suspended sediment solid phase between t_0 and 2 minutes. For the 9.4 g L^{-1} -160 h experiment, involving the highest pore water volume, this input represented 18 to 24 % of the 2 min-concentrations for As, Ba and Co. The inputs were below 13 % for the other elements and experiments.

The pore water dilution induced fast reactions, especially linked to the behaviour of Fe and Mn, and their oxidation contributed to the fast decrease in oxygen content, which would be the case in any field experiment.

IV.2.4. DISCUSSION

IV.2.4.1. PARTICLE CONCENTRATION EFFECT

The trace element concentrations show very similar trends during the resuspension experiments, regardless of the mass of sediment used. However, there are no proportional relations between these masses and the dissolved concentrations. The maximum values of dissolved Al or As, for example, are obtained for 2.7 and 5.0 g L^{-1} of suspended sediment (Figure IV-4-A, B), and the highest Ba and Mn concentrations are obtained for the 5.0 g L^{-1} -3 h-experiment (using sample 2, Figure IV-4-D, Figure IV-5-A). The dissolved concentrations of the other elements are almost identical for all experiments. These similar trends indicate that the amount of suspended matter does not play a major role in the remobilization of trace elements in our studied range of sediment concentrations. The characteristics of the sediments were almost identical, except for the redox potentials measured at the opening of the sealed jars, and the variability in this parameter may explain the slight differences observed, for example between the two experiments with 5.0 g L^{-1} of resuspended sediments (samples 2 and 3).

The so-called “particle concentration effect” (i.e., the effect of the particle concentration on the trace metals partition between the water and particles) is a key factor in predicting the fate of trace metals during resuspension events, and it was extensively discussed in the literature. The “particle concentration effect” was indeed evidenced in several studies, reflecting a decline in partition coefficients (K_d) as the quantity of suspended particulate matter (SPM) increases (e.g., Schell et al. 1980; O’Connor and Connolly 1980; Balls 1989; Benes and Poliak 1990; Turner et al. 1993; Bird and Schwartz 1996). This observation has been attributed to a variety of causes that were listed by Benoit and Rozan (1999), including particle-particle interactions, the co-existence of rapidly exchanging and irreversible bounding sites on the particles, filtration artefacts, or the contribution of trace elements bound to colloids included in the filtrate fraction.

Conversely, no clear trends between the dissolved concentrations and the amount of sediment used were observed in many other studies based on resuspension experiments of natural sediments (Gerringa 1990; Brassard et al. 1994; Petersen et al. 1997; Simpson et al. 2000; Caetano et al. 2003; Caille et al. 2003; Di Nanno et al. 2007; Ho et al. 2012; Huang et al. 2012), and our results agree with these previous works. Kalnejais et al. (2010) was the only one to find a positive relationship between the amount of resuspended sediment and the dissolved concentrations of trace elements, but their samplings were done after only 20 minutes, so the chemical equilibrium was surely not reached. The “particle concentration effect” remains controversial and seems to be highly dependent on the experimental design, in particular the range of SPM that is investigated and the separation techniques that lead or not to the inclusion of colloids in the dissolved phase (McKinley and Jenne 1991).

In our case, the range of sediment concentration studied is rather limited compared to other studies where a particle concentration effect was observed and is probably too narrow to evidence such an effect. The lack of trend between dissolved concentrations and the amount of sediment used tends to confirm the conclusion of Cantwell et al. (2002), who argued that the sediment characteristics are more determinant than the amount of suspended particulate matter.

IV.2.4.2. KINETIC TRENDS

As previously described, the trends observed during resuspension allow for the distinguishing of three groups of elements that are likely controlled by similar adsorption/desorption and precipitation/dissolution processes, as follows: (i) increase in dissolved concentrations from the beginning of the experiment up to a maximum value at the end of experiment (Al, Mo, As, Ba, Sr); (ii) increase in dissolved concentrations during the first minutes/hours of the experiment followed by a continuous decrease (Fe, Mn, Co, Pb); (iii) very fast decrease at the beginning of the experiments and relatively constant values after a few minutes (Ni, Cu, Cd, Zn).

Numerous studies have shown that the sorption of radioactive or metallic trace elements on natural particles resulted from several kinetic processes, involving rapid but also slow processes such as oxidation processes, inner sphere complexation and migration of cations in clay structures (e.g., Dzombak and Morel 1985; Benes et al. 1992; Comber et al. 1996; Millward and Liu 2003). The kinetic trends that we observed agree with the presence of multiple sorption sites presenting different affinities and exchange velocities. In particular, trace metals belonging to the second group (Fe, Mn, Co, Pb) show a desorption stage followed by readsorption.

Such two-stage kinetic behaviours were also observed for Co and Mn by Ciffroy et al. (2001, 2003) and Garnier et al. (2006), and they were successfully modelled by these authors by taking into consideration two sorption sites on the particles.

In these kinds of resuspension experiments, the contact time between the resuspended sediments and water and the sampling time are crucial parameters. Our one-week experiments clearly illustrate that variations exist over this time scale, and thus, the resuspension duration must be considered in the design of the experiments, which must be as close as possible to the field conditions.

IV.2.4.3. RELEASE AND REMOVAL PROCESSES

The main processes responsible for trace element exchanges between water and particles are described below in relation to the speciation of the dissolved trace elements and their distribution between the chemical fractions of the solid phase.

a) Behaviour of carbonates

Calcite and dolomite, observed by diffraction and present in the watershed, are the major mineral phases of this sediment. The saturation indexes (logSI) of calcite and ordered and disordered dolomite were always negative in our experiments (Supplementary Material A2), and the increases in Mg^{2+} , Ca^{2+} and HCO_3^- concentrations occurring after 1 or 2 h are related to the dissolution of these carbonate minerals. The saturation indexes for calcite and dolomite moved towards zero, but the equilibrium was not reached after 120 or 160 h (Supplementary Material A2). The ratio of Ca/Mg increased from 3-4.5 to 4-6 within the first 24 h, attesting to the dissolution of a mix of calcite (CaCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), and possibly magnesian calcite. This ratio became more stable after 24 h. Therefore, the increase of Ca, Mg and HCO_3^- may thus be due to the dissolution of dolomite.

The SO_4^{2-} increased with a kinetics similar to that of alkalinity, Mg^{2+} and Ca^{2+} (Figure IV-3), and may be associated with the dissolution of a sulphate mineral. Such a mineral has not been evidenced by XRD, but gypsum has been reported in the watershed, as well as rocks altered by sulphate-rich water (cargneules).

Like calcite and dolomite, all the metal-carbonate minerals (BaCO_3 , SrCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3 , PbCO_3 , CuCO_3 , MnCO_3 or NiCO_3) were undersaturated during the experiments according to Visual MINTEQ (data not shown). Therefore, precipitation cannot remove these metals from the solution, whereas the dissolution of carbonates can release metals previously adsorbed or co-precipitated. This is particularly the case for Sr and Ba, which exhibited kinetics similar to that of Ca, Mg and HCO_3^- , in agreement with the very similar dissolution rates of these carbonate species (Pokrovsky and Schott 2002). The similarity of the Sr and Ba behaviour was also highlighted by Curti (1999), due to their similar ionic radius and selectivity constants on calcite.

The sequential extraction was in agreement with this for Sr and Mg, which showed an important involvement in the fraction F1b associated with the carbonates (32 % and 33 % respectively), but not for Ba (low F1b fraction).

b) Role of oxy-hydroxides

Fe and Mn-oxides and hydroxides have a key role in the distribution of trace metals in sediment and can remove significant amounts of trace elements from the dissolved phase through coprecipitation or adsorption (Hem 1977; Morin et al. 1989; Simpson and Batley 2003). In the study by Atkinson et al. (2007), for example, the release of dissolved Pb is lower when the sediments are resuspended in water with a higher dissolved oxygen content, because the good oxygenation of the slurry promotes a faster precipitation of Fe- and Mn- oxides and hydroxides, which act to sink the Pb.

The redox potential in sediments is a crucial parameter for the metal speciation. During sediment resuspension, particles experience major changes in the chemical conditions, including a large variation in the redox potential from the suboxic or anoxic conditions prevailing in the sediments to the strong oxidizing conditions of the surface waters.

When performed with oxidized sediments, the resuspension experiments show a low and slow release of trace metals, or even none (Saulnier and Mucci 2000; Hwang et al. 2011; Ho et al. 2012). In contrast, studies of the resuspension of anoxic sediments show a rapid release of Fe and Mn to the solution associated with the oxidation reactions of AVS, followed by a removal in the solid phase (Hirst and Aston 1983; Saulnier and Mucci 2000; Caetano et al. 2003; Caille et al. 2003; Hwang et al. 2011; Ye et al. 2013). Depending on the study, other trace elements (e.g., As, Cd, Cu, Pb) are sometimes found to follow the trend of Fe and Mn. Finally, Vink et al. (2017) showed that the readily reducible fraction of iron, identified by 1 M CaCl_2 extraction, may be an important parameter to improve the predictions of As release from aerobic soils stored under water.

In our experiments, the dissolved concentrations of Fe, Mn, Co and Pb showed this trend exactly : a release in the dissolved phase followed by removal due to precipitation and/or adsorption onto the oxides and hydroxides. In our case, the AVS content of the resuspended sediment is probably low because the sediment is slightly organic (1.6-1.8 % of TOC) and not strongly reduced. The fact that SO_4^{2-} did not increase at the beginning also confirms that AVS, which could be oxidized, were negligible or absent. In contrast, the addition of pore water had a large impact, as illustrated by our calculations for Fe and Mn. This pore water input cannot be removed from the system, except by drying the sediment, which is not recommended. Such an input will occur during real operations, but with pore water that is probably more dilute.

After a maximum of 1 h of resuspension in well-oxygenated water, the Fe and Mn concentrations began to decrease. The time during which we observed maximum dissolved concentrations was longer for Fe (up to 2 h) than for Mn, and it also decreased more gradually, in contrast to the results of Hirst and Aston (1983), Saulnier and Mucci (2000) and Caetano et al. (2003), who found a faster decrease of Fe compared to Mn. The saturation indexes (SI) calculated with Visual MINTEQ indicate supersaturation of several Fe oxides and (oxy)hydroxides (e.g., ferrihydrite and goethite, Figure IV-7), but the Fe concentration remained elevated up to 24 h. These SI values indicate that the formation of Fe-oxyhydroxides is possible but do not take into account the kinetics of the precipitation reactions. For Mn, the SI were calculated for pyrolusite (MnO_2) and manganite (MnOOH), which remain undersaturated in all cases, even if Mn was trapped in the solid phase since 2 minutes of resuspension. Mn may precipitated in a different, less soluble form, than the ones considered in Visual MINTEQ. The difference of trends between our experimental data and the calculation of SI may be due to the existence of Fe and Mn colloidal phases.

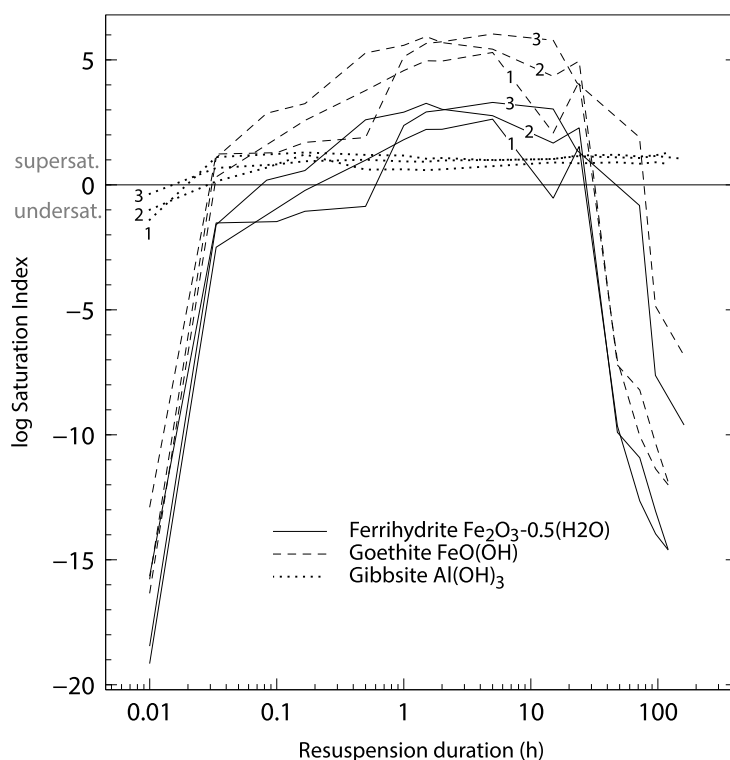


Figure IV-7: Saturation indexes (logSI) of two iron oxyhydroxides (goethite and ferrihydrite) and one aluminium hydroxide (gibbsite), calculated with Visual MINTEQ for each sample of the resuspension experiments: (1) 2.7 g L^{-1} -120 h, (2) 5.0 g L^{-1} -120 h and (3) 9.4 g L^{-1} -160 h. LogSI value around 0 ± 0.05 indicates that the mineral is in equilibrium with the solution, a positive or negative logSI value specifies supersaturation or undersaturation respectively.

Co and Pb are likely removed from the dissolved phase by adsorption or co-precipitation with the newly formed oxyhydroxides. According to the kinetic evolution of their concentrations, Co is likely associated with Mn, as it is usually observed in the literature (Figure IV-5-A, B; Rigaud et al. 2013), whereas Pb seems to be regulated by the Fe-oxyhydroxides (Figure IV-5-C, D). Adsorption onto oxide surfaces is known to control the As mobility in the environment. In our case, the slight stabilization or decrease in the As concentrations observed during the 5 g L⁻¹ and 9.4 g L⁻¹ experiments might reflect the adsorption of a small amount of As onto the Fe-oxyhydroxides, but the release processes remained greater than the adsorption since the dissolved concentrations continued to increase later on.

c) Complexation with organic ligands

The speciation of the dissolved Fe, Pb and As, calculated with Visual MINTEQ is shown in Figure IV-8. For these calculations, the proportion of fulvic and humic acids was considered to be 90 % and 10 % of the total active DOM, respectively.

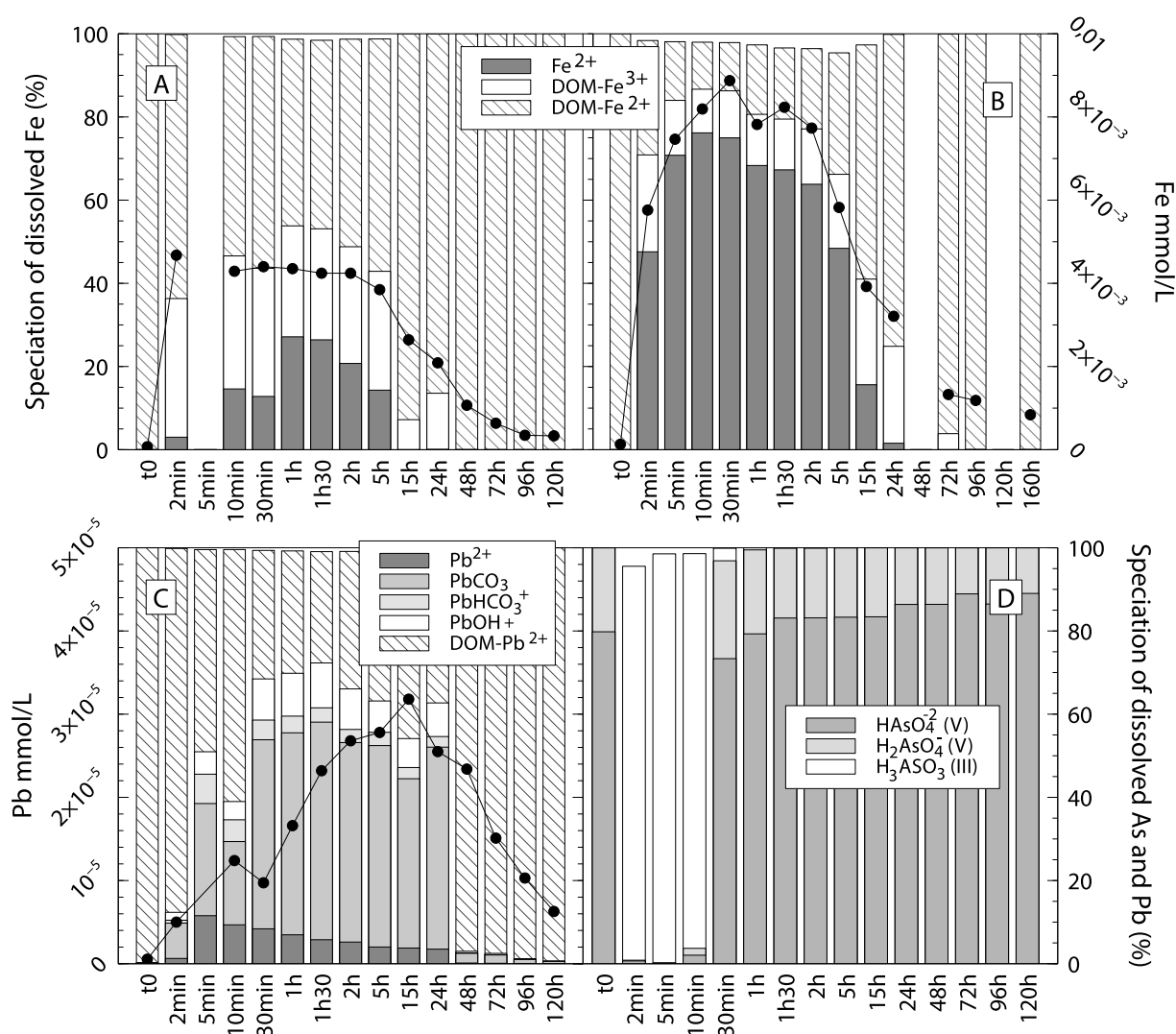


Figure IV-8: Dissolved Speciation calculated with Visual MINTEQ (DOM/DOC = 1.65, DOM = 90 % FA and 10 % HA). A) Fe for the 2.7 g L⁻¹ -120 h and B) 9.4 g L⁻¹ -160 h experiments. C) Zn for the 5.0 g L⁻¹ -120 h experiment. D) As for the 5.0 g L⁻¹ -120 h experiment. Total concentrations of Fe and Pb are shown in mmol L⁻¹ in insets A, B and D.

Vink et al. (2017) demonstrated that DOM concentration shifts and compositional changes (HA/FA) must be taken into account to obtain a better model simulation of metals behaviours during the storage of aerobic soils under water and the reduction of organic matter. However, the small changes in redox conditions and the constant values of DOC during our experiments were not comparable with those of their study (Eh and DOC ranging from +200 to -200 mV and from 10 to 200 mg L⁻¹ respectively), and this effects were probably very limited here.

The Mn and Zn, as well as Sr, Co and major elements, Ca, Na, Cl, K and Mg (not shown), were relatively insensitive to DOM and remained in the free ionic forms (Mn²⁺, Zn²⁺, Sr²⁺, etc.). A major portion of the Al was also present as the inorganic complex Al(OH)₄⁻ (not shown).

In contrast, the dissolved Fe, Pb (Figure IV-8-A, B, C), Cd, Cu and Ni (not shown) were complexed with the DOM, sometimes up to 100 %. Their speciation was also assessed with two other DOM compositions : 100 % FA (by default in Visual MINTEQ) and 70 % FA + 30 % HA. Not surprisingly, the percentage of metal complexed to DOM depends on their affinity for the humic acids (Supplementary Material A3). For most of them, it increased with the proportion of HA in relation with their complexation constants. The difference in the FA and HA constants also has an influence on the theoretical proportion of the organic complex (e.g., Pb vs Fe, Supplementary Material A3).

For Pb and Fe, the ratio of inorganic versus organic species widely varies over the resuspension period (Figure IV-8-A, B, C): when the total concentrations of dissolved Fe and Pb were high, the percentages of organic complexes decreased, and the proportions of Fe²⁺ and inorganic complexes of Pb increased. The higher complexation of Fe with dissolved organic matter compared to Mn may have promoted its unusual longer stabilization in the dissolved phase compared to previous results (Hirst and Aston 1983; Saulnier and Mucci 2000; Caetano et al. 2003).

Several studies have shown that DOM plays a role in As behaviour, by increasing its mobility in both reducing and oxidizing environments through complexation (Redman et al. 2002; McArthur et al. 2004; Liu et al. 2013; Dang et al. 2014) or competition for adsorption on iron oxides surfaces (Mehmood et al. 2009; Du et al. 2014).

Very few studies reported apparent binding stability constants (Ks) between dissolved As and DOM species. Dang et al. (2014) reported Ks values ranging between 2.0 and 4.7 for As-DOM complexes from anoxic marine sediments. Lin et al. (2017) measured Ks values of 5.1, 4.9, 4.0 and 5.5 for As(III) with four different types of DOM. Finally, Fakour and Lin (2014) employed a two-sites (strong and weak) ligand binding model to describe the results of complexation experiments with As(III) and As(V) and various HA and FA concentrations. For the strong sites, they obtained Ks values ranging from 1.5 to 2.6 and 2.5 to 4 respectively for As(III) and As(V).

The apparent Ks from the literature could be added into Visual MINTEQ, however, these values greatly vary between studies because of the specific DOM characteristics and solution chemistry. As an example, the speciation of As(III) calculated for the solution at 2 min of the 2.7 g L⁻¹ experiment gave 0.5 % and 70 % of DOM-H₃AsO₃ complexes when using a Ks of 2.0 and 4.7 from Dang et al. (2014). For As(V), such a calculation cannot be done due to a limitation of the NICA-Donnan model in Visual MINTEQ. Indeed, AsO₄³⁻ is the only species that can react with DOM in the model, but it represents only to 0.01 % of total As, HAsO₄²⁻ being the main species of As(V).

Whereas the organic complexation likely plays an important role in maintaining As in the dissolved phase, it cannot be calculated with Visual MINTEQ from the available data. The major changes in the form of As according to the model are thus related to Eh variations. As(III) was predominant at a low Eh, globally between 2 and 10-30 min depending on the experiment (Figure IV-8-D). Its main form is H_3AsO_3 (81-93 % of total As). For a higher Eh (at t0 or after 30 min, Figure IV-8-D), the oxidized As(V) was present as HAsO_4^{2-} (64-89 %) and H_2AsO_4^- (11-36 %).

IV.2.4.4. CHEMICAL EXTRACTIONS

Ascorbate or sequential extractions provide information on the initial distribution of the elements in the solid phase (Tessier et al. 1979; Tessier and Campbell 1987; Stone and Marsalek 1996), which may help to estimate the capacity of trace elements to be mobilized during changes in the physico-chemical conditions.

In our case, the ascorbate extractions revealed that As and Pb are mainly associated with the amorphous phases of Mn or Fe. These phases can be rapidly remobilized, but they only represent approximately 10 % of the total Mn and Fe. This distribution may explain their progressive increase in the solution and the difference in the behaviour observed for Zn, Cu and Ni.

The sequential extractions do not provide the same information. Indeed, the groups of trace elements that exhibit similar release trends during the resuspension do not correspond to their distribution between the fractions of sequential extractions. As and Pb show the same fractionation (Figure IV-1-B), few As and Pb are associated with the exchangeable F1a fraction, in contrast large proportions of As and Pb are measured in the ascorbate extracts (Figure IV-1-A). Large proportions of Mn (49 %), Sr (32 %), Zn (29 %), Ca and Mg, are extracted in the F1b fraction (carbonate-bound), but their temporal trends are clearly different (Figure IV-5-A, Figure IV-4-E, Figure IV-6-D). Indeed, even if they are released during the carbonate dissolution, Mn (and possibly Zn) will tend to precipitate whereas Ca, Mg and Sr do not.

Frémion et al. (2016) found that the chemical fractions obtained from their sequential extraction were consistent with their observations during in situ-monitoring of a sluicing operation. Their most easily mobilized elements (As, Cd, Mn, Zn) exhibited the highest concentrations in the dissolved phase, compared to other elements, such as Cr and Pb, that were mainly in the residual fraction.

In contrast, Di Nanno et al. (2007) did not find any correlation between such fractions and the metal concentrations during resuspension experiments. Finally, the sequential extractions that were separately carried out by Ho et al. (2012) on a wet suboxic and an oxidized sediment showed that the changes in the trace elements distributions due to oxidation explained well the various leaching behaviours of the trace elements at pH 2 to 8, but not their lower leachability at pH levels from 9 to 11 after oxidation.

In conclusion, the information provided by these extractions may be useful to compare various sediments but is not sufficient to predict the behaviour of the trace elements during resuspension. This is partly due to the adsorption or precipitation reactions that can occur in the first hours of sediment resuspension and remove trace elements from the solution (Caetano et al. 2003). Furthermore, many studies questioned the relevance of these 'operationally defined fractions' compared to the nature of real solid phases, because of the lack of selectivity of the reagents and the influences of experimental setting (e.g., Miller et al. 1986; Kim and Fergusson 1991; Gómez Ariza et al. 2000; Gleyzes et al. 2002; Quevauviller 2007; Cappuyns et al. 2007).

IV.2.4.5. POLLUTANTS OF CONCERN

The metals above the threshold values in our sediment are As, Cd, Pb and Zn. Among them, only As will be of great concern in case of resuspension. In our results, the other elements (Cd, Zn) do not show important release, or they may be adsorbed onto Fe or Mn oxy-hydroxides (Pb), whereas As showed the strongest release in the dissolved phase, and its concentration was still increasing at the end of the experiments. The concentrations were always above the drinking water standard of $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ($= 1.33 \cdot 10^{-4} \text{ mmol L}^{-1}$; World Health Organization 2011; directive 98/83/CE-03/11/98), but they remained below the toxicity levels for fish. According to the data reported by Kumari et al. (2017) on acute toxicity of inorganic As measured on fish after 48 h to 96 h of exposure, the LC50 values ($7.3 \cdot 10^{-2}$ to $1.2 \text{ mmol As L}^{-1}$) exceeded by at least a factor two the maximal concentrations of dissolved As measured during our resuspension experiments.

This important release is obviously associated with the greater availability from the solid phase. The maximum quantities of dissolved As represent 4 to 18 % of the total amount of As in the resuspended sediments, whereas they reach only 1 % for Cd, Pb and Zn (Tableau IV-3).

Such availability is clearly evidenced from the ascorbate extraction, from which 52 % of the As can be extracted. Paul et al. (2009) demonstrated that ascorbate extraction is efficient in differentiating arsenic associated with poorly crystalline iron (hydr)oxides, and in our case, As must be associated with Fe and Mn oxyhydroxides quickly dissolved during the first minutes of resuspension. Dissolved As was not removed by adsorption later, because of its anionic form (or its possibility of being complexed with DOM).

trace element	resuspension experiment	Maximum concentration mmol L^{-1}	Time of maximum concentration	Maximum dissolved / total suspended %
As	2.7 g L^{-1} for 120 h	2.72E-04	120 h	18
	5.0 g L^{-1} for 120 h	3.67E-04	120 h	9.3
	9.4 g L^{-1} for 160 h	2.55E-04	2 h	3.8
Cd	2.7 g L^{-1} for 120 h	1.17E-06	t0	0.84
	5.0 g L^{-1} for 120 h	5.69E-07	t0	0.20
	9.4 g L^{-1} for 160 h	6.05E-07	t0	0.06
Fe	2.7 g L^{-1} for 120 h	4.68E-03	2 min	0.54
	5.0 g L^{-1} for 120 h	4.63E-03	30 min	0.27
	9.4 g L^{-1} for 160 h	8.87E-03	30 min	0.28
Mn	2.7 g L^{-1} for 120 h	7.10E-04	2 min	3.8
	5.0 g L^{-1} for 120 h	9.55E-04	5 min	3.5
	9.4 g L^{-1} for 160 h	1.03E-03	5 min	1.6
Pb	2.7 g L^{-1} for 120 h	4.04E-06	5 h	1.2
	5.0 g L^{-1} for 120 h	3.69E-06	5 h	0.66
	9.4 g L^{-1} for 160 h	4.04E-06	5 h	0.43
Zn	2.7 g L^{-1} for 120 h	2.96E-06	t0	0.81
	5.0 g L^{-1} for 120 h	1.49E-05	24 h	0.45
	9.4 g L^{-1} for 160 h	5.03E-05	t0	0.16

Tableau IV-3: Summary of some key results for As, Cd, Pb and Zn during the 120 h- or 160 h-experiments: Maximum concentration; Corresponding duration of resuspension; Ratio between maximum amount of dissolved element and total amount of metal in suspended sediment.

IV.2.5. *CONCLUSIONS*

A resuspension experiment was set up to simulate a draining operation of a dam reservoir. Three different solid/liquid ratios were tested to examine the possible range of variations occurring during a real operation, but they did not induce significant changes in the concentrations of trace metals released, nor their kinetic variations. Consequently, the elements can be grouped together according to the trends in their concentrations over the resuspension duration : 1) decreasing or stable (e.g., Cd and Zn); 2) temporary increase followed by a decrease (Fe, Mn, Co and Pb); and 3) continuous increase until the end of experiment (e.g., Al, As). The trace elements in these groups are controlled by the same kinetic processes, involving rapid but also slow exchange processes between the solid and dissolved phases (adsorption/desorption and precipitation/dissolution).

Indeed, our results illustrate that the concentrations of trace elements in the dissolved phase vary during the first minutes and hours of sediment resuspension (during sharp variations of pH and Eh) but also up to one week. These two timescales are useful to prove the release and removal of dissolved trace elements over the typical duration of a draining operation.

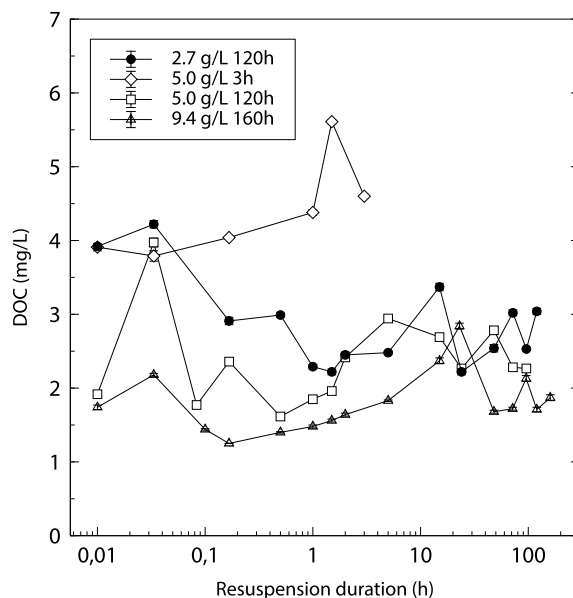
The contents of As, Cd, Pb and Zn in the sediment were above the Probable Effect Concentrations defined in MacDonald et al. (2000), due to past mining activities. The laboratory resuspension experiments showed that the risk of metal remobilization from the solid to the dissolved phase due to the sediment resuspension would be higher for As than for the other contaminants. Indeed, Cd and Zn are not released in the dissolved phase, and Pb showed a fast desorption stage followed by readsorption. The oxidation and precipitation of Fe- and Mn-oxyhydroxides, resulting in the coprecipitation of Pb, was allowed by the rise of dissolved oxygen in the slurries after a few minutes of aeration. Unlike Pb, the As concentration increased almost continuously, and the later precipitation of oxyhydroxides did not lead to its removal from the solution. This is probably due to its speciation (anionic or organic complexes), promoting the As mobilization. The As reached a maximum of $30 \mu\text{g L}^{-1}$ at the end of the resuspension, a concentration that remained well below the acute toxicity levels reported in the literature for fish.

Furthermore, the results from the sequential extraction procedure were not consistent with the observations from the resuspension experiments and cannot be used to predict the remobilization of pollutants.

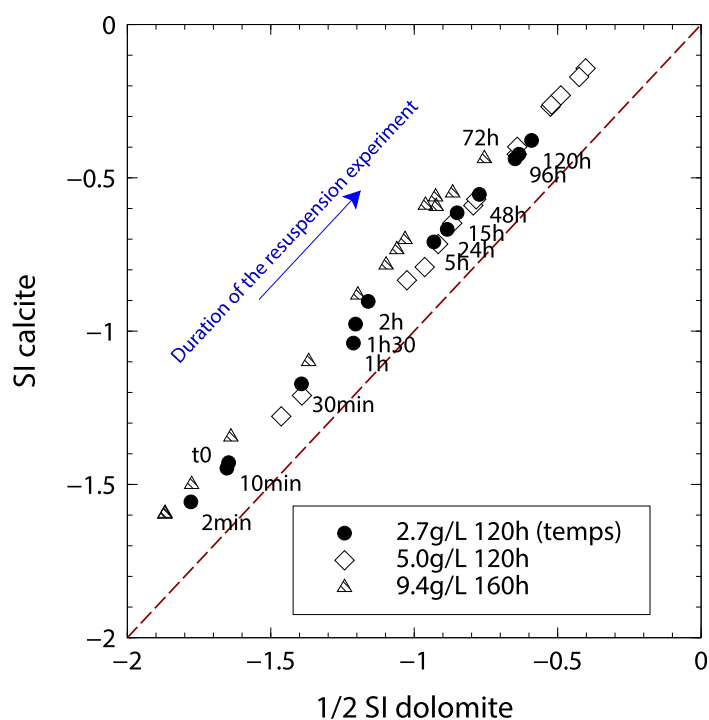
Laboratory resuspension experiments allow easier measurements of ETM remobilization with varying parameters values (in our case the mass of suspended sediments), as well as a close monitoring of the reactions kinetics. They do not permit to take into account the variability of sediment amounts and characteristics that may be resuspended in a real case, which could depend on the thickness of the resuspended layer or the location within the reservoir. In the case of a reservoir drawdown, the resuspended particles will also be transported downstream with or without dilution depending on the site configuration. However, the chemical processes evidenced here as well as the kinetics of the remobilization of trace elements may be representative of in-situ studies. The experiments provide an idea of what can be expected in terms of risk for the environment.

IV.2.6. SUPPLEMENTARY MATERIAL

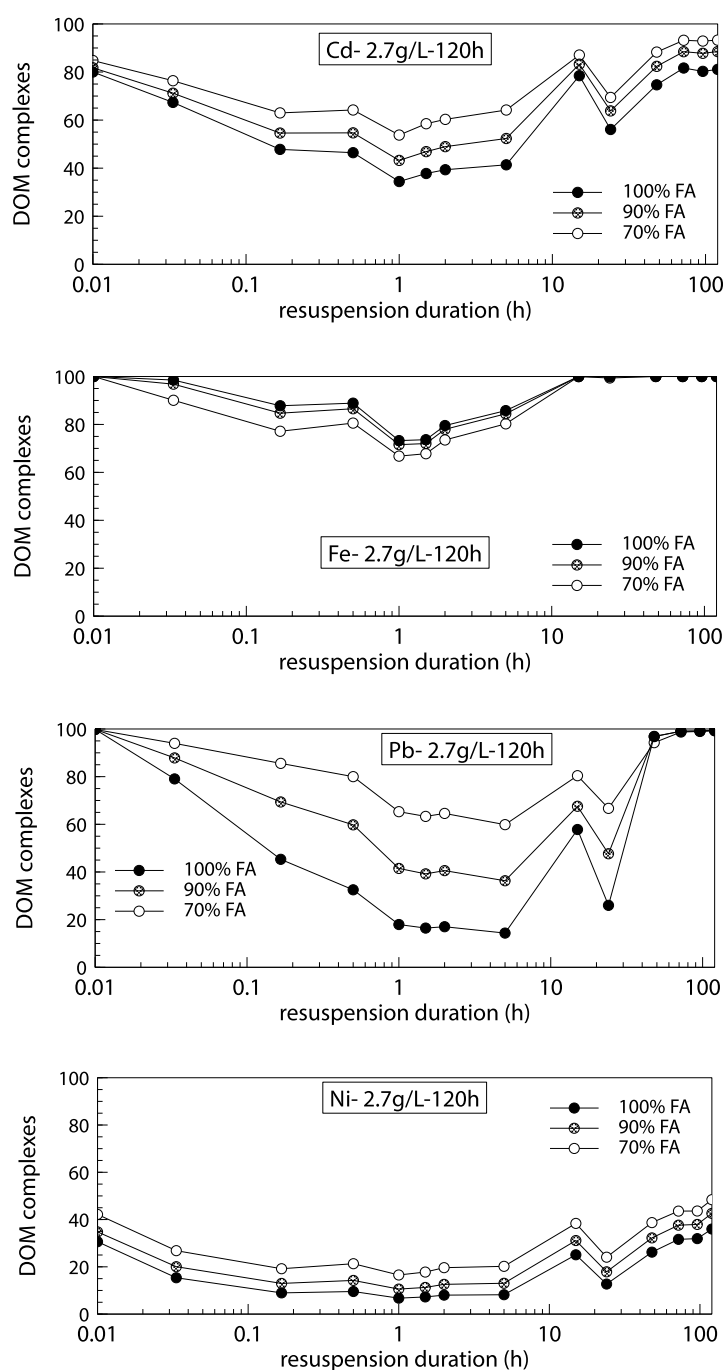
A1. Evolution of the Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations during the experiments of sediment resuspension (h, log scale). t₀-points are the concentrations in water prior to the addition of sediment. The curves correspond to the various mass of dry sediment used.



A2. Saturation Index (SI) of calcite versus $\frac{1}{2}$ SI-dolomite (normalized for 1 mole of CO_3). For $\text{SI} < 0$ minerals are under-saturated. For clarity, the labels of sample identification are given for the 2.7 g L^{-1} -120h experiment only.



A3. Changes during the resuspension experiment of the percentages of element complexed to dissolved organic matter (DOM). Example taken for the 2.7g L^{-1} -120h experiment. DOM is considered to contain 100 % fulvic acids (FA) or a mix of 90 % FA and 10 % humic acids (HA), or 70 % FA and 30 % HA.



D'autres résultats obtenus pour les sédiments des Mesches n'ont pas été discutés dans l'article mais sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV.3. DONNÉES NON-PUBLIÉES

IV.3.1. CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE

Les teneurs en carbone organique particulaire (POC) ont été analysées dans les particules récupérées lors de la filtration des échantillons destinés à la mesure du carbone organique dissous. En effet, une partie de chaque échantillon prélevé dans le réacteur lors des expériences de resuspension a été filtrée à 0,7 μm sur des filtres GF/F afin de mesurer l'évolution des concentrations en carbone organique dissous (DOC) au cours du temps (résultats discutés dans l'article). Les filtres utilisés lors de l'expérience de resuspension avec 2.7 g/L de sédiments avaient été analysés afin de mesurer la teneur en carbone organique particulaire (POC) des particules retenues.

Les résultats montrent que le POC reste proche de 7 % dans les particules filtrées, sans évolution au cours du temps, tandis que les sédiments utilisés pour les expériences de resuspension contenaient entre 1,60 et 1,76 % de carbone organique particulaire (Tableau IV-1, Figure IV-9).

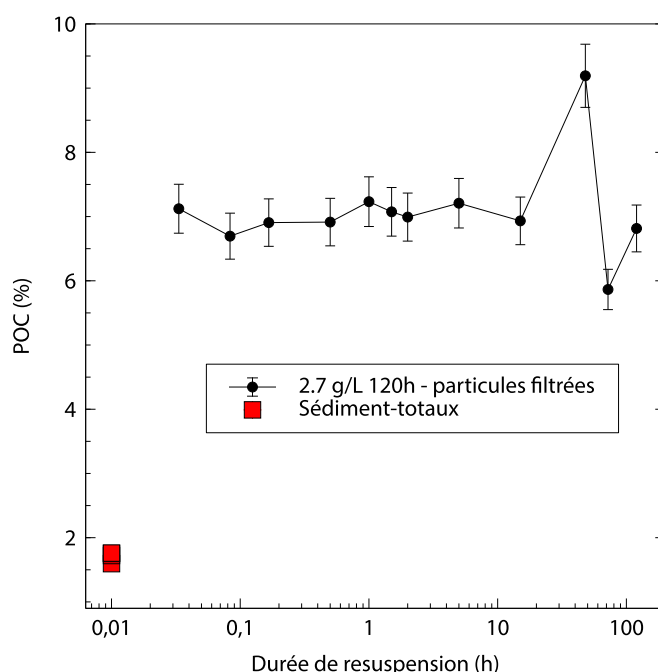


Figure IV-9: Teneurs en carbone organique particulaire (POC) mesurées sur les filtres GF/F au cours de la resuspension de 2.7 g/L et dans les sédiments bruts (sous-échantillons des Mesches 1 à 4).

Le fait que ces particules récupérées dans la suspension soient plus riches en carbone organique que les sédiments bruts traduit une séparation des particules dans la cuve, les plus grossières, contenant probablement le moins de matière organique, restant en mouvement au contact du fond de la cuve. L'agitation trop peu puissante, ainsi que la méthode de prélèvement des échantillons dans la suspension par le tube qui s'arrête à quatre centimètres du fond de la cuve, ne permettent pas de réaliser des prélèvements homogènes du point de vue de la granulométrie des particules en suspension et de retrouver une teneur en POC similaire entre les filtres et les sédiments bruts.

Ceci n'est toutefois pas contraignant pour l'expérience puisque seules les concentrations en ETM dissous sont mesurées. Cela confirme qu'il n'est pas possible, avec ce protocole et ce type de réacteur, de mesurer les concentrations des ETM liés à la phase solide au cours des expériences de resuspension. Puisque la totalité du sédiment est remis en suspension et que les teneurs totales en ETM dans les sédiments sont connues avant resuspension, il est possible de faire un calcul du bilan dissous/solide à partir des résultats des mesures de concentrations en ETM dissous. Les concentrations des ETM dans l'eau porale et dans l'eau de la retenue avant la mise en suspension des sédiments doivent aussi être prises en compte dans ce bilan.

IV.3.2. BILAN DE LA REMOBILISATION DES ETM

Les concentrations des éléments suivants : Cd, Cr, Cu, Ni, V et Zn diminuent au cours de la remise en suspension des sédiments (leurs concentrations maximales sont mesurées à t0, dans l'eau de la retenue avant l'ajout des sédiments dans le réacteur). Ces éléments ne sont pas discutés dans ce paragraphe.

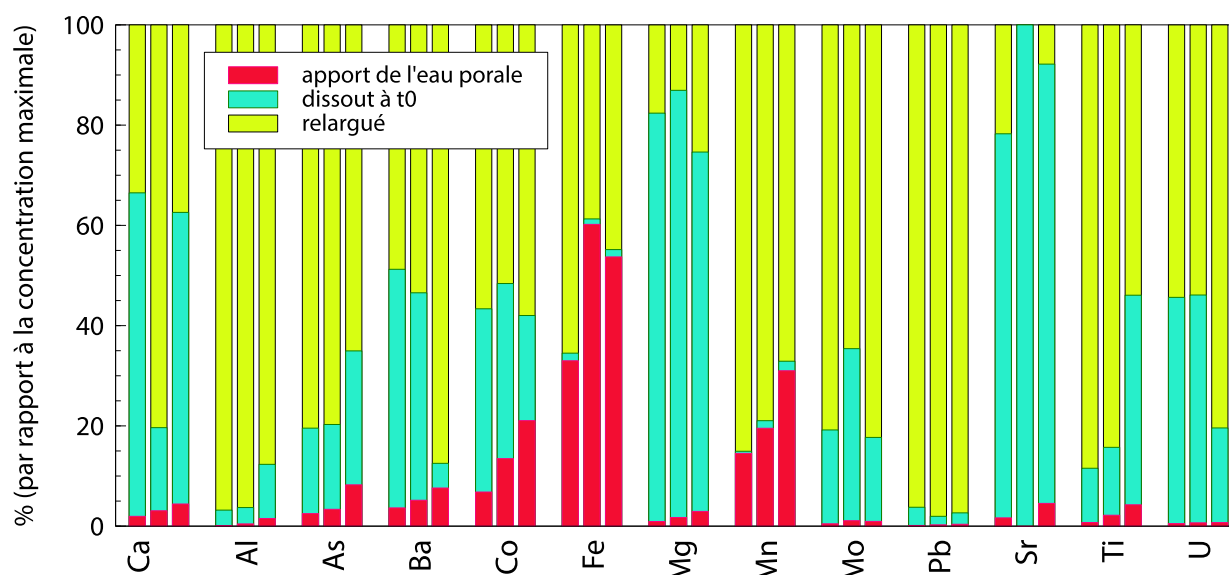


Figure IV-10: Bilan des apports en ETM par la dilution de l'eau porale, des concentrations en ETM dissous dans l'eau de la retenue avant resuspension, et des ETM relargués (en % de la concentration maximale mesurée au cours de l'expérience de resuspension). Pour chaque élément, les trois colonnes représentent de gauche à droite les expériences de resuspension 2.7 g/L; 5.0 g/L-120h et 9.4 g/L.

Les concentrations maximales des autres éléments sont mesurées plus ou moins longtemps après le début de la resuspension, selon leurs tendances d'évolution (Figure IV-4 à Figure IV-6; Tableau IV-3). La source de ces ETM dissous : dilution de l'eau porale, déjà présent à t0 avant resuspension, ou relargué, est présentée dans la Figure IV-10 en pourcentage de la concentration maximale pour chaque expérience de resuspension. Les apports de l'eau porale ont déjà été discutés dans l'article, les valeurs présentées ici sont légèrement différentes car les pourcentages sont calculés par rapport à la valeur de concentration maximale, et non par rapport à la concentration mesurée après 2 minutes de resuspension. Pour rappel, les concentrations en ETM dissous dans l'eau porale n'ont été mesurées que dans un sous-échantillon des sédiments des Mesches à cause d'une erreur de protocole, et sont supposées similaires dans tous les sous-échantillons afin de pouvoir réaliser ces calculs.

La dilution de l'eau porale entraîne un relargage de fer dissous qui représente entre 33 et 60 % des concentrations maximales en fer mesurées au cours des expériences de resuspension. Cet apport représente respectivement 15 à 31 % et 7 à 21 % des concentrations maximales en Mn et Co. Pour les autres éléments, les apports par dilution de l'eau porale représentent moins de 5 % des concentrations maximales mesurées, hormis pour As et Ba avec 9.7 g/L de sédiment (8 %). D'après cette figure, Al et Pb sont les éléments les plus fortement relargués, tandis que Mg et Sr montrent une augmentation moins marquée : les concentrations de ces deux éléments dans l'eau de la retenue avant resuspension représentent déjà plus de 72 % des concentrations maximales.

IV.3.3. COMPARAISON DES TENEURS TOTALES AVEC LES DONNÉES DISPONIBLES

Les teneurs totales en éléments traces des sédiments des Mesches avaient été mesurées dans le cadre des demandes d'autorisation des vidanges de 1998 (données EDF de 1996, source Université de Provence) et de 2008 (données EDF, source EDF CIH-Service Environnement, 2007).

Les concentrations en As et Cr sont plus élevées dans nos analyses de 2015 que dans celles des 1996 et 2007 (Tableau IV-4). Pour les autres éléments, les concentrations restent comparables aux analyses précédentes (Cu légèrement plus faible que dans l'analyse de 2007 au point n° 3).

