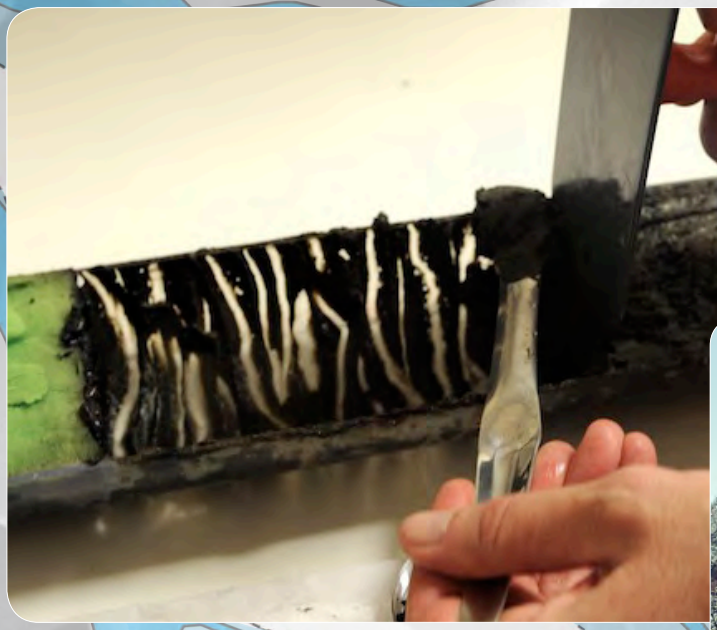
La contamination métallique des sédiments

Améliorer la surveillance de la qualité des milieux aquatiques



Ce fascicule comporte une synthèse de l'état des connaissances concernant la contamination métallique des sédiments dans les cours d'eau et des préconisations pouvant contribuer à l'amélioration de la surveillance.

Pour illustrer ce fascicule, des exemples sont tirés d'études scientifiques, portant sur le bassin de la Loire réalisées par le laboratoire GéoHydrosystèmes COntinentaux de l'Université François Rabelais de Tours.

UNIVERSITÉ FRANÇOIS - RABELAIS TOURS

Laboratoire GéHCO
EA 6293, Tours

Rédaction :

Marc Desmet et Cécile Grosbois, Professeurs à l'Université François-Rabelais de Tours
Elie Dhivert, Docteur de l'Université de Tours; Gérant du bureau d'étude ANTHROPO-SED

Conception graphique :

Violette Antigny, Médiatrice scientifique et artistique, Artefacts Tours

Ce fascicule a été réalisé grâce au soutien financier de l'agence de l'eau Loire Bretagne.

Mots-clés : sédiments, composition chimique, surveillance, contamination métallique, systèmes fluviaux, processus hydrosédimentaires, archive sédimentaire.

Remerciements

Nous tenons à remercier tous nos collègues chercheurs et enseignants-chercheurs pour leur collaboration fructueuse, la Zone Atelier Loire (ZAL Loire), l'Etablissement Public Loire (EP Loire), l'EA 4330 GRESE (Groupement Recherche Eau Sol Environnement, Université de Limoges), l'UMR 5805 EPOC (Environnements et Paléoenvironnement Océaniques, Université de Bordeaux), l'UMR 7285 IC2MP (Institut de Chimie des Milieux et Matériaux, Université de Poitiers) et l'UMR 8212 LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur- Yvette). Nous remercions également Gaël Dorso (agence de l'eau Loire-Bretagne) pour sa relecture attentive et pertinente.

Le Laboratoire de recherche GéHCO

Le laboratoire GéHCO (GéoHydrosystèmes COntinentaux, EA 6293, Université François Rabelais, Tours) est une unité de recherche en Sciences de la Terre et en Environnement fondée en 2012. Ses thématiques de recherches s'organisent autour de deux axes :

- *Changements hydrologiques et biogéochimiques - qui traite des problématiques de changement climatique, d'usage et de pressions dans les corridors fluviaux.*
- *Dynamique, sources et transfert particulaire - qui s'intéresse à la dynamique des versants et des réseaux fluviatiles, et à leur connectivité.*

Depuis plusieurs années, le laboratoire GéHCO porte des projets de recherche qui ont pour objectifs de reconstituer l'évolution à long terme des contaminations métalliques et organiques dans le bassin de la Loire à partir de carottes sédimentaires et de comprendre dans quelle mesure les facteurs environnementaux peuvent influencer la répartition spatiale et temporelle de ces contaminants dans les réservoirs sédimentaires. Plusieurs articles scientifiques découlent de ces travaux :

- *Evolution des contaminants métalliques dans les sédiments en aval du bassin de la Loire au cours du XXème siècle*[1]
- *Influence des dépôts de crues majeures sur le remplissage sédimentaire et la géochimie des sédiments du réservoir de Villerest (Loire amont, 42)*[2]
- *Influences des environnements fluviaux sur l'archivage sédimentaire et la dynamique temporelle des métaux (Loire amont à Decize,58)*[3]
- *Mécanismes et modalités de la distribution spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments du bassin versant de la Loire*[4]
- *Reconstitution de la dynamique spatiale et temporelle des contaminants métalliques dans le bassin de la Loire*[5]
- *Stockage sédimentaire et sources des polluants aromatiques polycycliques en aval du bassin minier de St Etienne (Loire amont, 42)*[6]

Codes de lecture

Afin de faciliter la lecture, un résumé est rédigé en introduction de chaque partie. Au fil du texte, les points clés sont rappelés en début de chaque paragraphe. Les mots en gras sont explicités en bas des pages concernées.

Ce fascicule se base sur l'état actuel des connaissances scientifiques. Les références des articles utilisés sont figurées dans le texte par des numéros en exposant, faisant appel à la liste bibliographique présente en fin de document.

Les environnements aquatiques

Un *système fluvial* regroupe un ensemble de cours d'eau (ruisseaux, rivières, lacs, fleuve) dont les flux liquides et solides (eaux et sédiments) convergent vers un estuaire. La surface drainée délimite un *bassin versant*. Si l'on considère seulement la partie du bassin contribuant à un affluent du fleuve, on isole un *sous-bassin versant*. De la même manière, la partie la plus amont d'un sous-bassin versant constitue la *tête de bassin*.

Les écoulements transitent dans ce qui est appelé la *bande active* des cours d'eau, qui dépend à la fois des débits, des formes des berges et des aménagements (digues, seuils, barrages,...). On distingue le *lit mineur*, où les flux transitent de manière régulière dans des *chenaux principaux et secondaires*, du *lit majeur* incluant la *plaine d'inondation*, active seulement lors des épisodes de crues.

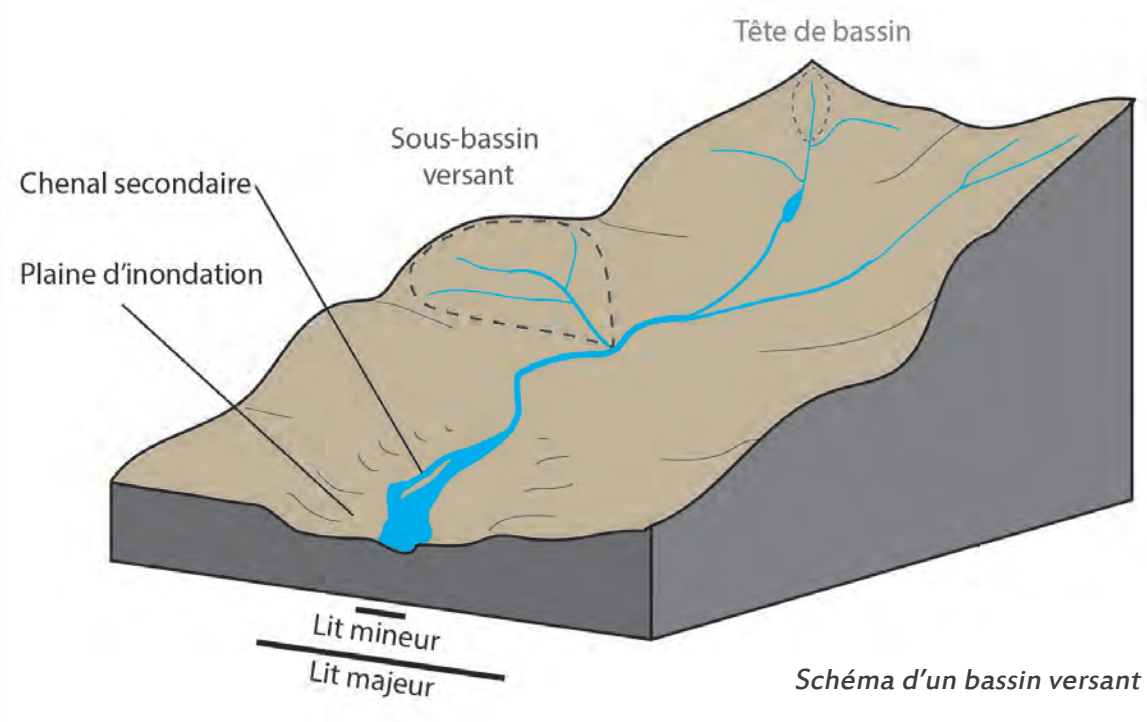


Schéma d'un bassin versant

Pictogrammes utilisés dans le document :

Activités agricoles

Loisirs aquatiques

Bassins versants

Activités industrielles

Stations d'épuration

Photos : Toutes les photos ont été réalisées par les chercheurs du laboratoire GéHCO sauf indication de copyright

Préambule

La qualité chimique des sédiments dans les fleuves et rivières est surveillée depuis la fin des années 1970 par les gestionnaires des cours d'eau.

Depuis la fin des années 1990, certains organismes de recherches scientifiques ont également analysé des carottes sédimentaires afin de reconstituer l'évolution à long terme des contaminations. Depuis, de nombreuses données ont ainsi été acquises, permettant de caractériser l'état de contamination des sédiments et son évolution dans l'espace et le temps.

La répartition spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments ne dépend pas exclusivement des rejets d'origine anthropique. Les teneurs en métaux sont également influencées par différents mécanismes naturels, spécifiques à chaque bassin versant et elles peuvent ainsi varier en fonction des contextes géologiques, hydrosédimentaires, biologiques et physico-chimiques.

Etablir la distribution spatiale et temporelle des niveaux de contamination et comparer les différents bassins fluviaux entre eux répond à des enjeux scientifiques et de gestion. Pour cela, il est essentiel de prendre en compte l'influence de l'ensemble des mécanismes pouvant expliquer les évolutions des teneurs en métaux dans les réservoirs sédimentaires.

L'agence de l'eau Loire Bretagne s'engage pour l'amélioration de la surveillance de la qualité des milieux

L'agence de l'eau Loire Bretagne a soutenu des conventions de recherche avec le laboratoire des GéoHydrosystèmes Continentaux (EA 6293 GéHCo) de l'Université François Rabelais de Tours et l'équipe CETE (UMR CNRS 7285 IC2MP) de l'Université de Poitiers, concernant des travaux sur la distribution spatiale et temporelle des polluants minéraux et organiques dans les sédiments du bassin de la Loire.

Ces travaux ont donné lieu à une thèse et plusieurs communications en colloques. Les enseignements à en retenir sont nombreux et intéressent particulièrement les gestionnaires à divers points de vue, à savoir sur l'évolution des contaminations sur plus de 150 ans mais aussi avec l'identification des sources de contaminations métalliques. Les travaux conduits au sein de GéHCo durant ces 4 dernières années nous ouvrent des perspectives donnant ainsi une vision nouvelle des contaminations métalliques des sédiments du bassin.

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE) demande précisément que soit dressée une évolution tendancielle à long terme des contaminations des sédiments. A ce jour il est difficile de répondre à cette obligation. En effet les méthodes prélèvements et de traitements des données concernant ces contaminations sont particulières.