		Mesches 1996 DONNÉES EDF			Mesches 2007 DONNÉES EDF			Mesches 2015 Données de la thèse
		Moyenne (n=?)	Min	Max	Point 1	Point 2	Point 3	Point nord (moyenne de 4 sous-échantillons)
mg/kg	As	15.25	12.51	18.22	36.1	30.7	24	42.9 ± 0.7
	Cd	6.33	5.01	7.00	5.8	8.5	9.4	6.0 ± 0.3
	Cr	11.17	9.01	14.50	29.7	23.4	21.3	33.6 ± 0.9
	Cu	Pas de données			18.4	21.4	12.0	10.1 ± 0.4
	Ni	9.50	7.01	12.98	17.4	14.2	11.8	12.6 ± 0.4
	Pb	434.72	279.60	685.69	101.2	530	298	212.7 ± 1.9
	Zn	Pas de données			477.3	1141.7	103.1	686.5 ± 20.8
g/kg	Fe	12.29	9.70	14.80	10.5	7.5	13.1	18.4 ± 0.3
	Mn	0.35	0.33	0.38	0.255	0.281	0.375	0.361 ± 0.006

Tableau IV-4: Teneurs en ETM des sédiments des Mesches mesurées avant les vidanges de 1998 et de 2008 (données EDF), et en 2015 dans le cadre de cette thèse, en g/kg ou mg/kg.

CHAPITRE V : QUEUILLE ET ROCHEBUT

V.1. INTRODUCTION

Dans l'ordre chronologique de la thèse, le travail sur les retenues de Queuille et Rochebut a succédé à la partie sur les Mesches. Comme pour cette dernière, ces deux retenues contiennent des sédiments contaminés par des ETM à cause de leur proximité avec d'anciens sites miniers.

La retenue de Queuille est située sur la Sioule, dans le Puy-de-Dôme, à une trentaine de kilomètres au nord-ouest de Clermont-Ferrand. La qualité des sédiments de la retenue est affectée par la présence de nombreuses anciennes mines dans le bassin versant, notamment les anciens sites du district de Pontgibaud, qui fut le principal centre de production de plomb argentifère au 19^{ème} siècle en France (Infoterre BRGM; Marroncle, 2004).

La retenue de Rochebut est située à 17 km en amont de Montluçon, au confluent de La Tardes et du Cher, à la limite des départements de l'Allier et de la Creuse. Au 20^{ème} siècle, l'or a été intensivement exploité dans cette zone. Le site de traitement du minerai de la mine du Châtelet, qui a produit 11 tonnes d'or entre 1905 et 1955 (Jacquemin, 2014), était situé à proximité immédiate de La Tardes et à une douzaine de kilomètres en amont du barrage de Rochebut. Le minerai était extrait de plusieurs puits et galeries de la mine du Châtelet, puis l'or était séparé de l'arsénopyrite sur le site de traitement (les remblais et résidus miniers très riches en As ont été réhabilités en 2010-2011).

Les sédiments et l'eau ont été prélevés dans ces deux retenues en avril 2016, avec trois points dans chaque retenue (Figure V-1). Chaque point a fait l'objet d'une analyse des teneurs totales en ETM, d'une mesure de granulométrie et d'une mesure du carbone organique particulaire, dans le but d'évaluer la variabilité spatiale et la représentativité de ces points.

Sur cette base, un seul échantillon a ensuite été sélectionné pour les expériences de resuspension, en travaillant sur des sous-échantillons homogènes. Ce choix de mettre en suspension des sous-échantillons quasiment identiques a permis de comparer les résultats des tests et de discuter de l'influence de la masse de sédiment en suspension sur la remobilisation des éléments.

Pour les retenues de Queuille et de Rochebut, les sédiments paraissaient homogènes lors de l'échantillonnage. Les teneurs totales en ETM ont été analysées pour les trois points de chaque retenue et le choix des sédiments s'est porté sur ceux des points QU2 (sous-échantillons QU2-1 et QU2-2) et RO3 (sous-échantillons RO3-1 et RO3-2; Tableau V-1), qui présentaient des teneurs légèrement supérieures en quelques éléments d'intérêt par rapport aux sédiments prélevés au niveau des autres points¹.

¹ Dans le cas des Mesches, les sédiments utilisés provenaient du point Nord, pour lequel le carottage avait permis de récolter une quantité de sédiment suffisante.

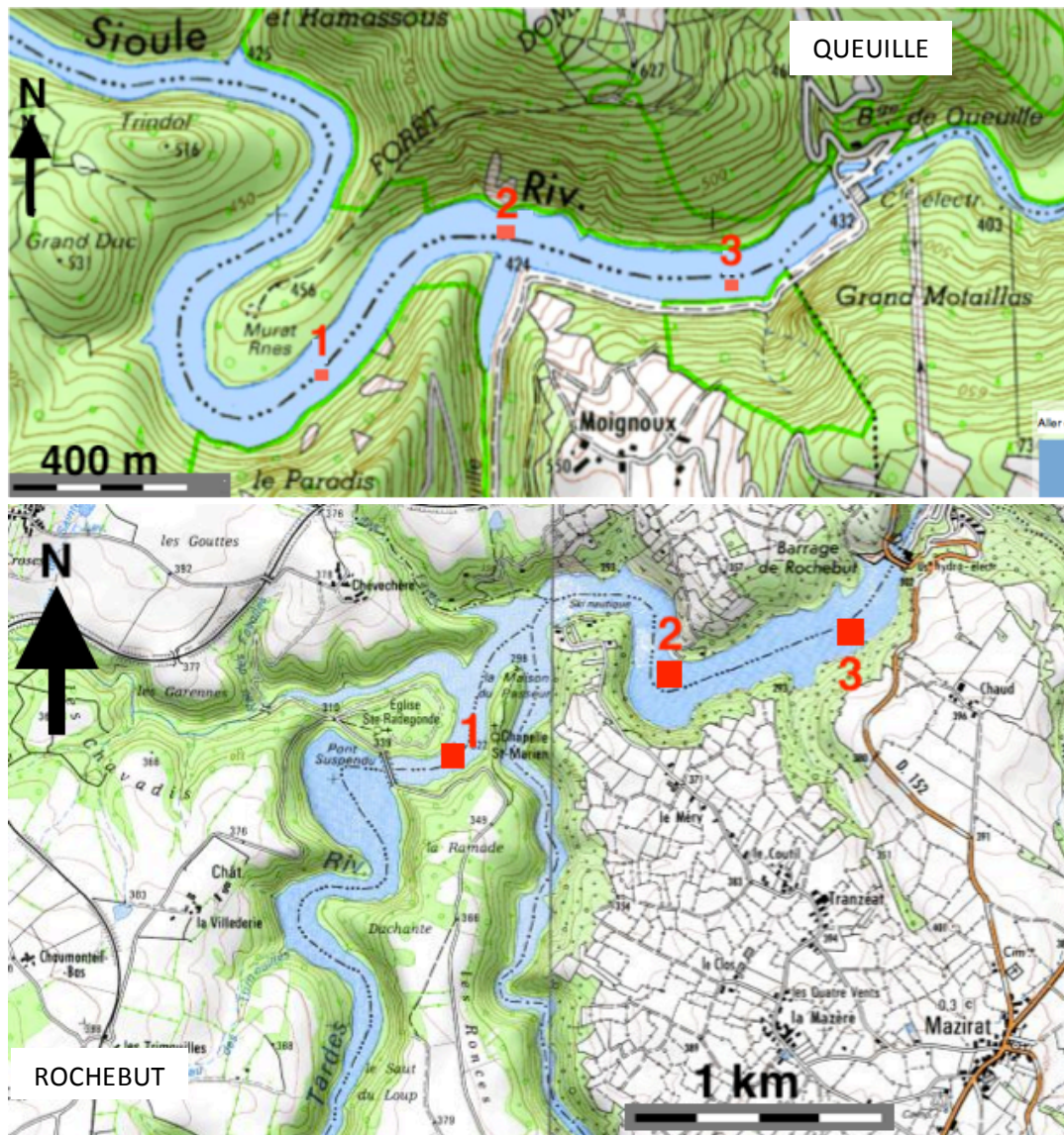


Figure V-1: Localisation des points de prélèvement dans les retenues de Queuille et de Rochebut.

Le protocole des expériences de resuspension des sédiments de Queuille et Rochebut est identique à celui des Mesches (durée de resuspension, méthodes de prélèvement et d'analyse de la solution au cours de la resuspension, etc.). Les résultats pour ces deux retenues étant très proches, ils sont regroupés dans ce chapitre et présentés de la même manière que ceux du chapitre précédent.

Nous avons cependant fait évoluer le protocole entre les premiers tests de resuspension des sédiments des Mesches et ceux des sédiments de Queuille et Rochebut sur les points suivants (Tableau V-1):

- Les deux premiers tests (Queuille-1.6 g/L et Rochebut 2.1 g/L) ont été réalisés dans la cuve du réacteur en verre, qui a été remplacée par une cuve en HDPE-fluoré pour les deux derniers tests. Des mesures de l'adsorption des ETM sur les parois de cette cuve en HDPE-fluoré ont été faites pour évaluer les concentrations en ETM dans des solutions de rinçage acide avant et après les deux expériences de resuspension.

- Nous avons testé le rôle potentiel des phases colloïdales grâce à des mesures complémentaires de concentrations des ETM dans des échantillons filtrés entre 0.02 et 0.2 μm lors des essais de resuspension des sédiments de Queuille et Rochebut. Ces phases colloïdales n'avaient pas été prises en compte pour les Mesches, mais il s'est avéré lors de la discussion des résultats que certains éléments, notamment Fe ou Al, pouvaient être présents dans la solution sous des formes colloïdales à ces valeurs de potentiel redox et de pH. Les concentrations dans des échantillons filtrés à 0.02 μm ont donc été mesurées sur quatre échantillons lors des deux premières expériences (Queuille 1.6g/L et Rochebut 2.1 g/L), puis sur un plus grand nombre d'échantillons pour les deux dernières expériences (Queuille 5.3 g/L et Rochebut 4.9 g/L).

- Les concentrations en ETM dans l'eau porale ont été mesurées sur les sous-échantillons QU2-2 et RO3-2 avec un protocole adapté (manipulation des sédiments sous azote). Des analyses spécifiques ont été faites sur ces eaux porales avec l'analyse du Fe(II) et des sulfures dissous.

Retenue	Sous-échantillon	Expérience de resuspension	Réacteur utilisé	Date de l'expérience
Queuille	QU2-1	1.6 g/L 160h	Cuve en verre	20 mai 2016
	QU2-2	5.3 g/L 160h + Mesure de l'adsorption des ETM sur la paroi de la cuve + Concentrations des ETM dans l'eau porale	Cuve en HDPE-fluoré	24 mai 2017
Rochebut	RO3-1	2.1 g/L 160h	Cuve en verre	30 mai 2016
	RO3-2	4.9 g/L 160h + Mesure de l'adsorption des ETM sur la paroi de la cuve + Concentrations des ETM dans l'eau porale	Cuve en HDPE-fluoré	02 juin 2017

Tableau V-1: Utilisation des sous-échantillons et modalités des expériences de resuspension des sédiments de Queuille et de Rochebut.

V.2. ANALYSES DES SÉDIMENTS AVANT RESUSPENSION

V.2.1. CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DES SÉDIMENTS

Les phases minérales majeures identifiées par DRX dans les sédiments de Queuille et Rochebut sont le quartz (SiO_2), le clinocllore (aluminosilicate de la famille des chlorites), l'albite et le microcline (feldspaths), la muscovite (groupe des micas) et le pyroxène. Ces minéraux sont typiques de la géologie de ces deux bassins versants constituée principalement de granite, granodiorite et diatextite (cf. II.2 et II.3), ce qui explique la similitude minéralogique alors que les deux bassins versants sont séparés. Leur grande différence avec les sédiments des Mesches est l'absence de minéraux carbonatés.

Les sous-échantillons QU2-1 et RO3-1 présentent deux modes granulométriques dans les silts fins à 6 et 16 μm , et la répartition des particules est de 42 % dans les argiles ($\leq 4 \mu\text{m}$), le reste étant des silts (Figure V-2 A). La granulométrie a également été mesurée pour tous les autres échantillons (hormis pour QU1 à cause d'un problème lors de l'attaque à l' H_2O_2) et ces sédiments se révèlent tout à fait semblables (Figure V-2 B). La granulométrie des deux derniers sous-échantillons QU2-2 et RO3-2 n'a pas été mesurée mais peut être considérée comme identique à celle de QU2-1 et RO3-1.

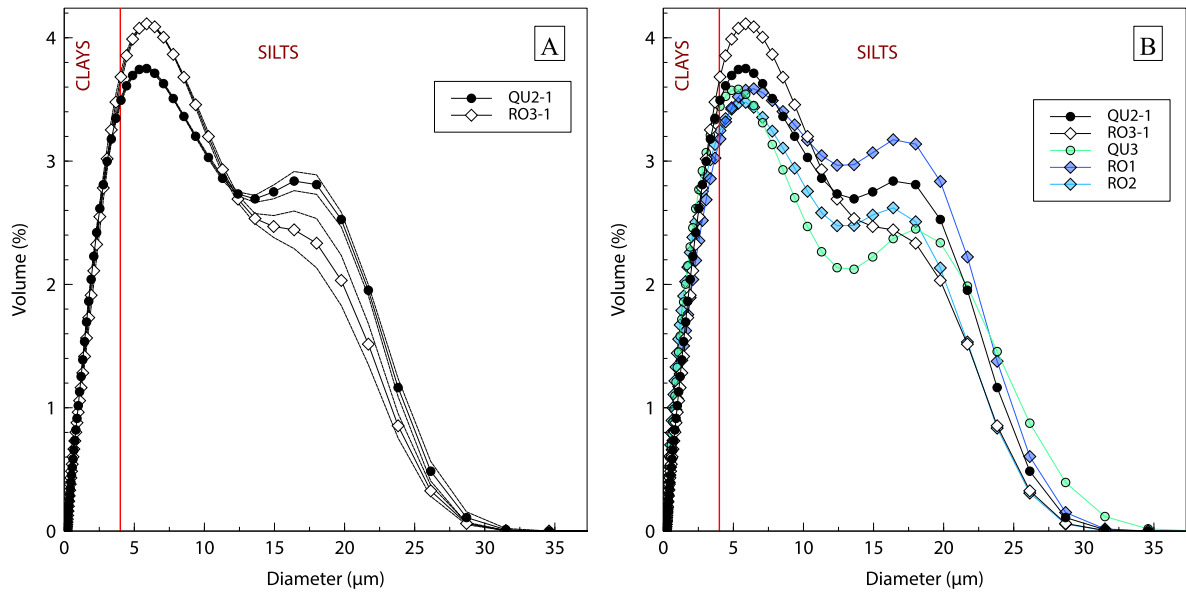


Figure V-2: Granulométrie A) des deux sous-échantillons QU2-1 et RO3-1 (± 2 écarts-types); B) comparée à la granulométrie des échantillons QU3, RO1 et RO2.

Le pH, le potentiel redox et les teneurs en eau et en carbone organique des quatre sous-échantillons sont présentés dans le Tableau V-2. Pour rappel, les sous-échantillons sont conservés dans des bocaux individuels jusqu'à leur ouverture avant la resuspension, et les paramètres présentés ont été mesurés à l'ouverture de ces bocaux. Ils sont donc représentatifs des sédiments effectivement mis en suspension, mais reflètent aussi une évolution des conditions pendant le stockage : les expériences de resuspension avec les échantillons QU2-2 et RO3-2 ont en effet été réalisées un an après celles utilisant les échantillons QU2-1 et RO3-1 (Tableau V-1). Les valeurs mesurées directement sur le terrain lors des prélèvements sont synthétisées dans le Tableau V-3.

Au cours du stockage, le pH de l'eau porale a très légèrement diminué mais le potentiel redox montre plus de variabilité. Il est resté proche de celui du terrain pour Queuille ainsi que pour RO3-2, mais il a fortement diminué pour RO3-1. Parmi les trois retenues étudiées, les sédiments de Queuille sont les plus riches en matière organique particulaire. Le pourcentage de carbone organique diffère entre les deux sous-échantillons de Queuille mais est similaire pour les deux sous-échantillons de Rochebut.

	QU2-1	QU2-2	RO3-1	RO3-2
SEDIMENT				
pH de l'eau porale	6,82	6,73	6,97	6,87
Eh de l'eau porale (mV)	+208	+302	+42	+267
Teneur en eau g/g (n = 3)	0,833	0,822	0,754	0,734
TOC Total Organic Carbon %	6,39 $\pm$ 0,26	7,85 $\pm$ 0,25	4,83 $\pm$ 0,19	4,85 $\pm$ 0,16

Tableau V-2: pH, Eh, teneur en eau et en carbone organique des sous-échantillons utilisés dans les expériences de resuspension de Queuille et Rochebut.

Échantillon Paramètre	QU1	QU2	QU3	Eau de la retenue de Queuille	RO1	RO2	RO3	eau de la retenue de Roch.
pH	6,89	6,84	6,83	7,60	7,00	6,96	6,85	7,78
Eh (mV)	276	284	274	349	275	266	286	318

Tableau V-3: Mesures de pH et Eh dans les sédiments des trois points de prélèvement et dans l'eau des retenues, à Queuille (QU) et Rochebut (RO).

V.2.2. TENEURS TOTALES EN ÉLÉMENTS TRACES

Les teneurs totales en ETM dans les échantillons utilisés pour la resuspension (moyenne des deux sous-échantillons), ainsi que dans les sédiments des autres points de prélèvement, sont présentées dans le Tableau V-4. Comme pour les Mesches, ces valeurs sont comparées aux seuils de toxicité TEC et PEC tirés de MacDonald et al. (2000), ainsi qu'au seuil S1 issu de la législation française, disponibles pour sept ETM.

Les échantillons choisis pour les expériences de resuspension sont ceux qui présentaient les plus fortes teneurs en polluants métalliques (pour tester l'hypothèse maximisante d'effet).

Pour le point QU2 à Queuille, cinq des sept éléments dépassent les seuils PEC et S1 (As, Cr, Ni, Pb et Zn) et sont donc probablement toxiques pour les organismes benthiques (MacDonald et al., 2000). Les teneurs en Cu et Cd sont supérieures à la TEC mais inférieures à la PEC. Des valeurs obtenues entre la TEC et la PEC ne permettent pas de prédire la toxicité ou l'absence de toxicité des sédiments mais requièrent des tests spécifiques d'évaluation selon MacDonald et al. (2000).

Pour RO3 à Rochebut, seul As montre une concentration supérieure aux valeurs de PEC et S1. Le Cd et le Cu sont inférieurs au TEC. Le Cr, Ni, Pb et Zn sont compris entre les valeurs de TEC et PEC et restent inférieurs aux seuils S1.

mg/kg		QUEUILLE			ROCHEBUT			TEC / PEC mg/kg	S1 mg/kg
		QU2-1 et QU2-2 (moyenne n = 4)	QU1	QU3	RO3-1 et RO3-2 (moyenne n = 4)	RO1	RO2		
Éléments majeurs	Al	90 344 ± 1 159			71 385 ± 699				
	Ca	3 437 ± 13			4 023 ± 41				
	Fe	63 153 ± 763			67 232 ± 322				
	K	14 801 ± 99			18 241 ± 179				
	Mg	94,7 ± 5,1			71,2 ± 1,2				
	Mn	1 275 ± 4			1 173 ± 12				
	Na	5 399 ± 84			6 845 ± 177				
Éléments traces	As	349 ± 3	265 ± 4	433 ± 1	140 ± 1	126 ± 2	85,7 ± 0,9	9,79 / 33,0	30
	Ba	583 ± 2	836 ± 13	795 ± 15	542 ± 3	646 ± 9	695 ± 8		
	Cd	4,04 ± 0,03	1,77 ± 0,01	1,87 ± 0,05	0,65 ± 0,01	0,43 ± 0,03	0,60 ± 0,04	0,99 / 4,98	2
	Co	38,2 ± 0,4	20,6 ± 0,3	29,0 ± 0,4	22,5 ± 0,3	21,1 ± 0,2	22,2 ± 0,2		
	Cr	203 ± 1	84,1 ± 0,5	118 ± 0,5	108 ± 0,1	111 ± 1	110 ± 1	43,4 / 111	150
	Cu	63,8 ± 1,1	36,3 ± 0,9	42,3 ± 0,9	25,2 ± 0,4	22,7 ± 0,3	24,6 ± 0,7	31,6 / 149	100
	Mo	6,45 ± 0,03	2,12 ± 0,03	3,72 ± 0,04	0,74 ± 0,002	0,68 ± 0,02	0,73 ± 0,01		
	Ni	83,6 ± 0,5	35,5 ± 0,5	50,4 ± 0,9	36,1 ± 0,4	33,8 ± 0,4	36,2 ± 0,5	22,7 / 48,6	50
	Pb	358 ± 2	166 ± 1	246 ± 3	59,7 ± 0,7	52,7 ± 0,5	62,0 ± 0,5	35,8 / 128	100
	Rb	101 ± 0,4			110 ± 0,4				
	Sb	17,27 ± 0,02			10,3 ± 0,08				
	Se	0,98 ± 0,02			0,60 ± 0,12				
	Sn	14,5 ± 0,3			9,72 ± 0,16				
	Sr	62,6 ± 0,2	115 ± 2	89,6 ± 0,6	73,5 ± 0,4	79,7 ± 1,0	86,3 ± 0,5		
	Th	9,82 ± 0,06			8,23 ± 0,08				
	Ti	5 559 ± 42			6 033 ± 40				
	U	10,2 ± 0,1	17,7 ± 0,2	15,0 ± 0,1	9,87 ± 0,12	10,8 ± 0,1	10,7 ± 0,1		
	V	153 ± 1	95,5 ± 1,7	129 ± 0,4	120 ± 1	113 ± 2	118 ± 1		
	Zn	537 ± 11	222 ± 5	269 ± 8	191 ± 3	138 ± 1	156 ± 3	121 / 459	300
	Zr	135 ± 1			109 ± 1				

Tableau V-4: Teneurs totales en éléments traces dans les sous-échantillons de Queuille et Rochebut utilisés pour les expériences de resuspension (moyennes QU2, 1 et 2, et RO3, 1 et 2), ainsi que pour les deux autres points de prélèvement, en mg/kg. TEC = Threshold Effect Concentration; PEC = Probable Effect Concentration, tirées de MacDonald et al. (2000). Seuils S1 issus de la législation française. Les valeurs en rouge excèdent les seuils S1 et PEC. Les valeurs en orange sont comprises entre la TEC et la PEC.

V.2.3. DISTRIBUTION DANS LA PHASE SOLIDE

V.2.3.1. EXTRACTION ASCORBATE

Les proportions d'ETM extraites dans la fraction ascorbate sont présentées dans la Figure V-3 avec les éléments classés par ordre d'extraction décroissant. Comme dans le cas des Mesches, As est l'élément le plus fortement extrait dans les sédiments de Queuille et Rochebut (86 ± 2 % et 66 ± 2 %). As est donc fortement associé aux oxyhydroxydes amorphes de fer et de manganèse.

De manière générale, les proportions d'éléments extraits dans la fraction ascorbate sont moins élevées dans les sédiments de Rochebut que dans ceux de Queuille.

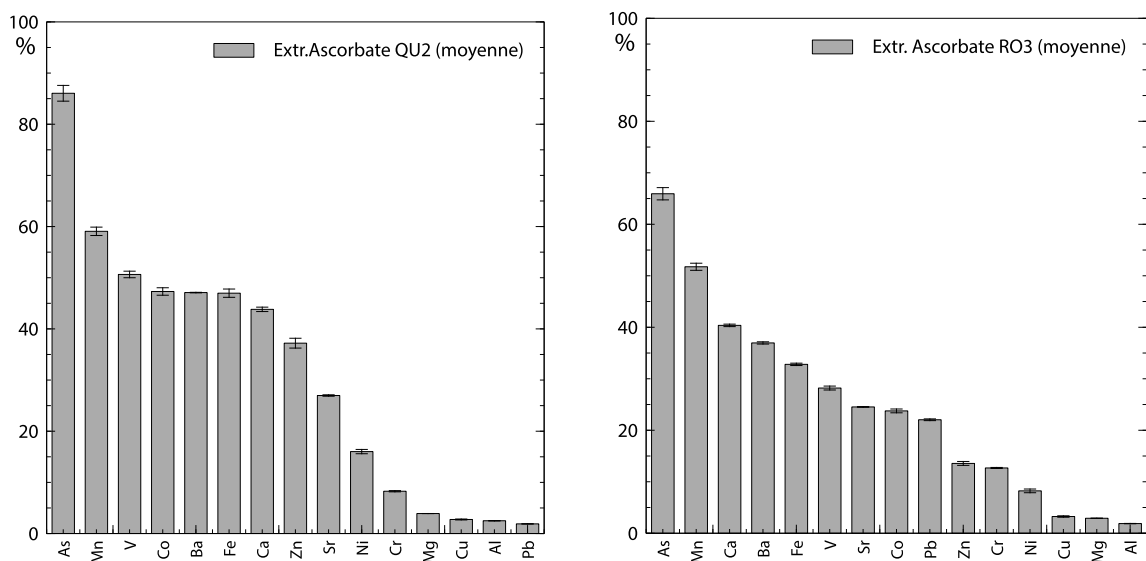


Figure V-3: Répartition des ETM dans la fraction ascorbate, en % des teneurs totales dans les sédiments de Queuille (à gauche) et de Rochebut (à droite). Moyenne des sous-échantillons de QU2 et RO3.

V.2.3.2. EXTRACTION SÉQUENTIELLE

Les résultats des extractions séquentielles sont présentés dans la Figure V-4. Les éléments présentant des distributions comparables ont été regroupés, mais les résultats étant là encore très semblables pour les deux retenues, les mêmes groupes peuvent être proposés :

- Tout d'abord, Mn, Zn, Co et Ba ont à la fois les pourcentages les plus faibles dans la fraction résiduelle et les plus élevés dans la fraction échangeable F1a. Les métaux "échangeables et liés aux carbonates" (des fractions F1a et b selon notre protocole, mais qui sont regroupés en une fraction F1 selon le schéma BCR) sont considérés comme éléments les plus biodisponibles et les plus facilement mobilisables en cas de changement des conditions environnementales (Miller et Orbock Miller, 2007). Dans les sédiments de Queuille et Rochebut, les résultats des extractions séquentielles désignent donc Mn, Zn, Co et Ba comme les éléments susceptibles d'être les plus faciles à remobiliser lors d'épisodes de resuspension.

- Pb, As, ainsi que Fe et V ont également de faibles fractions résiduelles mais sont plus fortement extraits dans la fraction Réductible F2 qui représente les oxydes.

- Cu est plus fortement extrait dans la fraction Oxydable F3 (matière organique et sulfures) que dans les autres fractions.

- Enfin, Sr, Ni, Mo, Cr et Al sont les éléments les plus réfractaires à l'extraction, Sr et Ni présentant toutefois des pourcentages plus élevés que les trois autres éléments dans la fraction F1a échangeable.

Les données de répartition de Cd dans les sédiments de Queuille et Rochebut ne peuvent pas être présentées à cause de problèmes de contamination. Pour la même raison, les résultats des extractions de Pb pour les sédiments de Queuille reportés dans la figure sont ceux du sous-échantillon QU2-1, ceux de QU2-2 ayant été écartés.

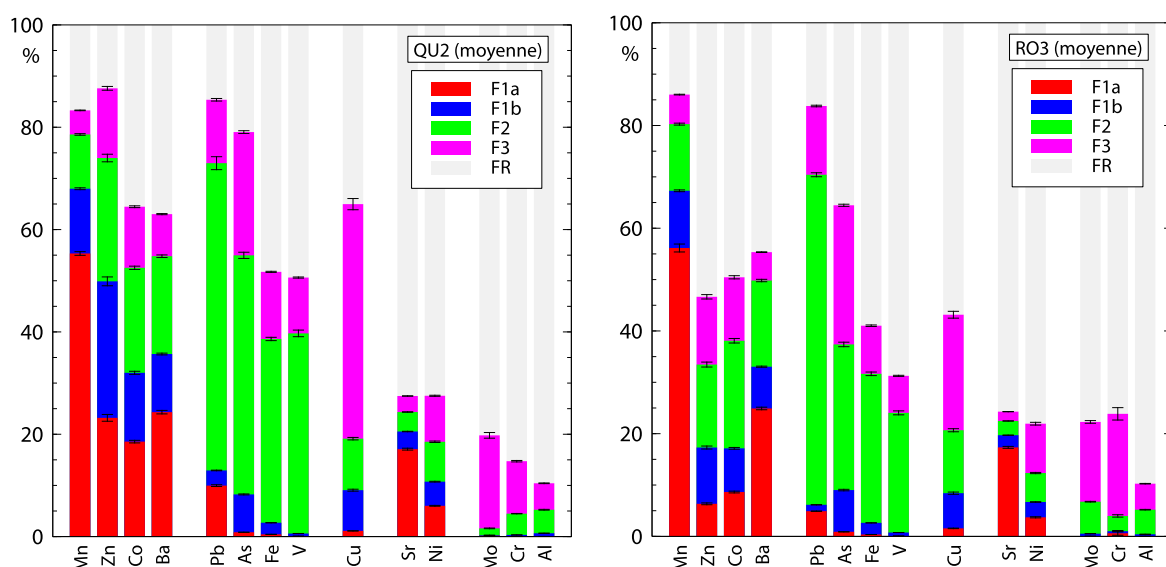


Figure V-4: Répartition des ETM entre les fractions de l'extraction séquentielle: F1a Échangeable; F1b Carbonates; F2 Réductible; F3 Oxydable; FR Résiduelle, en % des teneurs totales dans les sédiments de Queuille (à gauche) et de Rochebut (à droite).

V.3. RÉSULTATS DES EXPÉRIENCES DE RESUSPENSION

V.3.1. ÉVOLUTION DU DOC ET DES PARAMÈTRES EH-PH DANS LA SUSPENSION

Les concentrations en carbone organique dissous montrent d'importantes variations entre les solutions prélevées au cours des expériences de resuspension (Figure V-5), sauf pour RO3-1 (2.1 g/L) où le DOC reste stable autour de 6 mg/L. Aucune tendance d'évolution temporelle ne peut cependant être dégagée de ces données et ces variations sont difficiles à interpréter.

De telles variations des concentrations de DOC ne sont pas négligeables vis à vis de la spéciation des métaux en solution. La concentration en DOC influence les résultats des calculs de spéciation qui peuvent être réalisés avec Visual MINTEQ (cf. paragraphe V.3.5). Pour QU2-1 par exemple les proportions de Pb et de Fe complexés avec la matière organique dissoute varient respectivement entre 60-80 % et 15-60 % après l'ajout des sédiments (100 % à t0), et sont bien corrélées avec les variations du DOC mesuré (Figure V-6). Ces pourcentages dépendent également du pH et des concentrations des ETM, mais aussi des paramètres de calculs choisis dans Visual MINTEQ, notamment de la proportion d'acides humiques et fulviques et du facteur de conversion DOC/matière organique "active".

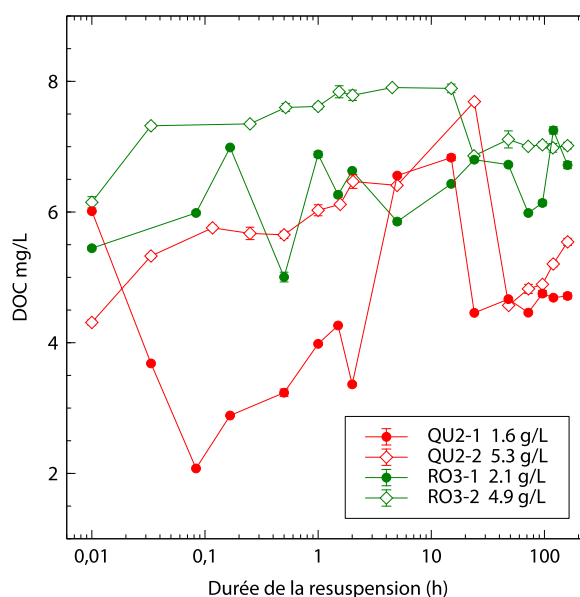


Figure V-5: Évolution des concentrations en carbone organique dissous (DOC, mg/L) au cours du temps (h, échelle log) pendant les expériences de resuspension des sédiments de Queuille et Rochebut.

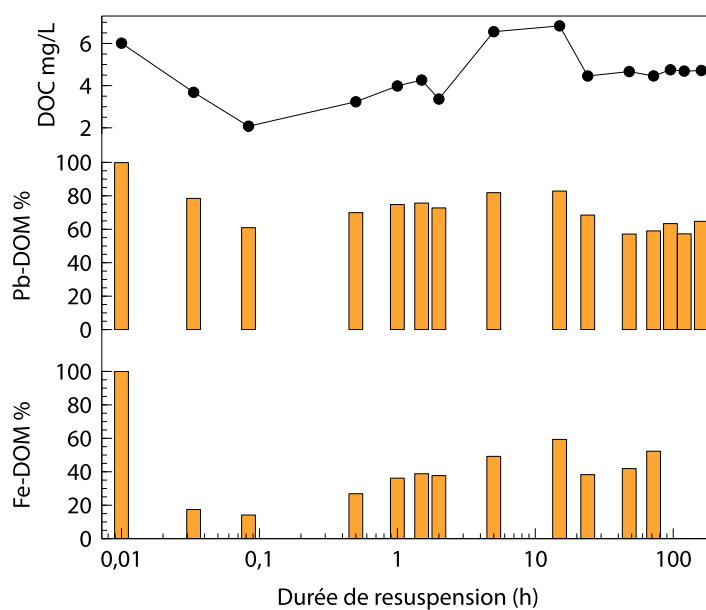


Figure V-6: Mesures de DOC et proportions de Pb et Fe complexés avec la matière organique dissoute (%) calculées avec Visual MINTEQ pour l'expérience QU2-1.

Les évolutions du pH et du potentiel redox au cours des resuspensions sont présentées dans la Figure V-7. Lors de l'ajout des sédiments dans le réacteur, le potentiel redox chute brusquement de +200 à -20 mV pour les deux sédiments de Queuille; de +175 à -60 mV pour RO3-1 (2.1 g/L) et de +225 à -40 mV pour QU2-2 (4.9 g/L).

Le pH diminue immédiatement d'environ une unité pour les quatre expériences lorsque les sédiments sont remis en suspension : de 7.3 à 6.2 pour QU2-1 et de 6.8 à 5.9 pour QU2-2; de 7.4 à 6.4 pour RO3-1 et de 7.1 à 6.1 pour RO3-2. Le pH augmente ensuite pour se stabiliser autour de 6.5 pour QU2-2 et RO3-3, et est plus élevé entre 7 et 7.5 pour les resuspensions de 1.6 et 2.1 g/L.

Dans le cas de Queuille et Rochebut le pH et le redox sont assez différents entre les expériences avec 2 g/L ou 5 g/L de sédiments. Contrairement aux sédiments des Mesches, les sédiments de Queuille et de Rochebut ne contiennent pas de minéraux carbonatés capables de tamponner les variations de pH.

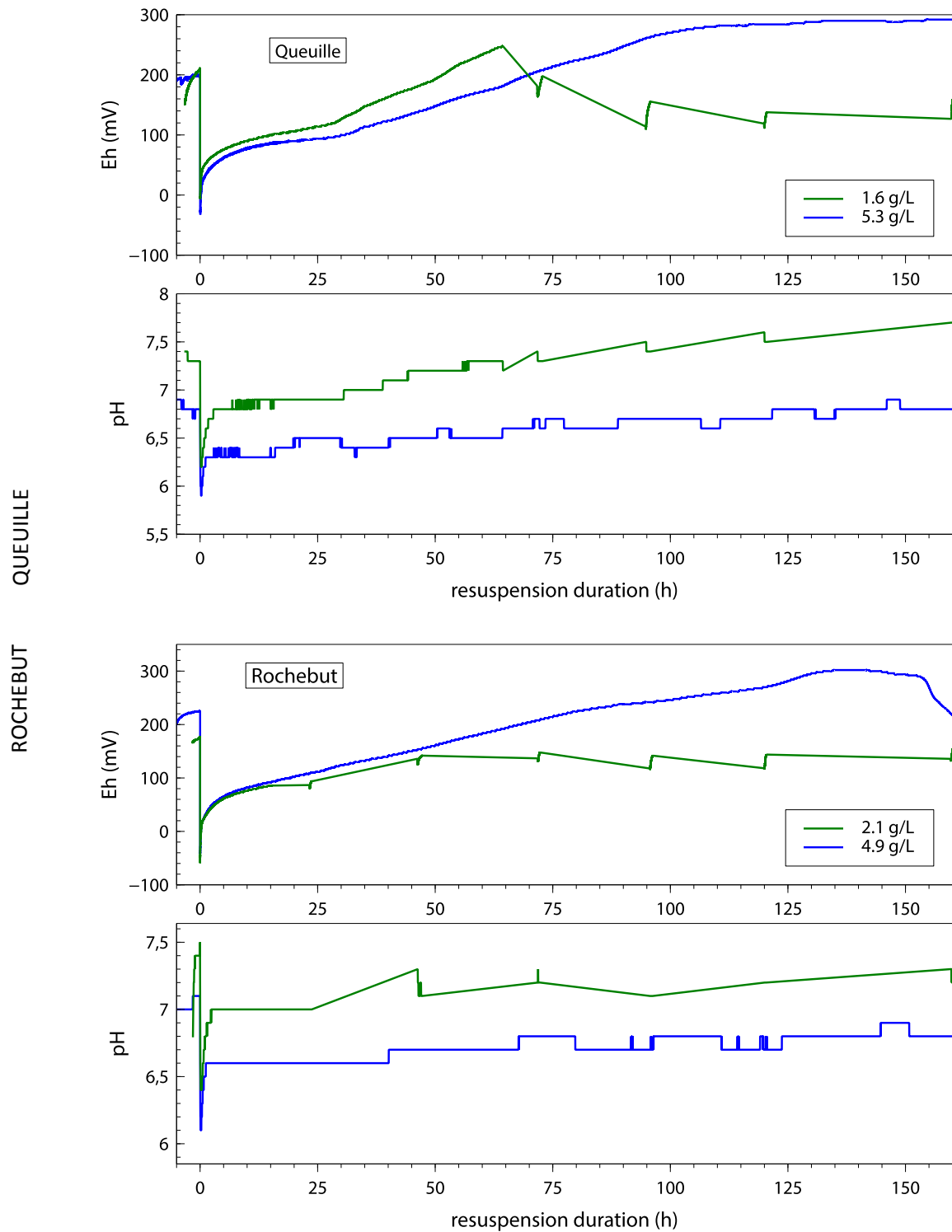


Figure V-7: Évolution de pH et Eh pendant les resuspensions: En haut, sédiments de Queuille (QU2-1 à 1,6g/L et QU2-2 à 5,3 g/L); En bas, sédiments de Rochebut (RO3-1 à 2,1 g/L et RO3-2 à 4,9 g/L). Les sédiments sont ajoutés dans la cuve au temps t=0.

V.3.2. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS AU COURS DE LA RESUSPENSION DES SÉDIMENTS

V.3.2.1. ÉLÉMENTS MAJEURS ET ALCALINITÉ

Les évolutions de Ca^{2+} , Mg et de l'alcalinité sont très similaires entre les quatre tests (Figure V-8). Ces concentrations diminuent pendant une première partie des expériences puis augmentent à partir de 5 h ou 15 h de resuspension. Les concentrations en sulfates restent stables pendant 15 h après l'ajout des sédiments puis augmentent ensuite légèrement jusqu'à 160 h. Elles sont légèrement plus élevées pour Queuille que pour Rochebut. Les concentrations en Na (données non illustrées) restent stables entre 0,3 et 0,4 mmol/L pendant les quatre expériences de resuspension de Queuille et Rochebut.

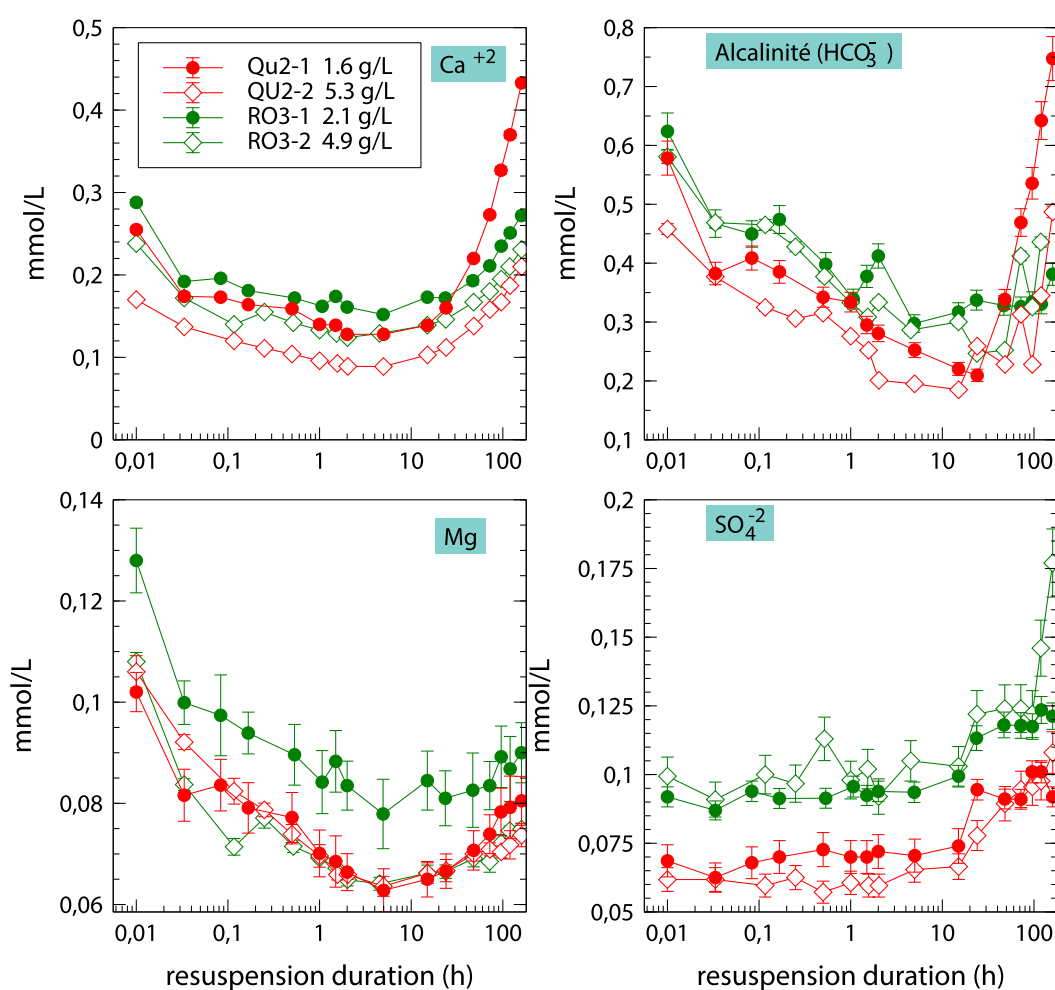


Figure V-8: Évolution des concentrations de Ca^{2+} , de l'alcalinité (exprimée en HCO_3^-), Mg, et SO_4^{2-} (en mmol/L) au cours des expériences de resuspension des sédiments de Queuille (en rouge) et de Rochebut (en vert). Échelle log en abscisse.

V.3.2.2. ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

Les résultats des mesures des ETM dissous sont présentés dans les Figures V-9 à V-12 et V-13 à V-16. Les données des deux expériences de resuspension menées avec les sous-échantillons de sédiments d'une même retenue mais avec deux masses de sédiments différentes sont présentées sur chaque graphique. Les points représentés à t_0 (0,01 h sur l'axe horizontal en échelle log) sont les concentrations des ETM dissous dans l'eau de la retenue placée dans la cuve avant l'ajout des sédiments.

Comme pour les sédiments des Mesches, la variation de masse de sédiment en suspension n'a pas d'influence sur l'évolution de la concentration d'un élément donné au cours du temps, c'est-à-dire sur sa tendance à être relargué dans la phase dissoute ou au contraire piégé par la phase solide. Les concentrations mesurées sont très proches entre les deux expériences de resuspension réalisées pour chaque retenue, mais surtout les cinétiques obtenues sont extrêmement similaires. Les différences de pH et de Eh entre les suspensions à 2 g/L (QU2-1 et RO3-1) et 5 g/L (QU2-2 et RO3-2, Figure V-7) ne sont pas traduites par des différences de remobilisation des ETM.

Les ETM peuvent donc encore être regroupés selon leurs tendances d'évolution dans la phase dissoute. Hormis pour Ni, ces groupes sont identiques dans l'étude des sédiments de Queuille et dans celle des sédiments de Rochebut :

-Groupe 1 (Figure V-9 et Figure V-13) : Les concentrations en Al et Mo augmentent dans la phase dissoute au cours des expériences pour atteindre des valeurs maximales à la fin des expériences de resuspension. Mo augmente de manière continue tandis que l'augmentation de Al est plus irrégulière.

Les concentrations maximales en Mo sont mesurées à 160 h de resuspension. Avec les sédiments de Rochebut, l'augmentation de la concentration en Mo dissoute est plus importante avec 4.9 g/L de sédiment plutôt qu'avec 1.6 g/L. Ces concentrations maximales représentent respectivement une remobilisation de 60 % et de 46 % de la quantité de Mo présente dans les sédiments remis en suspension.

Avec les sédiments de Queuille, les résultats des deux expériences donnent des résultats quasiment identiques au cours du temps pour les concentrations dissoutes de Mo, alors que les quantités de sédiments mises en suspension diffèrent d'un facteur 3,3.

L'augmentation de Al est moins linéaire que celle de Mo, même si Al tend globalement à augmenter en solution. Les concentrations en Al, trop élevées pour être vraisemblables (probablement à cause d'un problème de contamination) ne sont pas représentées pour la resuspension de l'échantillon RO3-2. Les valeurs mesurées à 2 minutes et 2 heures de resuspension de l'échantillon RO3-1 ont aussi été écartées. Cependant, les quantités d'Al en solution (augmentation de $2 \cdot 10^{-4}$ à $6 \cdot 10^{-4}$ mmol/L) sont négligeables comparées aux teneurs en Al dans les sédiments mis en suspension (de l'ordre de 5.4 à 5.6 mmol/L ou 18 à 13 mmol/L selon le sédiment et la masse utilisée).

-Groupe 2 (Figure V-10 et Figure V-14) : Les concentrations de Cu et Sr diminuent pendant une première partie des expériences de resuspension, puis augmentent à nouveau jusqu'à 160 h. Les concentrations minimales en Cu sont atteintes après 1h30 et 2 h pour Queuille avant de ré-augmenter; et après 1 h et 5 h pour Rochebut. Les concentrations minimales en Sr sont mesurées après 5 h de resuspension dans les quatre tests, et n'atteignent pas les concentrations initiales à la fin des 160 h.

-Groupe 3 (Figure V-11 et Figure V-15) : Les éléments de ce groupe ne montrent aucune augmentation dans la phase dissoute (aucun relargage) lors de la resuspension des sédiments. Il s'agit de Cd, Cr, Zn ainsi que Ni pour les sédiments de Rochebut.

Pour Cd, Cr et Zn, ces concentrations mesurées à t0 dans l'eau de la cuve avant resuspension sont bien plus élevées pour la resuspension QU2-1 que pour celle de QU2-2. C'est également le cas pour la resuspension de RO3-1 par rapport à RO3-2. Ces différences sont donc peut être liées au changement de cuve entre les deux expériences de resuspension faites avec les sédiments de chaque retenue. Les deux premiers tests (QU2-1 à 1.6 g/L et RO3-1 à 2.1 g/L) ont été réalisés dans le réacteur en verre qui a été remplacé par des bidons en HDPE-fluorés pour les deux suivants.

-Groupe 4 (Figure V-12 et Figure V-16) : Inversement au groupe 2, les ETM sont relargués dans la phase dissoute pendant une première partie des expériences de resuspension avant d'être repiégés par les particules solides (évolution en cloche). Les concentrations en As, Ba, Co, Fe, Mn, Pb, V, ainsi que Ni pour Queuille, suivent

cette évolution. Pour un élément donné, les cinétiques de relargage puis piégeage sont quasiment identiques entre les deux expériences de resuspension réalisées pour chaque retenue. Les cinétiques d'augmentation et de diminution ne sont cependant pas identiques pour tous les éléments de ce groupe.

Les durées de resuspension correspondant aux concentrations maximales des éléments de ce groupe et les proportions d'ETM remobilisés par rapport aux quantités solides mises en suspension sont synthétisées dans le Tableau V-5.

- Pb et V augmentent pendant une durée plus longue. Le relargage puis le piégeage de Pb et V par la phase solide sont probablement contrôlés par les mêmes processus, car leurs cinétiques sont proches : avec les sédiments de Queuille, les concentrations maximales de Pb et V sont atteintes au bout de 24h à 48h, avec ceux de Rochebut, elles sont atteintes après 5h à 15h (V atteignant un palier).
- Les concentrations en Fe, Mn, Co, Ba (et Ni pour Queuille) sont maximales après quelques minutes de resuspension. Jusqu'à 19 % du Mn présent dans les particules en suspension est relargué dans la phase dissoute (RO3-1). Après cette brusque augmentation, les concentrations de ces éléments diminuent rapidement jusqu'à 10 min (Fe-Rochebut), 1 h (Fe-Queuille), 2 h (Ni-Queuille, Co-Rochebut) ou 5 h (Mn, Co-Queuille, Ba, Fe-Rochebut) de resuspension.
 - Queuille Les concentrations en Mn et Co se stabilisent ensuite pendant deux à trois jours puis diminuent jusqu'à leurs concentrations initiales,
 - Rochebut Les concentrations en Mn restent stables entre 5 h et 24 h puis diminuent jusqu'à leurs valeurs initiales, tandis que les concentrations en Co restent plutôt stables entre 5 h et 160 h.
 - Ba augmente très légèrement jusqu'à la fin des mesures (160 h),
 - Fe, et Ni-Queuille de manière moins marquée, suivent de nouveau une tendance en cloche avec un maximum secondaire autour de 15 h.
- As a une évolution un peu particulière puisqu'il atteint des concentrations maximales très rapidement, puis se stabilise ensuite pendant les resuspensions des sédiments de Queuille. Les concentrations marquent une légère baisse entre 5 et 72 h de resuspension, et remontent ensuite un peu jusqu'à la fin des expériences. Avec les sédiments de Rochebut As montre une baisse plus marquée entre 5 min et 24 h et reste ensuite stable jusqu'à 160 h.

	QUEUILLE				ROCHEBUT			
	QU2-1 1.6 g/L 160h		QU2-2 5.3 g/L 160h		RO3-2 2.1 g/L 160h		RO3-2 4.9 g/L 160h	
	t_Cmax	Remobilisé en %	t_Cmax	Remobilisé en %	t_Cmax	Remobilisé en %	t_Cmax	Remobilisé en %
As	30min	11,7	2h	3,5	2min	14,1	10min	6,0
Ba	2min	6,7	10min	1,5	2min	4,3	2min	1,6
Co	2min	5,0	10min	1,0	2min	2,6	10min	0,9
Fe	2min	1,9	2min	0,6	2min	1,9	2min	0,8
Mn	2min	17,0	10min	3,9	2min	19,1	10min	7,5
Ni	2min	1,6	10min	0,4				
Pb	48h	1,8	24h	0,7	5h	1,8	15h	1,0
V	24h	4,2	24h	1,4	72h -palier dès 5h	3,1	48h - palier dès 15h	1,5

Tableau V-5: Durées de resuspension correspondant aux mesures des concentrations maximales (t_Cmax); expression de la concentration maximale par rapport à la quantité totale d'ETM dans la masse de sédiment en suspension (Remobilisé=Cmax-dissous/Csolide, en %); pour les ETM du groupe 3.

FIGURES V-9 à V-12 ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES ÉLÉMENTS TRACES (mmol/L) AU COURS DES EXPÉRIENCES DE RESUSPENSION DES SÉDIMENTS DE QUEUILLE (heures, échelle log). Les points à $t = 0,01$ h représentent les concentrations dans l'eau de la cuve avant la mise en suspension des sédiments.

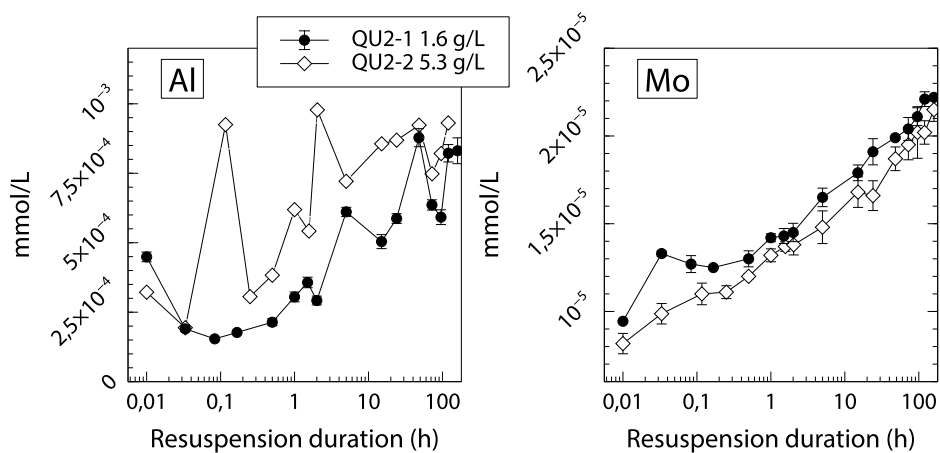


Figure V-9: GROUPE 1: Al et Mo

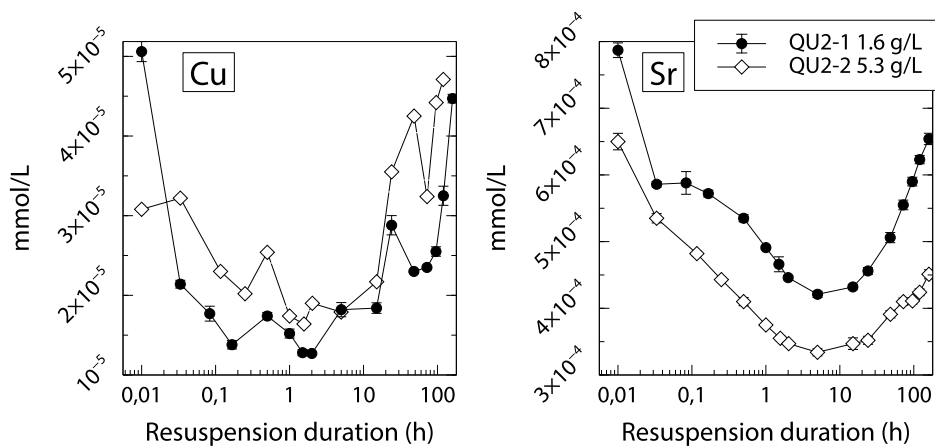


Figure V-10: GROUPE 2: Cu et Sr

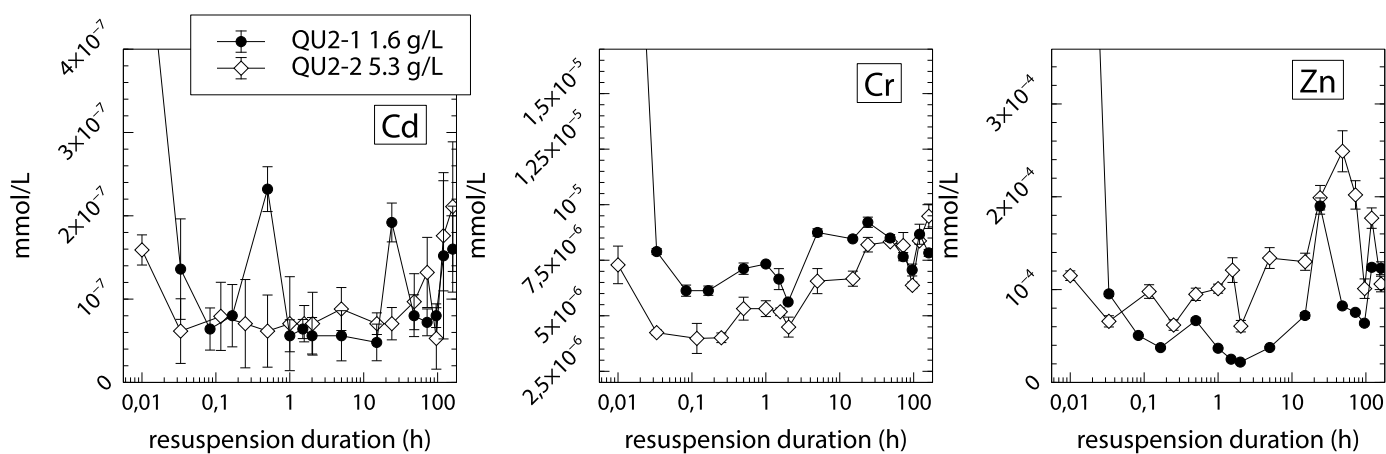


Figure V-11: GROUPE 3: Cd, Cr et Zn

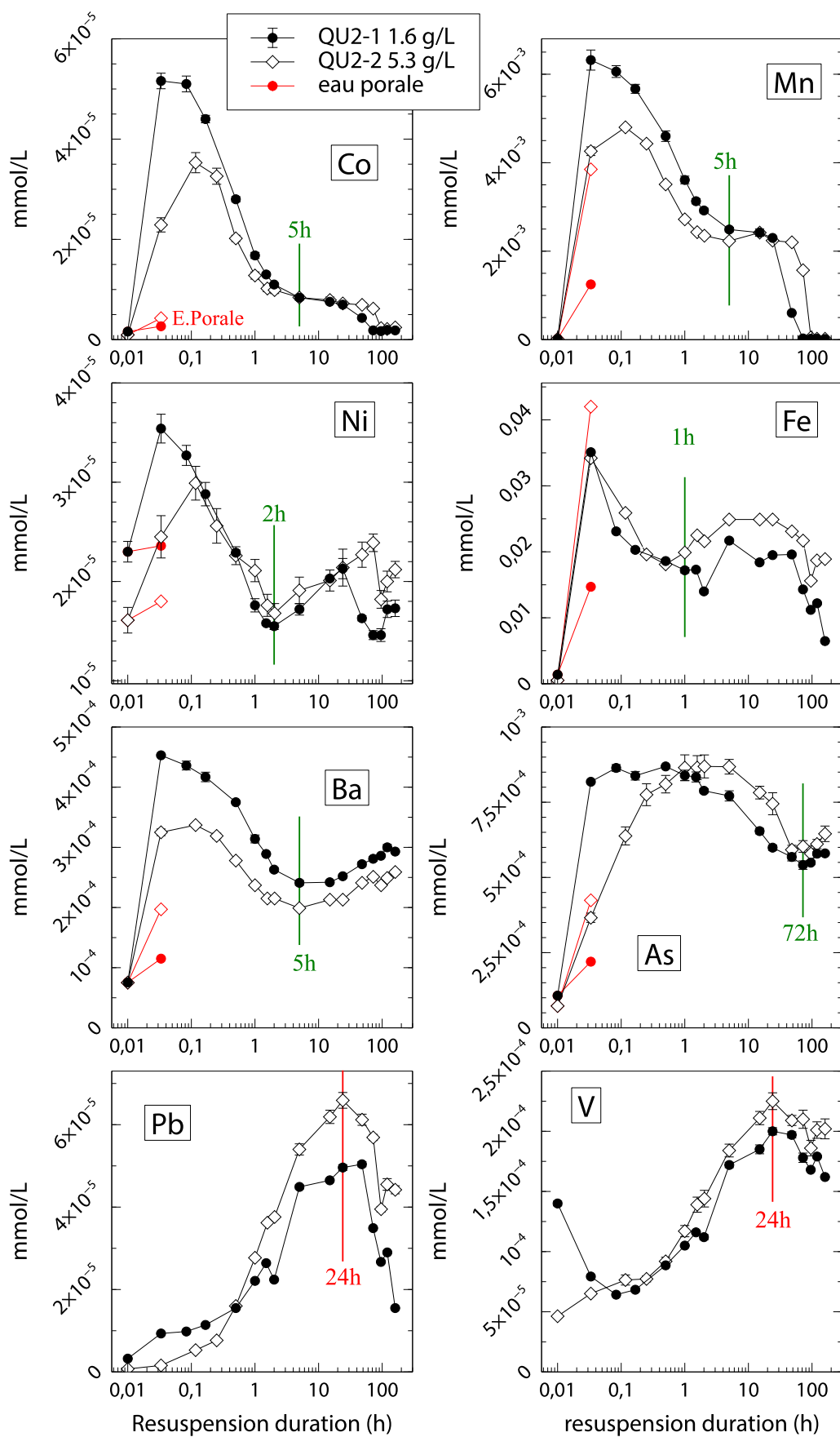


Figure V-12: GROUPE 4: Co, Mn, Ni, Fe, Ba, As, Pb et V

FIGURES V-13 à V-16: ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES ÉLÉMENTS TRACES (mmol/L) AU COURS DES EXPÉRIENCES DE RESUSPENSION DES SÉDIMENTS DE ROCHEBUT (heures, échelle log). Les points à $t = 0,01$ h représentent les concentrations dans l'eau de la cuve avant la mise en suspension des sédiments.

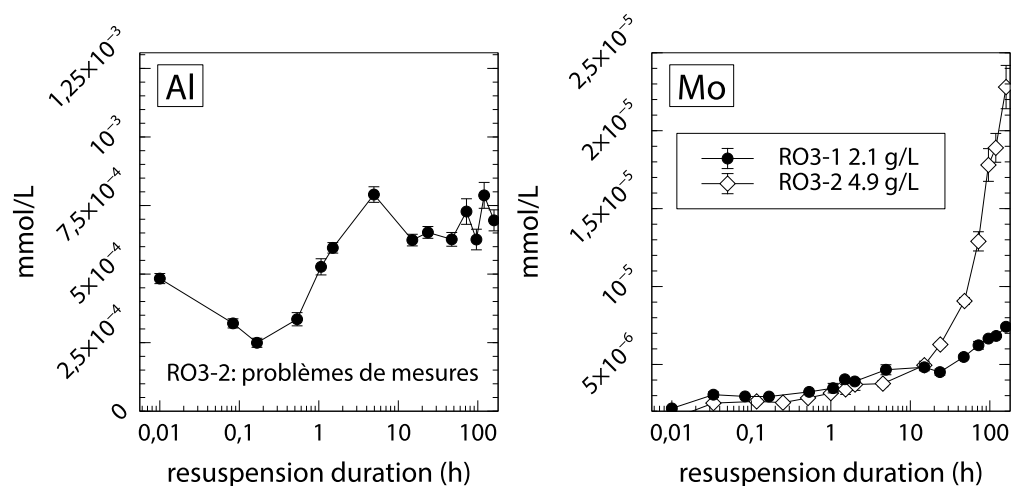


Figure V-13: GROUPE 1: Al et Mo

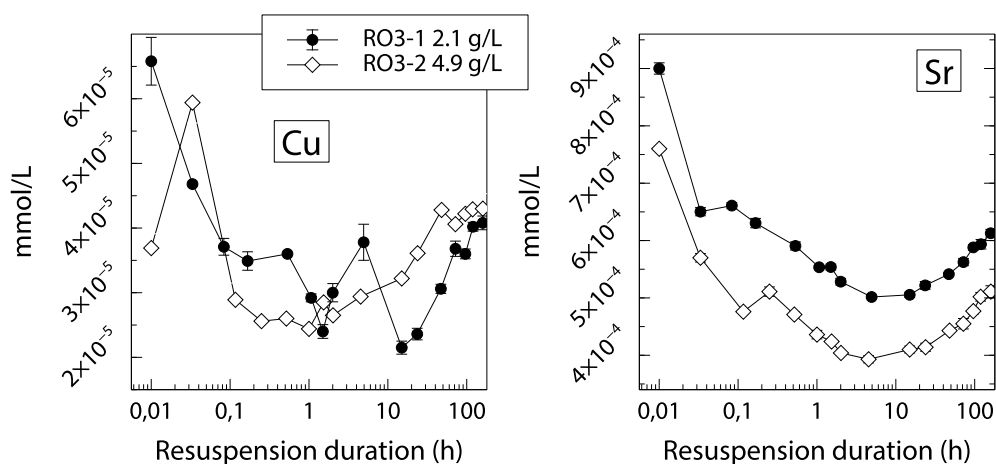


Figure V-14: GROUPE 2: Cu et Sr

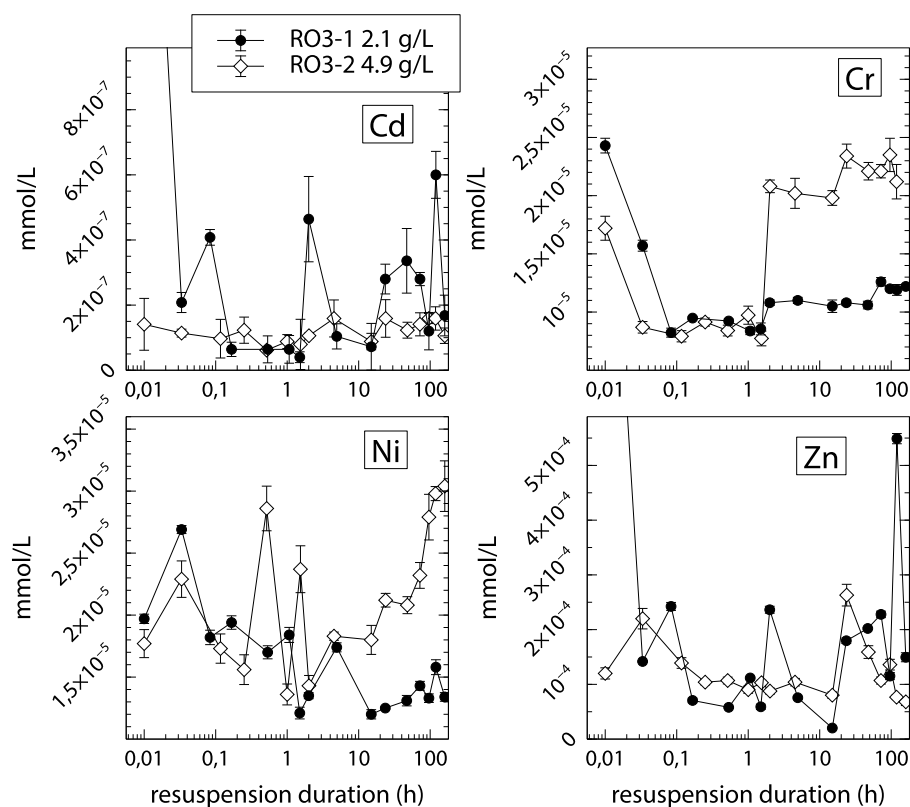


Figure V-15: GROUPE 3: Cd, Cr, Zn et Ni

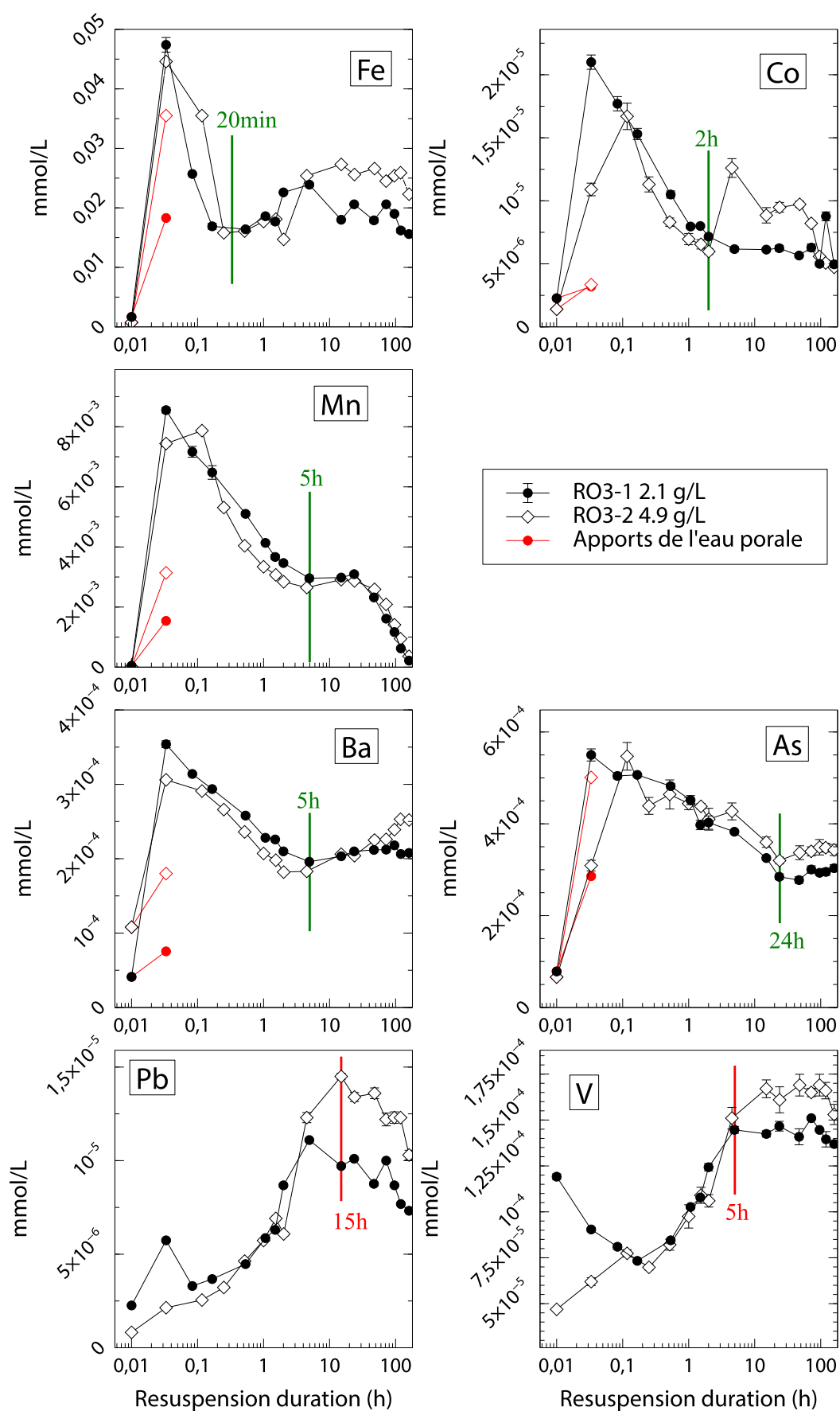


Figure V-16: GROUPE 4: Fe, Co, Mn, Ba, As, Pb, V

V.3.3. ADSORPTION DES ETM SUR LA PAROI DE LA CUVE

Les quantités d'ETM récupérées dans les solutions de rinçage de la cuve en verre avaient été mesurées avant et après une expérience de resuspension des sédiments des Mesches. Les résultats avaient montré que l'élément le plus fortement récupéré sur la paroi en verre était Al (relativement aux concentrations maximales dissoutes mesurées pendant les expériences de resuspension). Les autres éléments les plus largement récupérés avec le rinçage acide (toujours en quantités relatives aux niveaux de concentrations des éléments dissous) étaient $\text{Cr} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Fe}, \text{Zn}$.

La conclusion que nous avons tirée de ce test, et qui reste vraie pour les expériences de Queuille et de Rochebut réalisées dans la cuve en verre, était que la paroi n'avait pas d'influence sur les concentrations dissoutes au cours des expériences de resuspension, et que le biais d'adsorption sur le verre était négligeable.

Ce test a été refait pour les cuves en HDPE-fluoré avant et après les expériences de resuspension de QU2-2 à 5.3 g/L et de RO3-2 à 4.9 g/L.

Les quantités d'éléments qui ont été adsorbés sur la paroi en HDPE-fluoré du réacteur pendant la resuspension des sédiments QU2-2, ou bien qui s'y sont collés sous la forme de petites particules, et qui n'ont pas été éliminés par le rinçage à l'eau milliQ avant le rinçage acide, représentent 3,6 % de la concentration d'Al mesurée après 160 h de resuspension, 1,9 % des concentrations maximales de U et Ba et 1,7 % de Zn. Pour les autres éléments, ces quantités correspondent à moins de 1% des concentrations maximales.

De la même manière, pour l'expérience de resuspension des sédiments de Rochebut RO3-2, ce test a permis de récupérer l'équivalent de 8,5 % de la concentration maximale de Zn, 1,6 % de celle de Ba et moins de 1 % de celles des autres éléments (mis à part Al dont les concentrations cours de la resuspension RO3-2_160h ne sont pas considérées).

L'affinité plus forte de Cr, Cd et Zn pour la paroi en verre par rapport à l'HDPE-fluoré, rendant leur rinçage plus difficile, permettrait d'expliquer que les mesures de ces éléments dans l'eau de la retenue à t0 (avant resuspension) soient plus élevées pour les expériences réalisées avec la cuve en verre, par rapport à celles faites dans les bidons en HDPE-fluoré (Figure V-11 et Figure V-15).

Ni la paroi en HDPE-fluoré, ni celle en verre n'induisent donc d'erreur importante sur les mesures des concentrations des ETM dans la phase dissoute au cours des expériences de resuspension, mais l'HDPE-fluoré permet probablement un meilleur rinçage du réacteur avant de débiter les tests.

V.3.4. ANALYSE DE L'EAU PORALE

V.3.4.1. DILUTION DE L'EAU PORALE LORS DE LA RESUSPENSION

Les éléments dont les concentrations augmentent dans les solutions au début des expériences de resuspension peuvent provenir de processus rapides de relargage depuis la phase solide, mais aussi en partie de la dilution de l'eau porale contenue dans les sédiments humides lorsqu'ils sont ajoutés dans le réacteur.

Les teneurs en eau des sous-échantillons de sédiments mis en suspension sont disponibles dans le Tableau V-2 et permettent de calculer les volumes d'eau porale ajoutés dans la suspension (Volume total 3 L) lors de chaque expérience (Tableau V-6).

QU2-1_160h	7,7 mL d'eau porale / L de suspension
QU2-2_160h	24,1 mL/L
RO3-1_160h	6,5 mL/L
RO3-2_160h	13,5 mL/L

Tableau V-6: Volume d'eau porale contenu dans les quatre sédiments mis en suspension.

À partir de ces volumes et des concentrations en ETM mesurées dans l'eau porale des sédiments QU2-2 et RO3-2 (supposées équivalentes dans les autres sous-échantillons QU2-1 et RO3-1), il est possible de calculer les apports en ETM de l'eau porale. Comme la dilution de l'eau porale est instantanée lors de l'ajout des sédiments, les résultats sont comparés aux concentrations après 2 minutes de resuspension. Ces apports d'ETM dissous par l'eau porale sont susceptibles d'être importants pour les éléments du groupe 4 (As, Ba, Co, Fe, Mn et Ni-Queuille), qui montrent les plus fortes augmentations en phase dissoute dans les premières minutes (Pb et V augmentent plus lentement). Les apports d'ETM par l'eau porale sont représentés sur la Figure V-12 et la Figure V-16 pour As, Ba, Co, Fe, Mn et Ni-Queuille par les points rouges à 2 minutes de resuspension pour chaque test.

- Pour les expériences de Queuille, c'est surtout pour Fe et Mn et la plus grande masse de sédiments (QU2-2 5.3 g/L) que les apports de l'eau porale sont les plus importants : ils représentent respectivement 121 % et 90 % des concentrations de Fe et Mn après 2 minutes de resuspension. Une valeur supérieure à 100 % pour Fe signifie qu'une partie du fer dissous dans l'eau porale a été diluée lors de la resuspension puis immédiatement reprise par la phase solide entre t0 et 2 minutes. Le piégeage du fer dissous se poursuit jusqu'à 1 h de resuspension.

Avec la masse en suspension plus faible (QU2-1 1.6 g/L), le Fe et Mn issus de l'eau porale ne représentent plus que 38 et 19 % des concentrations à 2 minutes. Un autre processus participe donc au relargage très rapide de ces éléments au cours des premières minutes de resuspension. C'est également le cas pour As dont les fortes concentrations ne peuvent pas être expliquées uniquement par la dilution de l'eau porale.

- Pour les sédiments de Rochebut, l'apport de l'eau porale peut expliquer en grande partie l'augmentation de Fe et As pendant les premières minutes de resuspension pour l'expérience qui utilise 4.9 g/L de sédiment (RO3-2), mais pas pour celle de 2.1 g/L. Pour Rochebut, la dilution de l'eau porale ne peut apporter que 18 à 42 % du Mn dissous à 2 minutes.

V.3.4.2. DILUTION DU FER(II) DE L'EAU PORALE

Pour deux sous-échantillons de sédiments QU2-2 et RO3-2, la concentration de fer dissous réduit Fe(II) a été mesurée par spectrophotométrie dans l'eau porale et dans les premiers prélèvements des tests de resuspension, selon une méthode adaptée de Viollier et al. (2000) et de Dang (2014) grâce à un réactif contenant de la Ferrozine qui forme avec le Fe(II) un complexe violet (absorbance mesurée à 562 nm après 1h25 de réaction, voir le chapitre Matériel et Méthodes).

Les concentrations en Fe(II) sont de 1,54 mmol/L dans l'eau porale du sédiment QU2-2, soit 90 % du fer total dissous, et de 1,69 mmol/L pour RO3-2, soit 66 % du fer total dissous.

Les volumes d'échantillons piégés pour la mesure du Fe(II) étaient trop bas pour les solutions prélevées au début de la resuspension du sédiment QU2-2, mais le protocole a été adapté et les concentrations ont pu être mesurées jusqu'à une heure de resuspension lors de l'expérience menée avec le sédiment RO3-2 (volume d'échantillon piégé de 1,1 mL; Figure V-17).

Dans cette expérience RO3-2 4.9 g/L, le premier pic de fer observé pendant la première heure de resuspension correspond donc en grande partie à la dilution du fer contenu dans l'eau porale, ce fer étant en majeure partie sous forme réduite. C'est probablement aussi le cas pour le test QU2-2 5.3 g/L, même si les volumes d'échantillons piégés pour la mesure du Fe(II) n'ont pas permis de le mesurer.

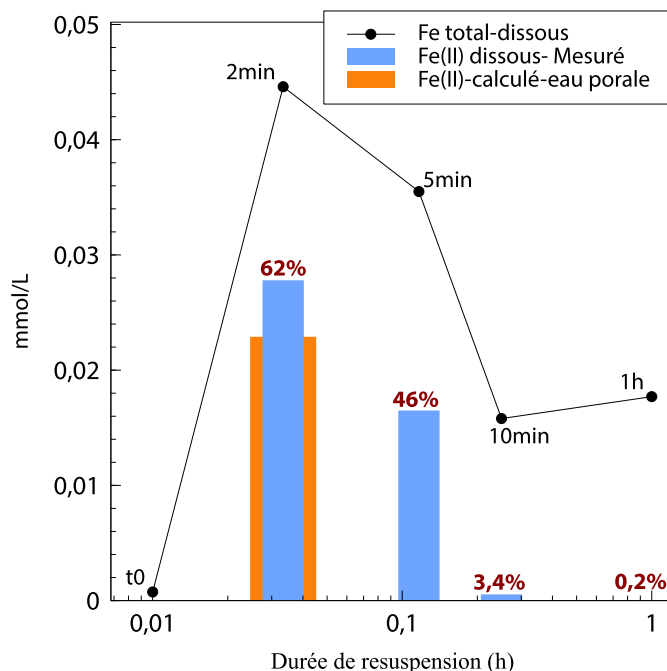


Figure V-17: Évolution des concentrations en Fe-total et Fe(II) en mmol/L pendant la première heure de resuspension du sédiment de Rochebut RO3-2 à 4.9 g/L. En rouge : Fe(II)/Fe-total en %. La concentration en Fe(II) calculée par dilution de l'eau porale est présentée en orange à t = 2 min.

Les mesures de Fe(II) dans l'eau porale des sédiments de Queuille et de Rochebut montrent que la majeure partie du fer dissous dans l'eau porale des sédiments est sous forme de fer(II), alors que les valeurs de potentiel redox (Eh) mesurées dans ces sous-échantillons à l'ouverture des pots sont largement positives : +302 mV pour QU2-2 et +267 mV pour RO3-2.

La spéciation des éléments dissous dans l'eau porale des sédiments QU2-2 et RO3-2 a été calculée avec Visual MINTEQ, en utilisant les concentrations en ions majeurs et en éléments traces mesurées, ainsi que les valeurs de pH et de potentiel redox. La température, non mesurée a été fixée à 20°C.

L'interaction des éléments avec la matière organique dissoute dans l'eau porale n'est pas prise en compte car la concentration en DOC n'a pas été mesurée dans ces échantillons, faute de quantité suffisante d'eau porale. Hormis pour estimer la spéciation redox de Fe et As, les résultats de ces calculs ne seront donc pas discutés en détail car les complexes organiques représentent probablement une part importante des espèces d'ETM dissous dans l'eau porale.

D'après les calculs de spéciation, les espèces de fer réduit (Fe^{2+} et FeHCO_3^+ dans les résultats) représentent respectivement 75 % et 87 % du fer total dissous dans l'eau porale de QU2-2 et de RO3-2. Le calcul avec Visual MINTEQ et la mesure du Fe(II) donnent donc des résultats du même ordre de grandeur pour la répartition du fer entre Fe(II) et Fe(III) (Figure V-18), même si une partie du fer réduit pourrait aussi être complexée avec la matière organique dissoute dans l'eau porale. D'après le calcul avec Visual MINTEQ, As est entièrement sous forme d'As(V) dans l'eau porale des deux sédiments, réparti entre H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-} .

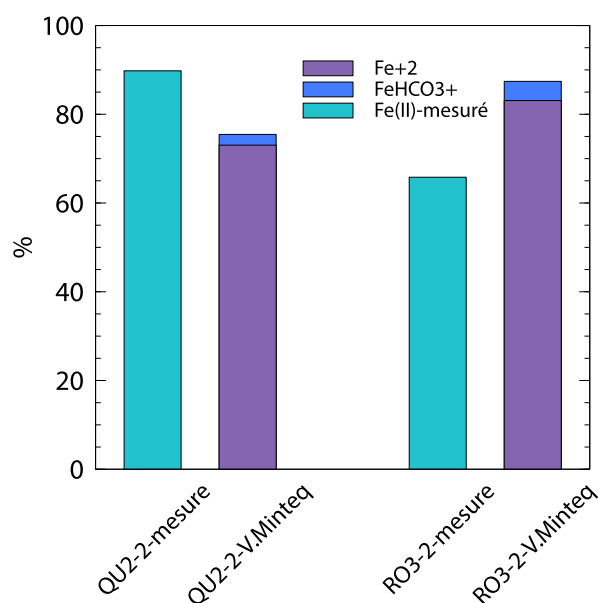


Figure V-18: Proportion de Fe(II) mesurée par spectrophotométrie et calculée avec Visual MINTEQ (Fe^{2+} et FeHCO_3^+) dans l'eau porale des sédiments QU2-2 et RO3-2.

Les indices de saturations montrent que plusieurs oxydes et hydroxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, la boehmite et le diaspoire polymorphes d' $\text{AlO}(\text{OH})$), de fer(III) (ferrihydrite $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, la goethite $\text{FeO}(\text{OH})$, l'hématite et la maghémite Fe_2O_3), et de fer(II) et fer (III) (la magnetite $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$), sont sursaturés dans les eaux porales des sédiments.

D'autres oxydes de fer qui possèdent des ETM dans leurs structures ont également sursaturés : c'est le cas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{s})$, $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$, des oxydes de fer et de cuivre "cuprous ferrite" $\text{Cu}^+\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$ et "cupric ferrite" $\text{Cu}^{+2}\text{Fe}^{+3}_2\text{O}_4$, et de la magnésioferrite MgFe_2O_4 .

Les oxydes et hydroxydes de manganèse manganite $\text{MnO}(\text{OH})$, pyrochroite $\text{Mn}(\text{OH})_2$ et pyrolusite MnO_2 sont en revanche sous-saturés, tandis que les carbonates de manganèse rhodocrosite (MnCO_3) et rhodocrosite amorphe sont sursaturés. Parmi les carbonates, la sidérite ($\text{Fe}(\text{II})\text{CO}_3$) est aussi sursaturée, au contraire des autres minéraux carbonatés : la calcite (CaCO_3), la cérusite (PbCO_3) et les carbonates de Co, Cu, Ni et Zn qui sont sous-saturés et ne peuvent pas précipiter dans les eaux porales.

Les concentrations des éléments dissous dans l'eau porale semblent donc être principalement contrôlées par les oxydes et hydroxydes d'aluminium et de fer(II) ou (III), ces derniers pouvant également inclure des ETM dans leur structure cristalline, dont la précipitation est possible dans ces conditions. Inversement les carbonates ne jouent probablement pas de rôle dans la chimie des ETM dans les eaux porales de ces sédiments, hormis peut-être pour Mn et Fe(II).

V.3.5. CALCULS DE SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS DISSOUS

Les calculs de spéciation d'éléments dissous ont également été réalisés avec Visual MINTEQ pour les solutions prélevées au cours des tests de resuspension, en considérant les réactions de complexation organiques et inorganiques supposées à l'équilibre. De nombreux ETM forment une part non négligeable de complexes organiques dissous, pouvoir prendre en compte le DOC dans ces calculs de spéciation est donc important.

Les données d'entrée des calculs de spéciation sont le pH, le potentiel redox (pe), la température, l'alcalinité (exprimée en concentration de HCO_3^-), et les concentrations des ions majeurs et traces dans les solutions. La complexation des ETM avec la matière organique dissoute est calculée à partir de la concentration en DOC grâce au modèle NICA-Donnan intégré dans Visual MINTEQ, avec les paramètres suivants : *Ratio of active dissolved organic matter (DOM) to DOC* = 1.65 (valeur par défaut basée sur Sjöstedt et al. (2010), utilisée par exemple dans le travail de Fathollahzadeh et al., 2015), proportion d'acides fulviques et humiques = 90 % et 10 % de la matière organique dissoute DOM (Malcolm, 1985; Balistrieri et Blank 2008; Rigaud et al., 2013).

Visual MINTEQ permet aussi de calculer les indices de saturation (SI) des minéraux dont les concentrations des constituants sont indiquées en données d'entrée. Les indices de saturation sont exprimés en log ($\log SI = \log IAP - \log K_s$, avec IAP = Ionic Activity Product, et K_s = produit de solubilité). Des valeurs de SI négatives, positives ou égales à 0 ± 0.05 indiquent respectivement la sous-saturation, sursaturation ou l'équilibre des minéraux en contact avec la phase dissoute.

Ces calculs ne sont pas réalisés pour certaines solutions (prélèvements), soit parce qu'il manque les valeurs de concentrations de carbone organique dissous (DOC), soit parce que la différence de charges (pourcentage d'erreur sur la balance ionique) est supérieure à 5 % (Tableau V-7). Pour certaines solutions, il n'a pas été possible d'obtenir les indices de saturation des minéraux tout en prenant en compte la complexation dissoute avec la matière organique et la spéciation redox de Fe, Cu et As, le logiciel affichant soit un dépassement de capacité soit une absence convergence des résultats.

Expérience de resuspension	Détails des calculs de spéciation pour les solutions (prélèvements)
QU2-1_1.6 g/L	10 min : erreur > 5 % 2 h, 5 h, 15 h, 24 h : pas d'indices de saturation 96 h, 120 h et 160 h : pas de spéciation redox de Fe
QU2-2_5.9 g/L	15 h : non traité car pas de concentration en DOC 24 h, 72 h, 120 h, 160 h : erreur > 5 %
RO3-1_2.1 g/L	2 min : non traité car pas de concentration en DOC 30min, 5 h : erreur > 5 % 1 h 30, 2 h : pas d'indices de saturation
RO3-2_4.9 g/L	Résultats non présentés, erreur > 5 %

Tableau V-7: Détail des calculs de spéciation présentés, liste des données manquantes pour les concentrations en DOC, et des solutions pour lesquelles l'erreur sur la balance ionique calculée avec Visual MINTEQ est supérieure à 5 %.

D'après les calculs de spéciation, l'As dissous dans la suspension est en majorité sous une forme réduite (H_3AsO_3) pendant une à cinq heures au début des expériences de resuspension, lorsque le potentiel redox est le moins élevé (Figure V-19). D'après les mesures de Eh et les calculs de spéciation, As était entièrement sous forme d'As(V) dans l'eau porale. L'As libéré par dilution de l'eau porale et par les processus de relargage rapides de la phase solide est donc réduit dans la suspension avant de repasser sous forme d'As(V) lorsque le potentiel redox augmente dans les solutions.

L'oxydation de As(II) en As(V) correspond bien à la légère diminution des concentrations d'As mesurées pendant les expériences. Pour Queuille, As reste stable voire augmente en solution pendant une durée plus longue que pour Rochebut (Figure V-19). Ces calculs ne permettent cependant pas de prendre en compte la complexation de As avec la matière organique dissoute.

La complexation avec la matière organique dissoute est très importante pour certains ETM, notamment Pb (Figure V-19). Pour Pb, les proportions des différentes espèces varient assez peu dans les solutions et les différences visibles sont liées aux mesures des concentrations de DOC, qui varient assez fortement au cours des resuspension (voir QU2-1).

Après la mise en suspension des sédiments, le fer dissous reste en grande partie sous forme de Fe^{2+} pendant toute la durée des expériences selon les calculs de spéciation réalisés avec Visual MINTEQ (Figure V-19). Les calculs de spéciation n'ont pas pu être réalisés pour RO3-2, cependant les mesures de fer (II) qui avaient été faites par spectrophotométrie dans les premiers échantillons montraient que moins de 5 % du fer dissous à 10 min et 1 h de resuspension était sous forme de réduite, ce qui est contradictoire avec les résultats de Visual MINTEQ.

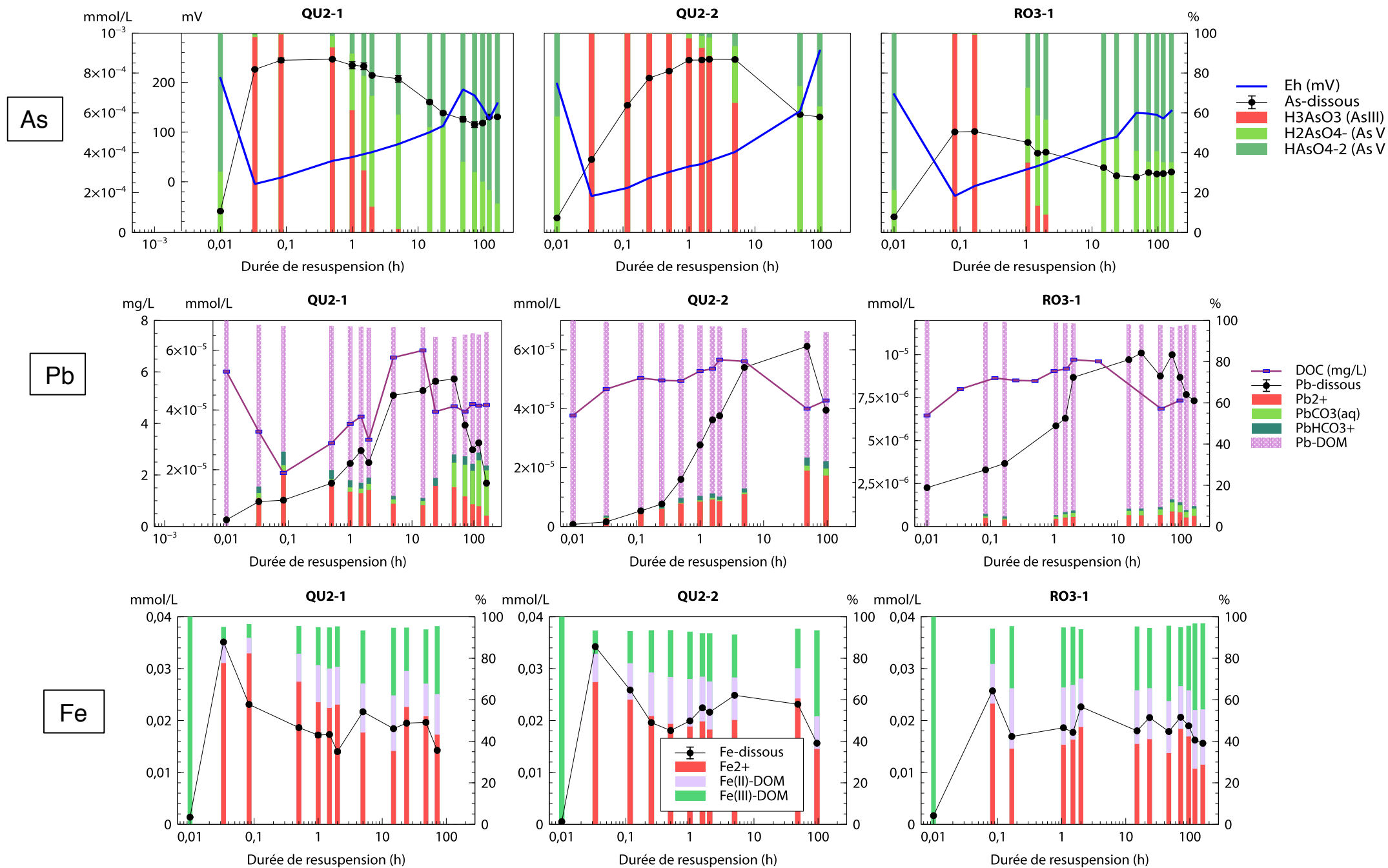


Figure V-19: Résultats des calculs de spéciation de As, Pb et Fe réalisés avec Visual Minteq pour les solutions des resuspensions de QU2-1, QU2-2 et RO3-1.

V.4. DISCUSSION

V.4.1. RISQUE DE DÉGRADATION DE LA QUALITÉ DE L'EAU PENDANT UNE VIDANGE

Pour chaque retenue, les résultats des deux tests réalisés avec 2 g/L et 5 g/L de sédiments sont similaires en termes de valeurs des concentrations maximales atteintes pendant la resuspension des sédiments, et les cinétiques des processus de relargage/piégeage des ETM sont quasiment identiques.