Aussi, il nous semblait important de réaliser une synthèse de ces travaux et d'en faire une présentation pédagogique afin que ces enseignements soient réinvestis en matière de connaissances et de gestion des stocks sédimentaires.

Sommaire

I. La contamination métallique des sédiments : historique 1

1.1. La contamination métallique des fleuves et rivières a évolué au cours de l'histoire des sociétés humaines 2
1.2. Les sédiments : un réservoir et une matrice complexes piégeant les contaminants métalliques 5
1.3. Les sédiments : une fenêtre sur les contaminations passées 9

II. La contamination métallique des sédiments : paramètres à prendre en compte 14

2.1. Des métaux naturellement présents dans les sédiments 15
2.2. Altérations des phases porteuses et modification de la composition géochimique des sédiments 18
2.3. Influence du transport sédimentaire sur la répartition des contaminants métalliques 20

III. Les carottes sédimentaires : exemple du bassin de la Loire 24

3.1. Analyse temporelle des contaminations sédimentaires à l'échelle des bassins versants 25
3.2. Caractériser les sources anciennes de contamination 31
3.3. Influence des événements de crues sur la répartition spatiale et temporelle des contaminations 34

IV. Préconisations concernant la surveillance de la contamination métallique des sédiments 39

4.1. Sédiments de surface, sédiments archivés : deux outils complémentaires pour surveiller les milieux aquatiques 40
4.2. Adapter les méthodes d'échantillonnages et d'analyses pour limiter l'influence de la variabilité de la matrice sédimentaire sur les concentrations en métaux 44
4.3. Tenir compte de l'influence de la dynamique hydrosédimentaire sur la répartition spatiale et temporelle des contaminants 47

Conclusion 51
Bibliographie 52
Liste des figures et tableaux 54

I. La contamination métallique des sédiments : historique

Héritage du passé
Enjeux pour l'avenir

Les sédiments présents dans les systèmes fluviaux sont constitués de particules de tailles et de compositions potentiellement très hétérogènes. Les métaux sont naturellement présents dans les sédiments, ils proviennent de l'érosion des roches affleurantes et sols. Certaines activités humaines peuvent aussi être à l'origine d'apports métalliques dans l'environnement (eaux, sols, air,...) et les cours d'eau en particulier.

Les sédiments peuvent avoir la capacité de piéger les métaux de façon très variable. L'accumulation des métaux dans les sédiments donne accès à un enregistrement plus ou moins complet de l'état de contamination des milieux aquatiques. Des archives sédimentaires peuvent alors être étudiées dans le but de reconstituer l'évolution des contaminations métalliques d'un système fluvial au cours du temps.

Photographies de l'un des plus importants districts charbonniers de France à la fin du XIXème siècle (le district de St-Etienne) accompagné d'industries lourdes utilisant localement les matières premières extraites du sous-sol, © Félix Thiollier

1.1. La contamination métallique des fleuves et rivières a évolué au cours de l'histoire des sociétés humaines

L'extraction minière et l'utilisation des métaux par les êtres humains peuvent être accompagnées d'importantes émissions d'éléments métalliques dans l'environnement (exemples dans l'encadré ci-dessous) .

Les sources de contamination présentes dans les bassins versants peuvent être ponctuelles s'il y a apports directement dans le cours d'eau. Les eaux usées et les boues de traitement riches en métaux peuvent être associés à certaines activités agricoles (apports d'engrais minéraux, alimentation dans l'élevage, ...), industrielles et minières, ainsi qu'à des stations d'épurations collectant des zones urbaines.

Des sources plus diffuses impactent aussi les milieux aquatiques par ruissellement, ***lessivage*** et/ou érosion de surfaces contaminées (sites et sols pollués, zone urbanisée, débordement des réseaux d'eaux usées,...), par ***diffusion des métaux*** dans le sol et les sédiments ou par retombées atmosphériques.

Quatre phases de contamination métallique ont été identifiées au cours de l'histoire

En France, les plus anciennes traces de contamination métallique ont été identifiées dans des sédiments datant de plus de 5000 ans[7,8]. Quatre phases temporelles de contamination ont été reconstituées au cours de l'histoire. Elles impliquent différents métaux, ainsi que des degrés de contamination et des emprises spatiales variés (*figure 1*)[9] :

- l'Age de Bronze (entre le IIIème et Ier millénaire av. J.C.).
- l'Antiquité (entre le Ier siècle av. J.C. et le Vème siècle apr. J.C.),
- le Moyen Age Central (entre le XIème et le XIIIème siècle),
- et l'époque industrielle (depuis le XIXème siècle).

Les niveaux de contamination les plus importants ont été enregistrés au cours du XXème siècle

Au cours de la période préindustrielle (avant le XIXème siècle), les teneurs en métaux dans les environnements fluviaux sont généralement proches des concentrations naturelles (celles-ci peuvent toutefois être élevées dans un contexte d'anomalie géochimique).

S'il existe une/des activité(s) anthropique(s) sources de métaux dans le bassin, les contamina-

La contamination métallique

Ce terme fait référence à l'enrichissement des teneurs en métaux dans l'eau, les sédiments, les sols, l'air ou la biomasse lié à des rejets d'origine humaine. Les concentrations naturelles en métaux peuvent être élevées, on parle alors de fonds géochimiques élevés ou d'anomalies géochimiques.

Les éléments métalliques principalement surveillés dans les cours d'eau sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

La notion de contamination fait référence à un risque lié à des teneurs en métaux importantes dans un milieu par rapport à un état de référence. En ce sens, elle peut être différenciée de la pollution qui exprime un danger pour les êtres vivants ou les ressources naturelles, tenant ici compte de l'exposition, de la disponibilité et de la toxicité des contaminants pour les cibles[10].

Lessivage : transport et réaction d'altération des particules dans un horizon de sol ou un niveau de sédiments sous l'action du déplacement vertical ou horizontal d'un volume d'eau.
Diffusion des métaux : migration des métaux en solution ou sous forme particulaire à l'intérieur des sols et sédiments sous l'action du transport d'une masse d'eau.

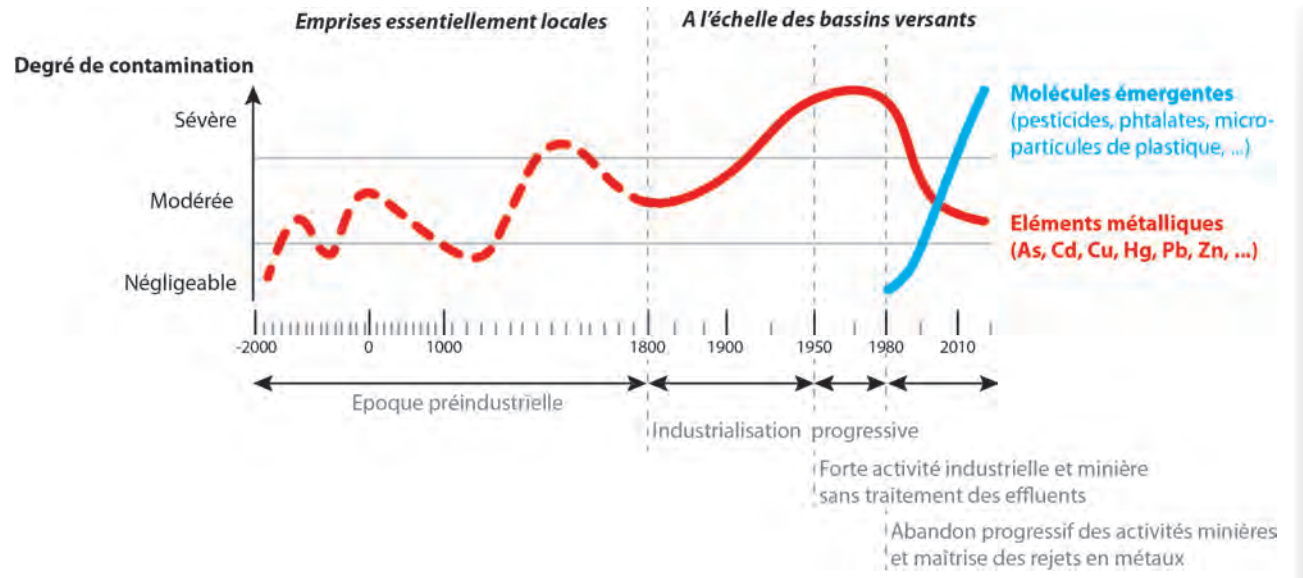


Figure 1 : Evolution temporelle théorique de la contamination métallique d'un grand bassin hydrographique en France, fonction de la dynamique économique et industrielle du pays. Celle des polluants émergents est également présentée à titre comparatif (adapté de Meybeck, 2003).

tions demeurent faibles à modérées (inférieures à un facteur 10 par rapport aux concentrations naturelles) et localisées à proximité des sources d'émission (*figure 1*).

Les foyers urbains peuvent être des sources de pollutions. Ils rassemblent des activités utilisant les métaux (forges, verreries, tanneries,...) ainsi que d'autres sources associées à l'urbanisation de l'espace comme les canalisations en plomb (Pb) par exemple. Le cuivre (Cu) et le plomb sont métaux les plus présents, en association avec l'étain (Sn) et le zinc (Zn) avant le XIXème siècle. Dans l'environnement proche d'anciens sites miniers et métallurgiques, d'importants niveaux de contamination ont cependant été enregistrés depuis l'Age de Bronze[11, 12].

Au cours des XIX et XXème siècles, les teneurs en métaux dans les cours d'eau, ainsi que l'emprise spatiale des contaminations deviennent beaucoup plus importantes. Des contaminations pouvant atteindre des degrés modérés à sévères sont enregistrées à l'échelle des grands bassins versants (*figure 1*). Elles concernent de nombreux métaux en association. Le bismuth (Bi), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le plomb et le zinc sont les éléments présentant les plus forts niveaux de contamination dans certains grands systèmes fluviaux de France métropolitaine (*voire page 42*).

D'autres éléments métalliques comme l'arsenic (As), le chrome (Cr), le cuivre, le nickel (Ni), l'antimoine (Sb), l'étain, l'uranium (U) et le tungstène (W) peuvent également être fortemenent enrichis mais principalement à une échelle plus locale (sous bassin versant) .

Les niveaux de contamination les plus forts ont généralement été atteints entre 1945 et la fin des années 1970, au cours d'une période de forte croissance économique et démographique appelée les Trente Glorieuses. A cette époque, l'importante augmentation de la production des industries lourdes et l'urbanisation du territoire impose une très forte demande en métaux[13]. En l'absence de normes réglementant le rejet des substances toxiques dans l'environnement et de procédés de traitement des effluents, les flux de contaminants métalliques transportés par les cours d'eau atteignent leur apogée[14, 15].

Cette dynamique est encore plus marquée pour les éléments métalliques volatiles comme le mercure ou le plomb. Les retombées atmosphériques de ces éléments sont principalement associées à la combustion du charbon dans l'industrie lourde et à l'incinération des ordures ménagères pour le mercure, à la combustion des essences plombées pour le plomb[16, 17]. Les retombées atmosphériques globales en plomb et en mercure d'origine anthropique ont été entrainées par l'activité biologique, ainsi que l'érosion et le lessivage des sols et sédiments. Elles ont été maximales à la fin des années 1970[18]. En ce qui concerne le mercure, la dynamique temporelle des retombées atmosphériques est difficile à définir. Il existe une importante hétérogénéi-

té spatiale et temporelle, les retombées locales étant associées au mode de production énergétique et industrielle ainsi qu'à la mise en place de procédés de traitement des fumées[19, 20, 21].