Le comportement des éléments d'intérêt As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn est synthétisé dans le Tableau V-8 et le Tableau V-9.

- Cd, Cr, Zn et Ni-Rochebut ne sont pas remobilisés pendant la resuspension des sédiments et restent liés aux particules solides. Ni est relargué brièvement avec les sédiments de Queuille, les concentrations maximales obtenues restant inférieures à la Concentration Maximale Admissible de 34 µg/L (soit $5.79 \cdot 10^{-4}$ mmol/L) préconisée par la directive 2013/39/UE, avant d'être réadsorbé. D'après les expériences de laboratoire, ces éléments : Cd, Cr, Ni et Zn ne seront donc pas remobilisés dans la phase dissoute en cas de resuspension des sédiments.
- Le plomb est remobilisé dans la phase dissoute de manière temporaire au cours de la resuspension avant d'être fortement réadsorbé par la phase solide. Les concentrations en Pb augmentent avec une cinétique de relargage plus lente que les autres éléments.
Avec les sédiments de Queuille, dans lesquels la teneur en Pb est supérieure au seuil de toxicité pour les organismes benthiques (MacDonald et al., 2000), les mesures de Pb dissous maximales atteignent 10 µg/L soit $4,83 \cdot 10^{-5}$ mmol/L (norme de qualité de l'eau destinée à la consommation humaine; OMS, 2011; Directive 98/83/CE) mais restent inférieures à 14 µg/L (Concentration Maximale Admissible selon la directive 2013/39/UE). À la fin des expériences de resuspension de Queuille, les teneurs en plomb sont repassées sous la limite de 10 µg/L.
- Enfin, l'arsenic montre le plus fort relargage pendant les expériences de resuspension en laboratoire. La norme de potabilité est fixée à 10 µg/L soit $1,33 \cdot 10^{-4}$ mmol/L pour l'As (OMS, 2011; Directive 98/83/CE). La valeur guide environnementale proposée par l'INERIS de concentration maximale acceptable d'As dans l'eau douce est de 1,37 µg/L (INERIS, 2015). Immédiatement après la mise en suspension des sédiments de Queuille et Rochebut, les concentrations en As dissous dépassent la limite de potabilité de 10 µg/L (et donc la concentration maximale acceptable). À la fin des expériences de resuspension, une partie de l'As a été réadsorbée par la phase solide, mais les teneurs en As dissous restent stables au-dessus de cette limite.

Pb, et surtout As, seraient donc potentiellement les contaminants les plus problématiques vis-à-vis de la qualité de l'eau au cours des vidanges des retenues de Queuille et de Rochebut.

QUEUILLE	Phase solide		Resuspension				
	Teneur totale mg/kg	Extractions chimiques (% des teneurs totales)	Tendance observée	Concentration maximale mmol/L		Durée de resuspension pour Cmax	
	> PEC, S1						
	TEC > <PEC, S1			1.6 g/L	5.3 g/L	1.6 g/L	5.3 g/L
	< TEC						
As	349 ± 3	86 % F.Ascorbate 47% F2 Réductible	↗, se stabilise, diminue, puis ↗ à nouveau	8.69E-4	8.69E-4	30min	2h
Cd	4,04 ± 0,03	(?) problème de mesure	Non relargué				
Cr	203 ± 1	8 % F.Ascorbate 85 % F.Résiduelle	Non relargué				
Cu	63,8 ± 1,1	3 % F.Ascorbate 46 % F3 Oxydable	↘ pendant 1h30 puis ↗ mais sans dépasser la concentration initiale	C à t0 5.06E-5	1.16E-4	t0	5min
Ni	83,6 ± 0,5	16 % F.Ascorbate 6 % F1a + 73 % FR	↗ courte puis ↘	3.54E-5	2.99E-5	2min	5min
Pb	358 ± 2	2 % F.Ascorbate 86 % F2 Réductible	↗ longue puis ↘	5.04E-5	6.59E-5	48h	24h
Zn	537 ± 11	37 % F.Ascorbate 23-27 % dans F1a, F1b et F2	Pas ou peu relargué				

Tableau V-8: Synthèse des principaux résultats pour les sédiments de Queuille.

ROCHEBUT	Phase solide		Resuspension				
	Teneur totale mg/kg	Extractions chimiques (% des teneurs totales)	Tendance observée	Concentration maximale mmol/L		Durée de resuspension pour Cmax	
	> PEC, S1						
	TEC > <PEC, S1			2.1 g/L	4.9 g/L	2.1 g/L	4.9 g/L
	< TEC						
As	140 ± 1	66 % F.Ascorbate 28 % F2 Réductible 27 % F3 Oxydable	↗ rapidement, diminue jusqu'à 24h, puis reste stable ensuite	5.50E-4	5.47E-4	2min	5min
Cd	0,65 ± 0,01	(?) problème de mesure	Non relargué				
Cr	108 ± 0,1	13 % F.Ascorbate 78 % F.Résiduelle	Pas ou peu relargué				
Cu	25,2 ± 0,4	3 % F.Ascorbate 22 % F3 Oxydable + 57% Fraction Résiduelle	↘ pendant 1h à 15h puis ↗ jusqu'à des valeurs proches des concentrations initiales	C à t0 1.37E-6	1.35E-6	t0	120h
Ni	36,1 ± 0,4	8 % F.Ascorbate 4 % F1a + 78% FR	Pas ou peu relargué				
Pb	59,7 ± 0,7	22 % F.Ascorbate 64 % F2 Réductible	↗ longue puis ↘	1.11E-5	1.45E-5	5h	15h
Zn	191 ± 3	14 % F.Ascorbate 6-16 % dans F1a, F1b et F2	Non relargué				

Tableau V-9: Synthèse des principaux résultats pour les sédiments de Rochebut.

V.4.2. EXTRACTIONS SÉQUENTIELLE ET ASCORBATE

V.4.2.1. LIMITES

Les techniques d'extraction séquentielles permettent d'estimer de manière relativement simple la répartition des ETM entre plusieurs fractions qui représentent les principales phases porteuses des ETM dans les sédiments. Ces méthodes sont souvent utilisées dans la littérature mais sont également largement critiquées (Filgueiras et al., 2002; Peltier et al., 2005) à cause de la mauvaise (ou incomplète) sélectivité des réactifs vis à vis des phases porteuses ciblées. Les particules extraites correspondent en effet à des fractions déterminées par le choix des réactifs (i.e. de manière opérationnelle) plutôt que par leur nature propre.

Pour Qiang et al. (1994), la présence d'oxydes amorphes de fer et de manganèse sous des formes combinées avec la matière organique empêche de séparer ces deux fractions avec le protocole de Tessier et al. (1979).

En plus du choix des réactifs, et plus généralement du choix du protocole (incluant les durées d'extractions, les concentrations des réactifs, les ratios solide/liquide etc.) qui influence les résultats de ces extractions, les conditions de manipulation et de séchage des sédiments peuvent également changer la répartition des ETM entre les fractions.

Billon et al. (2001) ont mis en évidence des changements significatifs dans la distribution de Fe, Cd, Pb, Zn et Cu, notamment dans la fraction carbonatée, entre des extractions réalisées à partir d'un sédiment anoxique séché à l'air ou bien séché sous N₂. Cette variation est attribuée à la redistribution des ETM liés aux AVS (acid volatile sulfides, principalement des monosulfures de fer amorphes FeS), très sensibles à l'oxydation.

Dans le cas de Queuille et Rochebut, le potentiel rédox mesuré dans les sédiments est assez élevé (+40 à +300 mV) et les sédiments ne contiennent probablement pas d'AVS. Le fait de sécher les échantillons à l'air a probablement favorisé la précipitation d'oxydes de fer et de manganèse, mais exposer ces sédiments à un flux d'azote aurait favorisé leur réduction et peut être aussi influencé la répartition des ETM. Ce prétraitement des échantillons ne serait cependant pas adapté à des sédiments réduits riches en soufre.

Les résultats des extractions séquentielles et de l'extraction ascorbate, qui permettent en théorie d'identifier les éléments les plus mobiles, seront comparés aux résultats des expériences de resuspension.

V.4.2.2. EXTRACTIONS CHIMIQUES ET REMOBILISATION DES ETM

Les concentrations d'ETM remobilisés (c'est-à-dire la différence entre les concentrations initiales avant resuspension et les concentrations maximales mesurées) sont comparées aux teneurs en ETM extraites dans la fraction ascorbate dans la Figure V-20, pour les sédiments des Mesches, de Queuille et de Rochebut.

Globalement, le relargage semble varier dans le même sens que la teneur des éléments dans la fraction ascorbate. Les deux axes du graphique sont cependant en échelle log, deux éléments qui ont des teneurs proches dans la fraction ascorbate peuvent donc être mesurés au cours de la resuspension à des concentrations qui diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. De plus, certains éléments comme Zn sont extraits dans la fraction ascorbate mais ne sont pas relargués dans la phase dissoute au cours des expériences de resuspension et ne sont donc pas représentés sur la figure (la concentration initiale étant égale à la concentration maximale).

Cette impression de proportionnalité se retrouve également avec les teneurs totales en ETM, mais pas lorsque l'on compare les fractions de l'extraction séquentielle avec les mêmes concentrations relarguées (Figure V-21).

Ces extractions semblent donc simplement montrer que plus la concentration d'un élément est élevée dans les sédiments ou dans la fraction ascorbate, plus il peut être remobilisé de manière importante pendant la resuspension. De manière générale, ni l'extraction séquentielle ni l'extraction ascorbate ne permettent de prédire la mobilisation des ETM. Ces extractions chimiques ne prennent pas en compte et ne permettent pas d'évaluer les processus de piégeage des ETM par les particules en suspension au cours des expériences de resuspension.

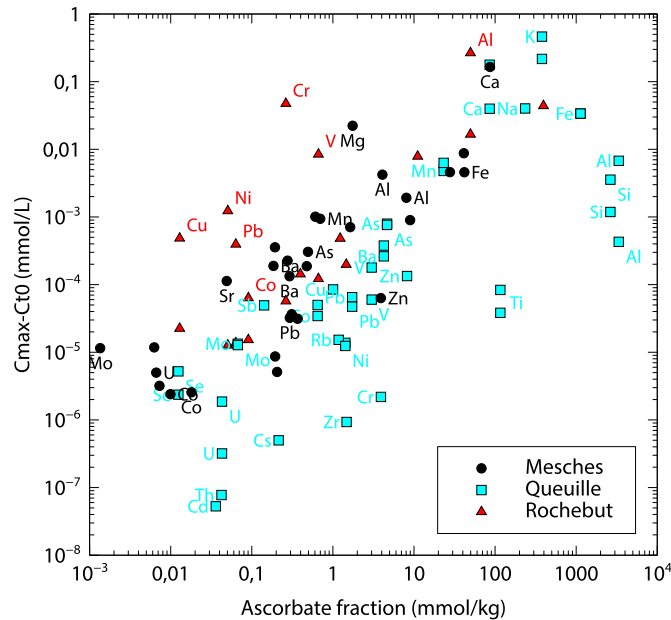


Figure V-20: Augmentation maximale des concentrations des éléments (différence entre la concentration initiale et la concentration maximale, en mmol/L) en fonction de leurs teneurs extraites dans la fraction ascorbate (mmol/kg).

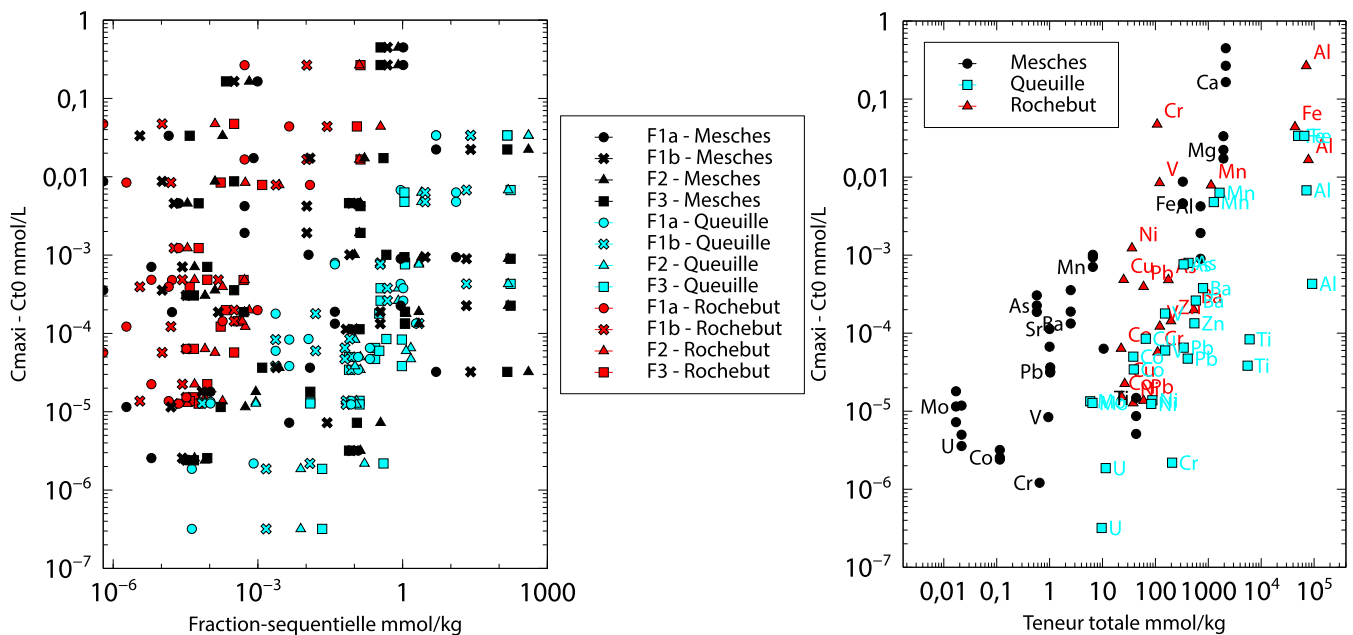


Figure V-21: Augmentation maximale des concentrations des éléments (différence entre la concentration initiale et la concentration maximale, en mmol/L) à gauche: en fonction de leurs teneurs dans les fractions F1a à F3 de l'extraction séquentielle; à droite: en fonction des teneurs totales (mmol/kg).

V.4.3. PROCESSUS CINÉTIQUES DE RELARGAGE ET DE PIÉGEAGE

Les Tableaux V-8 et V-9 montrent que As, Co, Ba (et Ni-Queuille), ainsi que Fe et Mn, sont soumis à des processus de relargage rapides pendant les premières minutes de resuspension. Deux processus se complètent pendant cette première phase : la dilution de l'eau porale, surtout importante pour Fe et As, et la dissolution réductrice des oxyhydroxydes de fer et de manganèse amorphes ou mal cristallisés, qui se produit lorsque le potentiel redox de la solution atteint des valeurs plus basses, et qui libère Fe, Mn et les métaux traces initialement adsorbés ou co-précipités sur ces phases minérales.

D'autres éléments, comme Pb, V, Al et Mo augmentent plus lentement dans la phase dissoute, et sont donc contrôlés par des processus de relargage plus lents, qui peuvent être :

- L'oxydation de la matière organique particulaire et/ou des sulfures (fraction 3 de l'extraction séquentielle). Ce sont probablement ces processus qui contrôlent l'évolution du Cu dissous ainsi que des ions SO_4^{2-} , avec une cinétique de 5 à 15 h.

- La dissolution des phases carbonatées. Toutefois, aucun carbonate n'a été identifié par DRX et il ne doit pas y en avoir dans le bassin versant. Il s'agit peut-être de carbonates authigéniques en faibles quantités qui pourraient expliquer l'augmentation de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- ainsi que de Sr.

Les concentrations des éléments immédiatement relargués (Fe, Mn, Co, Ba, et As dans une moindre mesure) diminuent rapidement après quelques dizaines de minutes de resuspension. D'autres éléments, comme Pb ou V, diminuent ou marquent un palier après plusieurs heures de resuspension. Ces diminutions traduisent que des processus d'enlèvement par la phase solide deviennent prépondérants par rapport aux processus de relargage.

Le principal processus d'enlèvement par la phase solide est probablement lié à la formation et à la précipitation d'oxyhydroxydes de fer (goethite, hématite, ferrihydrite) et d'aluminium (boémite, diaspoire, gibbsite) lorsque le potentiel redox augmente dans la solution et que les indices de saturation deviennent positifs dans certaines solutions.

La précipitation de calcite ou de formes carbonatées des ETM (Pb, Cu, Co, Mn, Ni, ZnCO_3) n'est pas possible dans les solutions car ces minéraux sont sous-saturés, les carbonates ne jouent donc pas de rôle dans le piégeage des éléments traces au cours de la resuspension.

Afin de vérifier si les éléments, et en particulier Fe et Mn, étaient réellement dissous dans les solutions ou bien présents sous formes de colloïdes, les concentrations ont été mesurées dans des échantillons filtrés plus finement à 0,02 μm au lieu de 0,2 μm . Quatre échantillons ont été filtrés à 0,02 μm pour les deux premières expériences de resuspension QU2-1 1,6 g/L et RO3-1 2,1 g/L, et vu les résultats, ce nombre a été augmenté à un échantillon sur deux pour les deux derniers tests QU2-2 5,3 g/L et RO3-3 4,9 g/L.

V.4.3.1. PARTICULES COLLOÏDALES

Les mesures additionnelles des concentrations dans certains échantillons filtrés à 0,02 μm permettent d'estimer la répartition des éléments entre deux fractions : la fraction "réellement dissoute" dans l'échantillon inférieur à 0,02 μm , et la fraction colloïdale, calculée par différence entre la concentration totale dans l'échantillon filtré à 0,2 μm et cette concentration "réellement dissoute". Les résultats pour les resuspensions des sédiments QU2-2 et RO3-2 (pour lesquels nous avons le plus de données) sont présentés sous forme de graphiques dans la Figure V-22 pour trois éléments, et dans le Tableau V-10 et le Tableau V-11.

Les valeurs négatives dans ces tableaux signifient que la concentration mesurée dans l'échantillon filtré à 0,02 μm est supérieure à celle de l'échantillon filtré à 0,2 μm et traduit une contamination lors de la filtration plus fine. Les concentrations en Cd, Zn et Cu notamment sont trop élevées dans le blanc de filtration à 0,02 μm (eau mQ filtrée) pour que les résultats puissent être interprétés. C'est aussi le cas pour Al à cause de la composition des filtres à base d'alumine.

	Répartition dans la fraction colloïdale %								
Solution	t0	5min	30min	1h30	5h	24h	72h	120h	160h
As	8	12	13	18	26	32	42	35	34
Ca	17	13	17	24	17	20	21	12	10
Co	-7	54	56	43	45	49	41	22	32
Cr	-29	-55	20	-9	6	30	12	13	7
Fe	67	89	95	95	95	95	97	97	98
Mg	9	5	7	9	9	8	8	1	1
Mn	81	42	60	64	64	75	74	88	92
Ni	1	36	33	17	19	-21	23	18	11
Pb	65	93	95	95	95	95	98	97	98
Sr	10	4	8	27	19	17	5	-1	1
V	8	54	59	55	49	45	46	43	43

Tableau V-10: Pourcentage des concentrations totales des ETM appartenant à la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 μm) pour l'expérience de resuspension QU2-2 5.3 g/L. Les valeurs supérieures à 50 % sont en bleu.

	Répartition dans la fraction colloïdale %								
Solution	t0	5min	30min	1h30	5h	24h	72h	120h	160h
As	19	27	20	22	27	39	40	39	34
Ca	13	8	16	18	18	13	15	13	11
Co	-8	42	42	39	58	50	47	45	51
Cr	9	-3	92	0	60	58	46	60	60
Fe	70	78	92	94	93	97	96	98	97
Mg	6	0	5	9	5	1	3	5	3
Mn	76	31	63	78	77	70	79	75	73
Ni	17	-315	52	37	21	32	6	16	16
Pb	57	74	85	84	93	97	96	98	97
Sr	9	1	11	10	13	2	9	5	4
V	13	56	46	44	46	46	45	47	44

Tableau V-11: Pourcentage des concentrations totales des ETM appartenant à la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 μm) pour l'expérience de resuspension RO3-2 4.9 g/L. Les valeurs supérieures à 50 % sont en bleu.

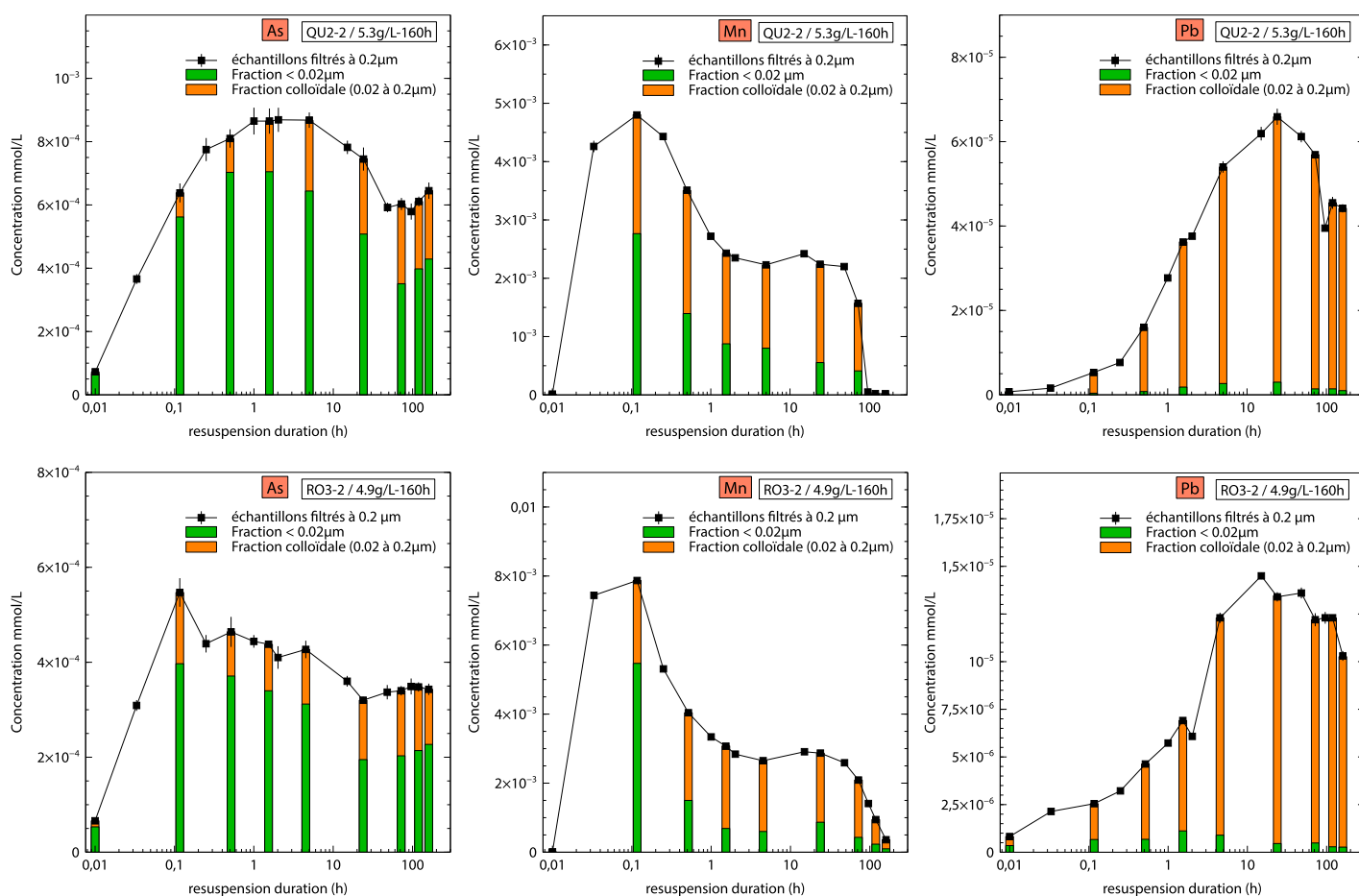


Figure V-22: Répartition de As, Mn et Pb entre la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 μm) et la fraction inférieure à 0,02 μm au cours des expériences de resuspension des sédiments QU2-2 (en haut) et RO3-2 (en bas).

V.4.3.2. FER COLLOÏDAL (LOFTS ET AL. 2008) ET FER RÉDUIT

Lofts et al. (2008) ont dialysé (coupure 15 kDa) puis analysé des échantillons d'eau douce provenant de dix rivières, avec des pH et des teneurs en DOC variées, afin de mesurer les concentrations "réellement dissoutes" en Fe total et Fe(II). Grâce à des calculs de spéciation réalisés sur ces données avec les modèles WHAM/Model VI (incluant la température, le pH et les concentrations des ions majeurs), ils ont pu déterminer une équation qui permet de calculer l'activité du Fe³⁺ en solution en fonction du pH. Les résultats de ces calculs sont cohérents avec les études de solubilité du Fe(III) en laboratoire, ce qui étaye l'hypothèse que l'activité du Fe³⁺ dans les solutions est bien contrôlée par l'équilibre de dissolution-précipitation d'un oxyhydroxyde de fer type (Hydrous Ferric Oxide HFO; Lofts et al., 2008).

De manière inverse, cette équation est utilisée par les auteurs pour estimer l'activité de Fe³⁺ dans des solutions (en fonction du pH), puis pour recalculer le ratio Fe-dissous/DOM (Fe total "réellement dissous" en mol/L divisé par la concentration en matière organique dissoute en g/L) grâce à WHAM/Model VI. Lofts et al. (2008) ont confronté les ratios Fe/DOM issus des données de la littérature pour des solutions dialysées et ultrafiltrées avec les ratios Fe/DOM calculés selon leur protocole. Les résultats indiquent une bonne corrélation entre les valeurs observées et calculées.

Pour des échantillons d'eau filtrés à 0,7 ou 0,45 μm , les ratios Fe/DOM observés dans la littérature sont largement supérieurs aux ratios Fe/DOM théoriques. Cette différence indique que le Fe n'est pas entièrement sous forme dissoute "vraie" mais peut être également sous formes de colloïdes, voire de Fe(II) dissous ou complexé (Lofts et al. 2008).

Afin de comparer nos mesures de Fe dans la phase colloïdale à l'étude de Lofts et al. (2008), nous avons calculé les ratios Fe-total/DOM dans nos échantillons filtrés à 0,2 et 0,02 μm . Les valeurs de DOC sont converties en DOM en considérant que la matière organique dissoute contient 50 % de carbone. Les valeurs de Fe(III)/DOM théoriques (calculées par Lofts et al. à partir de l'équation donnant l'activité du Fe^{3+} puis de calculs de spéciation avec WHAM/Model VI) présentées dans l'article sous formes graphiques nous ont été communiquées par Stephen Lofts. Les résultats sont présentés dans la Figure V-23.

Pour QU2-2 et RO3-2 il y a une grande différence de concentrations en fer entre les solutions filtrées à 0,02 et 0,2 μm . Sur la figure les points sont plutôt proches de la ligne bleue qui représente les résultats de Lofts et al. (2008). La répartition du fer dissous "vrai" et colloïdal est représentée dans la Figure V-24.

Pour QU2-1 et RO3-1 les concentrations en fer dissous "vrai" sont proches de celles mesurées dans les échantillons filtrés à 0,2 μm , et sont bien supérieures aux données de Lofts et al. (2008). Les mesures de fer colloïdal ne sont peut-être pas bonnes pour les premiers échantillons filtrés à 0,02 μm des expériences QU2-1 et RO3-1 (pour une raison indéterminée, peut être le délai de filtration).

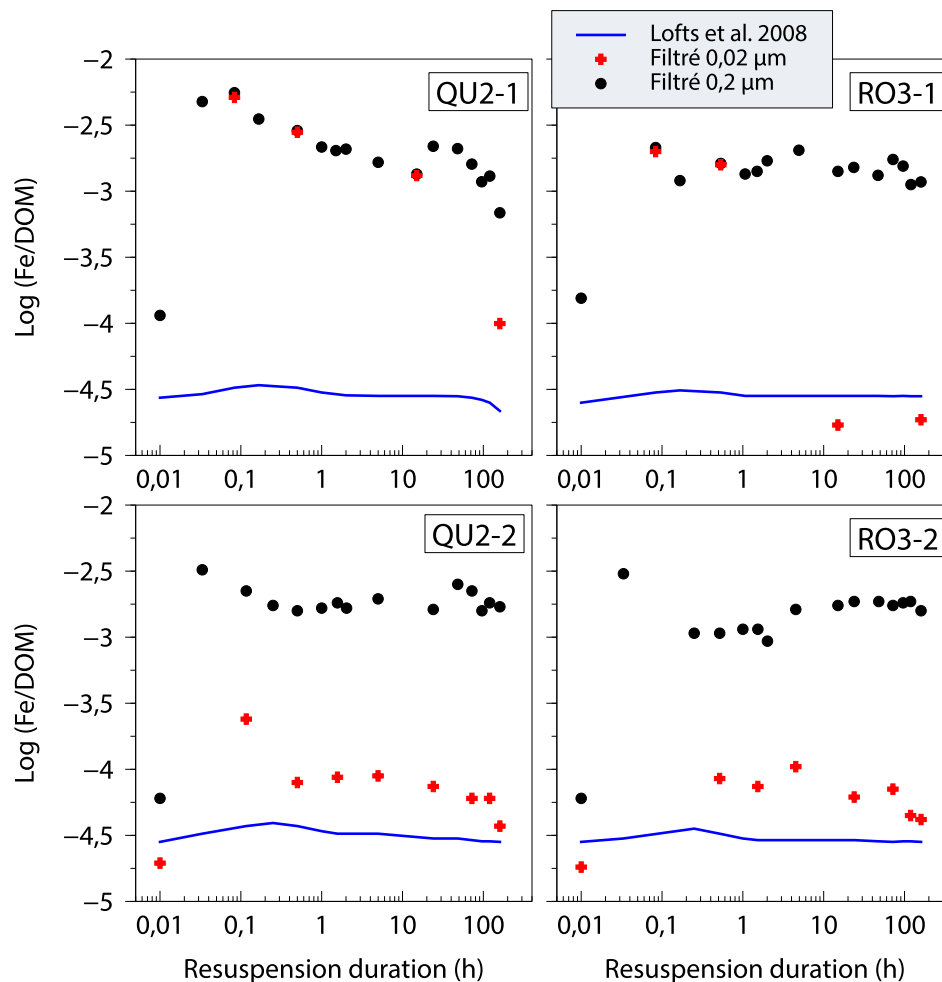


Figure V-23: Log des ratios Fe-total/DOM (mol Fe / g DOM) calculés dans les solutions filtrées à 0,2 ou 0,02 μm des quatre expériences de resuspension des sédiments de Queuille et Rochebut. Le trait bleu représente les valeurs des ratios théoriques de $\text{Fe(III)}_{\text{truly-dissolved}}/\text{DOM}$ (Lofts et al. 2008) correspondant aux valeurs de pH expérimentales (communication de Stephen Lofts).

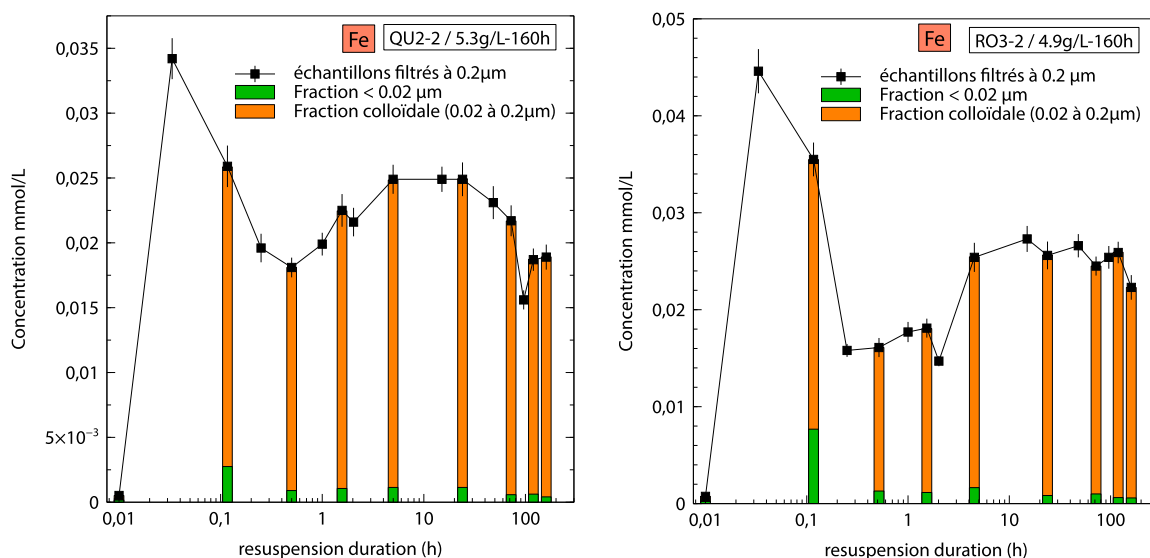


Figure V-24: Répartition de Fe entre la fraction colloïdale (entre 0,02 et 0,2 µm) et la fraction inférieure à 0,02 µm au cours des expériences de resuspension des sédiments QU2-2 (à gauche) et RO3-2 (à droite).

V.5. CONCLUSION

Les sédiments de Queuille, impactés par les anciennes exploitations minières des bassins versants, présentent des teneurs supérieures aux seuils de qualité pour As, Cd, Cr, Ni, Pb et Zn. La retenue de Rochebut est située en aval d'un ancien site de traitement de minerai d'arsénopyrite et l'arsenic est présent dans les sédiments à des concentrations probablement toxiques pour les organismes benthiques (MacDonald et al., 2000).

Deux expériences de resuspension ont été réalisées, avec environ 2 g/L et 5 g/L de sédiments, pour les retenues de Queuille et de Rochebut. Les résultats sont comparables en termes de concentrations maximales des éléments dans la phase dissoute, mais sont aussi extrêmement similaires en termes de cinétiques des processus de relargage et de piégeage des éléments.

D'après ces études de laboratoire, les contaminants les plus problématiques pour la qualité de l'eau pendant les opérations de vidanges sont As pour Rochebut, et As et Pb pour Queuille, qui sont soumis à des processus de relargage. As et Pb étaient également les deux éléments qui s'étaient révélés les plus mobiles lors de la resuspension des sédiments des Mesches, étudiés dans le chapitre précédent.

Dans la littérature, le relargage rapide de Fe, Mn et des métaux traces qui suivent la même évolution, est souvent attribué à la dissolution des AVS (Acid Volatile Sulfides) qui sont des monosulfures (principalement FeS) réactifs en cas de changement des conditions redox (Hirst et Aston, 1983; Saulnier et Mucci, 2000; Caetano et al., 2003; Caille et al., 2003; Hwang et al., 2011; Ye et al., 2013). Dans le cas de nos retenues de barrages, les teneurs en AVS sont probablement faibles car les sédiments présentent des potentiels redox élevés (+245 mV mesurés in-situ aux Mesches et +270 mV à +290 mV à Queuille et Rochebut).

Lorsque le sédiment est mis en suspension, les métaux dissous dans l'eau porale sont dilués dans la solution. Ce processus explique notamment en grande partie l'augmentation de la concentration en fer dissous pendant les premières minutes de resuspension des sédiments de Queuille et Rochebut, mais d'autres processus de relargage doivent exister pour expliquer l'augmentation des concentrations des autres éléments comme Mn ou As.

La réduction et la dissolution des oxyhydroxydes de fer et de manganèse amorphe au début des expériences de resuspension, lorsque le potentiel redox est plus faible, peut également participer au rejet des métaux traces associés dans la phase dissoute. Cette baisse de Eh est liée à l'oxydation des espèces réduites dans l'eau porale (par exemple le Fe(II) en Fe(III)). Une diminution du pH est également mesurée au début des expériences de resuspension. Par rapport aux sédiments des Mesches, les sédiments de Queuille et de Rochebut ne contiennent pas de minéraux carbonatés qui peuvent tamponner la baisse de pH (ou en faibles quantités seulement). La dissolution des carbonates et le relargage des ETM associés ne peut donc pas être considérée pour les sédiments de Queuille et de Rochebut. Les sédiments de Queuille et de Rochebut sont en revanche plus riches en carbone organique que ceux des Mesches (6 à 8 % contre 5 %), et les processus d'adsorption-désorption des ETM sur les particules organiques sont peut-être plus importants.

Enfin, il ressort de cette étude sur Queuille et Rochebut que certains éléments mesurés dans les échantillons filtrés à 0.2 μm sont en réalité sous formes de colloïdes, éliminés par une filtration à 0.02 μm . C'est le cas du Fe, Mn et Pb, dont jusqu'à 98 % sont répartis dans la fraction colloïdale. La proportion est plus faible pour As (maximum 40 %). Cette mesure n'avait pas été faite pour les resuspensions des Mesches. La mesure des colloïdes est intéressante du point de vue de la compréhension des processus de remobilisation des ETM mais ne change pas les conclusions tirées des expériences à propos du risque de remobilisation des éléments au cours de la resuspension. En effet, les normes de qualité environnementales pour l'eau se rapportent aux concentrations obtenues après une filtration de 0,45 μm (directive 2013/39/UE). Pour cette raison et par simplicité, les colloïdes ne sont pas pris en compte dans le modèle décrit dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VI : MODÉLISATION

VI.1. INTRODUCTION

Pour mieux évaluer le risque de dégradation de la qualité de l'eau par les métaux lors de la vidange d'une retenue, il serait nécessaire de pouvoir modéliser les processus d'échange des ETM entre les sédiments en suspension et la phase dissoute. Pour être adaptable à différents sites et donc réutilisable, ce modèle doit prendre en compte les variations de paramètres de base tels que le taux de MES et les caractéristiques des sédiments remis en suspension.

Plusieurs programmes de calcul de spéciation géochimique à base thermodynamique (i.e. basés sur les constantes d'équilibre des réactions) existent, tels que Visual MINTEQ, PHREEQC ou WHAM. Ils permettent de calculer la spéciation chimique des éléments dans l'environnement. Ainsi, dans les chapitres IV et V nous avons utilisé le logiciel Visual MINTEQ pour calculer les indices de saturation des minéraux et estimer la proportion des complexes organiques via le modèle NICA-Donnan (inclus dans Visual MINTEQ). Visual MINTEQ pourrait également permettre de modéliser l'adsorption des ETM sur des surfaces solides à l'équilibre (via des modèles d'adsorption) ou bien les équilibres de dissolution/précipitation de phases porteuses, mais sans tenir compte de la cinétique des réactions d'échange solide-dissous. De ce fait, ces modèles ne permettraient pas de reproduire les concentrations expérimentales des ETM dissous, qui évoluent au cours du temps pendant la resuspension des sédiments. Pour modéliser la remobilisation des ETM dans la phase dissoute en fonction du temps de contact entre l'eau et les particules solides en suspension, il est nécessaire de prendre en compte des paramètres cinétiques pour les réactions d'échange des ETM à l'interface eau-particules.

Un des objectifs de la thèse était donc d'utiliser les données expérimentales pour calibrer un nouveau modèle de spéciation géochimique, plus adapté à la problématique des vidanges de retenues et aux questionnements des gestionnaires des barrages. Ce modèle doit permettre d'appliquer des constantes cinétiques (au lieu des constantes d'équilibre) à des réactions d'échange entre des phases sédimentaires porteuses d'ETM et la phase dissoute (adsorption-désorption et précipitation-dissolution), afin de mieux évaluer le risque de relargage. Les données d'entrée quantitatives nécessaires pour utiliser le modèle (quantités de phases solides réactives en suspension, distribution des ETM sur ces phases porteuses avant la resuspension, concentration initiale des ETM dissous dans l'eau) ont été choisies en privilégiant des méthodes d'analyse relativement simples à réaliser. Hormis les expériences de resuspension, qui pourront probablement être simplifiées lorsque le modèle sera opérationnel, les données les plus difficiles à obtenir concernent la caractérisation des particules solides qui constituent les sédiments et la distribution des contaminants au sein de cette phase solide. Lors d'une future application du modèle pour étudier le risque de remobilisation des ETM dans une retenue, ces données d'entrée devront être ré-analysées.

VI.1.1. DEUX VERSIONS DU MODÈLE : VERSION 1 SIMPLIFIÉE / VERSION 2 INTÉGRANT LA SPÉCIATION

Deux versions du modèle ont été développées par P. Ciffroy (EDF, R&D) avec le logiciel Ecolego®. Ces modèles peuvent être utilisés sur la plateforme MERLIN-Expo. Une première version simplifiée a d'abord été construite, puis une deuxième a été développée pour intégrer la spéciation des espèces dissoutes et la spéciation des phases porteuses. Ces versions présentent différents avantages, elles ont été testées successivement et sont présentées dans ce chapitre.

Ecolego (www.ecolego.facilia.se/) est un logiciel payant de création de modèles qui permet de représenter les concepts qui dirigent des systèmes complexes et dynamiques (évoluant dans le temps). L'interface graphique d'Ecolego permet de lier un modèle conceptuel, sous forme de matrice d'interactions entre des compartiments, avec un modèle mathématique (Avila et al., 2003). Développé initialement pour étudier les radioéléments dans l'environnement, Ecolego peut être utilisé pour n'importe quel élément et système.

MERLIN-Expo est un outil libre qui a été développé dans le cadre du projet européen 4FUN et permet de modéliser le transfert des contaminants dans l'environnement, la chaîne alimentaire, et le corps humain (Ciffroy et al., 2016). Pour cela, MERLIN-Expo regroupe une librairie de sous-modèles d'exposition "individuels", créés sur Ecolego, qui peuvent représenter les différentes étapes de transfert des contaminant dans des sous-systèmes entre la source du contaminant et le corps humain, en fonction du scénario choisi (par exemple, l'utilisateur peut associer des modèles de transfert des contaminants entre les sous-systèmes : atmosphère, sol, plante, etc., Ciffroy et al., 2016). Cette plate-forme de modélisation préexistante a été utilisée pour coder nos modèles.

La version 1 simplifiée du modèle ne prend pas en compte la spéciation des éléments dans la phase dissoute, ni celle des sites d'adsorption à la surface des particules. Les types de phases solides porteuses des ETM sont considérés de manière globale en tant que compartiments. Il s'agit donc d'un modèle macroscopique, qui nécessite moins de données d'entrée que la version 2 avec spéciation (par exemple le DOC ou les ions majeurs pour calculer la spéciation dissoute), ce qui présente un avantage d'un point de vue opérationnel, les données à collecter étant moins importantes. Cette version sous-entend également moins d'hypothèses sur les processus d'échanges entre les phases solide et la phase dissoute, non vérifiables à priori sans d'autres données expérimentales.

Enfin, ce modèle "simple" est particulièrement intéressant dans notre cas pour l'étude de l'arsenic, qui s'est avéré être l'un des éléments les plus mobiles et potentiellement problématique lors de la resuspension des sédiments. Pour cet élément en effet, les constantes d'affinité entre les espèces d'arsenic dissous et les différents types de sites de surface, nécessaires pour utiliser le modèle version 2, sont inconnues et indisponibles dans les modèles de spéciation thermodynamiques existants. Pour As, seul le modèle simple sans spéciation est donc utilisable et il permettra de calibrer des constantes cinétiques.

L'inconvénient majeur de cette version 1 simplifiée est que les constantes cinétiques calibrées à partir des données expérimentales sont des constantes apparentes, c'est-à-dire spécifiques aux conditions physico-chimiques expérimentales, et par conséquent moins adaptées à des comparaisons entre les expériences ou entre les sites. Une seconde version du modèle, plus complexe, a donc été développée par P. Ciffroy. Elle permet de calculer la spéciation des sites de surface des particules et la spéciation des éléments dissous en fonction des conditions physico-chimiques du milieu, en considérant que ces réactions sont suffisamment rapides pour atteindre l'équilibre (utilisation des constantes d'équilibres disponibles dans les modèles existants).

VI.1.2. DONNÉES EXPÉRIMENTALES DISPONIBLES

Les résultats des analyses des sédiments et des expériences de resuspension pour les retenues des Mesches, Queuille et Rochebut, obtenus lors de la partie expérimentale de ce travail de thèse sont décrits en détails dans les chapitres précédents. Les données disponibles sont :

- Les caractéristiques physico-chimiques générales des sédiments :
 - La granulométrie,
 - Les minéraux majeurs identifiés par DRX,
 - La concentration totale en carbone organique particulaire (POC) dans le sédiment initial.
 - Les teneurs totales en ETM (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, U, V, Zn) dans les sédiments,
 - Les teneurs en ETM dissous dans l'eau porale des sédiments,

- La répartition de ces éléments entre cinq fractions de l'extraction séquentielle (échangeable, carbonatée, réductible, oxydable et résiduelle), ainsi que leurs teneurs dans une fraction d'oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse amorphes et facilement réductibles extraite par le réactif ascorbate. Ces valeurs permettent d'estimer la répartition initiale des ETM (avant la resuspension) entre plusieurs types de phases solides d'intérêt qui seront représentées par des compartiments distincts dans le modèle.
- L'évolution de la composition chimique de la phase dissoute au cours de la resuspension des sédiments :
 - Le pH, le potentiel redox et la température,
 - L'alcalinité,
 - Les concentrations en éléments majeurs et traces dissous,
 - Les concentrations en carbone organique dissous (DOC).

VI.1.3. PLAN DU CHAPITRE

Ce chapitre décrit dans une première partie le fonctionnement de la version du modèle sans spéciation (version 1) et les premiers résultats obtenus. Les choix des données d'entrée sont justifiés dans la partie de description du modèle.

La calibration des constantes cinétiques pour le plomb avec la version 2 du modèle, qui intègre des calculs de spéciation à l'équilibre en plus des calculs cinétiques de relargage-piégeage, a été rédigée sous la forme d'un article qui sera soumis prochainement. Le modèle avec cinétique sera donc présenté sous cette forme dans la deuxième partie de ce chapitre.

Pour les deux versions du modèle, nous avons choisi de nous focaliser sur un nombre réduit d'éléments : As et Pb pour la version sans spéciation, Pb seulement pour la version avec spéciation. Ce choix restreint est en grande partie contraint par un manque de temps pour traiter l'ensemble des données après la création du modèle. Toutefois, ces deux éléments appartiennent à deux groupes de tendances et donneront des indications sur la capacité du modèle à traiter d'autres éléments qui suivent des tendances similaires (les autres groupes ne montrant pas de relargage n'ont pas d'intérêt à être traités). Nous considérons pour ces éléments les sept expériences de resuspension réalisées avec les sédiments des trois retenues, afin de pouvoir comparer les résultats entre les sites, et ce pour au moins deux quantités différentes de sédiments en suspension

VI.2. MODÈLE CINÉTIQUE SANS SPÉCIATION (VERSION 1)

VI.2.1. DESCRIPTION GÉNÉRALE DU MODÈLE CINÉTIQUE SANS SPÉCIATION

Dans les deux versions du modèle, trois types de phases solides sont considérées comme des phases réactives vis-à-vis des ETM et constituent trois compartiments solides :

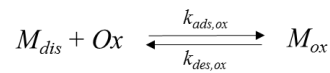
- Les oxyhydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium (appelés simplement oxydes dans le modèle),
- La matière organique particulaire (compartiment appelé "POC"),
- Les carbonates, assimilés à la calcite.

Dans les sédiments des Mesches, la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) sont visibles en DRX et constituent donc des phases minérales carbonatées majeures en mélange dans les sédiments. L'augmentation mesurée de Ca^{2+} , Mg^{2+} et de l'alcalinité dans la phase dissoute après 1 à 2 h au cours des resuspension des sédiments des Mesches met en évidence la dissolution de ces carbonates. Le ratio Ca/Mg n'est cependant pas constant au cours du temps et ne permet pas de déterminer les contributions de la dissolution de ces deux phases. D'autres minéraux non-détectés en DRX, comme la calcite magnésienne ou le gypse (évacuaires présentes dans le bassin versant), pourraient aussi possiblement contribuer à l'augmentation de Ca^{2+} ou de Mg^{2+} .

Dans le modèle, nous avons choisi d'assimiler les carbonates (fraction analytique F1b mise en solution par l'acide acétique dans l'extraction séquentielle) à de la calcite.

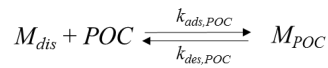
Par conséquent, cinq processus sont décrits par leurs constantes cinétiques (k , Figure VI-1):

1) L'adsorption ou (co-)précipitation des ETM par les oxyhydroxydes et 2) inversement la désorption ou dissolution des ETM liés aux oxyhydroxydes.

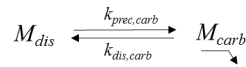


Les processus de sorption ou de co-précipitation ne peuvent pas être différenciés, les deux processus sont considérés globalement comme le relargage ou le piégeage par le compartiment des oxydes.

3) L'adsorption sur le POC, et 4) la désorption à partir du POC,



5) La dissolution des phases porteuses carbonatées et le relargage avec la même cinétique des ETM associés.



En théorie, le piégeage d'ETM par co-précipitation avec les carbonates (inverse de la dissolution) pourrait aussi être décrit par une constante cinétique, mais dans le cas de nos expériences de resuspension les carbonates (calcite ou dolomite) restent sous-saturés et ce processus a donc été négligé (la vitesse de précipitation de la calcite est considérée comme nulle).

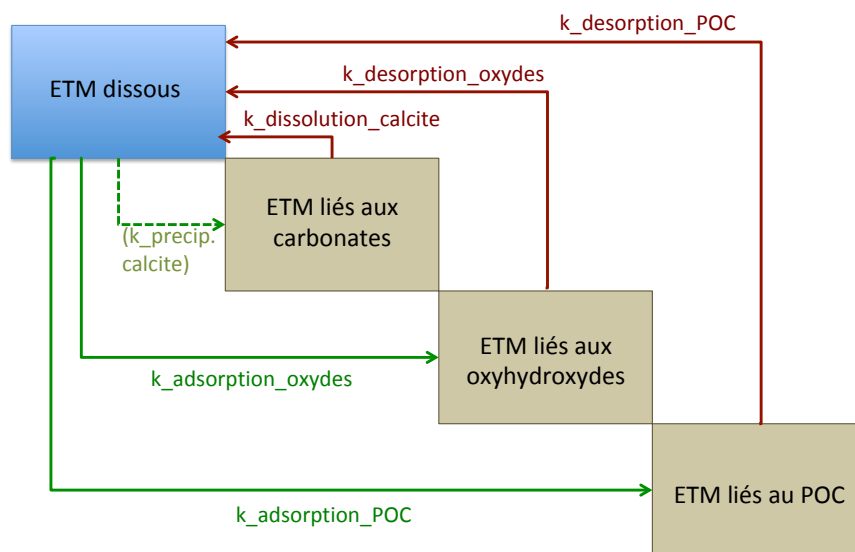


Figure VI-1: Schéma des processus cinétiques d'échange entre le dissous et les trois compartiments solides.
 $k_{ads,ox}$ ($\text{Lg}^{-1}\text{h}^{-1}$) et $k_{des,ox}$ (h^{-1}) : constantes cinétiques d'adsorption et de désorption des oxydes; $k_{ads,POC}$ ($\text{Lg}^{-1}\text{h}^{-1}$) et $k_{des,POC}$ (h^{-1}) : constantes cinétiques d'adsorption et de désorption du POC; $k_{dis,carb}$ (h^{-1}) : constante cinétique de dissolution des carbonates.

VI.2.1.1. VALEURS DES PARAMÈTRES ET CONDITIONS INITIALES

a) Quantité totale d'oxydes dans les sédiments

La quantité totale d'oxydes de Fe, Mn et Al (en g/L) est considérée comme constante au cours des expériences de resuspension des sédiments, les variations de Fe, Mn ou Al dissous pouvant être attribuées à la précipitation ou dissolution d'oxyhydroxydes étant très faibles en comparaison des quantités totales de ces éléments dans la phase solide.

Cette quantité d'oxydes est la somme des quantités d'oxydes de Fe, d'Al et de Mn, calculées à partir des teneurs en Fe, Mn et Al extraites dans la fraction ascorbate :

$$\text{Fe, Mn, Al dans Fasc} \frac{\text{mol}}{\text{kg de sed}} * \text{masse molaire oxydes} \frac{\text{g oxyde}}{\text{mol oxyde}} * \text{masse sed. sec en suspension} \frac{\text{kg}}{\text{L}}$$

Les masses molaires des principaux oxydes (Fortin, 1992; Stephens et al., 2001), normalisées pour une mole de Fe, Al ou Mn, sont regroupées dans le Tableau VI-1. Les valeurs de masses molaires normalisées sont proches entre les espèces minérales et une masse molaire moyenne a été utilisée pour calculer la quantité d'oxyhydroxydes de fer et d'aluminium. La masse molaire de MnO_2 a été utilisée pour le manganèse. La somme des oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn (masse d'oxydes totale g/g de sédiment) est convertie en masse d'oxydes en suspension (g d'oxydes/L) en fonction de la masse de sédiment en suspension pour chaque expérience (Tableau VI-2).

Fer	FeOOH	goethite, lépidocrocite	88,851 g/mol
	Fe ₂ O ₃	hématite	159,687 g/mol → 79,843 g/molFe
	Fe ₃ O ₄	magnétite	231,531 g/mol → 77,177 g/molFe
	5Fe ₂ O ₃ ·9H ₂ O	ferrihydrite	6824,295 g/mol → 68,243 g/molFe
Manganèse	MnO ₂		86,936 g/mol
Aluminium	Al ₂ O ₃	corindon	101,960 g/mol → 50,98 g/molAl
	Al(OH) ₃	gibbsite et polymorphes	78,003 g/mol
	AlO(OH)	bohemite, diaspre	59,987 g/mol

Tableau VI-1: Masses molaires des principaux oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al.

Expérience de resuspension	Oxydes g/L
Mesches - 2.7 g/L	8.31 10 ⁻³
Mesches - 5.0 g/L	1.54 10 ⁻²
Mesches - 9.4 g/L	2.89 10 ⁻²
Queueille - 1.6 g/L	8.50 10 ⁻²
Queueille - 5.3 g/L	2.82 10 ⁻¹
Rochebut - 2.1 g/L	8.10 10 ⁻²
Rochebut 4.9 g/L	1.89 10 ⁻¹

Tableau VI-2: Quantités d'oxydes (Al + Fe + Mn) calculées en g/L pour chaque expérience de resuspension.

b) Répartition initiale des ETM entre les phases solides

La répartition des ETM entre les différentes phases solides (les compartiments du modèle) avant la remise en suspension des sédiments est obtenue de manière expérimentale grâce aux extractions séquentielles et ascorbates. Ainsi, les teneurs en ETM dans chaque fraction solide mise en suspension (en g/L) sont calculées pour chaque expérience à partir de la masse totale de sédiment en suspension (g/L) et des teneurs en ETM dans les fractions (g/g sed.sec) :

- F1b (carbonates) de l'extraction séquentielle pour les ETM liés aux carbonates,
- F3 (réductible) de l'extraction séquentielle pour les ETM liés à la matière organique (POC),
- Fraction ascorbate pour les ETM liés aux oxydes.

c) Prise en compte des apports de l'eau porale

La dilution de l'eau porale est immédiate quand le sédiment est mis en suspension. Pour la modélisation, les ETM dissous dans l'eau porale sont pris en compte à t_0 : la quantité d'ETM due à la dilution de l'eau porale est ajoutée à la concentration en ETM dans l'eau de la retenue avant resuspension (t_0). Cet ajout modifie légèrement la forme des courbes par rapport aux figures présentées dans les chapitres IV et V, en particulier pour l'arsenic lors de la resuspension des sédiments de Rochebut.

VI.2.1.2. CALIBRATION DES CONSTANTES CINÉTIQUES

Dans un premier temps, la vitesse de dissolution de la calcite (considérée comme la phase carbonatée de référence dans le modèle) est calibrée pour reproduire au mieux l'évolution de l'indice de saturation de la calcite ($\log SI$):

$$SI_{CaCO_3} = \log IAP - \log K_s \quad (\text{équation 1})$$

$$\text{Avec : } \text{Ionic Activity Product } IAP = (CO_3^{2-}) \times (Ca^{2+})$$

$$\text{Constante de solubilité de la calcite } \log K_s = -8.48$$

Lorsque la solution est sous-saturée vis-à-vis de la calcite ($SI < 0$), la calcite tend à se dissoudre selon la réaction $CaCO_{3(s)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{3(aq)}^{2-}$.

Cette réaction est décrite dans le modèle grâce à une constante cinétique $k_{dis,calcite}$ corrigée d'un facteur α pour tenir compte de l'éloignement des conditions d'équilibre de la calcite (la vitesse de dissolution diminue lorsque le SI se rapproche de 0). Lorsque l'indice de saturation de la calcite est inférieur à 0, la variation des concentrations en Ca^{2+} et CO_3^{2-} est donc calculée par : $\frac{d(Ca^{2+})}{dt} = \frac{d(CO_3^{2-})}{dt} = k_{dis,calcite} \cdot e^{-\alpha \cdot SI}$

Les constantes de dissolution des carbonates ($k_{dis,calcite}$ et α) sont calibrées en premier. Leurs valeurs sont ensuite fixées dans le modèle, les ETM associés aux carbonates étant supposés être remis en solution à la même vitesse que la calcite elle-même, puis les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption des ETM sur les oxydes et le POC ($k_{ads,ox}$, $k_{des,ox}$, $k_{ads,POC}$ et $k_{des,POC}$) sont calibrées. Le but de la calibration est de trouver les valeurs des constantes qui permettent de minimiser l'écart entre les valeurs expérimentales (respectivement de $SI_{calcite}$ et la concentration de l'ETM dissous $M_{dissous}$) et les valeurs modélisées :

1) En premier une large gamme de variation (6-8 ordres de grandeur) est définie pour chaque constante sous la forme d'une fonction de densité de probabilité log-uniforme, et 10 000 simulations sont réalisées avec le modèle en mode probabiliste. Pour chacune de ces simulations, chaque constante à calibrer prend aléatoirement une valeur de son intervalle selon la loi de probabilité log-uniforme (échantillonnage selon la méthode Monte-Carlo).

Les gammes de variations initiales des constantes cinétiques de désorption à partir du POC et des oxydes sont contraintes de manière à ce que $k_{des,ox}$ soit supérieur à $k_{des,POC}$, c'est-à-dire que la désorption la plus rapide en début de resuspension ait lieu depuis les oxydes plutôt que depuis le POC. Cette hypothèse est basée sur l'interprétation des résultats des expériences de resuspension (relargage du fer et du manganèse simultanément à la baisse du potentiel redox en solution, voir les chapitres précédents).

2) 10 000 évolutions cinétiques de SI ou de $M_{dissous}$ sont ainsi obtenues (Figure VI-2) et correspondent à autant de combinaisons des valeurs des constantes.

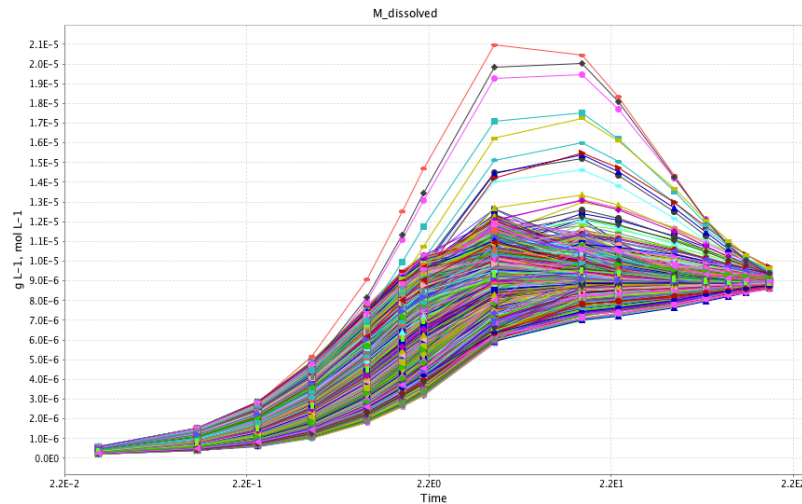


Figure VI-2: 10 000 résultats de calcul d'évolution de la concentration en Pb (g/L) au cours du temps.

3) La somme des écarts au carré entre les points expérimentaux et le résultat de la simulation est calculée pour chaque simulation, puis les résultats sont classés par ordre d'erreur croissant. La combinaison de constantes classée au rang 1 donne donc des valeurs de $SI_{calcite}$ ou de $M_{dissous}$ les plus proches des valeurs expérimentales, et ainsi de suite.

Cependant, la combinaison de constantes classée au rang 2 peut donner un résultat très proche de la première combinaison, et une valeur d'erreur seulement un petit peu plus élevée.

4) Pour chaque constante, les valeurs fournissant des résultats similaires, proches des données expérimentales et non statistiquement différentes, sont évaluées avec le logiciel R grâce à un test statistique (le test de Wilcoxon, qui permet de tester la différence entre deux échantillons). Ainsi, pour chaque constante, on compare l'échantillon des valeurs de rangs 1 à n à l'échantillon des valeurs de rangs $n+1$ à $2n$. Les échantillons sont comparés deux à deux jusqu'à obtenir des échantillons statistiquement différents. Par exemple, les 150 meilleures valeurs obtenues pour $k_{ads,POC}$ sont-elles statistiquement différentes des 150 suivantes, si oui, est-ce le cas pour les 100 meilleures valeurs par rapport aux 100 suivantes, et ainsi de suite.

Déterminer un ensemble de valeurs pour chaque constante permet de calculer une moyenne et un écart type et de donner une première idée de la sensibilité du modèle à la variation d'une des constantes. Les valeurs obtenues pour chaque constante sont donc représentées dans les tableaux de résultats sous la forme de lois de probabilités normales $\mathcal{N}(\text{moyenne} ; \text{écart-type})$. Les résultats présentés sous formes de graphiques montrent uniquement la meilleure simulation (meilleure combinaison de constante, écart minimal par rapport aux données expérimentales).

VI.2.2. RÉSULTATS ET DISCUSSION DU MODÈLE SANS SPÉCIATION

VI.2.2.1. DISSOLUTION DES CARBONATES

Les valeurs des paramètres cinétiques de dissolution de la calcite $k_{dis,calcite}$ et α pour les expériences de resuspension des sédiments des Mesches sont reportées dans le Tableau VI-3. Les données expérimentales et modélisées de l'indice de saturation de la calcite au cours des expériences sont présentées dans la Figure VI-3.

Site	Sediment conc. (g L ⁻¹)	$k_{dis,calcite}$ (h ⁻¹)	α (unitless)
Mesches	2.7	$\mathcal{N}(7.85 \cdot 10^{-5} ; 1.62 \cdot 10^{-5})$	$\mathcal{N}(5.94 ; 1.11)$
	5.0	$\mathcal{N}(2.77 \cdot 10^{-4} ; 1.32 \cdot 10^{-4})$	$\mathcal{N}(4.25 ; 0.61)$
	9.4	$\mathcal{N}(1.10 \cdot 10^{-5} ; 8.5 \cdot 10^{-6})$	$\mathcal{N}(5.46 ; 0.98)$

Tableau VI-3: Fonction de densité de probabilité : loi normale $\mathcal{N}(\text{moyenne} ; \text{écart-type})$ pour les deux paramètres de dissolution cinétique de la calcite pendant la resuspension des sédiments des Mesches.

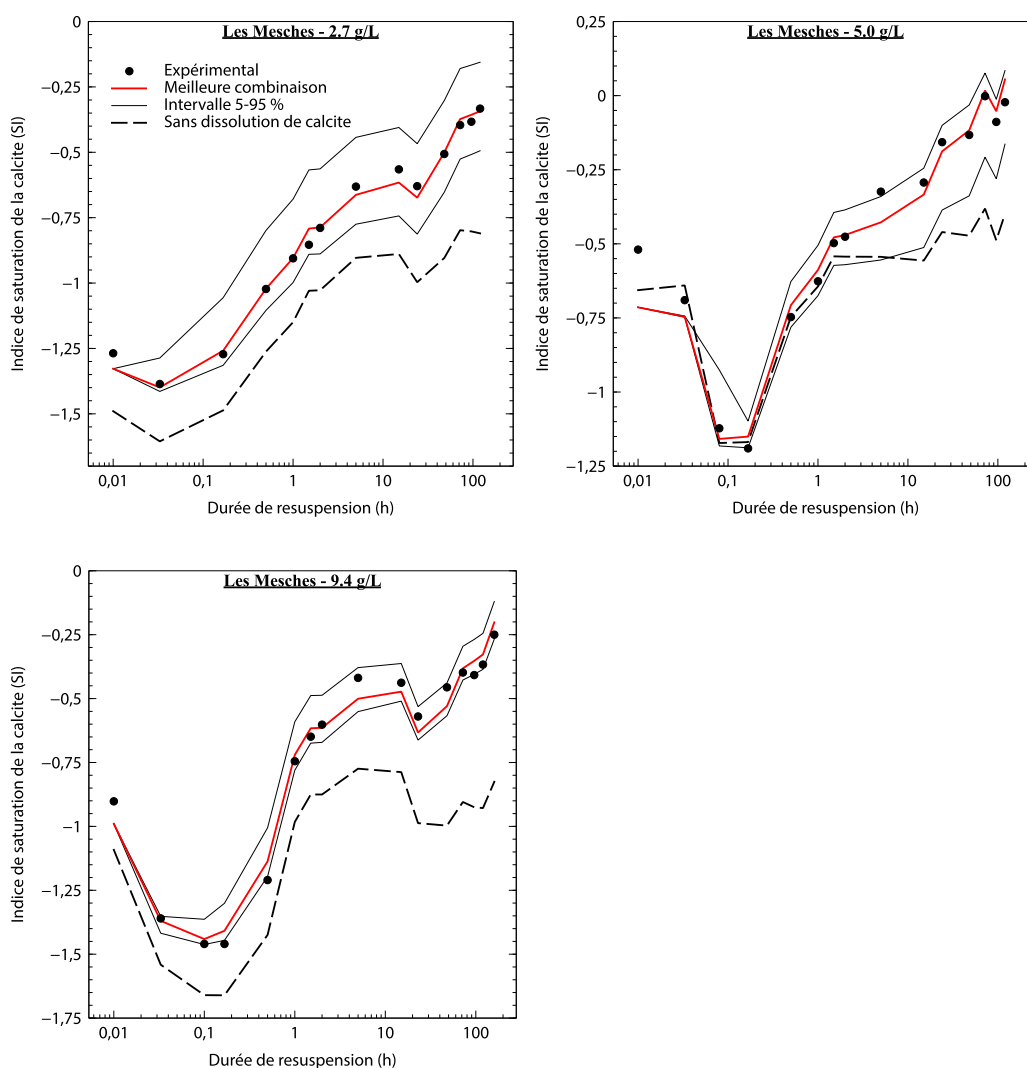


Figure VI-3: Évolution des indices de saturation (SI) de la calcite au cours des resuspensions des sédiments des Mesches : comparaison des SI calculés à partir des données expérimentales (points) et modélisés avec les valeurs des paramètres $k_{dis,carb}$ et α choisies (lignes, meilleure approximation et intervalle de confiance). Ligne en pointillés: modélisation de SI pour $k_{dis,carb} = 0 \text{ h}^{-1}$.

Les valeurs des deux paramètres permettent de reproduire très fidèlement l'évolution de $SI_{calcite}$ (donc de Ca^{2+} et de l'alcalinité) au cours des expériences de resuspension des sédiments des Mesches. Le relargage des ETM associés aux carbonates lors de leur dissolution pourra donc être estimé grâce à ces constantes. Pour les trois expériences des Mesches, les valeurs de $k_{dis,calcite}$ et α sont proches. $k_{dis,calcite}$ varie de moins d'un ordre de grandeur.

Pour les retenues de Queuille et Rochebut, l'évolution de l'indice de saturation de la calcite est bien reproduite par le modèle en fixant des vitesses de dissolution et de précipitation nulles pour la calcite (Figure VI-4). Les valeurs de pH montrent en effet des variations importantes au cours de la resuspension des sédiments et suffisent à expliquer les variations de concentrations de CO_3^{2-} et donc de l'indice de saturation de la calcite au cours du temps : lorsque le pH diminue au début des expériences (H^+ augmente), la concentration de CO_3^{2-} diminue au profit de HCO_3^- . Le produit d'activité ionique de la calcite ($\text{IAP} = \text{CO}_3^{2-} \times \text{Ca}^{2+}$) diminue, donc SI diminue (et inversement quand le pH augmente).

Au contraire pour les Mesches, dont les sédiments contiennent de la calcite visible en DRX, les variations de pH ne suffisent pas à reproduire l'évolution de $\text{SI}_{\text{calcite}}$ en considérant une vitesse de dissolution de la calcite nulle (Figure VI-3: traits pointillés).

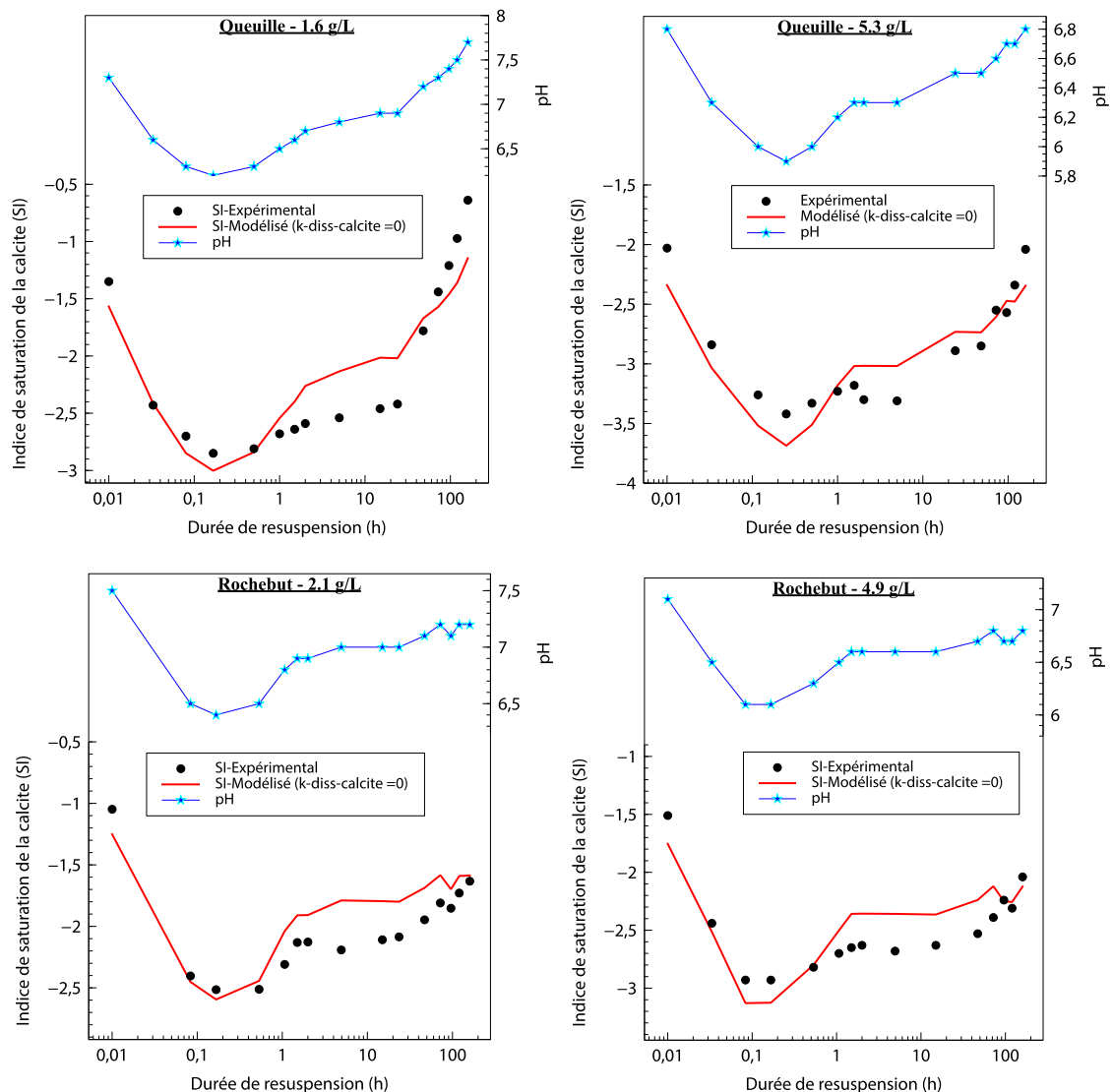


Figure VI-4: Évolution du pH (mesuré) et de l'indice de saturation de la calcite (points expérimentaux et modélisation) au cours des expériences de resuspension des sédiments de Queuille et de Rochebut.

VI.2.2.2. ADSORPTION ET DÉSORPTION SUR LE POC ET LES OXYDES

Les valeurs des paramètres $k_{ads,ox}$, $k_{des,ox}$, $k_{ads,POC}$ et $k_{des,POC}$ obtenues pour les sept expériences de resuspension pour les trois éléments étudiés (plomb, arsenic et cobalt) sont reportées dans le Tableau VI-4. Nous n'avons pas trouvé de données comparables d'estimation de constantes cinétiques dans la bibliographie, c'est-à-dire intégrant plusieurs phases porteuses dans un même échantillon. Dans l'absolu, ces valeurs ne peuvent donc pas être discutées, mais elles peuvent être comparées entre les expériences et entre les sites.

Les meilleurs résultats de modélisation obtenus avec ces valeurs de paramètres (en tenant aussi compte de la dissolution des carbonates pour les Mesches) sont présentés dans les Figures VI-5 à VI-7. Le modèle permet de bien reproduire les évolutions des concentrations qui montrent une augmentation suivie d'une diminution, comme le plomb dans toutes les expériences (Figure VI-5), le cobalt (Figure VI-7), ou l'arsenic à Queuille et pour Les Mesches 9.4 g/L (Figure VI-6).

En revanche, il est plus difficile de reproduire l'évolution de l'As pour Les Mesches 2.7 g/L et 5.0 g/L après 10 h de resuspension. Les concentrations montrent une deuxième phase d'augmentation à la fin des expériences que les calculs ne reproduisent pas (Figure VI-6). La structure du modèle, qui considère trois phases porteuses, ne permet pas de reproduire une tendance "désorption-réadsorption-désorption". L'évolution expérimentale de l'As est particulière par rapport au cobalt et au plomb car elle n'atteint pas d'équilibre après 120 h de resuspension pour Les Mesches 2.7 g/L et 5.0 g/L. Les variations du cobalt entre 5 et 72 h de resuspension des sédiments de Queuille ou de Rochebut (Figure VI-7) ne sont pas non plus reproduites avec le modèle (plateau pour Queuille, augmentation pour Rochebut 4.9 g/L), mais les concentrations maximales et finales obtenues sont proches des valeurs expérimentales et le cobalt n'augmente plus en solution à la fin des expériences de resuspension, au contraire de l'arsenic pour Les Mesches 2.7 g/L et 5.0 g/L. Une réaction de relargage d'arsenic plus lente a lieu et n'a pas été identifiée et définie dans la conception du modèle.

Pour Rochebut 4.9 g/L, la prise en compte au temps t_0 de la dilution de l'arsenic contenu dans l'eau porale pose problème, mais le modèle reproduit correctement les données sur le temps long.

Pour le plomb, les valeurs des constantes $k_{ads,ox}$, $k_{des,ox}$, $k_{ads,POC}$ et $k_{des,POC}$ sont de manière générale similaires entre les expériences de resuspension de chaque site, et ce quelle que soit la masse de sédiments. $k_{ads,POC}$ est légèrement plus faible pour Les Mesches 9.4 g/L que pour Les Mesches 5.0 et 2.7 g/L. Pour Queuille et Rochebut, les mesures expérimentales de plomb sont légèrement différentes entre les deux expériences respectives, et les valeurs des constantes cinétiques obtenues pour chaque site varient d'un voire de deux ordres de grandeur. Entre les trois sites, les valeurs sont également assez proches, sauf $k_{ads,POC}$ qui est plus faible pour Queuille et Rochebut que pour Les Mesches.

Pour l'arsenic, les formes des courbes expérimentales sont plus variables pour chaque site, ce qui se reflète dans les valeurs des quatre constantes cinétiques qui montrent de plus grandes variations que les constantes obtenues pour le plomb. Pour Queuille et Rochebut, les valeurs des quatre constantes sont plus élevées pour la resuspension de 1.6 ou 2.1 g/L par rapport à la resuspension de 5.3 ou 4.9 g/L.

Pour le cobalt, au contraire des deux autres éléments étudiés, les courbes expérimentales sont bien reproduites avec des valeurs de $k_{ads,ox}$ supérieures à celles de $k_{ads,POC}$.

Modèle sans spéciation						
	Site	Sediment conc. (g L ⁻¹)	k _{ads,ox} L g ⁻¹ h ⁻¹	k _{des,ox} h ⁻¹	k _{ads,POC} L g ⁻¹ h ⁻¹	k _{des,POC} h ⁻¹
PLOMB	Mesches	2.7	$\mathcal{N}(8.23 \cdot 10^{-2} ; 1.69 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(3.37 \cdot 10^{-2} ; 1.36 \cdot 10^{-2})$	$\mathcal{N}(2.19 \cdot 10^2 ; 1.25 \cdot 10^2)$	$\mathcal{N}(3.48 \cdot 10^{-3} ; 2.52 \cdot 10^{-3})$
		5.0	$\mathcal{N}(5.87 \cdot 10^{-2} ; 1.55 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(3.00 \cdot 10^{-2} ; 2.10 \cdot 10^{-2})$	$\mathcal{N}(1.83 \cdot 10^2 ; 1.09 \cdot 10^2)$	$\mathcal{N}(3.08 \cdot 10^{-3} ; 1.83 \cdot 10^{-3})$
		9.4	$\mathcal{N}(5.72 \cdot 10^{-2} ; 1.45 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(1.37 \cdot 10^{-2} ; 8.48 \cdot 10^{-3})$	$\mathcal{N}(7.95 \cdot 10^1 ; 4.42 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(2.25 \cdot 10^{-3} ; 2.05 \cdot 10^{-3})$
	Queuille	1.6	$\mathcal{N}(5.89 \cdot 10^{-2} ; 1.61 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(4.66 \cdot 10^{-1} ; 7.32 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(1.69 ; 3.90 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(5.53 \cdot 10^{-4} ; 1.26 \cdot 10^{-4})$
		5.3	$\mathcal{N}(4.47 \cdot 10^{-1} ; 2.52 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(5.28 \cdot 10^{-2} ; 4.30 \cdot 10^{-2})$	$\mathcal{N}(1.20 ; 6.40 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(2.40 \cdot 10^{-2} ; 1.37 \cdot 10^{-2})$
	Rochebut	2.1	$\mathcal{N}(5.31 \cdot 10^{-1} ; 2.92 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(3.70 \cdot 10^{-2} ; 1.06 \cdot 10^{-2})$	$\mathcal{N}(4.31 ; 1.18)$	$\mathcal{N}(1.61 \cdot 10^{-2} ; 4.59 \cdot 10^{-3})$
		4.9	$\mathcal{N}(5.52 \cdot 10^{-1} ; 3.64 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(1.49 \cdot 10^{-2} ; 3.97 \cdot 10^{-3})$	$\mathcal{N}(1.28 ; 4.80 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(7.23 \cdot 10^{-2} ; 2.23 \cdot 10^{-3})$
ARSENIC	Mesches	2.7	$\mathcal{N}(5.22 ; 2.77)$	$\mathcal{N}(6.55 \cdot 10^{-1} ; 3.73 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(6.87 \cdot 10^1 ; 4.34 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(1.14 ; 7.10 \cdot 10^{-1})$
		5.0	$\mathcal{N}(4.79 \cdot 10^1 ; 2.46 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(9.57 \cdot 10^{-1} ; 3.09 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(6.21 \cdot 10^2 ; 2.54 \cdot 10^2)$	$\mathcal{N}(1.76 ; 7.23 \cdot 10^{-1})$
		9.4	$\mathcal{N}(5.06 \cdot 10^1 ; 2.93 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(6.20 \cdot 10^{-1} ; 3.88 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(3.40 \cdot 10^1 ; 3.07 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(7.37 \cdot 10^{-1} ; 5.41 \cdot 10^{-1})$
	Queuille	1.6	$\mathcal{N}(6.08 ; 2.78)$	$\mathcal{N}(3.21 ; 1.78)$	$\mathcal{N}(5.71 \cdot 10^2 ; 1.54 \cdot 10^3)$	$\mathcal{N}(1.54 \cdot 10^1 ; 6.59 \cdot 10^1)$
		5.3	$\mathcal{N}(6.13 \cdot 10^{-1} ; 2.51 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(1.81 \cdot 10^{-1} ; 2.24 \cdot 10^{-2})$	$\mathcal{N}(6.94 ; 1.48)$	$\mathcal{N}(7.99 \cdot 10^{-2} ; 2.24 \cdot 10^{-2})$
	Rochebut	2.1	$\mathcal{N}(6.09 ; 2.69)$	$\mathcal{N}(1.47 \cdot 10^{-1} ; 1.95 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(8.40 \cdot 10^1 ; 7.65 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(4.67 ; 5.30)$
		4.9	$\mathcal{N}(4.79 \cdot 10^{-1} ; 2.76 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(1.85 \cdot 10^{-1} ; 5.40 \cdot 10^{-2})$	$\mathcal{N}(1.31 \cdot 10^1 ; 3.64)$	$\mathcal{N}(1.28 \cdot 10^{-1} ; 3.50 \cdot 10^{-2})$
COBALT	Mesches	2.7	$\mathcal{N}(8.86 \cdot 10^4 ; 7.27 \cdot 10^3)$	$\mathcal{N}(1.20 \cdot 10^2 ; 9.99)$	$\mathcal{N}(1.06 \cdot 10^2 ; 3.16)$	$\mathcal{N}(7.46 \cdot 10^{-2} ; 2.20 \cdot 10^{-3})$
		5.0	$\mathcal{N}(7.26 \cdot 10^3 ; 1.67 \cdot 10^3)$	$\mathcal{N}(1.01 \cdot 10^1 ; 2.16)$	$\mathcal{N}(1.16 \cdot 10^3 ; 2.28 \cdot 10^2)$	$\mathcal{N}(9.40 \cdot 10^{-2} ; 1.82 \cdot 10^{-2})$
		9.4	$\mathcal{N}(3.80 \cdot 10^3 ; 1.54 \cdot 10^2)$	$\mathcal{N}(6.13 ; 3.91 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(1.32 \cdot 10^2 ; 1.43 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(1.29 \cdot 10^{-1} ; 1.36 \cdot 10^{-2})$
	Queuille	1.6	$\mathcal{N}(8.10 \cdot 10^1 ; 1.29 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(3.64 ; 5.09 \cdot 10^{-1})$	$\mathcal{N}(1.71 \cdot 10^2 ; 2.59 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(5.29 \cdot 10^{-2} ; 7.96 \cdot 10^{-3})$
		5.3	$\mathcal{N}(6.60 \cdot 10^2 ; 1.95 \cdot 10^2)$	$\mathcal{N}(4.62 ; 1.11)$	$\mathcal{N}(1.11 \cdot 10^2 ; 1.35 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(1.60 \cdot 10^{-1} ; 1.90 \cdot 10^{-2})$
	Rochebut	2.1	$\mathcal{N}(6.43 \cdot 10^2 ; 1.04 \cdot 10^2)$	$\mathcal{N}(8.41 ; 1.16)$	$\mathcal{N}(2.43 \cdot 10^2 ; 6.10 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(4.67 \cdot 10^{-1} ; 1.11 \cdot 10^{-1})$
		4.9	$\mathcal{N}(2.67 \cdot 10^4 ; 1.19 \cdot 10^3)$	$\mathcal{N}(1.64 \cdot 10^2 ; 7.35 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(1.48 \cdot 10^2 ; 2.41 \cdot 10^1)$	$\mathcal{N}(3.14 \cdot 10^{-1} ; 5.00 \cdot 10^{-2})$

Tableau VI-4: Valeurs des constantes cinétiques pour le plomb, l'arsenic et le cobalt : fonction densité de probabilité: loi normale $\mathcal{N}$ (moyenne; écart-type), pour l'ensemble des expériences de resuspension.

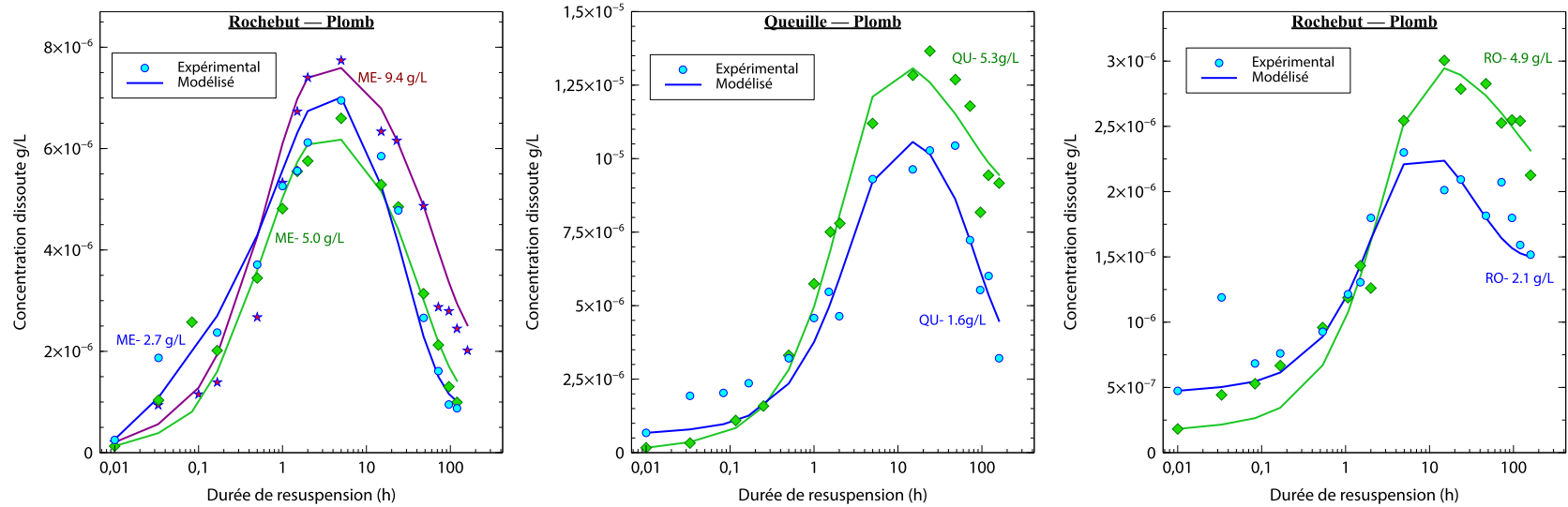


Figure VI-5: Comparaison des données expérimentales et des résultats de la modélisation de l'évolution des concentrations du plomb, pour les trois retenues.

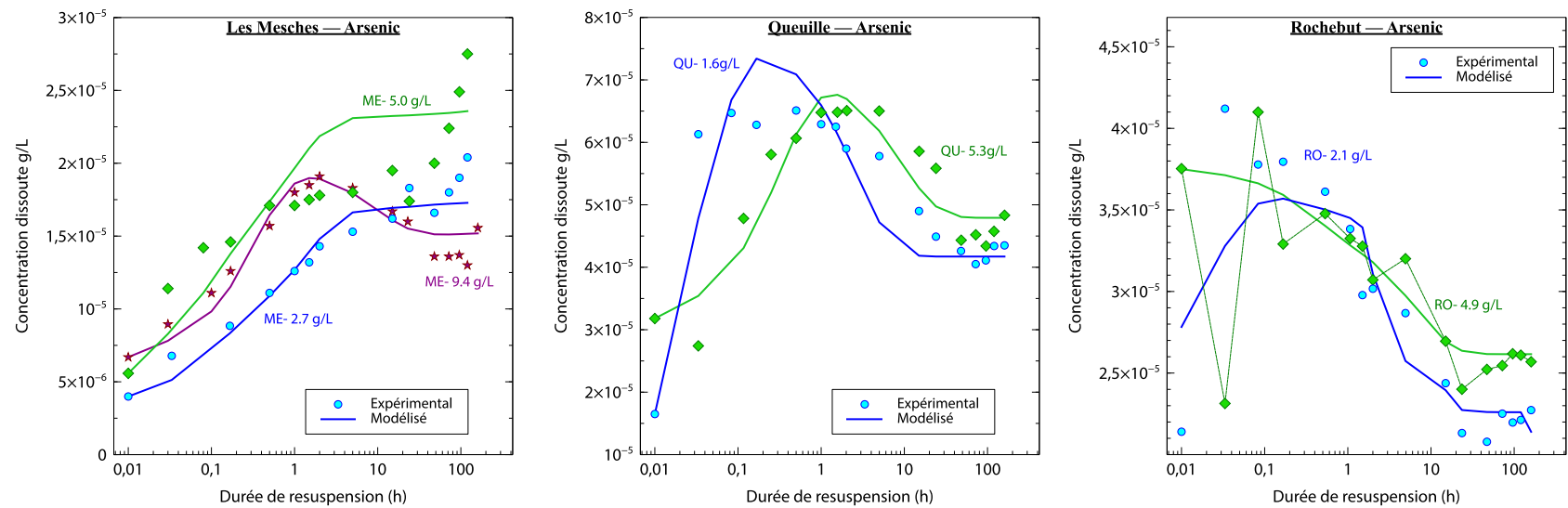


Figure VI-6: Comparaison des données expérimentales et des résultats de la modélisation de l'évolution des concentrations de l'arsenic, pour les trois retenues.

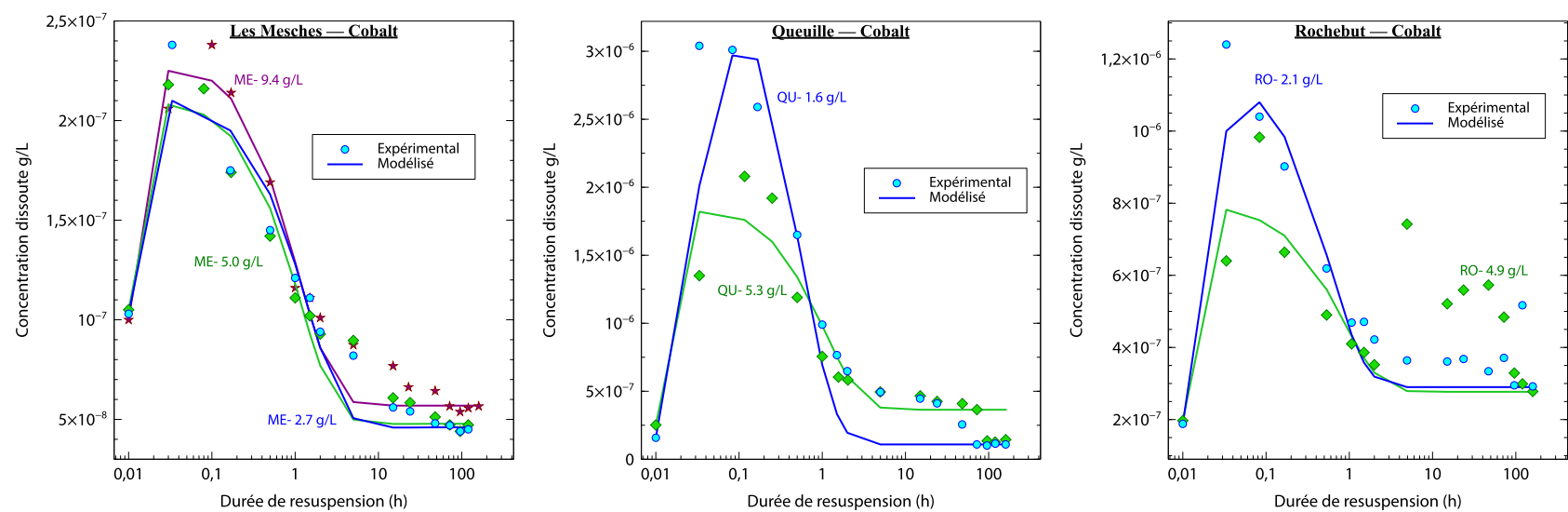


Figure VI-7: Comparaison des données expérimentales et des résultats de la modélisation de l'évolution des concentrations du cobalt, pour les trois retenues.

VI.2.2.3. UTILISATION DU MODÈLE 1 SANS SPÉCIATION

Une fois que les constantes ont été calibrées, la contribution des processus de relargage et de piégeage par le POC, les oxydes ou les carbonates peut être générée en sortie du modèle. La différence entre les ETM relargués (par la dissolution des carbonates ou désorption des oxydes et/ou du POC) et les ETM adsorbés sur les oxydes et/ou le POC, définit la variation de la quantité dissoute modélisée à chaque pas de temps. Un exemple de représentation des résultats en sortie du modèle est représenté sur la Figure VI-8 pour l'arsenic pendant la resuspension de 2.7 g/L de sédiment des Mesches. Le modèle ne reproduit pas tout à fait les données expérimentales après 24 h de resuspension (Figure VI-6), mais il s'agit avant tout ici de présenter un exemple des résultats que le modèle peut générer.