Les teneurs en métaux dans les cours d'eau diminuent depuis le début des années 1980

A partir du début des années 1980, l'abandon progressif des exploitations minières et industries lourdes les plus contaminantes, ainsi que la maîtrise croissante des rejets en métaux, permettent de faire diminuer les niveaux de contamination métallique dans les sédiments des cours d'eau[22, 23].

Cette amélioration de la qualité chimique des sédiments concerne également certains polluants organiques comme les PCBs, les HAPs, les Dioxines et Furanes[24, 25, 26, 27].

Cependant, d'autres types de contaminats, comme les pesticides, les résiduts médicamenteux ou hormonaux, ou encore les microplastiques apparaissent à la fin des années 1970. Ces molécules dites émergentes sont toujours en phase de progression dans les cours d'eau, c'est-à-dire elles suivent une augmentation des teneurs, associée à une emprise spatiale de plus en plus importante.

Les principales sources de contaminations métalliques au cours de l'histoire en France

Au cours de l'époque industrielle, les concentrations en métaux augmentent dans les réservoirs sédimentaires. Cette augmentation résulte d'une part de l'amplification des rejets issus des activités minières liés à la forte croissance de la demande en matières premières mais aussi du développement d'une industrie lourde (aciérie, verrerie, céramique, industries textiles et chimiques) basée sur l'utilisation massive des combustibles fossiles et en premier lieu le charbon. Les teneurs en métaux dans les charbons peuvent être importantes, notamment en ce qui concerne le mercure (Hg) et l'antimoine (Sb). L'extraction et l'utilisation du charbon dans l'industrie lourde constitue l'une des principales sources de contaminants métalliques à l'échelle mondiale, au cours de l'époque industrielle. De la même manière, le plomb (Pb) a longtemps été utilisé comme additif dans les essences jusqu'en 1975 aux USA, et 1999 en France (dates d'interdiction d'utilisation) La combustion des essences plombées est responsable d'une contamination globalisée maximale à la fin des années 1970.

La révolution industrielle du XIXème et XXème siècles a été accompagnée d'une forte croissance démographique et d'un important exode rural. Les zones urbaines implantées à proximité des foyers industriels et miniers se sont largement développées au cours de cette période. Cette dynamique d'urbanisation a amplifié le rejet des effluents urbains ainsi que le ruissellement sur les surfaces imperméabilisées, sources potentielles de métaux dans le milieu.

Suite à la seconde guerre mondiale, une agriculture intensive s'est développée, consommant massivement des fertilisants et produits phytosanitaires souvent riches en métaux (ex. l'épandage du lisier de porc montrant de fortes teneurs en cuivre Cu et en zinc Zn, issus des additifs alimentaires).

< 1800 Epoque préindustrielle	1800 - 1945 Révolution industrielle	1945-1980 Trente Glorieuses	> 1980

échelle de temps non linéaire

Extraction minière, metallurgie, verrerie, canalisation en plomb

Amplification de l'extraction minière, combustion du charbon et des essences plombées, industries lourdes, agriculture intensive, zones urbaines en développement

Abandon des activités minières et industries lourdes, amélioration de l'efficacité environnementale des process industriels et miniers, mise en place de procédés de traitement des éffluents, lavage des fumées,

1.2. Les sédiments : un réservoir et une matrice complexes piégeant les éléments métalliques

Les sédiments des cours d'eau sont composés de particules de tailles variables (de l'ordre du micromètre au décimètre, jusqu'aux cours d'eau charriant des blocs). Les sédiments sont constitués de fragments de roches, de minéraux plus ou moins altérés, de débris organiques plus ou moins décomposés et de particules issues des activités anthropiques comme des débris de construction, des scories industrielles ou des particules de plastiques (*figure 2*).

Ces composants ont différentes origines :

- des ***apports détritiques*** provenant de l'érosion des roches affleurant en surface, et du lessivage des sols,
- des ***apports authigènes*** au cours d'eau telles que la ***production organique primaire*** et la précipitation de certains minéraux au sein de la colonne d'eau. Par exemple, la calcite ($CaCO_3$) ou les hydroxydes de fer ($Fe(OH)_{2,3}$) peuvent précipiter, sous certaines conditions, dans les lacs et les cours d'eau,
- les rejets des activités humaines, directement dans les cours d'eau, ou indirectement *via* les retombées atmosphériques ou par ruissellement sur des surfaces anthropisées.

La composition des sédiments évolue au cours du transport

Les sédiments transitent des zones de production de matière vers les estuaires par alternance d'épisodes de transport et stockage dans des environnements de dépôt. On appelle ce mécanisme la cascade sédimentaire[28].

Au cours du transport sédimentaire, la composition et la ***granularité*** des sédiments évoluent. La granularité est ainsi contrôlée par un processus complexe faisant intervenir la taille des sédiments déjà en place, la nature des minéraux composant les grains, le contexte ***géomorphologique*** et la vitesse du courant[29]. Dans les zones avec des vitesses de courant élevées (forte pente, largeur du chenal réduit), les sédiments sont essentiellement grossiers, composés de sables (63 µm – 2 mm), graviers et galets (> 2 mm). A l'inverse, les faibles vitesses de courant favorisent le dépôt des sédiments fins, c'est-à-dire les limons (2 – 63 µm) et en faible proportion les argiles (< 2 µm) qui ne sédimentent pas ou trés peu[30].

La composition minéralogique des sédiments change également au cours du transport sédi-

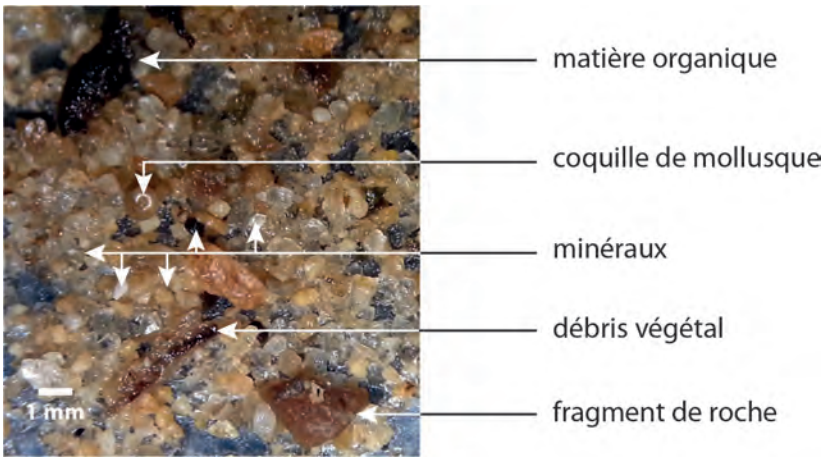


Figure 2 : Observation de sédiments de la Loire à la loupe binoculaire montrant l'hétérogénéité de la taille des grains et de la composition minéralogique

Apports détritiques : provenant de la désagrégation/érosion des roches.
Apports authigènes : provenant d'une production in-situ dans le cours d'eau.
Production organique primaire : production de biomasse issue de la photosynthèse des plantes.
Granularité : taille des particules de sédiments.
Géomorphologie : relief des cours d'eau et par extension les processus qui les façonnent faisant intervenir différents facteurs comme le tracé, la pente, la nature du substratum, l'érodabilité, les flux liquides, la végétation et la tectonique.

mentaire et ce, en fonction des ***lithologies*** drainées par les cours d'eau. De plus, les minéraux et la matière organique peuvent également être altérés, alors que des phases minérales nouvelles peuvent apparaitre sous l'action des variations des conditions physico-chimiques.

Dans les bassins où la composition minéralogique des sédiments a évolué dans l'espace et le temps en fonction de la proportion des apports venus de l'amont du bassin par rapport aux sédiments produits dans la partie aval (en lien avec l'évolution du climat ou la construction de barrages), le déstockage de sédiments anciens peut également être un facteur de variabilité[31].

Les sédiments constituent un stock de contaminants métalliques, plus ou moins pérenne

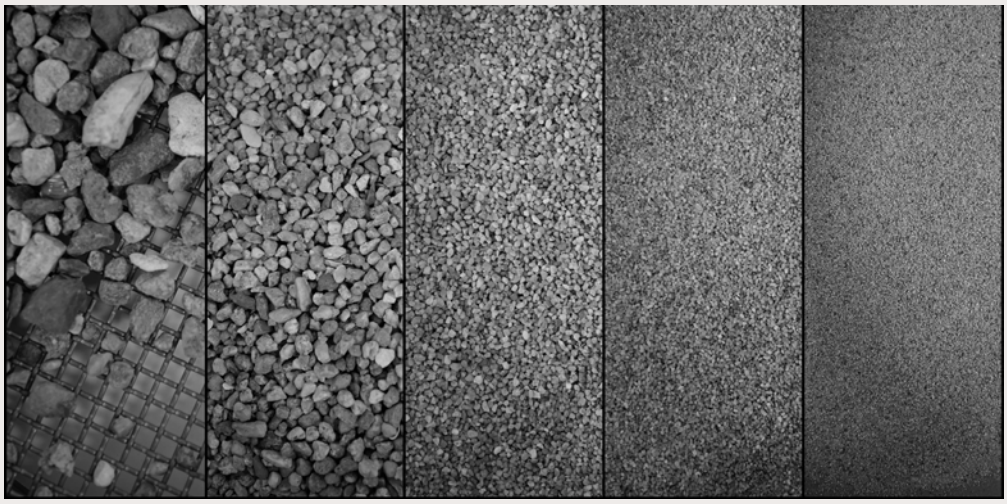
Les métaux sont naturellement présents dans les cours d'eau. Ils proviennent de l'érosion des roches et sols. Ils peuvent se retrouver à la fois dans la fraction aqueuse sous forme ionique (en solution dans l'eau), en association avec des ***colloïdes*** et/ou (associés aux sédiments et particules en suspension)[32, 33, 34].

Au cours du transport sédimentaire, la composition chimique des sédiments évolue ainsi en fonction des mécanismes naturels mais aussi des apports anthropiques.

Dans les conditions physico-chimiques couramment rencontrées dans les cours d'eau, les métaux montrent une affinité plus importante pour les phases particulaires. Cette propriété confère aux sédiments la capacité de piéger et de conserver les métaux transportés dans les cours d'eau. Une partie des métaux rejetés par les activités humaines a ainsi été stocké dans les sédiments dans les plaines d'inondation et dans les réservoirs des barrages[35, 36] (*figure 3*).

Caractériser les niveaux de contamination métallique des sédiments constitue une probléma-

Echelle de granularité des sédiments



Lithologie : nature des roches.
Colloïdes : nanoparticules présentes en suspension dans l'eau et qui ne décantent pas naturellement.

tique environnementale majeure de nos jours, relevant de différents objectifs :

◊ Surveiller la qualité chimique des habitats aquatiques :

- vérifier l'acceptabilité des niveaux de contamination par rapport à un niveau naturel dans les bassins et à la législation en vigueur,
- analyser la toxicité des sédiments pour les écosystèmes,
- déterminer des plans de gestion des sédiments en fonction des niveaux de contamination.

◊ Analyser l'évolution tendancielle des contaminations dans les bassins versants :

- déterminer l'âge et la durée des contaminations, leurs maxima,
- analyser les trajectoires temporelles des contaminants métalliques,
- mesurer et prévoir la réponse de l'amélioration de la qualité des environnements aquatiques, consécutivement à la maîtrise croissante des rejets en métaux et l'abandon des activités les plus polluantes.