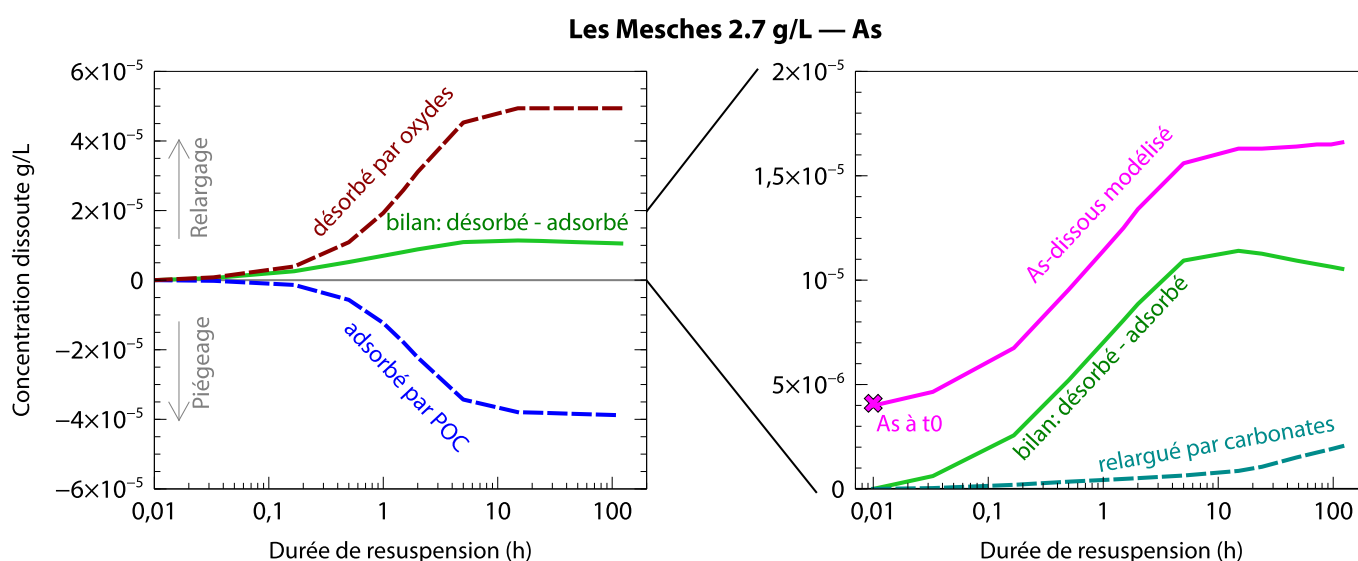


Figure VI-8: Exemple de résultats de modélisation détaillés pour As pendant la resuspension des Mesches_2.7 g/L. En vert dans les deux graphiques: quantité d'As relarguée résultant des processus d'adsorption et de désorption par les oxydes et le POC. En rose à droite : résultat de la modélisation de la concentration totale d'As dissous. As est peu relargué par les carbonates au cours de cette exécution.

Lors de l'étape de calibration des constantes cinétiques, nous avons fait l'hypothèse que la désorption des ETM depuis les oxydes était plus rapide que la désorption depuis le POC. La succession des réactions d'adsorption et de désorption par les oxydes et le POC que l'on obtient en sortie du modèle est donc directement liée aux gammes de variations choisies a priori au début du travail de calibration. Le modèle ne permet pas de démontrer que les ETM sont désorbés des oxydes puis réadsorbés sur le POC, et en théorie le même résultat de modélisation aurait pu être obtenu en supposant des processus inversés, c'est-à-dire un transfert des ETM du POC vers les oxydes, avec des combinaisons de paramètres cinétiques différentes.

L'estimation du relargage d'ETM à cause de la dissolution des carbonates est plus robuste car la vitesse de dissolution de cette phase est calibrée grâce à l'évolution de l'indice de saturation de la calcite, qui dépend de Ca^{2+} et de l'alcalinité. Si d'autres phases solides porteuses d'arsenic, susceptibles d'être déstabilisées en conditions de resuspension, étaient identifiées dans un sédiment, leur cinétique de dissolution pourrait peut-être être prise en compte dans le modèle de la même manière que pour les carbonates.

Le but final du modèle n'est cependant pas d'évaluer les processus, qui sont plutôt des hypothèses dans sa conception, mais d'évaluer le risque de dégradation de la qualité de l'eau au cours des vidanges des retenues. Pour cela, il faut déjà trouver des données d'entrée adéquates et des constantes cinétiques qui permettent de reproduire les données expérimentales de remobilisation des ETM pendant la resuspension des sédiments.

À ce stade il est possible de commencer à tester la version 1 du modèle en utilisant les constantes calibrées pour le plomb, l'arsenic et le cobalt (Tableau VI-4) et en faisant varier les quantités de sédiments mis en suspension.

Pour le plomb les valeurs des constantes calibrées semblent plutôt proches entre les expériences de resuspension pour un site donné (Tableau VI-4), mais il est difficile d'évaluer dans quelle mesure la variation des valeurs des constantes va influencer les résultats des calculs. Sur la Figure VI-9-A, les constantes cinétiques calibrées pour le plomb pour l'expérience de resuspension Rochebut 2.1 g/L ont été utilisées pour modéliser l'évolution du plomb dissous si 4.9 g/L et 20 g/L de sédiment de Rochebut avaient été mis en suspension. Les données d'entrée sont recalculées pour correspondre à ces masses de sédiments et les valeurs modifiées sont donc les quantités initiales de Pb associées aux carbonates, aux oxydes et au POC, ainsi que les quantités totales d'oxydes et de POC en suspension. Le résultat de modélisation pour 4.9 g/L de sédiment de Rochebut en suspension peut être comparé avec les données expérimentales (Figure VI-9-A).

Les constantes cinétiques du Pb calibrées pour Rochebut_2.1g/L et les données d'entrée ne permettent pas de bien reproduire l'évolution expérimentale du plomb au cours du temps avec 4.9 g/L de sédiment en suspension. La concentration maximale modélisée est plus précoce que ce qui a été réellement mesuré (30 min contre 15 h). Les valeurs des concentrations maximales restent en revanche comparables ($3.8 \cdot 10^{-6}$ g/L pour le modèle, $3.0 \cdot 10^{-6}$ g/L en réalité) et inférieures aux seuils de qualité de l'eau de $1.0 \cdot 10^{-5}$ g/L (norme de potabilité; OMS, 2011) ou $1.4 \cdot 10^{-5}$ g/L (concentration maximale admissible, directive 98/83/CE). La concentration maximale modélisée se rapproche de $1.0 \cdot 10^{-5}$ g/L pour 20 g/L de sédiment en suspension, ce qui est largement au-dessus de la quantité de matière en suspension maintenue pendant les opérations de vidanges.

De la même manière pour As, les constantes calibrées pour l'expérience Rochebut 2.1 g/L ont été appliquées à une resuspension de 4.9 g/L (Figure VI-9-B). L'évolution expérimentale de As avec 4.9 g/L de sédiment en suspension est plutôt bien reproduite avec les constantes calibrées pour 2.1 g/L. Un calcul avec 10 g/L ou 20 g/L de sédiment en suspension avec ces constantes aboutit cependant à des concentrations en As dissous négatives, probablement à cause d'un problème pour le solveur numérique.

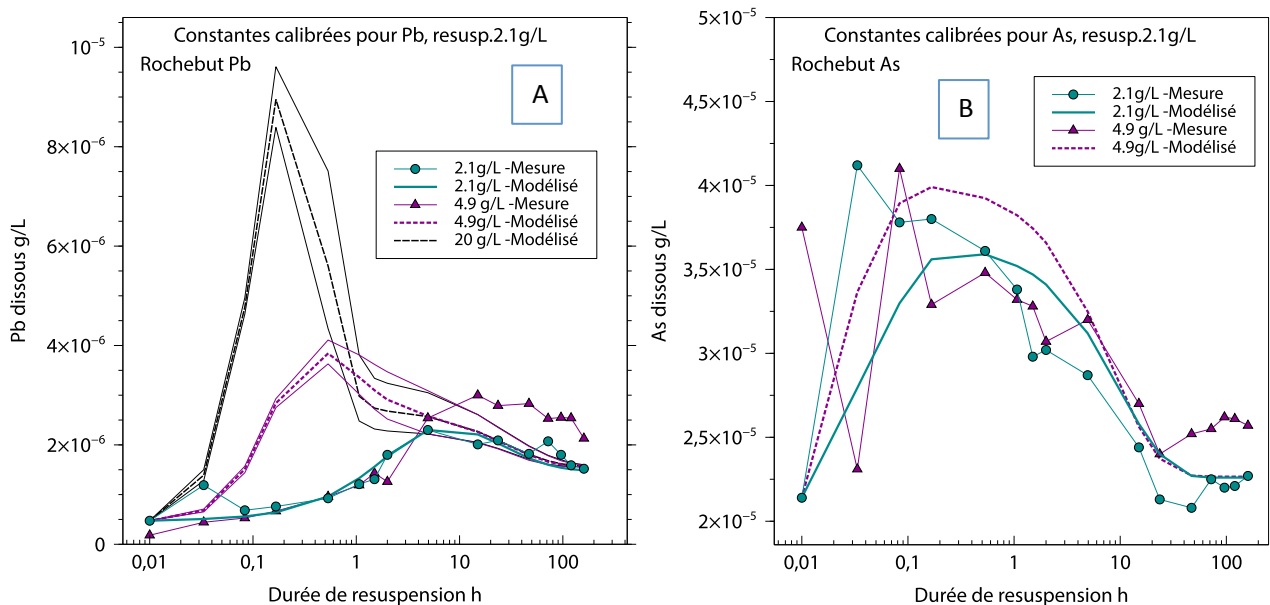


Figure VI-9: Résultat de modélisation en utilisant les constantes cinétiques du plomb (à droite) et de l'arsenic (à gauche) calibrées pour l'expérience Rochebut_2.1 g/L et appliquées à une simulation de 4.9 g/L (et 20 g/L pour Pb) de sédiment de Rochebut en suspension. Les triangles roses représentent les données expérimentales de Rochebut 4.9 g/L.

Avec le modèle 1 simplifié, il est donc possible de calibrer des constantes cinétiques pour chaque expérience de resuspension qui permettent de bien reproduire les données expérimentales de variation des ETM au cours du temps dans la phase dissoute, en particulier pour les éléments qui sont relargués au début des expériences puis repiégés par la phase solide (évolution en cloche). La valeur prédictive de ces constantes pourrait cependant certainement être améliorée pour pouvoir les appliquer à des quantités de sédiments en suspension différentes. La prochaine étape serait donc de comparer les deux versions du modèle en termes de prédictivité pour voir si la prise en compte des constantes moins dépendantes des conditions expérimentales apporte une réelle plus-value pour répondre aux objectifs du modèle (étape non réalisée dans ce travail).

Les constantes issues de la version 1 du modèle sont des constantes apparentes et dépendent des conditions expérimentales, comme le pH ou la concentration de ligands, dont les variations peuvent influencer les processus d'adsorption-désorption et précipitation-dissolution. Elles dépendent également des conditions initiales de répartition des ETM dans les trois types de phases solides (données d'entrée) que nous avons déterminé par les extractions chimiques et qui peuvent être discutées.

Dans la deuxième version du modèle, les données d'entrée sont identiques à celles utilisées pour la version 1, mais la spéciation des éléments dissous (incluant la complexation organique) et la spéciation des surfaces des oxydes et des substances humiques est calculée à l'équilibre, afin de considérer les échanges cinétiques entre un ETM sous forme d'ion libre et les sites réactifs à la surface des particules.

VI.3. MODÈLE CINÉTIQUE ASSOCIÉ À UN CALCUL DE SPÉCIATION À L'ÉQUILIBRE

Modelling geochemical and kinetic processes involved in trace metals remobilization during resuspension events of contaminated sediments

Philippe Ciffroy¹, Lucie Monnin², Jean-Marie Garnier², Jean-Paul Ambrosi², Olivier Radakovitch^{2,3}

¹ EDF, Division Recherche et Développement, Laboratoire National d'Hydraulique et Environnement (LNHE), Chatou, France.

² Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Aix-en-Provence, France

³ Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SRTE/LRTA, BP3, 13115 Saint-Paul Lez Durance, France

VI.3.1. ABSTRACT

The objective of this paper is to present a model simulating and predicting the exchange kinetics of lead (Pb) between contaminated sediments and water during resuspension events potentially occurring in reservoirs. We developed an innovative model that combines thermodynamic speciation of particulate surfaces (oxides and POC), thermodynamic Pb speciation in water, and kinetic modelling of exchanges between free Pb and particulate sites (i.e. dissolution of a carbonate carrier phase, adsorption and desorption to/from oxides and adsorption and desorption to/from organic particles). We used results from laboratory resuspension experiments performed on sediments of three contaminated dam reservoirs to calibrate a new chemical speciation model.

Uptake and release processes to/from sediments were found to be controlled by at least two successive reactions that can be associated to two particulate pools (here oxides and POC). Kinetic adsorption and desorption rates were calibrated for seven experimental conditions. Variability in kinetic rates allowed to evaluate the effect of solid-to-liquid ratio and sediment origin on exchange kinetics at the water-particles interface. It was shown that the kinetic release of dissolved Pb by desorption or dissolution from the oxides is reproduced almost identically between the experiments, regardless solid-to-liquid ratio and sediment origin. Readsorption on the long term on POC sites is more variable, even if ranges of variation in the adsorption and desorption kinetic rates related to POC remain limited considering that tested sediments are quite contrasted.

VI.3.2. INTRODUCTION

A large part of the trace metal(loid)s (TM) introduced by anthropogenic inputs in aquatic environments are finally stored in the sediments, where they can be found in two main solid forms: (co)precipitated in mineral forms like sulphides or carbonates, or adsorbed onto the surface of reactive phases like the iron, aluminium and manganese oxyhydroxides, organic matter or clay. This distribution influences their bioavailability and toxicity, and the extent to which they can be remobilised in the water in case of a change in physicochemical conditions. Indeed, when sediments are resuspended due to natural events or anthropic activities, the particles undergo a sudden and major change in the pH, redox, solid-to-liquid ratio and other chemical conditions. Resuspension may promote the remobilization of TM from the solid to the dissolved phase in contaminated environments (Kalnejais et al., 2010; Superville et al., 2014), and therefore poses a risk of water quality degradation. This risk remains difficult to assess because the remobilization of TM depends both on the characteristics of the sediments, on the TM distribution, and on the physico-chemical conditions prevailing during the resuspension (Cantwell et al., 2002; SedNet, 2004). Thus, TM concentrations that are measured in water during laboratory experiments (e.g. Simpson et al., 2000; Cantwell et al., 2002; Ye et al., 2013; Kalnejais et al., 2010; Hwang et al., 2011) or in-situ resuspension events (Caetano et al., 2003; Superville et al., 2014) result from several kinetic release (desorption/dissolution) and uptake (adsorption/(co)precipitation) processes from/to the suspended particles.

In the case of dams associated to hydroelectric power plants, the reservoirs sometimes need to be fully drawn down for the safety inspections and maintenance tasks (Poupart and Royet, 2001). These draining operations, which are designed for limiting adverse effects on the aquatic environment (regulation of the amount of suspended particles released downstream and control of the O₂ depletion; Poirel, 2001), could be a problem in the case of contaminated reservoirs because they lead to sediment resuspension. An increase of dissolved metal concentrations above water quality standards due to remobilization is one of the risks. Being able to estimate it is an important stake in order to improve the management of reservoirs.

Laboratory resuspension experiments are helpful to mimic and predict the remobilization of TM occurring during *in situ* sediment resuspension and to test the influence of particles concentrations or temporal trends of chemical reactions. Indeed, the results of resuspension experiments in numerous works show kinetic evolutions of TM concentrations in the dissolved phase, and competition phenomenon for the adsorption of TM on the solid suspended particles (Saulnier and Mucci, 2000; Caille et al., 2003; Monnin et al., 2018). The evolution of TM concentrations in water are thus controlled by both rapid and slow release and uptake processes. Evaluating and predicting the remobilization of TM over time appears thus important to assess the risk of water quality degradation, and it could be made with chemical modelling. Computer codes like Visual MINTEQ, PHREEQC or WHAM allow to calculate speciation of dissolved TM in waters and the sorption of TM onto solid phases: these codes generally include physico-chemical complexation of TM with inorganic ligands, DOC and/or POC, and hydroxides, as well as redox reactions. They cannot however predict the temporal evolution of such distribution, because all the processes included in the codes are assumed to be at equilibrium and the reaction kinetics are not taken into account.

We used results from laboratory resuspension experiments performed on sediments of three contaminated dam reservoirs to calibrate a new chemical speciation model. Our objective was to combine the equilibrium speciation calculation with a modelling of the kinetic exchange reactions of the free dissolved metal between water and solid surfaces. This model, coded under the Ecolego® platform (Nia et al., 2011; Ciffroy et al., 2011, 2016), is based on processes similar to those included in e.g. Visual MINTEQ, but it allows the user to describe complexation reactions by their kinetic rates, instead than by their equilibrium affinity constants. Five reactions identified as preponderant in TM exchange at the water-solid interfaces were kinetically described (dissolution of a carbonate carrier phase, adsorption and desorption to/from oxides and organic particles), while the other reactions (complexation of TM with dissolved inorganic and organic ligands, speciation of the surfaces of hydrous oxides and organic particles) were assumed to be at equilibrium. This paper presents the fundamental of this model and focus on the behaviour of one major TM as an example, i.e. lead (Pb).

VI.3.3. MATERIAL AND METHODS

This section describes the experimental design used for collecting site-specific data and the model approaches developed for describing kinetics in the exchange of TM between water and particles.

VI.3.3.1. STUDY SITE AND SAMPLING

Sediments were sampled from three French reservoirs, operated for hydroelectricity: Les Mesches, Queuille and Rochebut, denoted hereafter A, B and C. The main characteristics of these three reservoirs are summarized below.

Reservoir A has a surface of 9.5 ha and is located in the south of the French Alps Mountains. It is fed by two small rivers draining a watershed of 67 km². The lithology of the watershed is a mix of crystalline and sedimentary rocks mainly constituted by limestones, dolostones, gypsum and containing alteration facies like *cargneules* (french term for an altered carbonate rock indicating preferred dissolution of dolomite or evaporite clasts by sulfate-rich water, Lanteaume et al., 1990; Warren, 2006). High levels of As, Cd, Pb and Zn were found in the sediments due to the presence of two ancient mines of Pb-Zn in the watershed. The zinc and lead sulphides ores were exploited from 1750 to 1927.

Reservoir B is located in the French Massif Central, 30 km northwest of the city of Clermont-Ferrand. Reservoir B has a surface of 36 ha and a maximal depth of about 30 m. The geology of the watershed mainly consists of granite, granodiorite and diatextite. A number of former mining sites of Pb, As and F exist in the watershed, and in particular several deposits of Ag and Pb were exploited in the mining district of Pontgibaud, the main centre of production of silver-lead in France during the nineteenth century.

Reservoir C is located in the French Massif Central, 17 km upstream of the city of Montluçon, at the border between the departments of Allier and Creuse. The lithology of the watershed is mainly constituted by diatextite, granite, anatextite and migmatite. Due to the nature of these rocks, the arsenic contents are naturally high in water, and the production of drinking water has already been hindered upstream of the reservoir (SAGE Cher amont, 2013). Gold was intensively mined in the area in the twentieth century, and the Châtelet Mine produced a total of 11 tons of gold between 1905 and 1955 (Jacquemin, 2014). In this mineralization, gold is incorporated into the crystal structure of arsenopyrite (FeAsS), and the exploitation generated 300 000 m³ of tailings disposed on a 5-hectare site (rehabilitated in 2010-2011), in close proximity of the river about 12 km upstream from the reservoir.

Water and sediment were collected in June 2015 in the reservoir A and in April 2016 in the reservoirs B and C. Water was pumped out from the shore and passed through a ceramic filter of 0.4 μm . Sediment samples (0-10 cm surface layer) were collected with an interface UWITEC corer. The sediment was directly extracted to measure Eh and pH (by planting the electrodes in the wet sediment) and placed into sealed glass jars to maintain their reduced state. It was manually homogenized in the laboratory in a N_2 filled glove-bag and divided into several sub-samples that were stored in individual glass jars at 4°C in darkness. A new jar was opened for each resuspension experiments, and Eh and pH were measured to check the good conservation of the sediments.

VI.3.3.2. SEDIMENT CHARACTERIZATION

All the methods that were undertaken for characterizing the sediment were described in detail in Monnin et al. (2018). The parameters determined for each sediment were: i) major mineralogical components of the total and clay fraction, determined by X-Ray Diffraction analysis; ii) particles size, determined by a laser diffraction particle size analyser; iii) organic matter, determined by H_2O_2 digestion; iv) total organic carbon (TOC) determined with a Thermo Scientific FLASH 2000 elemental analyzer; v) major ions concentrations, determined by capillary electrophoresis system (Agilent 7100-A); vi) TM concentrations (Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, U, V, Zn), determined by ICP-MS after microwave acid digestion.

VI.3.3.3. METAL DISTRIBUTION IN SEDIMENT

For running the model described hereafter it is necessary to define initial conditions, i.e. the concentrations of TM in each of the particulate phases (oxides, Particulate Organic Carbon (POC), precipitated carbonates) at the initial time of the resuspension experiments. These initial conditions were determined experimentally with, ascorbate and sequential extractions. The ascorbate extractions were carried out to quantify more specifically the trace metals bound to amorphous and easily reducible Fe and Mn oxides and hydroxides. Ferrihydrite and iron monosulfide (FeS) are considered soluble in the ascorbate solution, in contrary to pyrite, hematite or goethite (Ferdeman, 1988; Kostka et al., 1994; Anschutz et al., 1998). The standardized BCR 3-step extraction scheme (Rauret, 1998; Quevauviller, 2007) was slightly modified in order to adapt the one of Tessier et al. (1979) to the first fraction and to separate the "exchangeable" and "carbonate" fractions. The sequential extraction provides then four fractions: exchangeable (F1a); carbonates-bound metals (F1b); reducible fraction (F2 from BCR) and the oxidizable fraction (F3 from BCR). Finally, the residual fraction is assumed to be equal to the total metal content minus the sum of the previous four fractions.

Procedures followed for conducting the chemical extractions are described in detail in Monnin et al. (2018).

VI.3.3.4. LABORATORY RESUSPENSION EXPERIMENTS

Aliquots of sediments were resuspended using an Applikon® bioreactor, a 3L glass reactor in which the sediment is stirred by both a propellers assembly and a magnetic stirrer. pH, Eh, dissolved oxygen and temperature were measured continuously with four probes passed through the head plate on the top of the reactor. Measurements were recorded with 10 s to 1 min time-steps.

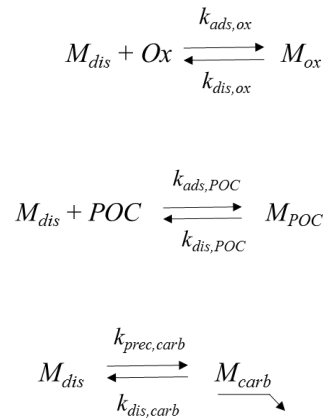
Each resuspension experiment was performed on a new sample from a sealed jar. A mass of wet sediment was inserted into the 3L reactor filled with filtered water collected from the respective sampling site. Ambient air was continuously bubbled into the reactor. A total of seven experiments were conducted, with sediment mass corresponding respectively (on a dry sediment to water ratios basis) to 2.7, 5.0 and 9.4 g L^{-1} for reservoir A, to 1.6 and 5.3 g L^{-1} for reservoir B and to 2.1 and 4.9 g L^{-1} for reservoir C.

The experiments were set for 120 to 160 h. During the experiment, the water was sampled through a syringe connected to a small pipe inserted into the reactor. 30 mL of water samples were collected successively at t_0 (prior to sediment addition), 2, (5), 10, 20, 30 min and 1, 1.5, 2, 5, 15, 24, 48, 72, 96, 120, (160) h. The total volume collected represents a maximum of 18 % of the initial water volume in the reactor. The concentrations measured in the dissolved phase are not corrected for this variation of the total volume. Each sample was separated into three aliquots: a) 10 mL were filtered through 0.7 μm glass microfiber and stored frozen in glass vials until DOC analysis (Shimadzu TOC-V_{CSH} ; PROTEE laboratory); b) 12 mL were filtered through 0.22 μm syringe filters for alkalinity and major ions (Metrohm microtitrator and capillary electrophoresis respectively); c) 8 mL were filtered through 0.22 μm syringe filters and acidified with ultrapur nitric acid for elements determination (ICP-MS), including major and trace elements. A specific resuspension experiment carried out to determine the quantity of elements that could be adsorbed onto the glass wall of the reactor showed that this bias is negligible (Monnin et al., 2018).

VI.3.3.5. MODEL DESCRIPTION

The model described hereafter is similar to those developed and tested in Ciffroy et al. (2001), Ciffroy et al. (2003) and Garnier et al. (2006), who studied adsorption and desorption kinetics of TM to/from natural particles collected in the Loire river. For some TM (e.g. Co, Mn, Cs in some conditions), they observed similar kinetic trends as those observed here for Pb (see Results section), i.e. a desorption phase followed by a readsorption phase. They interpreted such experimental results as follows: TM desorbed just after mixing correspond to TM associated to weak and fast sites; excess TM in solution are then readsorbed on less accessible and/or more specific sites. From these observations, the authors proposed a ‘two-successive reversible’ kinetic model that was able to fit experimental data. This model was adapted here for the purpose of our experimental procedure and results.

Three particulate phases are here assumed to contribute to TM exchanges between water (dissolved phase) and particles, i.e. oxides, POC and carbonates. Exchanges are then described by three chemical reactions:



where M_{dis} , M_{ox} , M_{POC} and $M_{carbonates}$ represent TM in water, or associated to oxides, POC and carbonates respectively (g L^{-1}); Ox , POC and $Carb$ represent oxides, POC and Carbonates (g L^{-1}); $k_{ads,ox}$ and $k_{des,ox}$ are the adsorption and desorption kinetic rates (in $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ and h^{-1} respectively) to and from oxides; $k_{ads,POC}$ and $k_{des,POC}$ are the adsorption and desorption kinetic rates (in $\text{L g}^{-1} \text{h}^{-1}$ and h^{-1} respectively) to and from POC; $k_{prec,carb}$ and $k_{dis,carb}$ are the precipitation and dissolution kinetic rates (in h^{-1}) to and from carbonates. Actually, transfer of TM from oxides or POC to water can be due to both chemical desorption and solid dissolution. No information is available to distinguish these two processes and then the $k_{des,ox}$ and $k_{des,POC}$ parameters implicitly incorporate both processes. It will be hereafter called ‘desorption’. The same assumption is made for ‘adsorption’ to oxides and POC that incorporate potential solid formation.

According to these reactions, the kinetic derivatives in M_{dis} , M_{ox} , M_{POC} and M_{carb} can be written as follows:

$$(1) \quad \frac{d(M_{dis})}{dt} = -\{k_{ads,ox} \cdot (Ox) + k_{ads,POC} \cdot (POC) + k_{prec,carb}\} \cdot (M_{dis}) + k_{des,ox} \cdot (M_{ox}) + k_{des,POC} \cdot (M_{POC}) + k_{dis,carb} \cdot (M_{carb})$$

$$(2) \quad \frac{d(M_{ox})}{dt} = k_{ads,ox} \cdot (M_{dis}) \cdot (Ox) - k_{des,ox} \cdot (M_{ox})$$

$$(3) \quad \frac{d(M_{POC})}{dt} = k_{ads,POC} \cdot (M_{dis}) \cdot (POC) - k_{des,POC} \cdot (M_{POC})$$

$$(4) \quad \frac{d(M_{carb})}{dt} = k_{prec,carb} \cdot (M_{dis}) - k_{dis,carb} \cdot (M_{carb})$$

Variables in parenthesis represent concentrations expressed in g L^{-1} . It was chosen to work here in massic concentrations instead of molar concentrations. Experimental POC concentrations are indeed given in g L^{-1} and converting them in molar concentrations would induce an additional uncertainty because the nature of particulate organic matter present in the system is unknown.

The total concentrations of Oxides and POC are assumed to be constant over the duration of the experiment. However, physico-chemical conditions like pH or ionic strength showed significant evolution during the experiment (see Results section). As a consequence, speciation of Oxides and POC surface may change over time and such modifications were taken into account in the model.

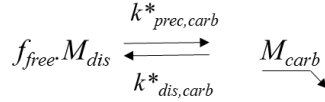
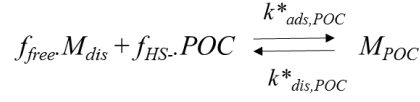
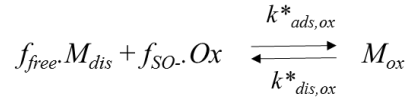
First, speciation of oxide surface (noted hereafter SOH, e.g. FeOH, AlOH and/or MnOH) was modelled. Oxides exhibit an amphoteric behaviour, i.e. they may react with proton H^+ present in solution to form a net positively charged surface SOH_2^+ at low pH, or a net negatively charged surface SO^- at high pH. Only anionic forms SO^- are assumed to interact with TM in solution. The fraction of SO^- was then calculated by a thermodynamic speciation model integrated in our modelling system (Ciffroy and Benedetti, submitted). For this purpose, we coded the HFO model developed by Dzombak and Morel (1990), which calculates the distribution between SOH, SO^- and SOH_2^+ , as well as proton concentration in the oxide diffusive layer ($H_{surf,SOH}^+$) at equilibrium. The model is described in detail in Ciffroy and Benedetti (submitted).

Second, speciation of POC surface (noted hereafter HHS for protonated Humic Substances) was modelled. Indeed, humic substances may be present under protonated and deprotonated species HHS and HS^- , and cationic TM are assumed to interact with anionic forms HS^- . The fraction of HS^- among POC surface sites was then calculated by a thermodynamic speciation model integrated in our modelling system (Ciffroy and Benedetti, submitted). For this purpose, we coded the Stockholm Humic Substances (SHM) model (Gustafsson et al., 2001; Gustafsson et al., 2006), which is similar to WHAM (Tipping, 1994). This model calculates the distribution of sites among protonated and deprotonated species, as well as the concentration of proton in the diffusion layer close to the HHS surface ($H_{surf,HHS}^+$).

Finally, considering the total dissolved concentration M_{dis} would create a bias in the model. Actually, TM species that interact with oxides and POC are not the whole 'dissolved metal' M_{dis} , but only its free cationic species M^{z+} . As physico-chemical conditions like pH change over time, the fraction of free species M^{z+} may show variations too. Two kinds of complexation reactions occurring in the dissolved phase were then incorporated in our model. On one hand, complexation of TM with inorganic ligands (hydroxides, nitrates, sulphates, chlorine and carbonates) was described by affinity constants at equilibrium K_{ML} . Data are taken from the Visual MINTEQ database (<https://vminteq.lwr.kth.se/>). On the other hand, complexation of TM with Dissolved Organic Carbon (DOC), i.e. dissolved humic acids and fulvic acids was described according to the SHM model previously mentioned. It accounts for chemical interactions between DOC and TM, as well as electrostatic interactions at the vicinity of the humic surface.

In conclusion, the thermodynamic models integrated in our tool allowed to calculate the fraction of interacting sites SO^- and HS^- , as well as the fraction of free species M^{z+} , for the whole duration of our experiments.

Chemical reactions are then modified as follows:



where f_{free} is the fraction of free TM in the dissolved phase (i.e. $\frac{M^{Z+}}{M_{dis}}$); f_{SO^-} is the fraction of anionic sites on oxides (i.e. $\frac{SO^-}{SOH+SO^-+SOH_2^+}$); f_{HS^-} is the fraction of anionic sites on POC (i.e. $\frac{HS^-}{HHS+HS^-}$). All the kinetic constants have the same units as those defined in Equations 1 to 4, but refer now to free metal M^{Z+} , and fractions of anionic sites on oxides and POC. Equations (1) to (4) are then modified to integrate the fractions f_{free} , f_{SO^-} and f_{HS^-} , as well as kinetic rates:

$$(5) \quad \frac{d(M_{dis})}{dt} = -\{k_{ads,ox}^* \cdot f_{SO^-} \cdot (Ox) + k_{ads,POC}^* \cdot f_{HS^-} \cdot (POC) + k_{prec,carb}^* \cdot f_{free} \cdot (M_{dis}) + k_{des,ox}^* \cdot (M_{ox}) + k_{des,POC}^* \cdot (M_{POC}) + k_{dis,carb}^* \cdot (M_{carb})\}$$

$$(6) \quad \frac{d(M_{ox})}{dt} = k_{ads,ox}^* \cdot f_{SO^-} \cdot f_{free} \cdot (M_{dis}) \cdot (Ox) - k_{des,ox}^* \cdot (M_{ox})$$

$$(7) \quad \frac{d(M_{POC})}{dt} = k_{ads,POC}^* \cdot f_{HS^-} \cdot f_{free} \cdot (M_{dis}) \cdot (POC) - k_{des,POC}^* \cdot (M_{POC})$$

$$(8) \quad \frac{d(M_{carb})}{dt} = k_{prec,carb}^* \cdot f_{free} \cdot (M_{dis}) - k_{dis,carb}^* \cdot (M_{carb})$$

VI.3.3.6. INITIAL CONDITIONS

For calibrating the model from experimental results, it is necessary to define the initial conditions of the simulation, i.e. the concentration of TM in each of the solid phases (i.e. oxides, POC and carbonates) at initial time. Chemical extractions provide information on element distribution between different solid phases in the sediment before resuspension. The proportion of metals extracted in the fraction F1b with acetic acid, and the fraction F3 with H_2O_2 , in the sequential extraction scheme (Monnin et al., 2018), were respectively used to quantify the metals bound to carbonates and to particulate organic matter. The amount of TM bound to oxides were assumed to be extracted with the ascorbate reagent.

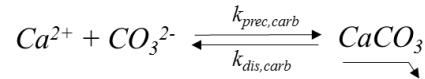
The total amount of oxides in the sediment was derived from the proportions of Fe, Mn and Al in the ascorbate extraction. The proportions of Fe, which is the main component of the oxides, are similar in the ascorbate fraction and in the reducible fraction F2 of the sequential extraction. The Fe-, Mn- and Al- oxides were included in the calculation of the solid oxide phase.

VI.3.3.7. CALIBRATION OF DISSOLUTION KINETIC RATE FROM CARBONATES

For each model, the third reaction describes the dissolution of carbonates, leading to a remobilization of associated TM, and inversely the precipitation of carbonates, leading to a potential co-precipitation of TM. X-ray diffraction showed that calcite (CaCO_3) is a predominant mineral phase of the sediments from reservoir A, even if dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), and maybe magnesian calcite are also present in significant concentrations. In contrast, calcite was not evidenced on reservoir B and C. For sake of simplicity, we considered that precipitated carbonate is assimilated to calcite. The quantity of calcite in sediment is estimated through the calculation of Saturation index (SI), expressed as:

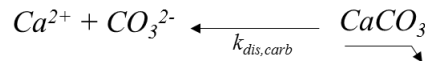
$$(9) \quad SI = \log \left(\frac{IAP}{K_s} \right)$$

where IAP is the Ion (Ca^{2+} and CO_3^{2-}) Activity Product; K_s is the solubility product of calcite ($\log_{10}(K_s)=-8.48$). Thus, a SI value around 0 ± 0.05 indicates that the mineral is in equilibrium with the solution (Monnin and Ramboz, 1996). When the system is undersaturated (i.e. when $SI < 0$), calcite may dissolve, and the concentrations of calcium and carbonates may increase. The reaction describing such a dissolution/precipitation process is the following:



As the carbonate concentration (CO_3^{2-}) is also driven by acid/base reactions with HCO_3^- and H_2CO_3 , these reactions were also implemented in our model.

In the experiments on reservoir A, a significant increase in both Ca^{2+} and CO_3^{2-} concentrations was observed and SI is negative, interpreted as a continuous dissolution of calcite. Even if precipitation and dissolution can simultaneously occur, we considered here that the reaction is predominantly directed as:



For calibrating the dissolution kinetic rate $k_{dis,carb}$, we used experimental data related to Ca^{2+} and CO_3^{2-} , and subsequent IAP . Besides, we experimentally observed that SI follows an exponential trend, so we added an exponential correction factor $\alpha_{dis,carb}$ (unitless) describing the fact that dissolution decreases if SI is close to 0. Kinetic evolution of Ca^{2+} and CO_3^{2-} is then given by:

$$(10) \quad \text{If } SI < 0, \quad \frac{d(\text{Ca}^{2+})}{dt} = \frac{d(\text{CO}_3^{2-})}{dt} = k_{dis,carb} \cdot e^{-\alpha_{dis,carb} \cdot SI}$$

We then optimized parameter values to minimize the distance between calculated and measured values according to the procedure described below.

TM associated to calcite can be remobilized simultaneously and it is then assumed that the kinetic dissolution rate of calcite-associated TM is the same as for calcite itself.

VI.3.3.8. CALIBRATION OF SORPTION AND DESORPTION KINETIC RATES TO/FROM OXIDES/POC

Kinetic trends observed for Pb in all our experiments showed two stages, i.e. a first desorption stage followed by a readsorption stage (see Results section). As discussed in Ciffroy et al. (2001), Ciffroy et al. (2003) and Garnier et al. (2006), TM desorbed just after mixing should correspond to TM associated to weak and fast sites, and excess TM in solution are then readsorbed on less accessible and/or more specific sites. On a theoretical point of view, we could then assume that oxides correspond to weak and fast sites, while POC corresponds to strong and slow sites; or vice-versa. When observing equations (1) to (5), we can observe that oxides and POC play symmetric roles on a mathematical point of view, and that it is mathematically impossible to decide which kind of sites are the weakest and fastest, and which ones are the strongest and slowest.

Two scenarios could then be considered on a theoretical point of view. The first one assumes that TM are weakly associated to oxides and strongly associated to POC. In this scenario, the initial increase of TM in the solution is predominantly attributed to desorption from oxides and $k_{des,ox}^* > k_{des,POC}^*$. This scenario may be supported by a qualitative interpretation of experimental results. Fe and Mn concentrations in water showed indeed a significant increase during the first minutes/hours of the resuspension experiment, suggesting fast processes occurring at the surface of oxides. Besides, Saturation indexes (SI) calculated with Visual MINTEQ indicate undersaturation of several Fe oxides and (oxy)hydroxides (e.g. ferrihydrite $Fe_2O_3 \cdot 0.5(H_2O)$, goethite $FeO(OH)$, gibbsite $Al(OH)_3$, pyrolusite MnO_2 and manganite $MnOOH$) at the beginning of the resuspension experiment, suggesting possible dissolution of oxides (in our model, dissolution and desorption of TM associated to oxides are implicitly confounded). The second scenario assumes that TM are weakly associated to POC and strongly associated to oxides. In this scenario, the initial increase of TM in the solution is predominantly attributed to desorption from POC and $k_{des,POC}^* > k_{des,ox}^*$.

The choice between these two scenarios was based on the qualitative arguments given above; the first scenario seems reasonable in our study and it was then selected. We then calibrated the kinetic parameters under the constraint $k_{des,ox}^* > k_{des,POC}^*$. However, we must keep in mind that this is a prior assumption and not a demonstration.

VI.3.3.9. FITTING PROCESS

The two parameters describing dissolution of carbonates $k_{dis,carb}$ and $\alpha_{dis,carb}$ were first fitted. Then, the four parameters describing exchanges with oxides and POC (i.e. $k_{ads,ox}^*$, $k_{des,ox}^*$, $k_{ads,POC}^*$ and $k_{des,POC}^*$) were fitted from the experimental results. We conducted a probabilistic approach to define the most probable combinations of parameters, similarly to the process described in Ciffroy et al., 2011. Instead of determining a single value for each of the parameters, the objective was to define Probability Density Functions (PDF), describing the range of most probable values for each parameter, as well as correlations between parameters. The steps followed for deriving PDFs for each of the model parameters are the following:

Step 1: each of the parameters to be fitted is described by a PDF characterizing the range of potential values. As no previous knowledge related to the kinetic rates is available, large log-uniform PDFs (over several orders of magnitude) were selected because maximizing the entropy of the system.

Step 2: 10000 values of each parameter were randomly sampled through a Monte Carlo procedure, allowing to obtain 10000 combinations of parameters. The model was run for each of the 10000 combinations of parameters, providing a 'spaghetti' plot (i.e. 10000 $M_{dis} = f(t)$ curves). The spaghetti plot allows to visualize the network of generated curves.

Step 3: In the experiments described above, variables (i.e. Ca^{2+} , CO_3^{2-} and M_{dis} concentrations) were measured at different deployment times (from 2 minutes to 120 or 160 h, see 2.4). For fitting the parameters related to calcite dissolution, we only used the experimental SI values as described above. For fitting the parameters related to TM exchanges with solids, we used the M_{dis} values. Let's write Y the output of interest for the fitting process (i.e. SI or M_{dis}). For each of the 10000 simulations previously generated, error was calculated as follows:

$$(11) \quad \varepsilon_p = \sum_i \left(Y_{measured}(t_i) - Y_{p,calculated}(t_i) \right)^2$$

where $Y_{measured}(t_i)$ and $Y_{p,calculated}(t_i)$ refers to the measured and calculated output at time t_i ; the index p refers to the p^{th} combination of parameters (with $p = 1$ to 10000).

Step 4: the 10000 simulations were then ranked according to the error ε_p . The lowest errors ε_p correspond to the 'best' combinations of parameters, i.e. those minimizing the distance between measured and calculated values. However, some combinations of parameters may equivalently give low errors ε_p . To estimate the robustness of the parameterization, it is then necessary to estimate the range of parameter values that may give equivalent results. Typically, a non-sensitive parameter will give equivalent errors over a wide range of values, while a sensitive parameter will give equivalent errors over a narrow range of values. To evaluate the set of parameter values that may equivalently give good results, a Wilcoxon test was undertaken on the ranked combinations. The 10000 combinations is first subdivided in two sub-sets of 5000 data points; the first set corresponds to the combinations giving the best fitting while the second set corresponds to those giving the worse fitting. These two samples are compared by a Wilcoxon test through its p-value. The Wilcoxon test allows to decide whether the two sets are samples from the same population of data. When the test concludes that the two samples are statistically different, the operation is repeated for the set of the first 5000 combinations; and so on until it is concluded that two consecutive samples are statistically taken from the same population of data (decision criteria: $p\text{-value} > 0.05$). The parameters values that were thus identified as giving equivalent results were used to build Probability Density Functions (PDFs).

Step 5: once PDFs are fitted for all the parameters, the model is run again replacing the non-informative PDFs used at step 1 (i.e. log-uniform PDFs) by informative PDFs obtained at step 4 (e.g. normal PDFs). Besides, correlations identified between parameters at step 4 are also introduced in the investigated model. When correlation(s) is(are) defined, the Iman-Conover technique (Iman and Conover, 1982) was processed to generate parameter samples respecting these correlations.

Step 8: the new spaghetti plot (i.e. obtained with informative parameters PDFs) is compared to experimental data. For facilitating the interpretation, this plot is synthesized by three curves, i.e. the curve obtained with the best combination of parameters, and the 5th percentile and 95th percentile curves respectively.

VI.3.4. RESULTS AND DISCUSSION

VI.3.4.1. PB CONCENTRATIONS IN SEDIMENTS AND WATER

The average Pb contents in the sediments used in the resuspension experiments were 213 ± 2 mg/kg for site A, 358 ± 2 mg/kg for site B, and 59.7 ± 0.7 mg/kg for site C. For the sites A and B, these values exceed the Probable Effect Concentration (PEC) of 128 mg/kg from MacDonald et al. (2000). The Pb content of sediment from site C is between the Threshold Effect Concentration (TEC, 35.8 mg/kg; MacDonald et al., 2000), below which Pb has normally no effect, and the PEC, thus the sediment C cannot be classified as toxic or non-toxic.

The evolution of Pb-concentrations in the dissolved phase during the resuspension experiments is shown in Figure VI-10. It showed two stages, whatever the sediment used and the amount of suspended sediments: a first desorption stage, followed by a readsorption stage. The dissolved concentrations increased during the first 5 hours of the experiments for sediment A, 24 h to 48 h for site B, and 5 h to 15 h for site C, followed by a continuous decrease. The maximum concentrations of Pb measured during the experiments were between $2.30 \cdot 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$ (site C- 2.1 g L^{-1} of resuspended sediments) and $1.37 \cdot 10^{-5} \text{ g L}^{-1}$ (site B- 5.3 g L^{-1} of resuspended sediments). The concentrations of dissolved Pb represent a release of 0.4 to 1.8 % of the total Pb associated to the suspended solid particles.

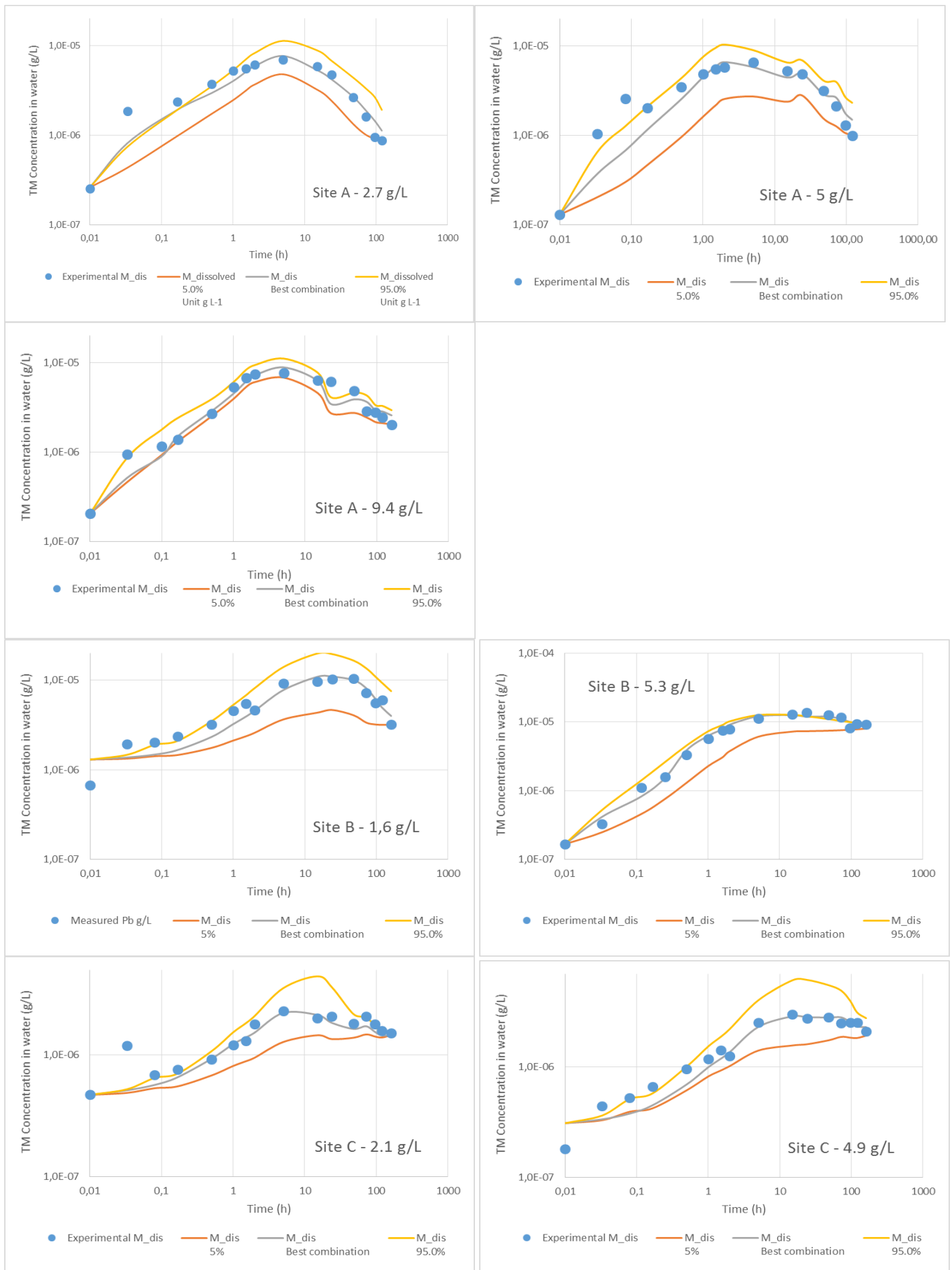


Figure VI-10: Dissolved Pb concentration – Comparison between experimental (blue dots) and calculated kinetic evolutions (best combination of parameters, 5th percentile and 95th percentile of the curves generated with the PDFs obtained for each of the parameters).

VI.3.4.2. PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS IN WATER

The concentrations of dissolved organic carbon (DOC, not shown) in water during the resuspension experiments ranged between 1 and 5.6 mg L⁻¹ for site A, 2.1 and 7.7 mg L⁻¹ for site B, and 5.5 and 7.9 mg L⁻¹ for site C, depending on the experiments. These variation ranges are wide, however the DOC does not show any clear trend over the duration of the experiments.

The redox potential (Eh) of the stirred and aerated water decreases immediately when sediments are resuspended. Eh then rises sharply for a short period (up to one hour for site A; Monnin et al. 2018) and then slowly increases up to the end of the experiments. The redox variations do not affect the dissolved speciation of Pb, which is the trace element we chose to model. The decrease of Eh at the beginning of the resuspension experiments can lead to the reduction and dissolution of the reactive (amorphous) Fe and Mn oxides and the release of associated TM. The dissolution and desorption processes of TM from the Oxides pool are grouped together and referred as "Oxides desorption" in the model.

The pH follows a similar pattern with an instantaneous decrease after the sediment addition followed by an increase from 10 minutes of resuspension (Figure VI-11). A larger decline of pH is measured during the resuspensions of sediments B and C compared to the sediment A. The XRD analysis of the sediments show that, unlike the sediments B and C, the sediment from site A contains carbonate minerals (calcite and dolomite), of which dissolution have partially buffered the pH decrease.

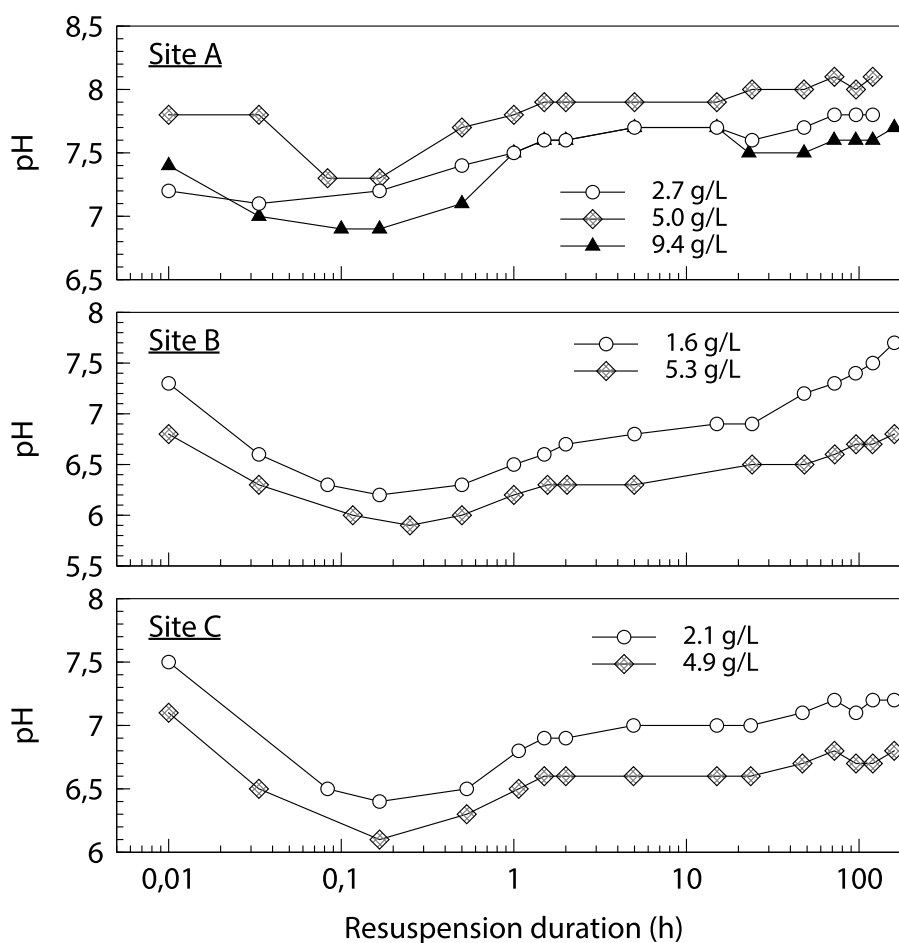


Figure VI-11: Evolution of pH in water during the resuspension experiments

VI.3.4.3. EVOLUTION OF F_{SO^-} , F_{HS^-} AND F_{FREE} DURING THE SEDIMENT RESUSPENSION

a) Speciation of the POC and oxides surfaces

The total concentrations of oxides and POC in the suspended particles, respectively obtained from the ascorbate extraction and the total organic carbon analysis, are given in the table 1 (Tableau VI-5). The sediments from sites B and C contain more POC than those from the site A (4.8 to 7.9 % versus 1.6-1.8 %). Higher amounts of Fe, Mn and Al are also extracted in the ascorbate fraction for the sediments B and C, so the concentrations of oxides are higher than for the sediment A.

Site	Sediment conc. g L ⁻¹	Oxides g L ⁻¹	POC g L ⁻¹
A	2.7	$8.31 \cdot 10^{-3}$	$4.32 \cdot 10^{-2}$
	5.0	$1.54 \cdot 10^{-2}$	$8.80 \cdot 10^{-2}$
	9.4	$2.89 \cdot 10^{-2}$	$1.65 \cdot 10^{-1}$
B	1.6	$8.50 \cdot 10^{-2}$	$1.02 \cdot 10^{-1}$
	5.3	$2.82 \cdot 10^{-1}$	$4.16 \cdot 10^{-1}$
C	2.1	$8.10 \cdot 10^{-2}$	$1.01 \cdot 10^{-1}$
	4.9	$1.89 \cdot 10^{-1}$	$2.38 \cdot 10^{-1}$

Tableau VI-5: Total concentrations of Oxides and Particular Organic Carbon (POC)

The total concentrations of POC and oxides are assumed to remain constant over the duration of the resuspension experiments. However, the evolution of the physico-chemical conditions during the experiments (ex. pH, ionic strength) may alter the speciation of oxides and POC surfaces and change the concentrations of adsorption sites over time. To take into account these variations during the resuspension, the release and removal reactions of TM are considered to occur between the free ionic forms of the TM and the anionic sites at the sorbents surfaces (respectively named SO^- on the Oxides and HS^- on the POC). Thus, the partition between protonated and deprotonated sites on the POC and Oxides surfaces were calculated and the evolution of the fraction of anionic sites (f_{SO^-} and f_{HS^-}) are shown in Figure VI-12 and Figure VI-13.

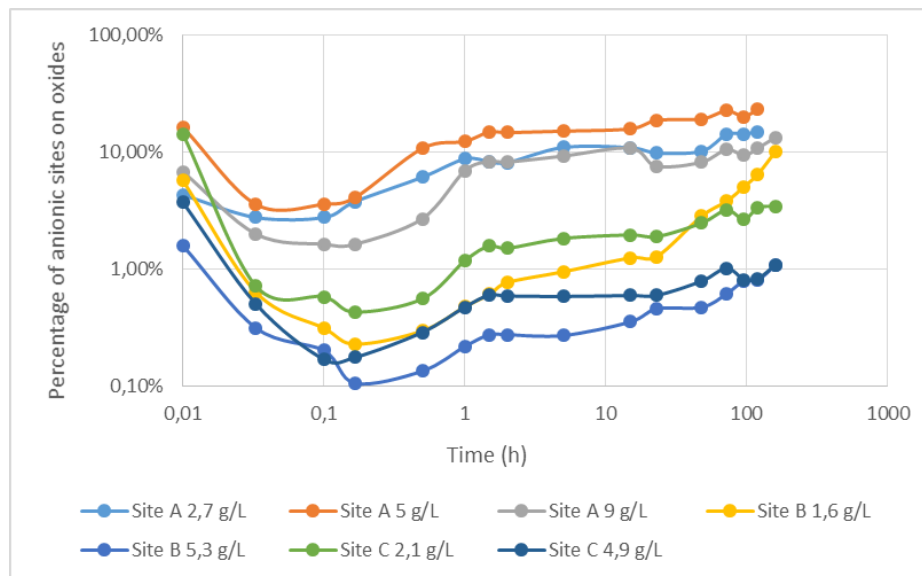


Figure VI-12: Fraction of anionic sites f_{SO^-} (% , log scale) on the surface of oxides during the resuspension experiments, for the three sites and all the resuspension experiments.

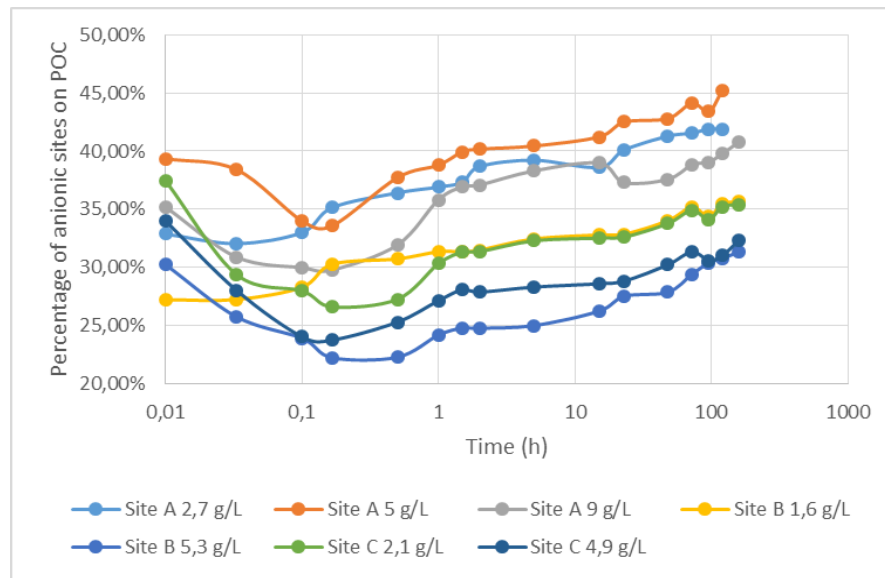


Figure VI-13: Fraction of anionic sites f_{HS^-} (%) on the surface of POC during the resuspension experiments, for the three sites and all the resuspension experiments.

Both f_{SO^-} and f_{HS^-} follow the same evolution that the pH during the resuspension experiments: a decrease during the first 10 minutes, then an increase. The highest and lowest fractions f_{SO^-} and f_{HS^-} respectively correspond to the resuspension experiments of sediment A 5 g L^{-1} and sediment B 5.3 g L^{-1} , during which the highest and lowest pH values are measured. Given the protonation/deprotonation of the surface sites that are considered, the fractions anionic sites f_{SO^-} and f_{HS^-} are highly dependent of the pH variations. Indeed, a shift in pH influences the direction of the reactions $SOH \rightleftharpoons SO^- + H^+$ and $SHH \rightleftharpoons HS^- + H^+$. According to Le Chatelier's principle, a decrease of pH (increase of $[H^+]$) promotes the formation of SOH and SHH and the decrease of the fractions of reactive sorption sites SO^- and HS^- .

b) Speciation of dissolved Pb

The results of speciation calculations show that the vast majority of dissolved Pb is complexed with the dissolved organic matter (data not shown). The free ionic species Pb^{2+} represent only a small fraction of the total amount of dissolved Pb (Figure VI-14). Minimum f_{free} ($7.0 \cdot 10^{-7} - 3.8 \cdot 10^{-6}$) are obtained with the input data of resuspension A- 2.7 g L^{-1} . The highest calculated f_{free} ($8.6 \cdot 10^{-6} - 8.4 \cdot 10^{-5}$) correspond to the resuspension B- 5.3 g L^{-1} . Over the duration of resuspension, the f_{free} ratios increase up to their highest values during the first 10 minutes and then decrease until the end of the experiments.

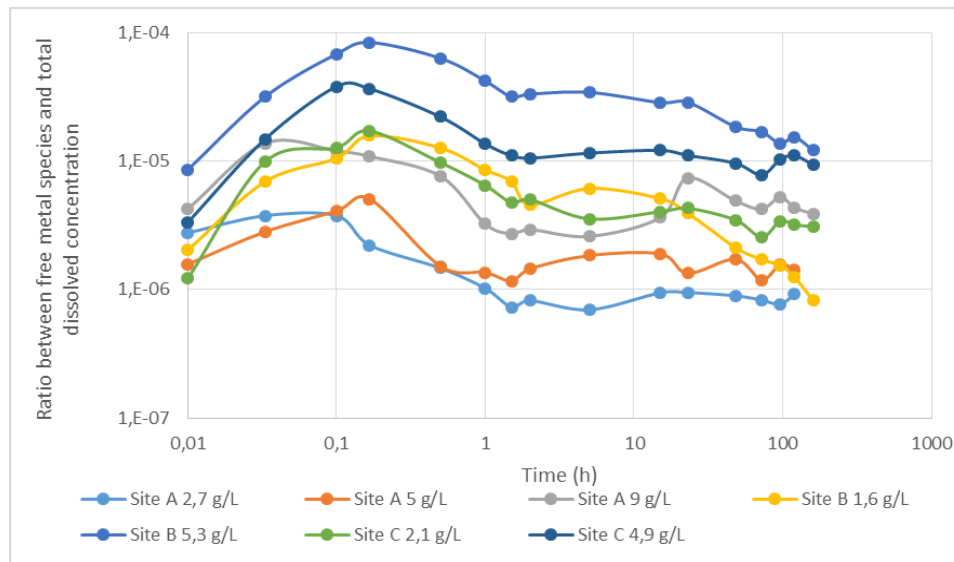


Figure VI-14: Ratio f_{free} between free species Pb^{2+} and the total dissolved concentration

In our model, the speciation of dissolved TM is considered to be at equilibrium in each solution sampled during the resuspension experiments. The speciation of dissolved elements depends on several parameters including pH and the concentrations of inorganic and organic ligands. In this work, the SHM model was used as a basis for modelling the speciation of the surface of the particulate humic substances (linked to the measured POC) as well as the interaction between TM and dissolved humic substances (from the measure of DOC). Complexation reactions between dissolved M^{Z+} and reactive functional groups in the dissolved humic and fulvic acids are governed by specific equilibrium constants, while the adsorption of M^{Z+} in the POC reactive sites (on the total of particulate humic and fulvic acids) is a kinetic reaction with a kinetic constant to be determined. However, as the repartition between humic and fulvic acids is fixed at 50 % for both the particulate and the dissolved humic substances, the fraction f_{HS} that which has already been calculated in the previous section is also equal to the fraction of functional groups on the dissolved humic substances that can complex with M^{Z+} .

During the sediment resuspension, the dissolved Pb remains mainly complexed with the dissolved organic substances but the pH decrease at the beginning of the experiments promotes the increase of the fraction Pb^{2+} .

The significant kinetic changes in reactive adsorption sites and free metal concentrations during the resuspension experiments highlight the importance of taking into account the speciation of Oxides and POC surfaces and the speciation dissolved TM in the model.

VI.3.4.4. CARBONATE DISSOLUTION PARAMETERS

As described in the Material and Method section, the kinetic rate describing carbonate dissolution $k_{dis,carb}$ and the correction factor $\alpha_{dis,carb}$ were calibrated using kinetic evolution of Ca^{2+} and CO_3^{2-} , integrated in the Saturation Index of calcite SI . Parameter values obtained for the three resuspension experiments with sediments from site A are reported in table 2 (Tableau VI-6).

For the resuspension of the sediments from sites B and C (that do not contain carbonate minerals detected by the XRD analysis), the evolution of alkalinity over time is optimally reproduced by taking into account the pH variation over time only (data not shown). For these resuspension experiments, considering carbonate dissolution did not improve the model results and no kinetic rates of carbonate dissolution were therefore calibrated.

The comparison between experimental and calculated SI for the resuspension of sediment A are reported in Figure VI-15. The dashed blue line represents the SI computed without calcite dissolution, taking into account only pH variations that influence the concentration of CO_3^{2-} . For this site, the pH evolution allows to explain in part the evolution of SI during the experiments, especially during the first hour of resuspension. However, pH variations are not enough to explain the increase of the calcite SI at the end of the three experiments (Figure VI-15). Adding the process of calcite dissolution, thanks to the calibrated constants $k_{dis,carb}$ and $\alpha_{dis,carb}$, allows the calculated SI to be well adjusted to the measured one. The TM bound to the carbonate fraction in the sediment A before resuspension (deduced from sequential extraction) are then released in the dissolved phase with the same kinetic rate that the calcite dissolution.

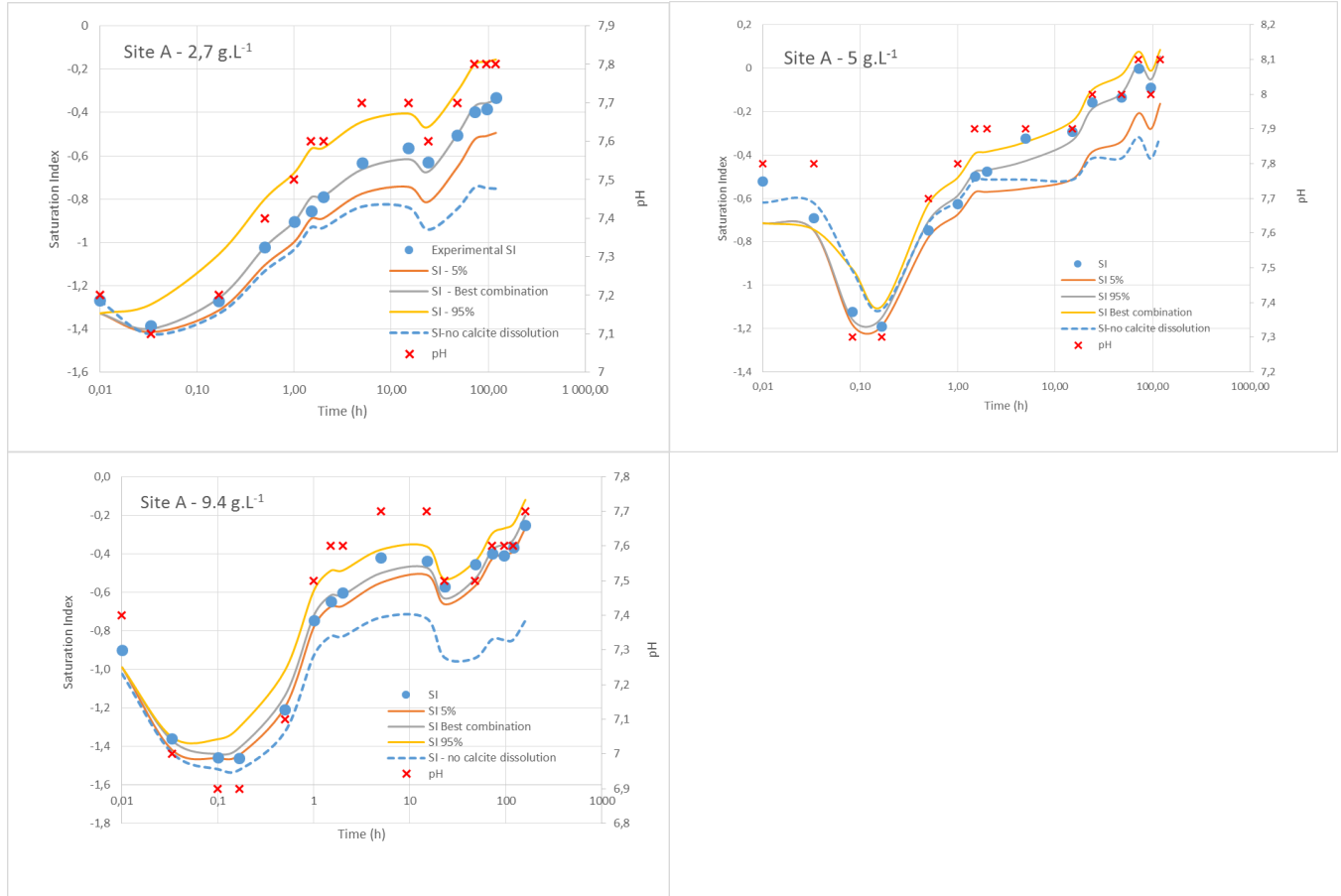


Figure VI-15: Saturation index (SI) of calcite – Comparison between experimental and calculated kinetic evolutions. The dashed blue line represents the SI computed without calcite dissolution.

Site	Sediment conc. g L ⁻¹	$k_{dis,carb}^*$ h ⁻¹	$\alpha_{dis,carb}^*$ unitless	$k_{ads,ox}^*$ Lg ⁻¹ h ⁻¹	$k_{des,ox}^*$ h ⁻¹	$k_{ads,POC}^*$ Lg ⁻¹ h ⁻¹	$k_{des,POC}^*$ h ⁻¹
A	2.7	$\mathcal{N}(1.85.10^{-5}; 1.6.10^{-5})$	$\mathcal{N}(5.94; 1.1)$	$< 10^6$	$\mathcal{N}(3.6.10^{-2}; 1.3.10^{-2})$	$\mathcal{N}(3.9.10^7; 1.5.10^7)$	$\mathcal{N}(2.8.10^{-3}; 1.4.10^{-3})$
	5.0	$\mathcal{N}(2.2.10^{-4}; 1.3.10^{-4})$	$\mathcal{N}(4.25; 0.61)$	$< 10^6$	$\mathcal{N}(2.7.10^{-2}; 1.5.10^{-2})$	$\mathcal{N}(2.3.10^7; 8.6.10^6)$	$\mathcal{N}(2.7.10^{-3}; 1.3.10^{-3})$
	9.4	$\mathcal{N}(1.1.10^{-5}; 8.5.10^{-6})$	$\mathcal{N}(5.46; 0.98)$	$< 10^6$	$\mathcal{N}(1.8.10^{-2}; 7.9.10^{-3})$	$\mathcal{N}(7.9.10^6; 3.9.10^6)$	$\mathcal{N}(4.7.10^{-3}; 2.6.10^{-3})$
B	1.6	0	-	$< 10^5$	$\mathcal{N}(4.5.10^{-2}; 2.1.10^{-2})$	$\mathcal{N}(1.5.10^6; 6.7.10^5)$	$\mathcal{N}(9.4.10^{-4}; 4.1.10^{-4})$
	5.3	0	-	$< 10^5$	$\mathcal{N}(2.3.10^{-2}; 7.4.10^{-3})$	$\mathcal{N}(3.3.10^5; 1.3.10^5)$	$\mathcal{N}(5.9.10^{-3}; 2.3.10^{-3})$
C	2.1	0	-	$< 10^5$	$\mathcal{N}(3.7.10^{-2}; 1.2.10^{-2})$	$\mathcal{N}(4.10^6; 1.5.10^6)$	$\mathcal{N}(1.5.10^{-2}; 5.6.10^{-3})$
	4.9	0	-	$< 10^5$	$\mathcal{N}(1.4.10^{-2}; 4.7.10^{-3})$	$\mathcal{N}(5.6.10^5; 2.4.10^5)$	$\mathcal{N}(8.3.10^{-3}; 3.5.10^{-3})$

Tableau VI-6: Probability Density Functions (PDFs) of the parameters fitted. PDFs provided in the table are normal PDFs $\mathcal{N}(\text{mean}; \text{SD})$.

VI.3.4.5. ADSORPTION/DESORPTION PARAMETERS ON/FROM OXIDES AND POC

As described in the Material and Method section, the kinetic rate describing adsorption on oxides and POC ($k_{ads,ox}^*$ and $k_{ads,POC}^*$) and desorption from oxides and POC ($k_{des,ox}^*$ and $k_{des,POC}^*$) were calibrated from experimental data. Parameter values obtained for each of the resuspension experiments are reported in Tableau VI-6.

The comparisons between measured Pb concentrations (experimental) and calculated concentrations are reported in Figure VI-10. The calibration of the kinetic rates of adsorption and desorption of TM at the surface of POC and Oxides, and of the calcite dissolution for site A, allows to faithfully reproduce the kinetic evolution of dissolved Pb during the resuspension of the sediments from the three sites. Besides, uncertainty margins derived from the application of Probability Density Functions for each parameter are narrow, showing the robustness of the modelling approach. The concentrations of Pb increase during the first part of the experiments and then decrease until the end. They reach their maximum values after 5 h with the sediments from site A, 24 to 48 h for site B, and 5 h à 15 h for site C. The release and uptake of Pb over time and the maximum concentration values are well reproduced with the model.

The Pb evolution is successfully reproduced considering its release from one type of solid phase (the oxides pool), added to the release from carbonates in the case of site A, followed by its uptake by another type of solid particles (the organic particulate pool). The values of the calibrated kinetic constants of Pb desorption from oxides ($k_{des,ox}^*$) are very similar between the experiments for the three sites. The means of $k_{des,ox}^*$ ranged from $1.4.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ for site C-4.9 g L⁻¹ to $4.5.10^{-2} \text{ h}^{-1}$ for site B-1.6 g L⁻¹. The kinetic constant of adsorption to the oxides $k_{ads,ox}^*$ is not a sensitive parameter for the modelling of the Pb partition between solid and liquid phase. This may be explained by the assumptions chosen for the model: Pb is indeed assumed to be first released from weak and fast sites present on oxides, and then to be potentially uptaken to slower and stronger POC sites. Readsorption is then dominated by the adsorption kinetic on POC sites and adsorption kinetics on oxides is then poorly sensitive on modelling results. The kinetic release of dissolved lead by desorption or dissolution from the oxides is therefore reproduced almost identically between the experiments, while the reverse process of uptake by adsorption or co-precipitation on the oxides is negligible.

The readsorption of dissolved lead from the solution on the long term is reproduced through the adsorption on the second type of solid phase: the organic particles (POC). The adsorption kinetic rate to the particulate humic substances ($k_{ads,POC}^*$) showed a greater variability between the three sites, and also between the experiments with the various mass of suspended sediment from a single site (variation by an order of magnitude). For the site A, the adsorption rate of lead on the POC is similar for the 2.7 and 5.0 g L⁻¹ experiments (respectively $3.9 \cdot 10^7$ and $2.3 \cdot 10^7$ L.g⁻¹.h⁻¹) and slightly decreases for the 9.4 g L⁻¹ experiment ($7.9 \cdot 10^6$ L.g⁻¹.h⁻¹). For the sites B and C, the values of $k_{ads,POC}^*$ are higher for the experiments with 5.3 and 4.9 g L⁻¹ of suspended sediments than with 1.6 and 2.3 g L⁻¹, showing a potential effect of the solid-to-liquid ratio on adsorption kinetics on strong and slow sites present on POC. Instead, desorption kinetic rates from POC ($k_{des,POC}^*$) remain quite similar for a given site (range from $2.7 \cdot 10^{-3}$ to $4.7 \cdot 10^{-3}$ h⁻¹ for site A; from $9.4 \cdot 10^{-4}$ to $5.9 \cdot 10^{-3}$ h⁻¹ for site B; from $8.3 \cdot 10^{-3}$ to $1.5 \cdot 10^{-2}$ h⁻¹ for site C), with an inter-site variability over about one order of magnitude. The kinetic readsorption of dissolved lead by uptake to POC sites showed then a slight effect of the solid-to-liquid ratio and a slight inter-site variability. Ranges of variation of the adsorption and desorption kinetic rates related to POC remain however relatively limited (they do not exceed one order of magnitude), considering the fact that sediments originated from quite contrasted reservoirs.

VI.3.5. CONCLUSION

This study evidenced the interest of long-term experiments for a better characterisation of the interactions of TMs between water and sediments in the context of resuspension events. Such experiments showed that exchanges of Pb between sediments and water can efficiently be represented by multi-compartmental kinetic model. This model is innovative since it combines thermodynamic speciation of particulate surfaces (oxides and POC), thermodynamic TM speciation in water, and kinetic modelling of exchanges between free TMs and particulate sites.

Uptake and release processes were found to be controlled by at least two successive (fast and slow) reactions that can be associated to two particulate pools (here oxides and POC). The relative contribution of fast and slow reactions respectively on the partitioning at the water-particles interface was quantified for different contexts (three sites and different sediment concentrations) through the calibration of kinetic adsorption and desorption rates. Variability in kinetic rates allowed to evaluate the effect of solid-to-liquid ratio and sediment origin on exchange kinetics at the water-particles interface. It was shown that the kinetic release of dissolved Pb by desorption or dissolution from the oxides is reproduced almost identically between the experiments, regardless solid-to-liquid ratio and sediment origin. Readsorption on the long term on POC sites is more variable, even if ranges of variation in the adsorption and desorption kinetic rates related to POC remain limited considering that tested sediments are quite contrasted.

When simulating the behaviour of TM in a reservoir submitted to resuspension events, it is therefore necessary to take into account several exchange processes and the residence time of the particulate phase downstream to the resuspension point. The model described in this paper is able to simulate transient processes and modification in the speciation of particulate TMs. It would be interesting to compare chemical time constants determined in this paper with the residence time of water and particles downstream to reservoirs. Consequently, to know whether chemical kinetics play a major role on the behaviour of TMs during their downstream transit, it would be useful to combine the chemical model developed in this paper with hydraulic and sedimentological models.

VI.4. CONCLUSION DU CHAPITRE

Le modèle de répartition cinétique des ETM entre les phases solides et la phase dissoute, développé avec Philippe Ciffroy, a fortement évolué entre le début et la fin de ce travail de thèse.

La conceptualisation du modèle comprenant actuellement deux ou trois phases solides réactives (la matière organique (POC), les oxydes et éventuellement les carbonates) est basée sur les résultats des expériences de resuspension en laboratoire, notamment sur l'évolution des éléments qui montrent une première phase de relargage suivie d'une réadsorption par les particules en suspension (augmentation puis diminution des concentrations dans la phase dissoute). C'est le cas du fer, du manganèse, du cobalt, du plomb, et de l'arsenic pour les retenues du Massif Central.

Les processus pris en compte dans le modèle ont également été contraints par les analyses de caractérisation de la phase solide des sédiments, puisque la répartition initiale des ETM entre POC, oxydes et carbonates dans les sédiments a été estimée grâce à l'extraction séquentielle et à l'extraction par le réactif ascorbate.

Deux versions du modèle ont été décrites dans ce chapitre. La première version n'intègre pas de calcul de spéciation des éléments dissous et de spéciation des surfaces solides, et nécessite donc moins de données d'entrée et d'hypothèses, la seconde version permet de faire ces calculs de spéciation à l'équilibre et aboutit à des constantes cinétiques moins dépendantes des conditions expérimentales.

La calibration des paramètres dirigeant les processus cinétiques de relargage-piégeage des ETM par le POC, les oxydes, et les carbonates dans le cas de la retenue des Mesches, permet de reproduire avec justesse l'augmentation puis la diminution des concentrations au cours du temps, et ce avec les deux versions du modèle.

D'après les premières calibrations des constantes cinétiques réalisées pour Pb, As et Co avec la version 1 sans spéciation, les valeurs des paramètres obtenues pour chaque expérience ne permettent pas de prédire précisément l'évolution de la concentration de l'élément au cours du temps si la quantité de sédiment en suspension est modifiée. Pour l'essai réalisé avec le plomb pour Rochebut par exemple, la durée pendant laquelle la concentration augmente était sous-estimée. Cette première version du modèle peut toutefois permettre d'évaluer le dépassement ou non de concentrations dissoutes seuils, les concentrations maximales prédites étant du même ordre que les concentrations maximales effectivement mesurées lors des expériences. Ce point devra être vérifié pour les autres éléments et les autres retenues. Ces essais de comparaison entre des simulations de resuspension de deux masses d'un même sédiment (une expérience pour calibrer les paramètres cinétiques, et la deuxième utilisée pour vérifier les prédictions du modèle) n'ont en effet pu être réalisés que pour l'arsenic et le plomb à Rochebut par manque de temps. La prochaine étape serait de faire le même test avec la deuxième version du modèle et les constantes calibrées pour le plomb, et pour les trois retenues.

Dans le cas où de nouveaux sites devraient être étudiés, des expériences de resuspension devront être reproduites pour calibrer les constantes cinétiques adaptées mais elles pourront très probablement être simplifiées, notamment en ne testant qu'une seule masse de sédiment en suspension. Les analyses des caractéristiques des particules solides des sédiments et de la distribution des contaminants au sein de cette phase solide devront être refaites pour fournir les données d'entrée du modèle.

CHAPITRE VII : BILAN ET PERSPECTIVES

Dans le cadre de l'évaluation du risque de dégradation de la qualité de l'eau lors des vidanges des retenues EDF, cette thèse s'est intéressée à la remobilisation des éléments traces métalliques et métalloïdes (ETM) lors de la remise en suspension de sédiments contaminés. À la différence des chasses ou des opérations de transparence, les vidanges ne sont pas destinées à améliorer la continuité du transport des sédiments ou à préserver le volume du réservoir. Leur objectif est de permettre la réalisation des travaux de maintenance, ou l'inspection complète des parties immergées du barrage lorsque cette inspection n'est pas possible avec des moyens subaquatiques.

Un protocole de remise en suspension des sédiments au laboratoire a été mis au point et appliqué aux sédiments de trois retenues : Les Mesches (Alpes Maritimes), Queuille (Puy-de-Dôme) et Rochebut (Allier). Les sédiments de ces réservoirs contiennent de fortes teneurs en certains éléments traces du fait de la proximité d'anciens sites miniers. Les caractéristiques des sédiments des Mesches diffèrent de ceux des deux autres retenues du Massif Central par leur minéralogie (présence de carbonates) et leur teneur en carbone organique particulière plus faible.

Dans ces trois retenues, les sédiments ont été prélevés à l'aide d'un carottier d'interface (0-10 cm de profondeur) et conservés dans des bocaux étanches afin de les préserver de l'oxydation. Ils ont ensuite été homogénéisés sous azote et divisés en sous-échantillons. Des expériences de resuspension de ces sédiments ont été réalisées au laboratoire dans un réacteur de trois litres agité et aéré par bullage d'air. Trois masses de sédiments en suspension, 2.7, 5 et 9.4 g/L, ont été testées avec les sédiments de la retenue des Mesches. Deux expériences de resuspension de 2 g/L et 5 g/L ont été réalisées pour chaque retenue du Massif Central (Queuille et Rochebut).

Les contaminants présents à des teneurs supérieures aux normes de qualité dans les sédiments ne sont pas forcément remobilisés et relargués dans la phase dissoute lorsque les sédiments sont remis en suspension. Le Cr, le Cd et le Zn par exemple ne sont jamais relargués pendant les expériences de resuspension et ne poseront probablement pas de risque lors des vidanges de ces trois retenues.

L'arsenic en revanche est le contaminant le plus fortement et durablement relargué lors de la resuspension, et ce pour les trois retenues. As, ainsi que Pb dans le cas de Queuille et des Mesches, sont les éléments qui pourraient se révéler problématiques pour la qualité de l'eau lors d'épisodes de resuspension des sédiments dans ces retenues. La Figure VII-1 synthétise les résultats de l'ensemble des expériences de resuspension des sédiments des trois retenues pour As et Pb.

Pour les sédiments de chaque retenue, les expériences réalisées avec des quantités différentes de sédiments donnent des résultats très reproductibles en termes d'évolution temporelle des éléments, à la fois pour les cinétiques de relargage et piégeage et pour les concentrations maximales mesurées dans la phase dissoute. Des variations de l'ordre de 2 à 9 g/L de sédiments en suspension ne devraient donc pas entraîner de changement significatif pour les concentrations des contaminants métalliques dissous pendant les vidanges, les concentrations en matières en suspension étant maintenues en dessous de 1 à 5 g/L en moyenne sur 2 heures en aval des retenues pendant ces opérations, notamment pour limiter la diminution de l'oxygène dissous.

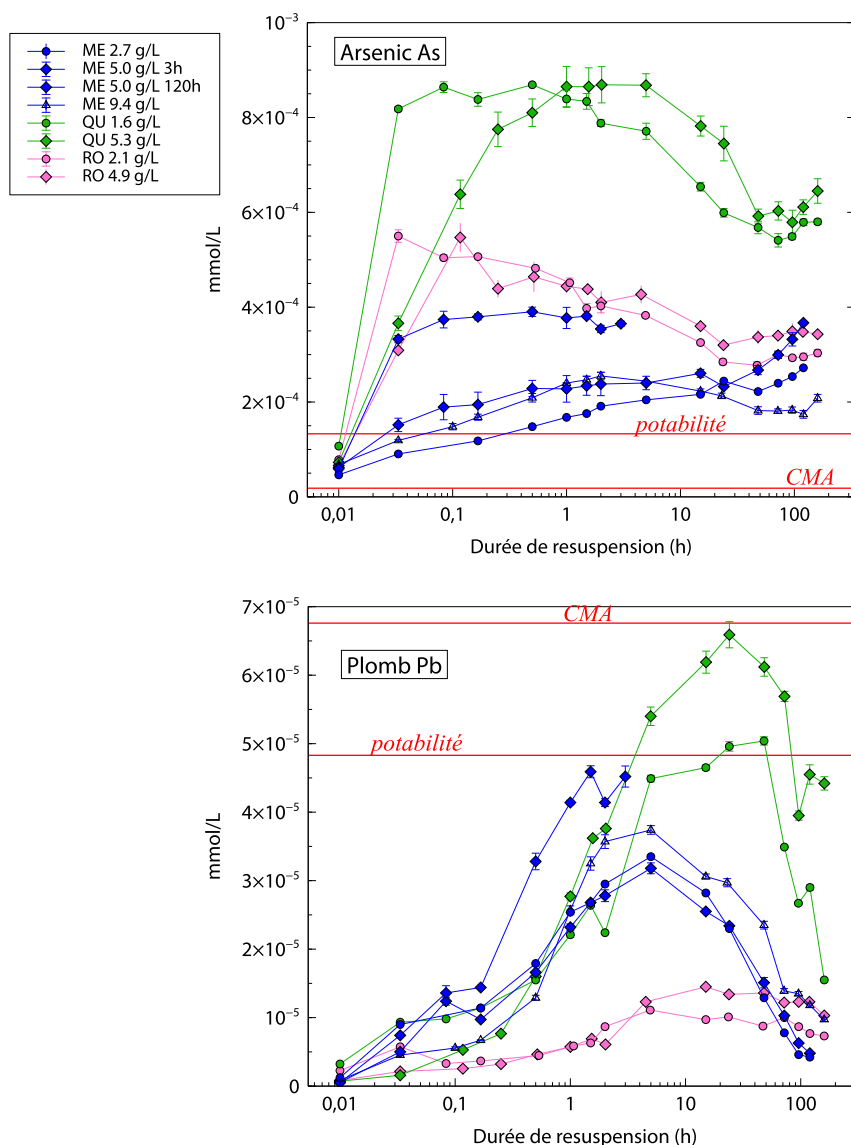


Figure VII-1: Concentrations en As et Pb (mmol/L) mesurées au cours des expériences de resuspension des sédiments des Mesches (ME), Queuille (QU) et Rochebut (RO); limites de potabilité et concentrations maximales admissibles (CMA) dans les environnements d'eau douce.

Les résultats de ces expériences de resuspension montrent également que les concentrations des ETM dissous varient pendant les premières minutes et heures de resuspension mais aussi à plus long terme pendant les jours suivants. Pour étudier les processus de relargage/piégeage des ETM pendant la resuspension des sédiments, ces deux échelles de temps sont donc nécessaires et les temps de prélèvement au cours des expériences de resuspension étaient bien adaptés.

Le pH et le potentiel redox, qui sont des paramètres majeurs contrôlant la mobilité des ETM, varient fortement dans les solutions pendant la première heure de resuspension. Après quelques minutes, l'augmentation du potentiel redox permet la précipitation des oxyhydroxydes de fer et de manganèse. Le comportement des ETM qui suivent des tendances semblables à celles de Fe et Mn dissous et qui diminuent avec la même cinétique peut être attribué à des processus de co-précipitation ou d'adsorption sur ces oxyhydroxydes nouvellement formés. C'est le cas de Co et Pb, ainsi que d'une partie de As pour Queuille et Rochebut.

Pour les sédiments des Mesches, la dissolution des carbonates, qui entraîne l'augmentation du calcium dissous et de l'alcalinité de la solution, débute à partir d'environ une heure de resuspension. Sr et Ba sont relargués avec la même cinétique.

Enfin, certains éléments, notamment As, n'atteignent pas de concentration stable mais continuent à augmenter, ou augmentent à nouveau, à la fin des expériences de resuspension (160 h, soit plus de 6 jours). Ces évolutions révèlent des processus plus lents, soit de dissolution de phases porteuses moins réactives, soit de stabilisation des ETM sous des formes dissoutes, possiblement complexées avec la matière organique. Pour mieux comprendre ces processus tardifs, il serait intéressant de caractériser plus précisément la ou les phases porteuses de l'As dans les sédiments par des méthodes de minéralogie, par exemple par μ -XRF, ainsi que de faire des mesures de la spéciation dissoute de l'arsenic.

Les expériences de resuspension des sédiments constituent une bonne méthode pour évaluer le risque de relargage des contaminants dans l'eau avant la vidange d'une retenue, ce qui n'est pas le cas des extractions séquentielles. D'après nos résultats en effet, le comportement des ETM en conditions de resuspension (relargage ou non) ne peut pas être directement déduit de la distribution des ETM entre ces fractions analytiques.

Les expériences de resuspension permettent d'identifier les éléments potentiellement les plus mobiles et ceux qui ne seront probablement pas relargués dans la phase dissoute. Le protocole expérimental permet d'étudier les cinétiques de relargage et piégeage des ETM au cours du temps, et les conditions expérimentales ont été choisies pour imiter les conditions rencontrées pendant les vidanges des retenues, notamment :

- la durée de resuspension et les quantités de matière en suspension sont de l'ordre de celles observées pendant ces opérations,
- les sédiments utilisés sont conservés humides dans des bocaux fermés, de manière à préserver leur état suboxique et la répartition des ETM entre les différents constituants des sédiments.
- le bullage d'air dans le réacteur favorise l'oxygénation pour imiter les conditions de brassage en aval d'une retenue,
- le pH évolue librement.

Pour valider les conclusions de ces expériences de laboratoire et mesurer l'importance réelle des processus de remobilisation de As et Pb, il serait nécessaire de réaliser un suivi in-situ des concentrations des éléments ciblés pendant la vidange des réservoirs étudiés. En effet plusieurs paramètres ne peuvent pas être pris en compte dans les expériences de laboratoire par rapport à une étude in-situ et pourraient modifier les concentrations des ETM. On peut ainsi s'attendre à des effets dus :

- aux caractéristiques des sédiments, qui déterminent la mobilité des ETM liés aux particules et qui peuvent varier latéralement au sein de la retenue mais également en fonction de l'épaisseur de la couche de sédiments remise en suspension. Ceci pourrait jouer également sur le potentiel redox des sédiments remobilisés.
- à une dilution pendant la vidange, puisque les solutions contenant les particules seront transportées en aval de la retenue et diluées par des affluents potentiels
- à des changements de durée de resuspension des particules qui pourrait aussi être limitée par le dépôt des sédiments.

Une vidange de la retenue des Mesches devait être suivie durant ce travail, mais elle n'a malheureusement pas pu être réalisée dans les temps. Elle est maintenant prévue pour la semaine du 14 mai 2018 (les vidanges précédentes avaient été réalisées en 1998 et 2008). J'assurerai des mesures d'ETM dissous durant cet événement, qui seront faites en complément des paramètres de suivi habituels (pH, oxygène dissous, azote ammoniacal, matières en suspension, température et conductivité). Ces mesures seront faites si possible sur plusieurs points en aval de la retenue, afin d'intégrer une évolution temporelle des concentrations avec le déplacement de la masse d'eau.

Les mesures réalisées lors des resuspensions de Queuille et Rochebut montrent que certains éléments sont en grande partie sous formes de colloïdes, notamment Fe, Mn et Pb (jusqu'à 98 %) ou As (jusqu'à 40 %), éliminés par une filtration à 0.02 μm . La présence de ces colloïdes stabilise très probablement une partie des éléments traces dans la fraction inférieure à 0.2 μm considérée comme dissoute. Cette phase colloïdale ne peut actuellement pas être prise en compte avec le modèle, mais son rôle dans les processus de mobilisation de certains ETM est probablement important et doit être pris en considération. Avec la version 2 qui inclut des calculs de spéciation à l'équilibre, ce sont les formes cationiques libres des métaux dissous (M^{2+}) qui sont considérées dans les réactions d'échange solide-dissous. Pour le plomb, les calculs de spéciation à l'équilibre au cours des expériences de resuspension donnent des ratios de concentrations de Pb^{2+}/Pb dissous total ($< 0.2 \mu\text{m}$) de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4} . Cette faible fraction de Pb^{2+} est cohérente avec les mesures qui montrent qu'une grande partie du Pb est sous forme colloïdale. Toutefois, il semble très difficile d'intégrer rapidement la phase colloïdale dans un modèle sans complexifier son application et son utilisation par les gestionnaires des retenues.

Pour améliorer les possibilités de prédiction de remobilisation des ETM pendant les vidanges des retenues, il serait nécessaire de pouvoir modéliser les processus d'échanges solide-dissous au cours de la resuspension des sédiments pour des conditions plus variées, en se basant sur des expériences de resuspension et des analyses des sédiments. Avec le modèle présenté ici pour EDF, la calibration de paramètres cinétiques décrivant les échanges des ETM entre la phase dissoute et trois types de phases solides (les oxydes, la matière organique particulaire, et les carbonates) permet maintenant de reproduire l'évolution temporelle des concentrations de type relargage-piégeage, comme celle de Pb ou Co. Il reste en revanche plus difficile de modéliser l'augmentation tardive des concentrations d'As après plusieurs jours de resuspension des sédiments.

Deux versions du modèle, et des valeurs respectives des paramètres cinétiques, ont été présentées dans ce travail. Une étape de comparaison des deux versions du modèle manque pour déterminer si la prise en compte de la spéciation des éléments dissous et des sites de surface des oxydes et de la matière organique permet d'améliorer les résultats de modélisation en cas de variation de la masse de sédiment en suspension considérée.

Une autre piste pour affiner les valeurs des constantes cinétiques calibrées à partir des données expérimentales serait de modifier les analyses de la phase solide des sédiments, qui constituent les données d'entrée du modèle. Au cours de cette thèse, ces analyses sont restées volontairement assez simples, dans le but de pouvoir les appliquer facilement à des sédiments différents provenant d'autres retenues.