Quelques exemples de particules composant les sédiments de la Loire

1 mm

Minéraux en grains :

mica

feldspath

quartz

Fragments de roches :

roches plutoniques (granite)

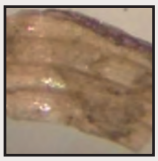
roches volcaniques (basalte)

roches sédimentaires (silex)

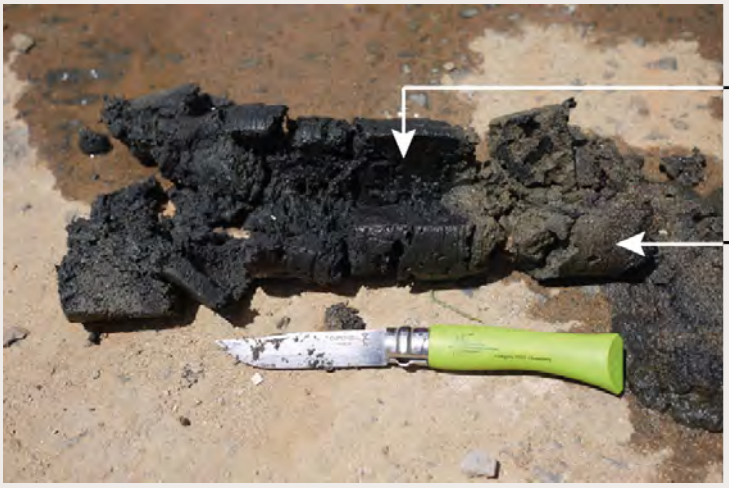
Débris organiques :

invertébrés aquatiques (bivalve)

vegetaux terrestres (bois)


vegétaux aquatiques (algue)

Différence entre les apports sédimentaires d'origines anthropiques et détritiques



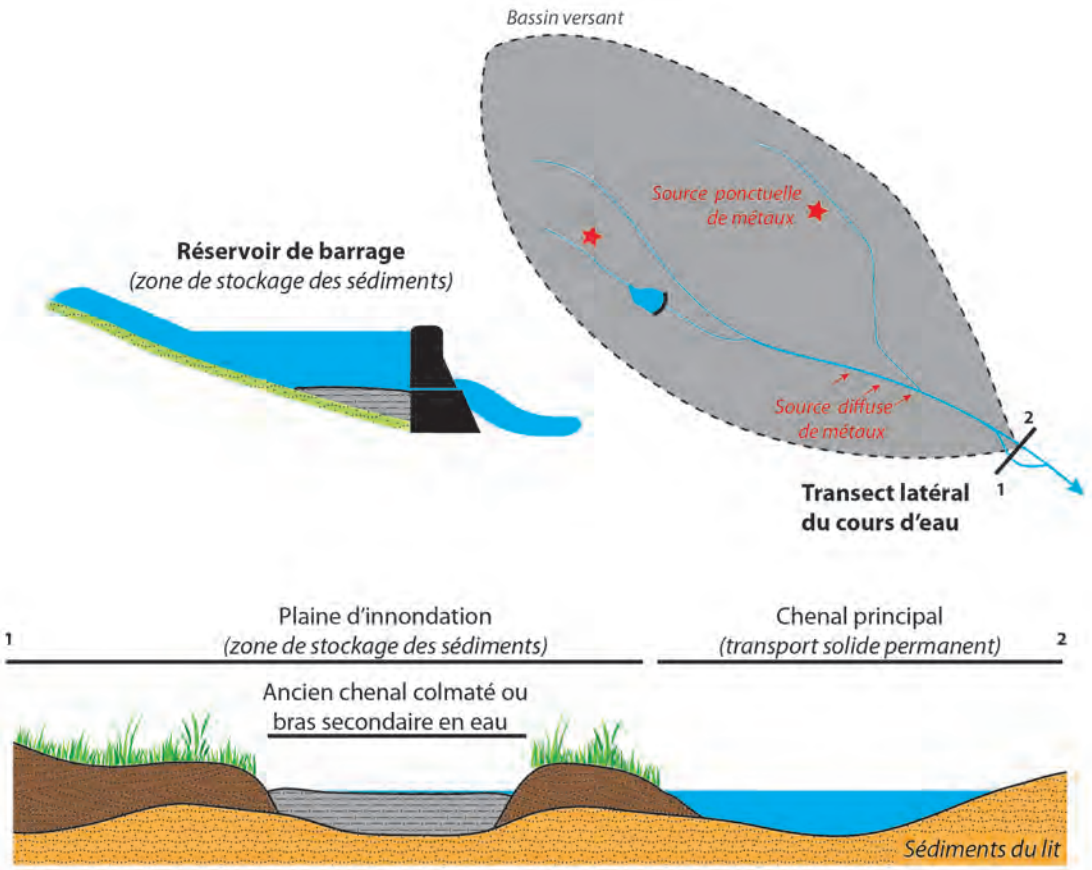


Figure 3A : Schéma théorique illustrant une zone d'étude où des sédiments potentiellement contaminés peuvent êtres stockés

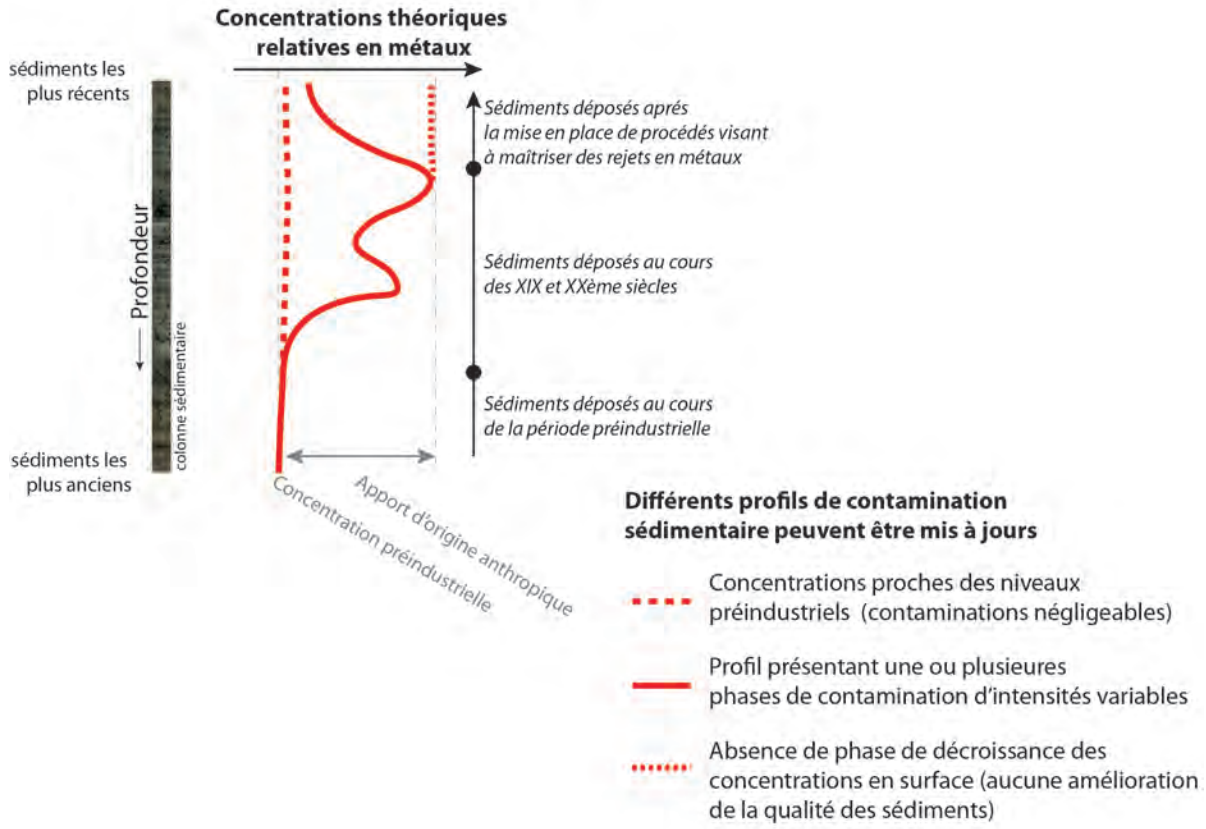


Figure 3 B :Profil théorique des niveaux de contamination métallique dans les sédiments stockés dans le réservoir et la plaine d'innondation

1.3. Les sédiments : une fenêtre sur les contaminations passées

Avec la Directive-Cadre sur l'eau[37], l'Union Européenne impose à ses états membres de surveiller la qualité des environnements aquatiques à l'échelle des bassins versants. Le suivi de la teneur en éléments métallique entre dans ce cadre réglementaire (l'arsenic As, le cadmium Cd, le cuivre Cu ,le mercure Hg, le nickel Ni, le plomb Pb, l'étain Sn et le zinc Zn sont les métaux surveillés). Différents types de réseaux sont concernés, les eaux, les organismes aquatiques et les sédiments. Au titre de cette réglementation, les sédiments ayant la propriété d'intégrer et de concentrer certaines substances chimiques, ils permettent d'analyser les concentrations des micropolluants organiques et métalliques difficilement détectables dans l'eau (cela car ils sont peu solubles).

La qualité chimique des sédiments est surveillée depuis les années 1970

Depuis les années 1970, les agences de bassin ont coordonné la mise en place de réseaux de surveillance de la qualité chimique des sédiments de surface. La mise en place de ce suivi a été réalisée en différentes étapes :

- trois inventaires nationaux de la pollution des cours d'eau ont été mandatés par le Comité National de l'Eau en 1971, 1976 et 1981,
- ces études ont débouché sur la création du Réseau National de Bassin en 1987, organisé par le Ministère chargé de l'environnement et les agences de l'eau,
- afin de répondre aux exigences de la directive cadre européenne sur l'eau, le programme national RNB évolue à partir de 2007 pour devenir différents réseaux de surveillance de la qualité des hydrosystèmes.

Différents types de contrôle ont été définis :

- un contrôle de surveillance ayant pour objectif de permettre une évaluation de l'état global de la qualité des cours d'eau (eaux, bryophytes, sédiments) et de ces changements,
- un contrôle opérationnel visant un suivi particulier pour des masses d'eau risquant de ne pas atteindre le bon état écologique,
- des contrôles d'enquêtes destinés à définir l'ampleur et les causes des pollutions accidentelles ou chroniques lorsque les sources ne sont pas connues,
- des contrôles additionnels pour les zones protégées des bassins

Un très grand nombre de prélèvements a ainsi été réalisé depuis les années 1970 (7760 points de mesure en 2014 sur le territoire français) réparties sur plusieurs types de stations et sur plusieurs périodes (*figure 4*) :

- les stations de références placées en amont des cours d'eau où l'influence des activités humaines est limitée,
- les stations aval peuvent être utilisées pour réaliser un état général des sous-bassins.

Stations de surveillance

Dans le cadre des programmes de surveillance, des sites sont choisis. Ils sont généralement situés au niveau d'un seuil ou d'un pont et bénéficient d'un suivi régulier de différents paramètres chimiques, biologiques et physiques. Dans ce cadre, les sédiments présents en surface dans le lit des cours d'eau sont échantillonnés puis analysés de manière annuelle ou pluriannuelle.