Nous avons utilisé les résultats des extractions séquentielles et des extractions avec le réactif ascorbate pour calculer les quantités initiales d'ETM liées aux carbonates, aux oxydes et à la matière organique. Les extractions séquentielles ont été réalisées selon le protocole BCR-optimisé auquel une étape a été ajoutée afin de séparer la fraction échangeable de la fraction carbonatée. L'avantage du schéma BCR réside dans l'existence d'un sédiment standard (BCR-701) qui permet de valider l'application de l'analyse, mais les limites de ces techniques d'extractions chimiques sont largement décrites dans la littérature (manque de sélectivité des réactifs, réadsorption des métaux dissous pendant le protocole d'extraction, redistribution des ETM entre les fractions au cours du prétraitement des échantillons; e.g. Gleyzes et al., 2002).

D'autres techniques existent et pourraient peut-être améliorer la précision des extractions, en particulier pour la fraction oxydable qui est probablement surestimée avec notre protocole du fait du prétraitement des sédiments séchés à l'air et donc oxydés. Gorny et al. (2018) par exemple préservent l'état réduits des sédiments qu'ils étudient en réalisant les extractions (ascorbate et par HCl 1M) sous azote sur des échantillons humides. Frémion et al. (2016) appliquent deux schémas d'extraction séquentielle différents aux sédiments secs pour analyser les espèces anioniques (As) ou cationiques (métaux). Ces deux protocoles diffèrent pour quantifier l'As adsorbé ou lié aux carbonates (ce qui est intéressant pour notre modèle), en revanche, les étapes d'extraction des éléments liés aux oxyhydroxydes et à la matière organique sont identiques dans les deux protocoles.

Dans le cas de l'étude de sédiments anoxiques (ce qui n'est pas le cas des sédiments étudiés dans cette thèse, qui sont suboxiques), les AVS (Acid Volatile Sulfides) sont identifiés dans la littérature comme des phases réactives jouant un rôle majeur dans le relargage des ETM et devraient être quantifiés. Une méthode d'extraction de deux fractions de sulfures inorganiques, les AVS (Acid Volatile Sulfides : principalement FeS) et les CRS (Chromium Reducible Sulfides : la pyrite FeS₂ et le soufre élémentaire), est décrite dans Billon et al. (2001), avec une limite de détection d'environ 20 µg/g de sulfures dans les sédiments.

En conclusion de ce travail et à ce stade de développement du modèle, si la remobilisation des ETM devait être évaluée dans une autre retenue avant une vidange, une expérience de resuspension serait nécessaire afin de :

- 1) Identifier les éléments non relargués dans la phase dissoute et ceux qui sont remobilisés.
- 2) Calibrer les constantes cinétiques pour modéliser les évolutions cinétiques des éléments avec le nouveau modèle géochimique.

Pour le cas particulier de l'arsenic, les prélèvements pendant les premières heures de l'expérience de resuspension pourraient être supprimés au profit d'autres prélèvements après 8, 9 et 10 jours de resuspension. Dans le cas où une stabilisation ou une baisse des concentrations de As serait mesurée les jours suivants, l'évolution de As serait plus facile à reproduire avec le modèle tel qu'il est conçu actuellement (tendance "relargage-puis-piégeage" que l'on arrive à reproduire très précisément avec le modèle).

Les résultats des expériences réalisées avec 2, 5 ou 9 g/L de sédiments donnent des résultats proches. Il ne serait donc pas nécessaire de refaire plusieurs expériences de resuspension avec ces différentes masses. Des masses en suspensions plus variées, par exemple < 1 g/L ou > 15 g/L pourraient être utilisées dans le but de tester les limites du modèle.

RÉFÉRENCES

- Abernathy, C., Liu Y., Longfellow, D., Aposhian, H., Beck, B., Fowler B., Goyer, R., Menzer, R., Rossman, T., Thompson, C., Waalkes, L., 1999. Arsenic: health effects, mechanisms of actions, and research issues. *Environmental Health Perspectives* 107, 593-597.
- Acquavita, A., Emili, A., Covelli, S., Faganeli, J., Predonzani, S., Koron, N., Carrasco, L., 2012. The effects of resuspension on the fate of Hg in contaminated sediments (Marano and Grado Lagoon, Italy): Short-term simulation experiments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, The MIRACLE Project (Mercury Interdisciplinary Research project for Appropriate Clam farming in Lagoon Environment) 113, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.12.012>
- Agence de l'Eau Loire-Bretagne, 2007. Programme 2006: Caractérisation et suivi des masses d'eau de plans d'eau, 3, Synthèse de l'état des plans d'eau. Aquascop 5649, 97p.
- Agence de l'Eau Seine Normandie, 2013. Guide juridique et pratique sur la gestion des milieux aquatiques et humides, Fiche 9 : Le curage d'un cours d'eau. pp70-74.
- Almroth, E., Tengberg, A., Andersson, J.H., Pakhomova, S., Hall, P.O.J., 2009. Effects of resuspension on benthic fluxes of oxygen, nutrients, dissolved inorganic carbon, iron and manganese in the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Continental Shelf Research* 29, 807-818. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2008.12.011>
- Anderson, M.A., Morel, F.M.M., 1982. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. *Limnology and Oceanography* 27, 789-814. <https://doi.org/10.4319/lo.1982.27.5.0789>
- Ankley, G.T., DiToro, D.M., Hansen, D.J., Berry, W.J., 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environmental and Toxicological Chemistry* 15, 2056-2066. <https://doi.org/10.1002/etc.5620151202>
- Anschutz, P., Zhong, S., Sundby, B., Mucci, A., Gobeil, C., 1998. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments. *Limnology and Oceanography* 43, 53-64. <https://doi.org/10.4319/lo.1998.43.1.0053>
- Arnason, J.G., Fletcher, B.A., 2003. A 40+ year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA. *Environmental Pollution* 123, 383-391. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(03\)00015-0](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(03)00015-0)
- 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.
- Arrêté du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors d'une analyse de sédiments marins ou estuariens présents en milieu naturel ou portuaire.
- Atkinson, C.A., 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. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.04.068>
- Audry, S., 2003. Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde. Université de Bordeaux I, 415 p.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.05.025>
- Avila, R., Broe, R., Pereira, A., 2003. Ecolego-a toolbox for radioecological risk assessment. *Proceedings of the International Conference on the Protection from the Effects of Ionizing Radiation IAEA-CN-109/80*.
- Babbiero, C., Bouchard J.P., Poirel, A., Pereira, A., 2003. L'expérience d'Electricité de France dans la gestion du transport solide au droit des retenues. Barrages et développement durable en France, Colloque technique organisé par le Comité Français des Grands Barrages et le Ministère de l'Écologie et du Développement Durable, Session 3 : Les impacts sur les milieux physiques et biologiques, 191-211.
- Balistrieri, L.S., Blank, R.G., 2008. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in the South Fork Coeur d'Alene River, Idaho: Comparisons among chemical equilibrium models and implications for biotic ligand models. *Applied Geochemistry* 23, 3355-3371. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.06.031>

- Balls, P.W., 1989. The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in european coastal waters: A compilation of field data and comparison with laboratory studies. *Netherlands Journal of Sea Research* 23, 7–14. [https://doi.org/10.1016/0077-7579\(89\)90037-9](https://doi.org/10.1016/0077-7579(89)90037-9)
- Balzer, W., 1982. On the distribution of iron and manganese at the sediment/water interface: thermodynamic versus kinetic control. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46, 1153–1161. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90001-1)
- Baron, S., n.d. TRACES : UMR 5608, Minière de Vallauria (Alpes-Maritimes, France) [WWW Document]. URL <http://traces.univ-tlse2.fr/accueil-traces/equipes-de-recherche/metal-histoire-et-archeologie-du-metal/miniere-de-vallauria-alpes-maritimes-france--55918.kjsp> (accessed 7.8.16).
- Barranger, P., 2008. Évaluation du niveau de contamination des 4 secteurs de stockage de résidus miniers et de laverie du district de Pontgibaud (secteurs de « Pontgibaud stade », Roure/Les Rosiers, Barbecot et bassins de Pranal. *GÉODERIS* S 2008/85DE-08AUV3120, 97 p.
- Benes, P., Poliak, R., 1990. Factors affecting interaction of radiostrontium with river sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 141, 75-90. <https://doi.org/10.1007/BF02060187>
- Benes, P., Picat, P., Cernik, M., Quinault, J.-M., 1992. Kinetics of radionuclide interaction with suspended solids in modeling the migration of radionuclides in rivers. I. parameters for two-steps kinetics. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 159, 175-186. <https://doi.org/10.1007/BF02040712>
- Benoit, G., Rozan, T.F., 1999. The influence of size distribution on the particle concentration effect and trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 113–127. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00276-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00276-2)
- Bertolero, F., Pozzi, G., Sabbioni, E., Saffiotti, U., 1987. Cellular uptake and metabolic reduction of pentavalent to trivalent arsenic as determinants of cytotoxicity and morphological transformation. *Carcinogenesis*, 8, 803-808. <https://doi.org/10.1093/carcin/8.6.803>
- Bevington, P.R., Robinson, K.D., 2003. Data reduction and error analysis for the physical sciences,. *Computers in Physics* 7, 415, 3rd edn. MA: McGraw-Hill, Boston. <https://doi.org/10.1063/1.4823194>
- Billon, G., 2001. Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille. 177p.
- Billon, G., Ouddane, B., Boughriet, A., 2001. Artefacts in the speciation of sulfides in anoxic sediments. *Analyst* 126, 1805–1809. <https://doi.org/10.1039/B104704N>
- Bird, G.A., Schwartz, W.J., 1996. Distribution coefficients, K_{ds}, for iodide canadian shield lake sediments under oxic and anoxic conditions. *Journal of Environmental Radioactivity* 35, 261-269. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(96\)00062-8](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(96)00062-8)
- Bonnemaison, M., 2005. L'eau, facteur de libération de l'arsenic naturel. *Géosciences* 2, 54-59.
- Bonnet, C., 2000. Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de doctorat, Université de Metz, France.
- Bouchard, J.P., Cardinal, H., Eon, M., 1986. Influence des retenues sur le milieu aquatique. Les vidanges des retenues. Société hydrotechnique de France. XIXe Journées de l'Hydraulique Paris. Question n°V. Rapport n°5.
- Brassard, P., Kramer, J.R., McAndrew, J., Mueller, E., 1994. Metal-sediment interaction during resuspension. *Hydrobiologia* 284, 101–112. <https://doi.org/10.1007/BF00005735>
- Bril, H., Floc'h, J.P., 2001. Le devenir des métaux provenant des anciennes mines, l'exemple du massif central français. *Géologues* 130/131, 233-241.
- BRGM, 1997. Inventaire de six concessions minières de Alpes-Maritimes présentant un intérêt archéologique. Rapport BRGM R39709, 93p.
- BRGM, 2010. Résultats des caractérisations complémentaires effectuées sur différents milieux dans le district de Pontgibaud (63). Rapport Intermédiaire, RP-58571-FR. 80p.
- 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. <https://doi.org/10.1023/A:1022877120813>

- Caille, N., Tiffreau, C., Leyval, C., Morel, J.L., 2003. Solubility of metals in an anoxic sediment during prolonged aeration. *Science of The Total Environment* 301, 239–250. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00289-9](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00289-9)
- Calace, N., Liberatori, A., Petronio, B.M., Pietroletti, M., 2001. Characteristics of different molecular weight fractions of organic matter in landfill leachate and their role in soil sorption of heavy metals. *Environmental Pollution* 113, 331–339. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00186-X](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00186-X)
- Calmano, W., Hong, J., Forstner, U., 1993. Binding and mobilisation of heavy metals in contaminated sediments affected by pH and redox potential. *Water Science and Technology* 28, 223–235. <https://doi.org/10.15480/882.450>
- 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 and Technology* 36, 5328–5334. <https://doi.org/10.1021/es0115058>
- Cantwell, M.G., Burgess, R.M., 2004. Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator. *Chemosphere* 56, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.033>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.007>
- Cappuyns, V., Swennen, R., 2005. Kinetics of element release during combined oxidation and pHstat leaching of anoxic river sediments. *Applied Geochemistry* 20, 1169–1179. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.02.004>
- Cappuyns, V., Swennen, R., Devivier, A., 2006. Dredged river sediments: potential chemical time bombs? A case study. *Water Air Soil Poll* 171:49–66 <https://doi.org/10.1007/s11270-005-9012-y>
- Cappuyns, V., Swennen, R., Niclaes, M., 2007. Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb–Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration* 93, 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.10.001>
- Caria, G., Proix, N., Ciesielski, H., 2007. Dosage du carbone organique par combustion sèche après décarbonatation automatisée des sols, Institut National de la Recherche Agronomique, Les 8èmes rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de terre du COMIFER et du GEMAS.
- CFBR (Comité Français des barrages et Réservoirs), 2012 (dernière mise à jour). Documentation, Liste des grands barrages, Quelques données sur tous les grands barrages français. <http://www.barrages-cfbr.eu/BackUp/> Consulté le 7/04/2015
- Chaillou, G., Anschutz, P., Dubrulle, C., Lecroart, P., 2007. Transient states in diagenesis following the deposition of a gravity layer: dynamics of O₂, Mn, Fe and N-Species in experimental units. *Aquatic Geochemistry* 13, 157–172. <https://doi.org/10.1007/s10498-007-9013-0>
- Chapman, P.M., Wang, F.Y., Janssen, C., Persoone, G., Allen, H.E., 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 55, 2221–2243. <https://doi.org/10.1139/f98-145>
- Charriau, A., 2009. Étude de la contamination organique et métallique associée aux sédiments du district hydrographique international de l'Escaut. Thèse de doctorat, Université Lille 1, France.
- Ciffroy, P., Garnier, J.-M., Khanh Pham, M., 2001. Kinetics of the adsorption and desorption of radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in freshwater systems: experimental and modelling approaches. *Journal of Environmental Radioactivity* 55, 71–91. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(01\)00026-1](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(01)00026-1)
- Ciffroy, P., Garnier, J.-M., Benyahya, L., 2003. Kinetic partitioning of Co, Mn, Cs, Fe, Ag, Zn and Cd in fresh waters (Loire) mixed with brackish waters (Loire estuary): experimental and modelling approaches. *Marine Pollution Bulletin* 46, 626–641. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(02\)00517-9](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(02)00517-9)
- Ciffroy, P., Nia, Y., Garnier, J. M., 2011. Probabilistic multicompartamental model for interpreting DGT kinetics in sediments. *Environmental Science and Technology* 45, 22, 9558–9565. <https://doi.org/10.1021/es104221b>
- Ciffroy, P., Alfonso, B., Altenpohl, A., Banjac, Z., Bierkens, J., Brochot, C., ..., Garratt, J., 2016. Modelling the exposure to chemicals for risk assessment: a comprehensive library of multimedia and PBPK models for integration, prediction, uncertainty and sensitivity analysis – the MERLIN-Expo tool. *Science of the Total Environment* 568, 770–784. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.191>

- Ciffroy, P., Benedetti, M., 2018. A comprehensive probabilistic approach for integrating natural variability and parametric uncertainty in the prediction of trace metals speciation in surface waters. Submitted to Environmental Pollution
- Circulaire interministérielle n° 70/15 du 14 Août 1970 Modifiée par circulaire n° TE/8562 du 29 Septembre 1983 relative à l'inspection et la surveillance des barrages intéressant la sécurité publique.
- Circulaire du 8 juillet 2008 relative au contrôle de la sécurité des ouvrages hydrauliques au titre des dispositions mises en place par le décret 2007-1735 du 11 décembre 2007 (art. R. 214-112 à R. 214-147 du code de l'environnement)
- Collectif association des amis des sources, 1996. Les sources de la vallée de la minière de Valauria, Hydrogéologie du massif du Mt. BEGO (2ème partie). Chroniques des sources et fontaines N°3, 8p.
- Comber, S.D.W., Gardner, M.J., Gunn, A.M., Whalley, C., 1996. Kinetics of trace metal sorption to estuarine suspended particulate matter. Chemosphere 33, 1027–1040. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(96\)00244-5](https://doi.org/10.1016/0045-6535(96)00244-5)
- Cottard, F., 2009. Synthèse documentaire sur le district plombo-argentifère de Pontgibaud (63) - Phase 1, Rapport final. BRGM/RP-57862-FR. 37p.
- Curti, E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficients based on a review of laboratory investigations and geochemical data. Applied Geochemistry 14, 433-445. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00065-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00065-1)
- Dang, D.H., 2014. Dynamique sédimentaire et mécanismes de transferts des métaux/métalloïdes dans un écosystème contaminé : la Rade de Toulon. Thèse de doctorat, Université de Toulon. 280p.
- De Jonge, M., Teuchies, J., Meire, P., Blust, R., Bervotes, L., 2012. The impact of increased oxygen conditions on metal-contaminated sediments part I: effects on redox status, sediment geochemistry and metal bioavailability. Water Research 46, 2205-2214. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.052>
- Devallois, V., 2009. Transfert et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Thèse de doctorat, Université de Provence. 304p.
- Dhanakumar, S., Solaraj, G., Mohanraj, R., 2015. Heavy metal partitioning in sediments and bioaccumulation in commercial fish species of three major reservoirs of river Cauvery delta region, India. Ecotoxicology and Environmental Safety 113, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.11.032>
- Dictor, M., Baranger, P., Chéry, L., Michel, K., Barbier, J., Clozel, B., Touzé, S., Le Gall, A., Brosselin, P., 2004. Synthèse des travaux de R&D en France (1999-2004) sur la thématique Arsenic. BRGM/RP-53252-FR, 130p.
- Di Nanno, M.P., Curutchet, G., Ratto, S., 2007. Anaerobic sediment potential acidification and metal release risk assessment by chemical characterization and batch resuspension experiments. Journal of Soils and Sediments 7, 187-194. <https://doi.org/10.1065/jss2007.04.220>
- Directive 2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. Le parlement européen et le conseil de l'union européenne. Journal officiel de l'Union européenne.
- Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. Journal officiel des Communautés européennes.
- Du, J., Jing, C., Duan, J., Zhang, Y., Hu, S., 2014. Removal of arsenate with hydrous ferric oxide coprecipitation: effect of humic acid. Journal of Environmental Sciences 26, 240-247. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(13\)60437-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60437-4)
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1985. Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high Sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics, and modeling. Journal of Colloid and Interface Science 2, 588-598. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(86\)90130-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(86)90130-X)
- Dzombak, D.A., Morel, F.M.M., 1990. Surface complexation modelling: hydrous ferric oxide. Wiley-Interscience, New York
- EDF (Electricité de France), CIH-Service Environnement, 2007. Demande d'autorisation de vidange de la retenue des Mesches de 2008.
- EDF (Electricité de France), 2011, 2013. La production d'électricité d'origine hydraulique, note d'information. 7p
- EDF (Electricité de France), 2012 a. EDF Production Méditerranée, 1er producteur d'énergie renouvelable en région Provence-Alpes-Côte d'Azur, Dossier de presse, 18p.

- EDF (Electricité de France), 2012 b. La production hydraulique d'EDF en Provence-Alpes-Côte d'Azur, plaquette, 26p.
- EDF, 2014. Rapport: Analyse de sédiments sur la Sioule, Retenues de Fades et Queuille, Juin 2013, H-44200961-2014-000037. 40p.
- Elderfield, H., McCaffrey, R., Luedtke, N., Bender, M., Truesdale, V., 1981. Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediments. *American Journal of Science* 281, 1021–1055. <https://doi.org/10.2475/ajs.281.8.1021>
- Engel, D.W., Sunda, W.G., 1979. Toxicity of cupric ion to eggs of the spot *Leiostomus xanthurus* and the Atlantic silverside *Menidia menidia*. *Marine Biology* 50, 2, 121-126. <https://doi.org/10.1007/BF00397816>
- Fakour, H., Lin, T.-F., 2014. Experimental determination and modeling of arsenic complexation with humic and fulvic acids. *Journal of Hazardous Materials* 279, 569-578. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.039>
- Fathollahzadeh, H., Kaczala, F., Bhatnagar, A., Hogland, W., 2015. Significance of environmental dredging on metal mobility from contaminated sediments in the Oskarshamn Harbor, Sweden. *Chemosphere* 119, 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.008>
- Ferdelman, T.G., 1988. The distribution of sulfur, iron, manganese, copper and uranium in salt marsh sediment cores as determined by sequential extraction methods. Dissertation, University of Delaware
- 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. *Environ Toxicol Chem* 35, 676–686. <https://doi.org/10.1002/etc.3225>
- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*. 4, 823–857. <https://doi.org/10.1039/B207574C>
- Formation d'Autorité Environnementale du Conseil général de l'environnement et du développement durable, 2015. Avis délibéré de l'Autorité environnementale sur le projet de mise en sécurité du site de résidus de traitement de minerai de plomb argentifère de Roure-les-Rosiers (63). n°Ae : 2014-53. 19p.
- Forstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., 1989. Studies on the transfer of heavy metals between sedimentary phases with a multi-chamber device: combined effects of salinity and redox variation. *Marine Chemistry* 28, 145-158. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90192-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90192-8)
- Fortin, D., 1992. Caractérisation chimique et microscopique des oxyhydroxydes de fer naturels formés "in situ" dans les sédiments lacustres. Thèse de doctorat, Université du Québec. 269p.
- Frémion, F., Courtin-Nomade, A., Bordas, F., Lenain, J.-F., Jugé, P., Kestens, T., Mourier, B., 2016. Impact of sediments resuspension on metal solubilization and water quality during recurrent reservoir sluicing management. *Science of The Total Environment* 562, 201-215. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.178>
- Gambrell, R.P., Khalid, R.A., Verloo, M.G., Patrick, W.H., 1977. Transformations of heavy metals and plan nutrients in dredged sediments as affected by oxidation/reduction potential and pH. II. Materials and methods/results and discussion, Final report. U.S. Army Corps of Engineers, Dredged Material Research Program, Rep. D-77-4, Vicksburg, MS, 339 p.
- Garnier, J.-M., Ciffroy, P., Benyahya, L., 2006. Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter. *Science of The Total Environment* 366, 350–360. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.07.015>
- Gay Environnement, 2002. Etude de l'impact sur l'hydrosystème de la gestion adaptée des barrages au transport solide des rivières - Bilan de 5 années de suivi des opérations de transparence (1996 – 2000). Agence de l'Eau Adour-Garonne et EDF. 71p
- Gerringa, L., 1990. Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. *Marine Chemistry* 29, 355–374. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(90\)90023-6](https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90023-6)
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry* 21, 451–467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9)
- Gómez Ariza, J.L., Giráldez, I., Sánchez-Rodas, D., Morales, E., 2000. Selectivity assessment of a sequential extraction procedure for metal mobility characterization using model phases. *Talanta* 52, 545–554. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00410-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00410-0)

- Gorny, J., Billon, G., Noiriél, C., Dumoulin, D., Lesven, L., Madé, B., 2018. Redox behaviour of arsenic in the surface sediments of the Marque River (Northern France). *Journal of Geochemical Exploration* 188, 111–122. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.021>
- Gosse, P., 1991. Prévion et reconstitution par modélisation numérique des concentrations de matières en suspension et d'oxygène dissous dans le Blavet à la fin de la vidange décennale du lac de Guerlédan (septembre 1985). *Hydroécologie Appliquée*, Tome 3, 257-300.
- Gouzy, A., Brignon, J.M., 2008. Arsenic et composés inorganiques : panorama des principaux émetteurs. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS, 64 p.
- GPMR (Grand Port Maritime de Rouen) - Vallée de Seine, 2007. Projet d'amélioration des accès maritimes du port de Rouen- Sédiments de dragage: référentiels et analyses.
- GPMR (Grand Port Maritime de Rouen), 2011. Dragage d'entretien du chenal d'accès au port de Rouen et Vieux-Port, Document d'incidences. Présentation du projet (p27-62); Chapitre 2 (Analyse des effets du projet sur l'environnement) et Chapitre 5 (Compatibilité avec les documents de gestion des eaux) (p147-179). UPG / 05431C.
- Gustafsson, J., 2001. Modelling competitive anion adsorption on oxide minerals and an allophane-containing soil. *European Journal of Soil Science* 52, 4. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2389.2001.00414.x>
- Gustafsson, J.P., Berggren Kleja, D., 2005. Modeling salt-dependent proton binding by organic soils with the NICA-Donnan and Stockholm Humic models. *Environmental Science and Technology*, 39, 5372-5377. <https://doi.org/10.1021/es0503332>
- Hagège, A., Huynh, T.N.S., 2013. Électrophorèse capillaire - Appareillage, P3366, Mesures - Analyses. Techniques d'analyse. Techniques de l'Ingénieur.
- Hem, J.D., 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, 527–538. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(77\)90290-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(77)90290-3)
- Hirano, S., Cui, X., Li, S., Kanno, S., Kobayashi, Y., Hayakawa, T., Shraim, A., 2003. Difference in uptake and toxicity of trivalent and pentavalent inorganic arsenic in rat heart microvessel endothelial cells. *Archives of Toxicology* 77, 305-312. <https://doi.org/10.1007/s00204-003-0447-x>
- Hirst, J.M., Aston, S.R., 1983. Behaviour of copper, zinc, iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 16, 549–558. [https://doi.org/10.1016/0272-7714\(83\)90085-9](https://doi.org/10.1016/0272-7714(83)90085-9)
- Ho, H.H., Swennen, R., Cappuyns, V., Vassilieva, E., Van Gerven, T., Tran, T.V., 2012. Potential release of selected trace elements (As, Cd, Cu, Mn, Pb and Zn) from sediments in Cam River-mouth (Vietnam) under influence of pH and oxidation. *Science of The Total Environment* 435-436, 487-498. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.07.048>
- Huang, J., Ge, X., Yang, X., Zheng, B., Wang, D., 2012. Remobilization of heavy metals during the resuspension of Liangshui River sediments using an annular flume. *Chinese Science Bulletin* 57, 3567–3572. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-5370-1>
- 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, 2692–2702. <https://doi.org/10.1039/C4EM00387J>
- Hwang, K.-Y., Kim, H.-S., Hwang, I., 2011. Effect of resuspension on the release of heavy metals and water chemistry in anoxic and oxic sediments. *Clean Soil Air Water* 39, 908–915. doi:10.1002/clen.201000417
- Iman, R.L., Conover, W.J., 1982. A distribution-free approach to inducing rank correlation among input variables. *Community Statistical Simulation Computation* 11, 311-334. <https://doi.org/10.1080/03610918208812265>
- INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), 2015. Valeur Guide Environnementale, Arsenic et ses dérivés inorganiques, version 2 DRC-15-136849-12772A.
- Jacquemin, P., 2014. Mise en sécurité d'anciens sites miniers pollués : cas des mines d'or du Châtelet (Creuse) et de plomb zinc de Carnoulès (Gard). *Géologues* 181, 112p.
- Jain, C.K., Ali, I., 2000. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* 34, 4304-4312. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00182-2)

- Jansen, R.B., 1980. Dams and public safety, a water resources technical publication, U.S. department of Interior, Water and Power Resources Service, (USBR) Denver, CO.
- Jigorel, A., Morin, J.P., 2003. La vidange du barrage de Kerne Uhel sur le Blavet: impact sur le milieu (Côtes d'Armor, France). Comité Français des Grands Barrage, pp151-162.
- Johan, Z., Marcoux, E., Bonnemaïson, M., 1989. Arsénopyrite aurifère: Mode de Substitution de Au dans la structure de Fe-As-S. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences 308 (II), 185-191.
- Kalnejais, L., 2005. Mechanisms of metal release from contaminated coastal sediments. Massachusetts Institute of Technology and Woods Hole Oceanographic Institution. 238p.
- Kalnejais, L., Martin, W., Signell, R., Bothner, M., 2007. The role of sediment resuspension in the remobilization of particulate-phase metals from coastal sediments. Environmental Science and Technology 41, 2282–2288. <https://doi.org/10.1021/es061770z>
- Kalnejais, L.H., Martin, W.R., Bothner, M.H., 2010. The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. Marine Chemistry 121, 224–235. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.05.002>
- Kim, N.D., Fergusson, J.E., 1991. Effectiveness of a commonly used sequential extraction technique in determining the speciation of cadmium in soils. Science of The Total Environment 105, 191–209. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(91\)90341-B](https://doi.org/10.1016/0048-9697(91)90341-B)
- Kondolf, G.M., Gao, Y., Annandale, G.W., Morris, G.L., Jiang, E., Zhang, J., Cao, Y., Carling, P., Fu, K., Guo, Q., Hotchkiss, R., Peteuil, C., Sumi, T., Wang, H.-W., Wang, Z., Wei, Z., Wu, B., Wu, C., Yang, C.T., 2014. Sustainable sediment management in reservoirs and regulated rivers: Experiences from five continents. Earth's Future 2, 256–280. <https://doi.org/10.1002/2013EF000184>
- Kononets, M.Y., Pakhomova, S.V., Rozanov, A.G., Proskurnin, M.A., 2002. Determination of soluble iron species in seawater using ferrozine. Journal of Analytical Chemistry 57, 586–589. <https://doi.org/10.1023/A:1016269832258>
- Kostka, J.E., Luther, G.W., 1994. Partitioning and speciation of solid phase iron in saltmarsh sediments. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 1701-1710. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90531-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90531-2)
- Kristensen, E., 2000. Organic matter diagenesis at the oxic/anoxic interface in coastal marine sediments, with emphasis on the role of burrowing animals. Hydrobiologia 426, 1-24. <https://doi.org/10.1023/A:1003980226194>
- Kumari, B., Kumar, V., Sinha, A.K., Ahsan, J., Ghosh, A.K., Wang, H., DeBoeck, G., 2017. Toxicology of arsenic in fish and aquatic systems. Environ Chem Lett 15, 43–64. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0588-9>
- Lanteaume, M., Radulescu, N., Gravos, M., Féraud, J., 1990. Notice explicative, Carte géologique France (1/50 000), feuille Vièze-Tende (948). Éditions du BRGM, Orléans ,129 p. Carte géologique par LANTEAUME M. et al. (1991).
- Laperche, V., Bodéan, F., Dictor, M., Baranger, P., 2003. Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 91 p.
- Liu, C.-C., Maity, J.P., Jean, J.-S., Li, Z., Kar, S., Sracek, O., Yang, H.-J., Chen, C.-Y., Reza, A.H.M.S., Bundschuh, J., Lee, C.-Y., 2013. The geochemical characteristics of the mud liquids in the Wushanting and Hsiaokunshui Mud Volcano region in southern Taiwan: Implications of humic substances for binding and mobilization of arsenic. Journal of Geochemical Exploration 128, 62–71. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.006>
- Lin, T.Y., Hafeznezami, S., Rice, L., Lee, J., Maki, A., Sevilla, T., Stahl, M., Neumann, R., Harvey, C., Suffet, I.H. (Mel), Badruzzaman, A.B.M., Jay, J.A., 2017. Arsenic oxyanion binding to NOM from dung and aquaculture pond sediments in Bangladesh: Importance of site-specific binding constants. Applied Geochemistry 78, 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.12.026>
- Lofts, S., Tipping, E., Hamilton-Taylor, J., 2008. The Chemical Speciation of Fe(III) in Freshwaters. Aquat Geochem 14, 337–358. <https://doi.org/10.1007/s10498-008-9040-5>
- Loizeau, J.L., Wildi, W., 2007. Aspects sédimentaires du la gestion du barrage de Verbois. Rapport, Services Industriels de Genève et Service de l'écologie de l'eau de l'état de Genève. 40p

- Louriño-Cabana, B., Lesven, L., Billon, G., Denis, L., Ouddane, B., Boughriet, A., 2012. Benthic exchange of sedimentary metals (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn) in the Deûle River (Northern France). *Environmental Chemistry* 9, 485–494. <https://doi.org/10.1071/EN12046>
- Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms-A review. *The Science of the Total Environment* 28, 1-22. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(83\)80004-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(83)80004-7)
- Luoma, S.N., Rainbow, P.S., 2008. Metal contamination in aquatic environments, Science and lateral management. Cambridge University Press, New-York. 573p.
- 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. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>
- Mahmood, K., 1987. Reservoir sedimentation: impact, extent, and mitigation. Technical paper (No. PB-88-113964/XAB; WORLD-BANK-TP-71). International Bank for Reconstruction and Development, Washington, DC (USA).
- Malavoi, J.R., Garnier, C.C., Landon, N., Recking, A., Baran, Ph., 2011. Éléments de connaissance pour la gestion du transport en rivière. Chapitre: Orientations générales de gestion et de restauration. ONEMA Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques. 16p.
- Malcolm, R., 1985. Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: Sons JWA (ed) *Humic substances in soil, sediment, and water: geochemistry, isolation, and characterization*. New York, pp 181-209
- 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. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>
- Manlius N., Battaglia-Brunet F., Michel C., 2009. Pollution des eaux par l'arsenic et acceptabilité des procédés de biotraitement. BRGM/RP-57640-FR. 173 p.
- Mari, D., Mari, G., 1982. Mines et minéraux des Alpes-Maritimes. 1 vol., éd. Serre, Nice.
- Marroncle, J.L., 2004. District plombo-argentifère de Pontgibaud (63). Concession de Barbecot, de Combes et de Roure: inventaire des vestiges miniers et préconisations de mise en sécurité. Rapport BRGM/RP-53513-FR. 296p.
- McArthur, J.M., Banerjee, D.M., Hudson-Edwards, K.A., Mishra, R., Purohit, R., Ravenscroft, P., Cronin, A., Howarth, R.J., Chatterjee, A., Talukder, T., Lowry, D., Houghton, S., Chadha, D.K., 2004. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Applied Geochemistry* 19, 1255–1293. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.02.001>
- McKinley, J.P., Jenne, E.A., 1991. Experimental investigation and review of the “solids concentration” effect in adsorption studies. *Environmental Science and Technology* 25, 2082–2087. <https://doi.org/10.1021/es00024a015>
- Mehmood, A., Hayat, R., Wasim, M., Akhtar, M.S., 2009. Mechanisms of arsenic adsorption in calcareous soils. *Journal of Agriculture and biological Sciences* 1, 59-65.
- Miller, W.P., Martens, D.C., Zelazny, L.W., 1986. Effect of Sequence in Extraction of Trace Metals from Soils 1. *Soil Science Society of America Journal* 50, 598. <https://doi.org/10.2136/sssaj1986.03615995005000030011x>
- Miller, J.R., Orbock Miller, S.M., 2007. Contaminated rivers: an overview. In: Miller, J.R., Orbock Miller, S.M. (Eds.), *Contaminated rivers. A geomorphological-geochemical approach to site assessment and remediation*. Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 1–31.
- MISEN (Mission Inter-Services de l'Eau et de la Nature du Puy-de-Dôme), 2012. Bilan d'activité 2011 et Programme 2012 présenté devant le comité stratégique de la MISEN.
- Monnin, C., Ramboz, C., 1996. The anhydrite saturation index of the ponded brines and sediment pore waters of the Red Sea deeps. *Chemical Geology* 127, 141–159. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00069-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00069-0)
- Monnin, L., Ciffroy, P., Garnier, J.-M., Ambrosi, J.-P., Radakovitch, O., 2018. Remobilization of trace metals during laboratory resuspension of contaminated sediments from a dam reservoir. *Journal of Soils and Sediments*, in press, 1-18. <https://doi.org/10.1007/s11368-018-1931-5>

- Morin, G., Juillot, F., Casiot, C., Bruneel, O., Personne, J.-C., Elbaz-Poulichet, F., Nicolli, H.B., Suriano, J.M., Gomez Peral, M.A., Ferpozzi, L.H., Baleani, O.A., 1989. Groundwater contamination with arsenic and other trace elements in an area of the pampa, Province of Córdoba, Argentina. *Environmental Geology and Water Sciences* 14, 3-16. <https://doi.org/10.1007/BF01740581>
- Morse, J.W., 1994. Interactions of trace metals with authigenic sulfide minerals: implications for their bioavailability. *Marine Chemistry* 46, 1-6. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90040-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90040-X)
- Müller, J., Ruppert, H., Muramatsu, Y., Schneider, J., 2000. Reservoir sediments - a witness of mining and industrial development (Malter Reservoir, eastern Erzgebirge, Germany). *Environmental Geology* 39, 1341–1351. <https://doi.org/10.1007/s002540000117>
- Nia, Y., Garnier, J. M., Rigaud, S., Hanna, K., Ciffroy, P., 2011. Mobility of Cd and Cu in formulated sediments coated with iron hydroxides and/or humic acids: A DGT and DGT-PROFS modeling approach. *Chemosphere* 85, 9, 1496-1504. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.08.045>
- O'Connor, D.J., Connolly, J.P., 1980. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Research* 14, 1517–1523. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90018-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90018-4)
- OMS, 1994. Directives de qualité pour l'eau de boisson, Deuxième édition, Volume 1: Recommandations. OMS, Genève, 204 p.
- Palmieri, A., Shah, F., Dinar, A., 2001. Economics of reservoir sedimentation and sustainable management of dams. *Journal of Environmental Management* 61, 149–163. <https://doi.org/10.1006/jema.2000.0392>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to phreeqc (version 2) A computer program for speciation, Batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, USGS.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J., 2013, Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available at <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- Paul, C.J., Ford, R.G., Wilkin, R.T., 2009. Assessing the selectivity of extractant solutions for recovering labile arsenic associated with iron (hydr)oxides and sulfides in sediments. *Geoderma* 152, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.05.026>
- Peltier, E., Dahl, A.L., Gaillard, J.-F., 2005. Metal Speciation in Anoxic Sediments: When Sulfides Can Be Construed as Oxides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 311–316. <https://doi.org/10.1021/es049212c>
- 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. <https://doi.org/10.1007/BF02406891>
- Peterson, M.L., Carpenter, R., 1986. Arsenic distributions in porewaters and sediments of Puget Sound, Lake Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B.C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 353–369. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90189-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90189-4)
- Pidon, A., Niemiec, D., Sabourault, P., 2016. Mise en sécurité d'un dépôt de résidus de traitement de minerai de plomb-argentifère, Pontgibaud, Auvergne. Journées Nationales de Géotechnique et de Géologie de l'Ingénieur, Juillet 2016, Nancy, France. 8p.
- Poirel, A., 2001. La gestion des sédiments par chasse (1): retour d'expérience sur quelques aménagements hydrauliques alpins. *La Houille Blanche* 55–61.
- Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Surface Chemistry and Dissolution Kinetics of Divalent Metal Carbonates. *Environ. Sci. Technol.* 36, 426–432. <https://doi.org/10.1021/es010925u>
- Postel, S.L., Daily, G.C., Ehrlich, P.R., 1996. Human Appropriation of Renewable Fresh Water. *Science* 271, 785–788. <https://doi.org/10.1126/science.271.5250.785>
- Poupart, M., Royet, P., 2001. La surveillance des grands barrages. Colloque Technique du Comité Français des Barrages et Réservoirs, Aix-en-Provence.
- Qiang, T., Xiao-quan, S., Zhe-ming, N., 1994. Evaluation of a sequential extraction procedure for the fractionation of amorphous iron and manganese oxides and organic matter in soils. *Science of The Total Environment* 151, 159–165. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(94\)90172-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90172-4)

- Quevauviller, P., 2007. Fractionnement d'éléments pour étude dans l'environnement. *Techniques de l'ingénieur*, pp 3854.
- Rambaud, J., Clair, M., Sandret, J., Frau, J.P., Khalanski, M., Ricard, C., 1988. Expérience acquise dans les vidanges de retenues par Electricité de France et la Compagnie Nationale du Rhône. *Commision Internationale des Grands Barrages*, seizième congrès des grands barrages, San Fransisco.
- Rauret, G., 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta* 46, 449-455. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00406-2)
- Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2889–2896. <https://doi.org/10.1021/es0112801>
- Annandale, G.W., Dinar, A., Shah, F., Kawashima, S., Palmieri, A., Johndrow, T.B., 2003. RESCON approach (No. 34954). The World Bank. <http://documents.worldbank.org/curated/en/819541468138875126/RESCON-approach>
- Rigaud, S., Radakovitch, O., Couture, R.-M., Deflandre, B., Cossa, D., Garnier, C., Garnier, J.-M., 2013. Mobility and fluxes of trace elements and nutrients at the sediment–water interface of a lagoon under contrasting water column oxygenation conditions. *Applied Geochemistry* 31, 35–51. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.12.003>
- Roberts, D.A., 2012. Causes and ecological effects of resuspended contaminated sediments (RCS) in marine environments. *Environment International* 40, 230–243. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.11.013>
- Ryan, P., 2014. *Environmental and Low Temperature Geochemistry*, 1 edition. ed. Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex ; Hoboken, NJ. 416p.
- SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) de la Sioule, État des lieux de la ressource en eau, des milieux aquatiques et des usages du SAGE Sioule, Validé le 3 février 2009
- SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) de la Sioule, Évaluation environnementale, Adoptée par la CLE du 14 mars 2012.
- SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) Cher Amont (2013), Évaluation environnementale, version validée par la Commission Locale de l'Eau le 27/09/2013.
- SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) de la Sioule, PAGD (Plan d'Aménagement et de Gestion Durable), Approuvé par arrêté inter-préfectoral du 5 février 2014.
- Saulnier, I., Mucci, A., 2000. Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry* 15, 191-210. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00034-7)
- Schell, W.R., Sanchez, A.L., Sibley, T.H., Clayton, J.R., 1980. Distribution coefficients for radionuclides in aquatic environments. III. Adsorption and desorption studies of ¹⁰⁶Ru, ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ⁸⁵Sr and ²³⁷Pu in marine and freshwater systems. Report of the Office of Nuclear Regulatory Research NUREG/CR-0803.
- Schoonen, M.A.A., Barnes, H.L., 1991. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: II. Via FeS precursor below 100°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1505-1514.
- SDAGE (Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux) Rhône-Méditerranée, 2010-2015. Plan d'action du bassin Rhône-Méditerranée pour la pollution par les PCB - Recommandations relatives aux travaux et opérations impliquant des sédiments aquatiques potentiellement contaminés V2.0. Document principal, 1-37, et Annexes techniques 117-184. Fiche Milieu A6 Barrage: Chasses et curages, 73-80. Consulté le 26 janvier 2013 sur http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/usages-et-pressions/pollution_PCB/sediments.php
- SedNet, European Sediment Research Network, 2004. Contaminated sediments in European river basins. 69p.
- Simpson, S.L., Apte, S.C., Batley, G.E., 2000. Effect of short-term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead, and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environmental Science and Technology* 34, 4533-4537. <https://doi.org/10.1021/es991440x>
- Simpson, S.L., Batley, G.E., 2003. Disturbances to metal partitioning during toxicity testing of iron(II)-rich estuarine pore waters and whole sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 424–432. <https://doi.org/10.1002/etc.5620220225>
- Sjöstedt, C.S., Gustafsson, J.P., Köhler, S.J., 2010. Chemical Equilibrium Modeling of Organic Acids, pH, Aluminum, and Iron in Swedish Surface Waters. *Environmental Science and Technology* 44, 8587–8593. <https://doi.org/10.1021/es102415r>

- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5)
- Sposito, G., 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 277 pp.
- Stephens, S.R., Alloway, B.J., Parker, A., Carter, J.E., Hodson, M.E., 2001. Change in the leachability of metal from dredged canal sediments during drying and oxidation. *Environmental pollution* 114, 407-413. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00231-1](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00231-1)
- Stone, M., Marsalek, J., 1996. Trace metal composition and speciation in street sediment: Sault Ste. Marie, Canada. *Water, Air, and Soil Pollution* 87, 149-169. <https://doi.org/10.1007/BF00696834>
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. *Aquatic Chemistry*. 3rd ed. Wiley-Interscience Publication, New York.
- Sumi, T., Okano, M., Takata, Y., 2004. Reservoir sedimentation management with bypass tunnels in Japan, in *Proceedings of 9th International Symposium on River Sedimentation*, ii, pp. 1036-1043, Yichang, China.
- Sunda, W.G., Guillard, R.R., 1976. Relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Research*, 34, 511-529. <https://doi.org/10.1575/1912/1275>
- Sundby, B., Anderson, L.G., Hall, P.O.J., Iverfeldt, Å., van der Loeff, M.M.R., Westerlund, S.F.G., 1986. The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1281-1288. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90411-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90411-4)
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Magnier, A., Lesven, L., Gao, Y., Baeyens, W., Ouddane, B., Dumoulin, D., Billon, G., 2014. Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments. *Science of The Total Environment* 470-471, 600-607. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.015>
- Syvitski, J.P.M., Vörösmarty, C.J., Kettner, A.J., Green, P., 2005. Impact of humans on the flux of terrestrial sediment to the global coastal ocean. *Science*, 308, 376-380. <https://doi.org/10.1126/science.1109454>
- Taverna, M., Le Potier, I., Morin, P., 2003. *Électrophorèse capillaire- Principe. Réf:P3365. Mesures-Analyses/ Techniques d'analyse. Techniques de l'Ingénieur*.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., 1987. Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia*, 149, 43-52. <https://doi.org/10.1126/science.1109454>
- 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* 60, 387-404.
- Tipping, E., 1994. WHAMC—a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers and Geosciences*, 20, 973-1023.
- Turner, A., Millward, G.E., Bale, A.J., Morris, A.W., 1993. Application of the K_d concept to the study of trace metal removal and desorption during estuarine mixing. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 36, 1-13. <https://doi.org/10.1006/ecss.1993.1001>
- UNESCO, 1978. *World Water Balance and Water Ressources of the Earth*, Leningrad.
- Vink, J.P.M., 2009. The origin of speciation: Trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation. *Environmental Pollution* 157, 519-527. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.037>
- Vink, J.P.M., van Zomeren, A., Dijkstra, J.J., Comans, R.N.J., 2017. When soils become sediments: Large-scale storage of soils in sandpits and lakes and the impact of reduction kinetics on heavy metals and arsenic release to groundwater. *Environmental Pollution* 227, 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.016>
- Viollier, E., Inglett, P.W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N., Van Cappellen, P., 2000. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Applied Geochemistry* 15, 785-790. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00097-9)
- VNF (Voies Navigables de France, Direction Territoriale Centre Bourgogne), 2014. *Réhabilitation du barrage de Pont-et-Massène (21), Étude d'impact*. 167p.

- 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. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2013.07.012>
- Warren, J.K., 2006. *Evaporites: Sediments, resources and hydrocarbons*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1041p.
- White, W.R., 2001. *Evacuation of Sediments from Reservoirs*. London: Thomas Telford.
- Wilkin, R.T., Ford, R.G., 2006. Arsenic solid-phase partitioning in reducing sediments of a contaminated wetland. *Chemical Geology* 228, 156–174. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.11.022>
- World Commission on Dams, 2000. *Dams and Development, a new framework for decision-making*. The Report of the World Commission on Dams, Earthscan Publications, London.
- World Health Organization (WHO), 2011. *Guidelines for drinking-water quality*, 4th edn.
- Ye, S., Laws, E.A., Gambrell, R., 2013. Trace element remobilization following the resuspension of sediments under controlled redox conditions: City Park Lake, Baton Rouge, LA. *Applied Geochemistry* 28, 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.09.008>
- Zheng, S., Wang, P., Wang, C., Hou, J., Qian, J., 2013. Distribution of metals in water and suspended particulate matter during the resuspension processes in Taihu Lake sediment, China. *Quaternary International, Climate and Vegetation Dynamics, eastern Asia* 286, 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.quaint.2012.09.003>
- Zoumis, T., Schmidt, A., Grigorova, L., Calmano, W., 2001. Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of The Total Environment* 266, 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00740-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00740-3)