Exemple d'échantillonnage de laisse de crue dans la station de surveillance du Donozau (un affluent de l'Allier) en amont du réservoir de Naussac (48)

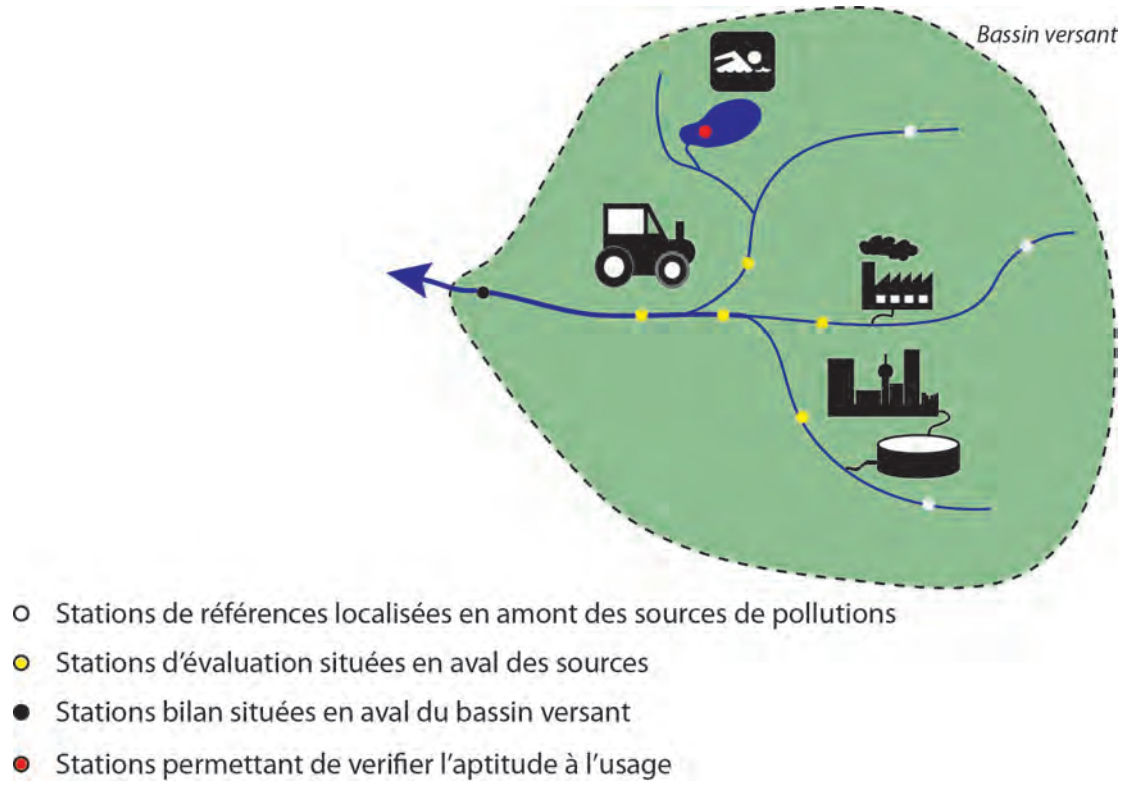


Figure 4 : Positionnement des stations de surveillance permettant d'évaluer la qualité des sédiments de surface.

L'analyse des carottes sédimentaires permet de reconstituer l'évolution à long terme des contaminations

La directive cadre sur l'eau prévoit également d'établir l'évolution à long terme de l'état chimique des cours d'eau. Les carottes sédimentaires permettent de reconstituer l'évolution temporelle des niveaux de contamination pour les substances polluantes non dégradables comme les métaux.

En effet, les sédiments ont la capacité de piéger et d'enregistrer au cours du temps l'évolution des concentrations en contaminants transportés dans les cours d'eau. Analyser leur composition chimique peut apporter des informations sur les niveaux de contaminations existant à différentes époques.

A ce jours, les carottes sédimentaires peuvent être prélevées dans la partie aval des grands bassins hydrographiques, dans des sous-bassins drainant des sources de contamination connues ou en aval de grandes agglomérations (*figure 5*). Elles permettent une reconstitution de l'évolution tendancielle des contaminations à long terme, sur une plage de temps allant de la décennie au siècle.

Le programme de surveillance des cours d'eau

L'article 4 du l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement stipule :

« Un programme de contrôle de surveillance portant sur l'état écologique et chimique et le potentiel écologique est établi, pour chaque période couverte par un schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux, afin :
1°_ De compléter et valider la procédure d'analyse des incidences des activités humaines ;
2°_ De concevoir de manière efficace et valable les futurs programmes de surveillance ;
3°_D'évaluer les changements à long terme des conditions naturelles et les changements à long terme résultant d'une importante activité humaine. »

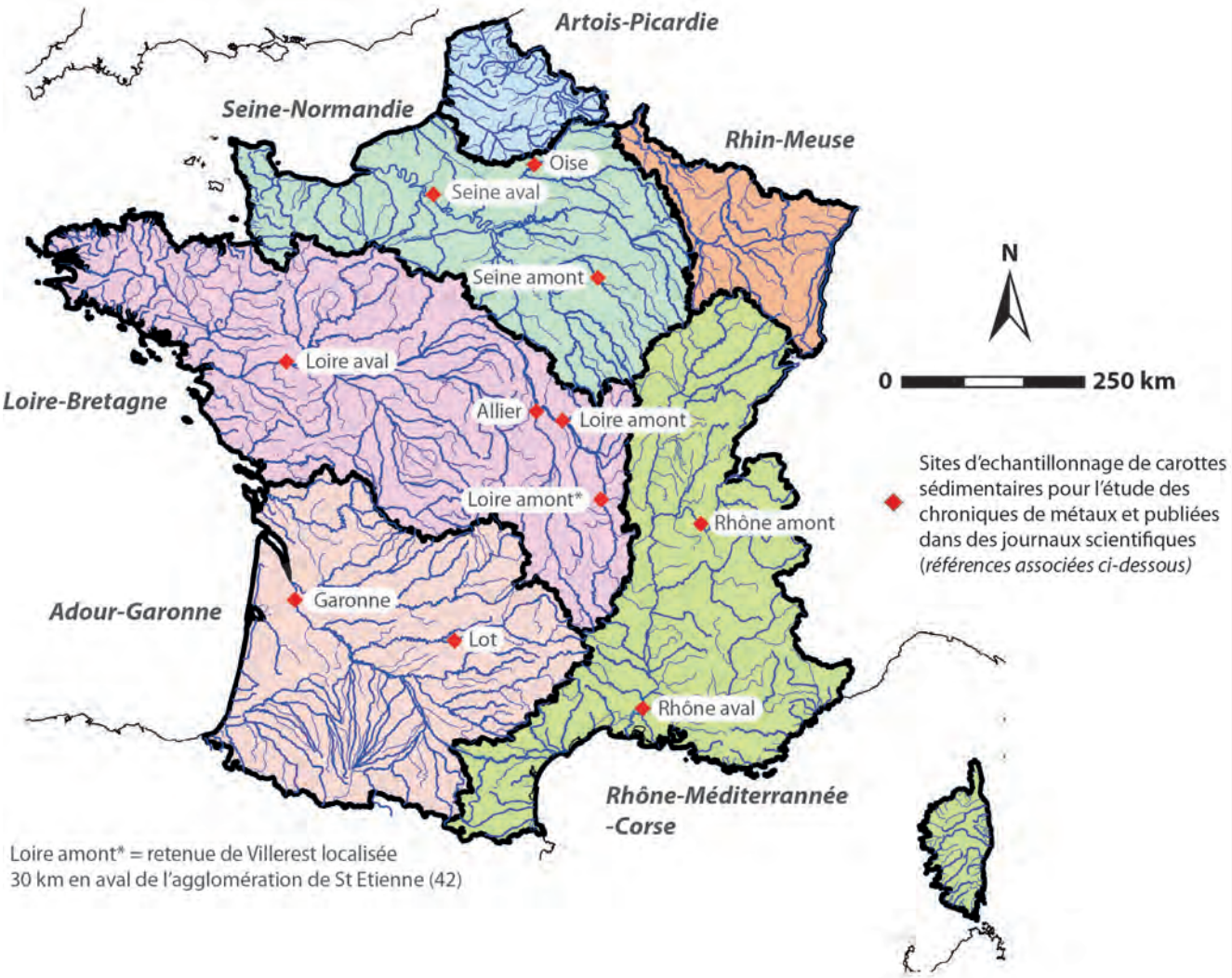


Figure 5A : Localisation des sites d'échantillonnage des carottes sédimentaires pour l'étude des chroniques de métaux publiées à ce jours.

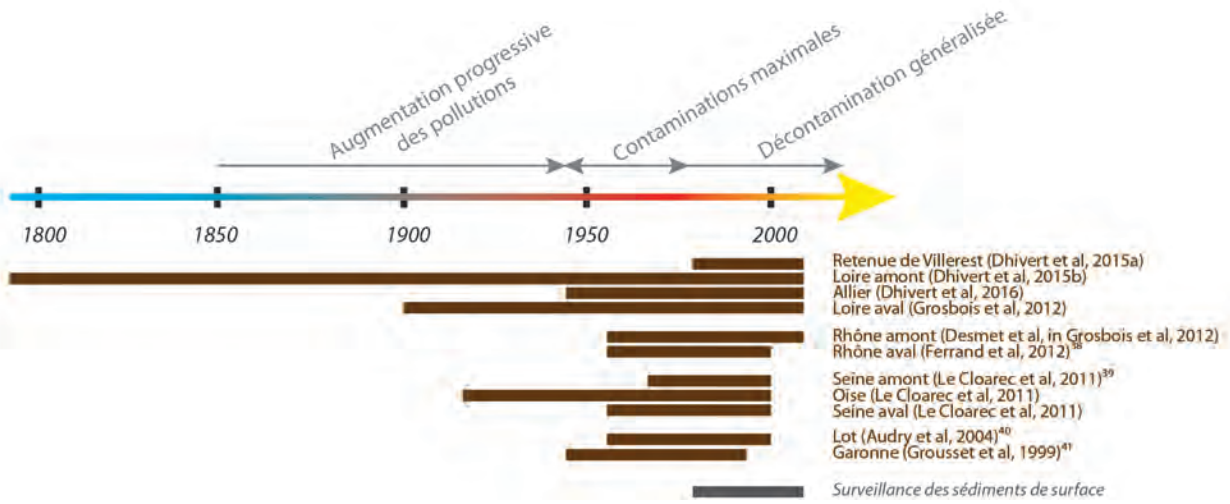
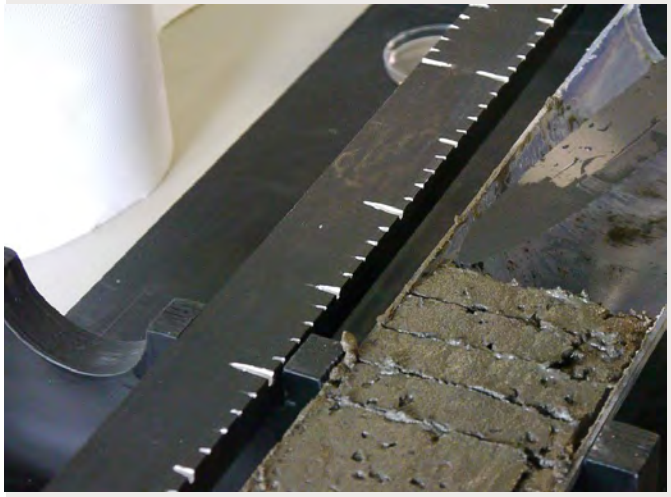


Figure 5B : Plages temporelles étudiées à travers l'analyse de ces carottes sédimentaires

Carottage sédimentaire

Les carottages sédimentaires consistent à prélever des sédiments accumulés dans un environnement de stockage. On échantillonne une *colonne sédimentaire*. En découpant la carotte avec un pas de d'échantillonnage défini (tranche de 2 cm, par exemple), puis en analysant les différents niveaux sédimentaires, on peut reconstituer l'évolution d'un paramètre enregistré au cours du temps.

Carottage à terre de la plaine d'innondation de la Loire à Decize (58)



Echantillonnage d'une carotte sédimentaire au laboratoire. L'archive est découpée par tranche de plusieurs centimentres à l'aide d'un couteau en céramique afin d'éviter toute contamination métallique

Mise à l'eau du Quatraft, l'embarcation permettant à l'équipe du GéHCO de réaliser des carottages sous tranche d'eau ici dans un bras mort de la Loire à Champtoceaux (49)

Points à retenir :

- Les sédiments constituent un milieu complexe pouvant accumuler les contaminants métalliques apportés puis transportés dans les cours d'eau.
- Une partie des contaminants émis au cours du temps a été piégée dans les sédiments.
- Les niveaux de contamination et leur emprise spatiale sont maximales depuis le XIXème et surtout au XXème siècle.
- A partir du début des années 1980, les niveaux de contamination métallique diminuent dans certains bassins, consécutivement à l'abandon progressif des activités minières et industrielles et la mise en place de réglementation limitant les rejets.
- La capacité d'accumuler les contaminants métalliques dans les sédiments est utilisée pour analyser l'état de contamination des milieux aquatiques et reconstituer l'évolution des niveaux de contamination sur plusieurs décénies.

II. La contamination métalliques des sédiments : paramètres à prendre en compte

Influence des mécanismes naturels

Les contaminants métalliques sont analysés dans les sédiments de surface depuis les années 1970, dans le but de surveiller la qualité des milieux aquatiques. Les teneurs en métaux dans les sédiments ne dépendent pas exclusivement des rejets anthropiques. En effet, l'érosion des roches dans les bassins versants constitue également une source naturelle d'apport en métaux. Les teneurs en métaux peuvent également être contrôlées par des mécanismes naturels d'ordre *hydrosédimentaire,* chimique et biologique qui agissent à différentes échelles d'espace et de temps.

L'Allier quelques dizaines de kilomètres en aval de la source (Saint Etienne de Vigan, 43)

Hydrosédimentaire : relatif aux flux de sédiments, en lien avec l'évolution du débit les obstacles à l'écoulement et l'évolution géomorphologique des cours d'eau.

2.1. Des métaux naturellement présents dans les sédiments

Les teneurs en métaux dans les sédiments montrent une importante variabilité spatiale et temporelle en fonction des bassins versants. La géographique et l'histoire des sources de métaux n'expliquent qu'une partie de cette hétérogénéité. Il faut également prendre en compte l'influence de mécanismes naturels propres à chaque bassin versant. Les apports naturels en métaux liés à l'érosion des roches affleurantes constituent également un facteur explicatif, notamment dans les bassins à lithologie contrastée (*exemple du bassin de la Loire, page 29*).

Les métaux sont associés aux fractions minérales et organiques des sédiments

Une partie des métaux contenue dans les sédiments fait partie du **réseau cristallin** des minéraux. C'est-à-dire que les métaux entrent dans la composition des minéraux et par extension des fragments de roches composant les sédiments (*figure 6*).

Lors de la formation de phases minérales authigènes (formation au sein de la colonne d'eau et dans les eaux interstitielles des sédiments), les

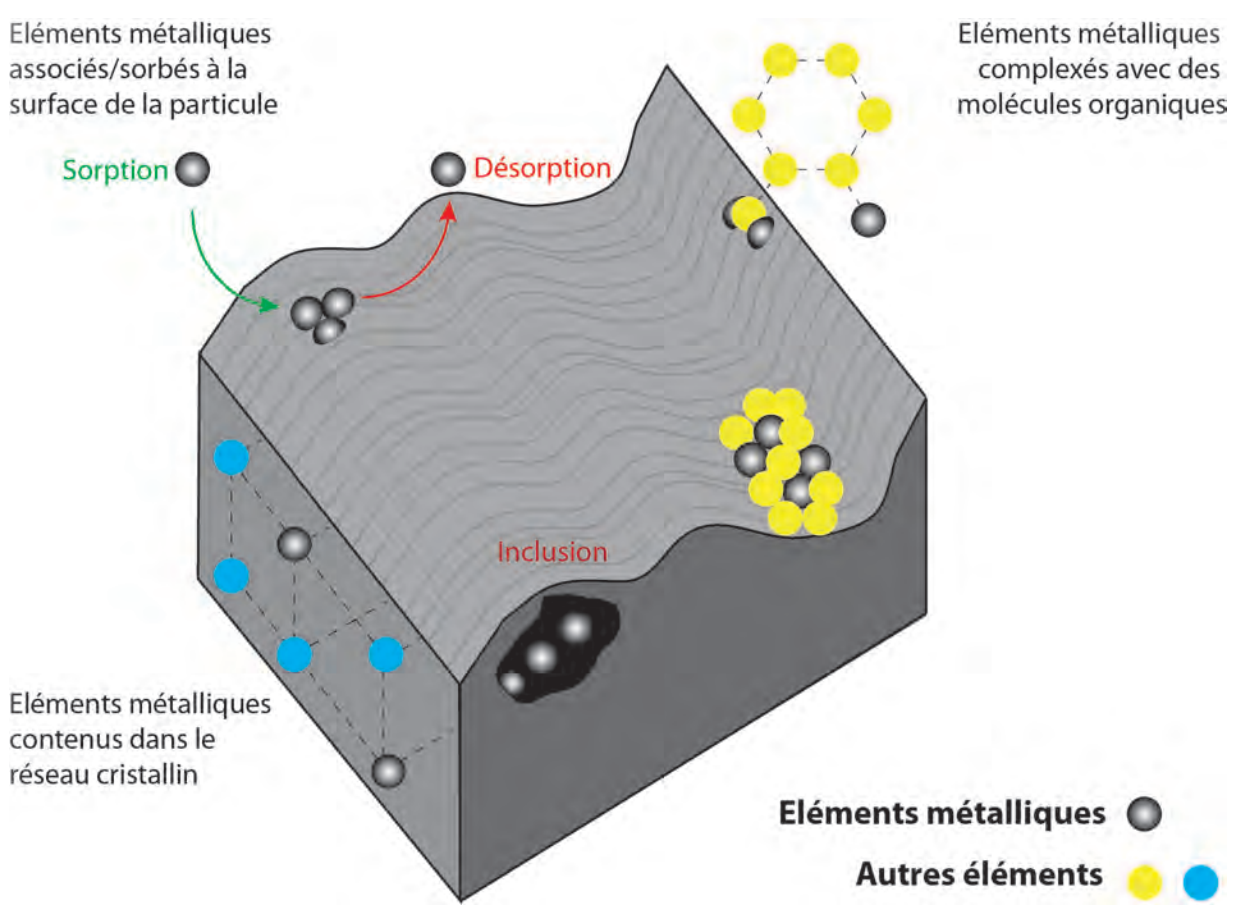


Figure 6 : Principales liaisons entre un métal et un minérale. Ici ce minéral représente un particules (adapté de Manceau *et al.*, 2002[42]).

Réseau cristrallin : répétition périodique et dans les 3 dimensions de l'espace de motifs atomiques ou moléculaires (assemblages selon des géométries bien définies) constituant la structure des minéraux .

métaux peuvent également être coprécipités .

Ces métaux peuvent aussi s'associer aux particules par des phénomènes de ***sorption*** (*figure 6*) en fonction des conditions du milieu (pH, température, composition des eaux ...). Des liaisons entre un ion métallique et des charges électriques présentes à la surface des particules se mettent en place de façon très réversible.

De plus, certains métaux ont une grande affinité pour la fraction organique des sédiments[43]. Ils se retrouvent associés à celle-ci, contenue dans les sédiments et/ou dans des ***agrégats organo-minéraux.*** Lorsqu'un atome partage une liaison covalente (partage d'électron, liaison forte) avec un atome de carbone constitutif d'une molécule organique on parle de complexe organométallique.

Les teneurs naturelles en métaux sont spécifiques pour chaque bassin versant

Les têtes de bassins drainent des formations géologiques potentiellement homogènes et trés différentes les unes des autres (*figure 7*). On parle dans ce cas de têtes de bassins monolithologiques. La variabilité lithologique pouvant exister entre ces bassins monolithologique peut induire d'importantes différences entre les cours d'eau en ce qui concerne la composition chimique et minéralogique naturelle des sédiments.

Pour un bassin dont les roches affleurantes sont naturellement riches en métaux, les teneurs en métaux dans les sédiments peuvent être importantes, c'est ce que l'on appelle une anomalie géochimique. Ces fortes concentrations peuvent être amplifiées par les activités minières exploitant le minerai riche en éléments économiquement intéressants et par des apports liés au lessivage des résidus miniers.

A l'aval des fleuves ou de leurs grands affluents, les teneurs en métaux dans les sédiments moyennent la contribution de l'ensemble des sources naturelles situées en amont. Les fonds géochimiques sont potentiellement différents entre les grands bassins hydrographiques voire même entre leurs différents sous-bassins en fonction des lithologies drainées.

Des valeurs guides ont été définies en 2003 et mises en application pour la surveillance de la qualité chimique des sédiments (SEQ-Eau V2[44]). Elles reposent sur des seuils d'***écotoxicité*** pour des organismes aquatiques de référence[45]. Pour certains bassins, les concentrations naturelles en métaux dans les sédiments peuvent être supérieures à ces valeurs guides (*tableau 1*).

Les seuils de toxicité sont appliqués dans l'ensemble des cours d'eau sans tenir compte de leurs spécificités concernant les teneurs naturelles en métaux dans les sédiments. La signification des ces seuils peut être remis en question par la variabilité naturelle des teneurs en métaux (*tableau 1*).

Les métaux des substances potentiellement toxiques

Les métaux sont des substances non dégradables et potentiellement toxiques pour les êtres vivants.

Leur toxicité dépend des concentrations dans le milieu, de leur spéciation (voir encadré page 19), de leur mode et fréquence d'exposition vis à vis des organismes. Certains métaux sont toxiques à faible dose (le mercure par exemple) alors que d'autres comme le cuivre ou le zinc sont des oligo-éléments essentiels à la vie, souvent utilisés comme catalyseurs dans la synthèse des protéines. Lorsque les concentrations deviennent trop importantes, ils peuvent altérer le fonctionnement cellulaire

La forme chimique des métaux, la spéciation (cf. page 19), (conditionne leur disponibilité pour les êtres vivants, ainsi que leurs pouvoirs oxydants et dénaturants pour les molécules organiques. Par exemple l'arsenic sous sa forme réduite As^{III} est plus toxique que dans sa forme oxydée As^{V}. De la même manière, le mercure sous forme de méthylmercure ($HgCH_3$) est plus volatile et plus disponible pour les êtres vivants que sous sa forme métallique Hg^0. En ce sens, la spéciation des métaux est un paramètre important à prendre en compte lorsque l'on s'intéresse à la toxicité des contaminants métalliques.

Sorption : processus par lequel, un ion ou une molécule adhère à la surface d'un solide (adsorption) ou est incorporé dans son volume (absorption).
Agrégat organominéral : agrégat associant à la fois des matières organiques et minérales.
Ecotoxicité : toxicité pour les êtres vivants ou par extension capacité d'altération du fonctionnement des écosystèmes.

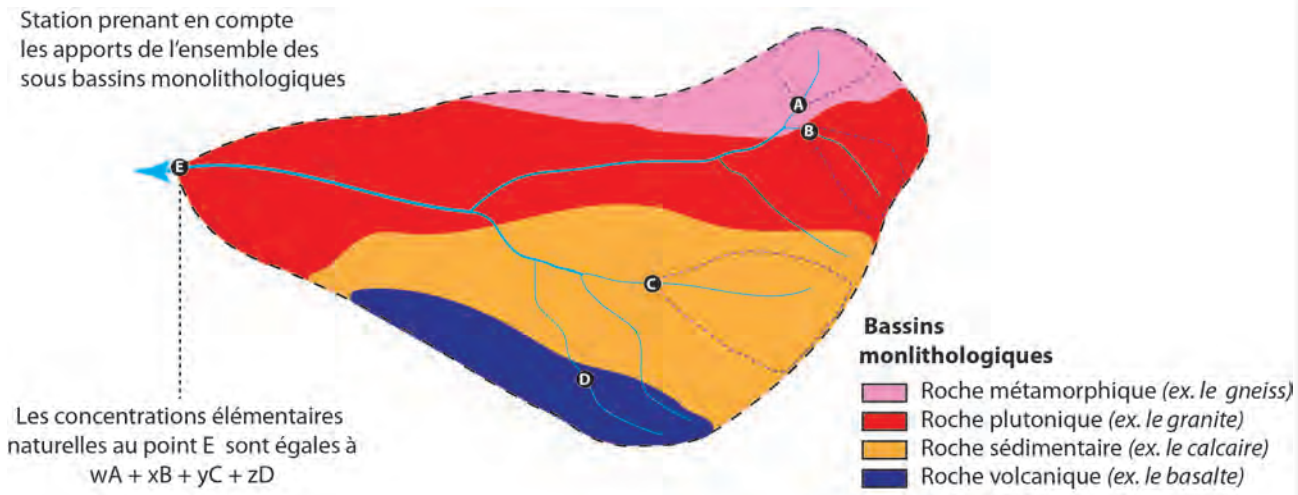


Figure 7 : Schéma de principe présentant la notion de bassins monolithologiques non impactés. *Les coefficients w, x, y et z dépendent de plusieurs facteurs de contrôle comme la surface du faciès, l'érodabilité des roches, l'importance du transport sédimentaire, les propriétés chimiques des métaux et leur transfert vers la fraction aqueuse.*

Concentrations naturelles dans le bassin de la Loire en mg/kg		*As*	*Cd*	*Cr*	*Cu*	*Hg*	*Ni*	*Pb*	*Zn*
Sédiments sur bassins monolithologies sédimentaires (n=16)		*13.1*	*0.62*	*59.7*	*13.2*	*0.04*	*20.3*	*30.6*	*63.2*
Sédiments sur bassins monolithologies métamorphiques (n=10)		*63.9*	*0.60*	*77.3*	*22.2*	*0.06*	*30.9*	*63.0*	*124.7*
Sédiments sur bassins monolithologies plutoniques (n=10)		*36.5*	*0.88*	*40.1*	*12.7*	*0.06*	*15.7*	*67.7*	*73.8*
Sédiments sur bassins monolithologies volcaniques (n=16)		*20.5*	*0.50*	*215.2*	*20.8*	*0.05*	*61.4*	*35.3*	*125.9*
Niveaux préindustriels dans la partie aval du bassin		*19.6*	*0.35*	*99*	*20.0*	*0.02*	*28.4*	*35.0*	*93.5*
Classes de qualité des sédiments selon le SEQ-Eau v2	*Très bon*	*< 1*	*< 0.1*	*< 4.3*	*< 3.1*	*< 0.02*	*< 2.2*	*< 3.5*	*< 12*
	Bon	*1-9.8*	*0.1 - 1*	*4.3 - 43*	*3.1 - 31*	*0.02-0.2*	*2.2 - 22*	*3.5 -35*	*12 -120*
	Moyen	*9.8- 33*	*1 - 5*	*43-110*	*31- 140*	*0.2 - 1*	*22 - 48*	*35 - 120*	*120-460*
	Médiocre	*> 33*	*> 5*	*> 110*	*> 140*	*> 1*	*> 48*	*> 120*	*> 460*

Tableau 1 : Comparaison des teneurs naturelles en métaux dans les sédiments du bassin de la Loire (Grosbois et al, 2012) avec les valeurs guides du Seq-Eau-V2. Les concentrations sédimentaires dans les bassins monolithologiques non impactés par les rejets anthropiques montrent de fortes disparités de compositions chimiques selon les lithologies. Ces concentrations naturelles locales peuvent être importantes comparées aux références du SEQ-Eau. D'autre part à l'échelle du bassin de la Loire, la différence des concentrations naturelles en métaux dans les sédiments entre les bassins monolithologiques et la partie aval moyennant les apports de l'ensemble du bassin (ici représenté par les concentrations préindustrielles) est particulièrement marquée.

2.2. Altérations des phases porteuses et modifications de la composition chimique des sédiments

Le terme « phase porteuse des métaux » fait référence aux particules contenant les métaux, quelque soit leur nature (minéral, organique, anthropique) et le mode d'association métal-particule (sorption, complexation avec la matière organique, inclusion, coprécipitation,...). Ces phases porteuses peuvent être modifiées sous l'action de mécanismes physiques (fragmentation essentiellement), chimiques (oxydation, hydrolyse) et biologiques. Ces particules peuvent être altérées ou se dissoudre complétement, leur résistance à l'altération dépendant de la nature des minéraux. Les métaux constitutifs alors de ces minéraux deviennent alors disponibles, c'est à dire qu'ils passent dans la fraction aqueuse.

Au cours du transport des sédiments ou dans la colonne sédimentaire, les métaux retenus par sorption sur les particules peuvent aussi être libérés de la matrice sédimentaire vers les eaux interstitielles suite à des modifications des conditions physico-chimiques du milieu[46, 47].

La distribution spatiale des métaux peut être influencée par les échanges entre phases porteuses et fraction aqueuse

La dispersion des contaminants métalliques peut être limitée par leurs propriétés chimiques. Pour des conditions physico-chimiques identiques, le rapport entre la quantité de métaux présents en solution et celle associée aux particules dépend de l'élément considéré et du milieu.

- Certains contaminants métalliques, comme l'antimoine (Sb) par exemple, sont très peu solubles dans les conditions physico-chimiques couramment rencontrées dans les cours d'eau. En cas de relargage, ils ont tendance à se ré-associer rapidement à d'autres particules ou agrégats organo-minéraux présents, ce qui limite la dispersion des métaux[48, 49].
- D'autres métaux sont relativement plus solubles (comme l'arsenic As, par exemple) et peuvent donc plus facilement être transportés vers l'aval avant de s'associer de nouveau aux sédiments.
- Pour certains métaux, le comportement chimique dépend aussi des conditions oxydo-reductrices. Le chrome (Cr) par exemple, est plus soluble en condition anoxique (absence d'O_2) que dans des conditions de surface (dites aérobies).

La spéciation des métaux et l'évolution de l'altération des phases porteuses peuvent être caractérisées par des outils analytiques à l'échelle de la particule[50] (*cf encadré page 19*).
La variabilité de la solubilité des métaux en fonction des conditions physico-chimiques dans les sédiments peut ainsi modifier la signature géochimique d'une source de contaminants en modifiant la proportion et la forme chimique de certains éléments.

Les contaminants métalliques peuvent migrer au sein de la colonne sédimentaire

En ce qui concerne les sédiments stockés, les métaux peuvent également migrer au sein de la colonne sédimentaire.

Au cours du processus d'archivage sédimentaire, une partie des eaux interstitielles est évacuée par compaction. Des réactions au sein de ces eaux interstitielles et dans la colonne sédimentaire ont lieu : c'est la ***diagénèse précoce***. Ces réactions peuvent avoir une influence sur la répartition des métaux dans la colonne sédimentaire en compléments des variations saisonnières des conditions physico-chimiques[51, 52, 53].

Diagénèse précoce : ensemble de processus (bio)chimiques, bactériens et physiques durant lequel la matrice sédimentaire et la composition des eaux interstitielles évoluent. Il peut s'agir de réactions de dégradation de la matière organique, de l'activité bactérienne, de réactions d'oxydo-réduction mais aussi de compaction, de déshydratation, etc.

D'autres mécanismes peuvent également modifier la distribution des métaux dans la colonne sédimentaire comme l'activité biologique (pompage par les radicelles, influence des acides organiques, bioturbation, activité bactérienne) ou la variation du niveau des eaux souterraines[54, 55, 56].

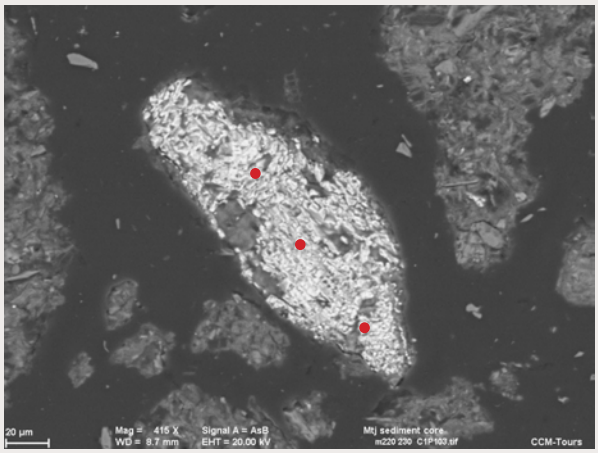
La spéciation des métaux

La spéciation des métaux désigne la forme chimique dans laquelle se trouvent les éléments et dans notre cas, celle au sein des particules. En s'associant à des phases plus ou moins stables vis à vis de l'altération, de la diagénèse, des variations oxydo-réductrices, et des autres processus biogéochimiques ou physiques, les métaux sont plus ou moins disponibles pour les êtres vivants.

La spéciation des métaux est associée aux propriétés chimiques des éléments, mais aussi aux conditions physico-chimiques régnant au sein du milieu. Certaines formes chimiques sont très sensibles aux variations des conditions de pH ou d'oxydoréduction. C'est le cas des métaux co-précipités lors de la formation des minéraux au cours du transport des sédiments ou dans la colonne sédimentaire en place dans des conditions physico-chimiques particulières. Prenons le cas des hydroxydes de fer qui se forment en milieu oxydant. Des métaux peuvent co-précipités ou être sorbés sur ces hydroxydes. Lorsque que le milieu devient réducteur, les hydroxydes de fer se dissolvent libérant les métaux associés vers les eaux interstitielles, le fer ferreux etant solluble ($Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$).

Exemples de phases porteuses de métaux dans les sédiments de la Loire

Particule d'oxyhydroxyde de fer riche en Zn et Cr dans l'archive sédimentaire de Montjean (niveau à 2.20 m de profondeur). Vue au microscope électronique à balayage et analyses in-situ par microsonde (points d'analyse en rouge) : 49 à 63% de fer, 2 à 7% de Ti, moins de 1% de Mn contenant des métaux (1200 à 1900 mg/kg de Zn et 1800 à 3800 mg/kg de Cr selon le point d'analyse)



2.3. Influence du transport sédimentaire sur la répartition des contaminants métalliques

La géomorphologie des cours d'eau évolue dans l'espace et le temps sous l'action des processus hydrosédimentaires (transport et dépôt des sédiments en lien avec l'évolution de la vitesse du courant, la taille des particules et leur densité). L'archivage des sédiments et donc la répartition spatiale et temporelle des métaux associés peuvent être influencés par ces mécanismes.

Le niveau de contaminations des sédiments du lit des cours d'eau diminue en aval des sources

Le transport des sédiments est contrôlé par la taille des grains, la densité des particules ainsi que par la vitesse des cours d'eau. En induisant une rupture dans la continuité du transfert sédimentaire et en contrôlant la vitesse des écoulements, les seuils et barrages limitent le transport sédimentaire. Les obstacles à l'écoulement jouent ainsi un rôle prépondérant dans la répartition spatiale des contaminations en limitant la propagation vers l'aval des sédiments fins contaminés[57]. Ils constituent aussi des environnements favorisant le stockage de sédiments potentiellement contaminés.

A l'inverse, dans les bassins versants où le stockage sédimentaire est nul (exemple dans le cas de forte pente, forte vitesse de courant, absence d'obstacle à l'écoulement, ...), l'intégralité des contaminations déversées dans les cours d'eau est exportée dans les estuaires.
Ainsi , en aval des sources ponctuelles de métaux, les niveaux de contaminations métalliques dans les sédiments du lit des cours d'eau diminuent généralement rapidement (souvent de façon exponentielle, *figure 8*). L'emprise spatiale d'une source ponctuelle de pollution dépend en partie de la capacité de transport des sédiments.

La capacité de dépôt des sédiments fins contribue à contrôler la répartition spatiale des métaux dans les sédiments

La granularité des sédiments est un facteur important pour expliquer la répartition des contaminants métalliques. En effet, les sédiments fins (< 63 µm : argiles et limons) exposent proportionnellement plus de surface que des sédiments grossiers, le rapport surface/volume étant plus grand et la structure géométrique différente)[58]. Ce sont aussi des fractions qui contiennent des minéraux argileux, des oxyhydroxydes et de la matière organiques, c'est à dire des minéraux qui pièges facilement les métaux de par leurs propriétés électriques de surface.

A l'échelle des bassins versants, la répartition spatiale des métaux dans les sédiments est largement influencée par la capacité de dépôts des particules fines[59]. Les environnements les moins énergétiques avec de faibles vitesses de courant sont les plus propices à la sédimentation des particules fines (exemple : tronçon à la ligne d'eau régulée, réservoir de barrage, bras secondaires, ...). De plus, les sédiments fins sont plus facilement transportables en aval que les sédiments grossiers dans un même intervalle de temps. Ce phénomène renforce la variabilité spatiale des niveaux de contamination en lien avec la granularité des sédiments. Dans les bassins drainant des zones de forte production de matières en suspension (exemple : les glaciers des Alpes en tête de bassin du Rhône), la mobilisation saisonnière d'importantes quantités de particules fines et non contaminées induisant un phénomène de dilution sur les teneurs en métaux dans les sédiments transportés[60].

D'autre part, à l'échelle d'une station de surveillance de la qualité des milieux, la granularité des sédiments peut être très hétérogène dans l'espace et le temps (d'une rive à l'autre et d'une année sur l'autre, voire d'une saison sur l'autre). Généralement, les sédiments fins sont majoritairement déposés dans les environnements les moins énergétiques, sur la plaine d'inondation ou les ***annexes fluviatiles*** à distance du chenal, alors que les sédiments grossiers sont plus abondants dans les environnements les plus énergétiques, à proximité et dans le chenal. A une

Annexe fluviatile : chenal secondaire connecté de manière plus ou moins fréquente au chenal principal.

distance donnée d'une source ponctuelle, les teneurs en métaux enregistrés dans les environnements les moins énergétiques, favorisant le dépôt des sédiments fins, sont plus importantes que dans les environnements les plus énergétiques[61, 62].

La variabilité interannuelle des teneurs en métaux est naturellement plus importante dans le chenal que sur la plaine d'inondation et dans les annexes fluviatiles

A l'échelle de la station de mesure, la variabilité interannuelle des teneurs en métaux dans les sédiments situés dans et à proximité du chenal est plus importante que dans les environnements plus éloignés (*figure 9*)[63].

Au niveau du chenal et à proximité, le dépôt sédimentaire peut intégrer différents épisodes hydrologiques de magnitudes différentes. La granularité, la composition minéralogique et chimique des sédiments déposés peuvent alors être très hétérogènes entre les différents épisodes de dépôts. D'autre part, la variabilité interannuelle des teneurs en métaux dans les sédiments du lit est renforcée par un ***transport solide*** permanent. Les sédiments présents dans la bande active - zone où la vitesse du courant est forte et fluctue au gré des variations de débit sont charriés sur le fond, mobilisés puis déposés plus en aval alors que d'autres, érodés plus en amont viennent se déposer. Suite à de forts épisodes de crues, d'importantes variations des niveaux de contamination peuvent être mis en évidence dans les sédiments du lit[64].

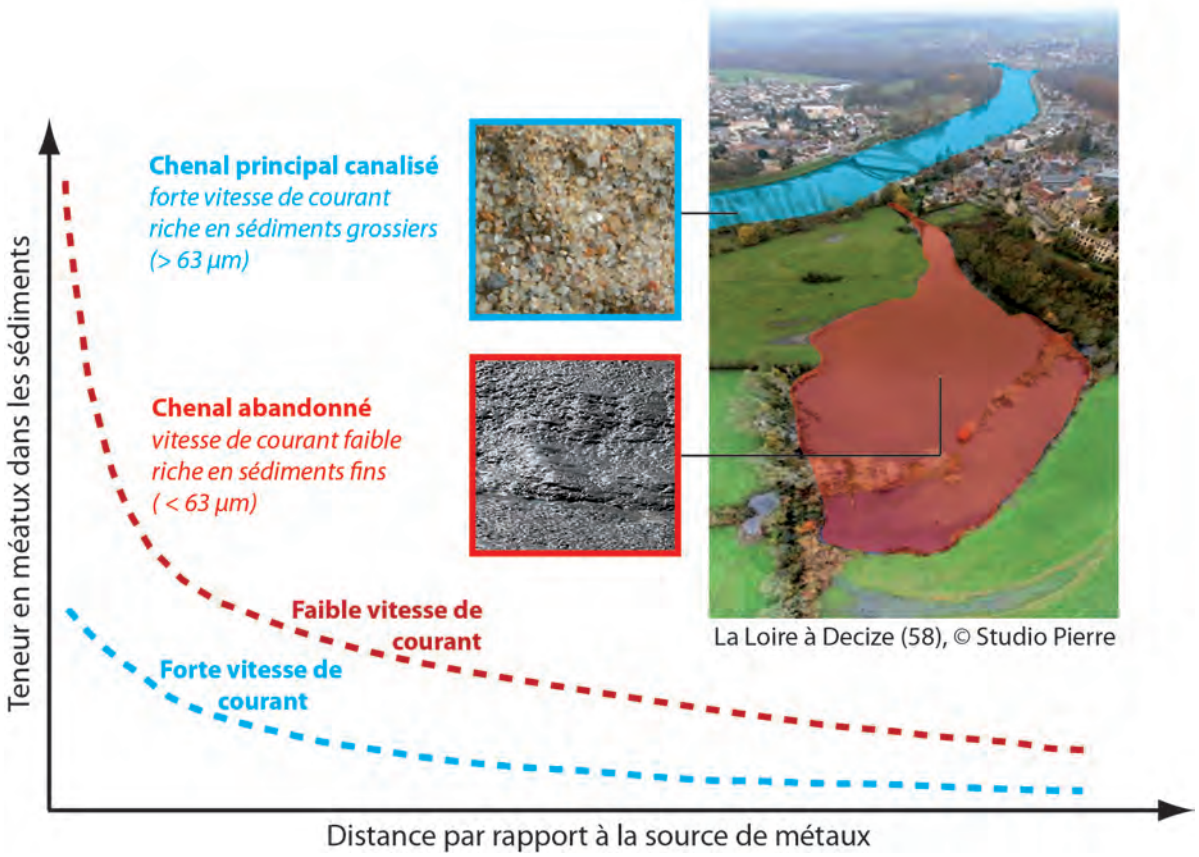


Figure 8 : Schéma conceptuel de l'évolution spatiale des teneurs en métaux dans les sédiments, en aval d'une source ponctuelle de pollution.

Transport solide : flux de particules transportés véhiculé dans les systèmes fluviaux en suspension, saltation, glissement ...

Au niveau des environnements les moins énergétiques, le dépôt des sédiments fins intervient lors de débordements importants et prolongés avec des vitesses de courant quasi nulles. Les apports sédimentaires sont moins fréquents, mais se font dans des conditions relativement homogènes à l'échelle du cycle hydrologique annuel favorisant la sélection des sédiments déposés[65]. La variabilité spatiale et interannuelle des teneurs en métaux est alors moins marquée, faisant des plaines d'inondation des environnements propices à l'enregistrement continu et à long terme des contaminations sédimentaires[66]. Les annexes fluviatiles, connectées au chenal principal mais présentant de très faibles vitesses de courant, peuvent également stocker des sédiments fins.

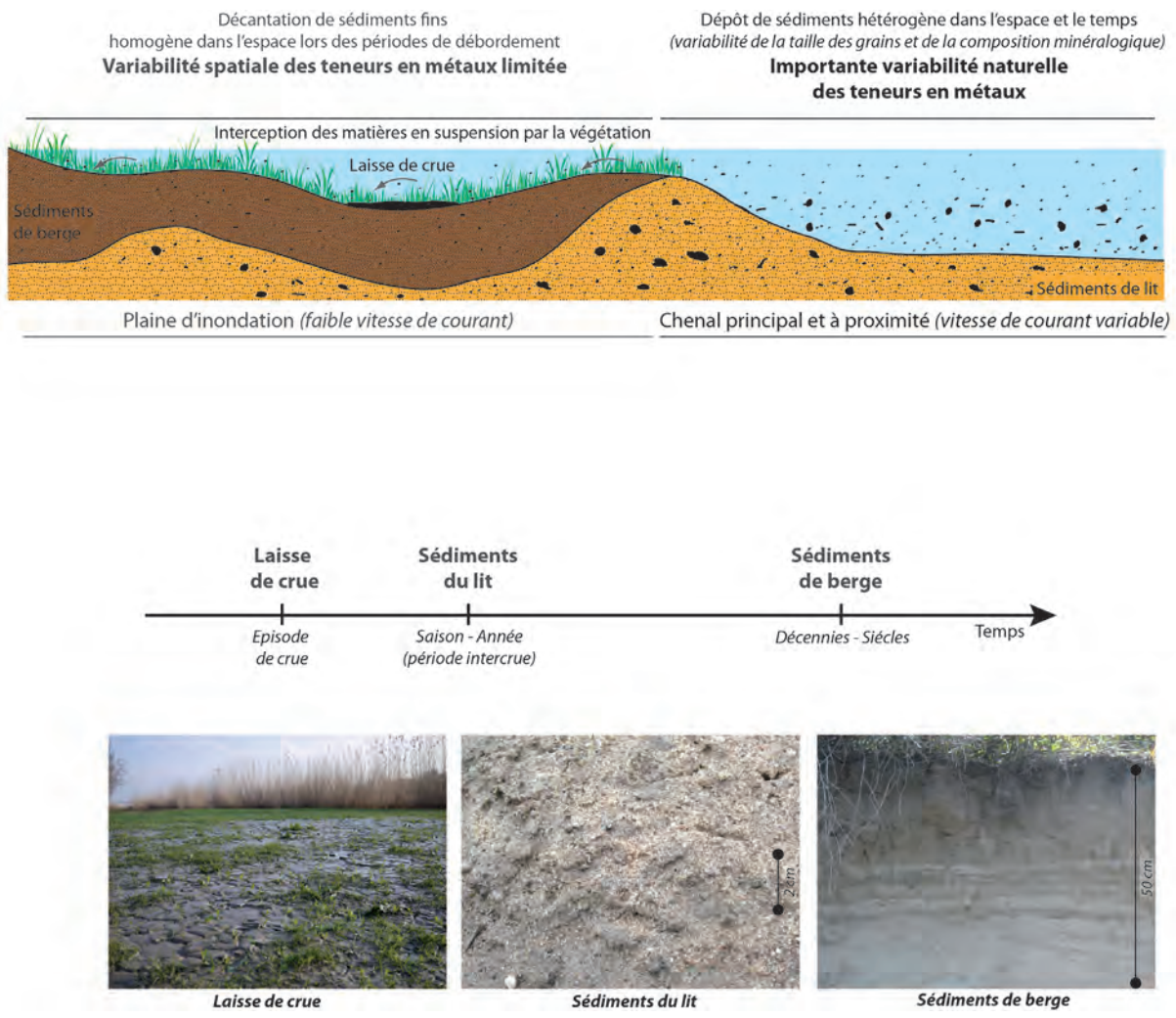


Figure 9 : Variabilité spatiale et temporelle naturelle des teneurs en métaux dans les sédiments le long d'un transect latéral d'un cours d'eau.

Points à retenir :

- Les teneurs naturelles en métaux dans les sédiments (les fonds géochimiques) peuvent être différentes entre les bassins en fonction de la lithologie drainée.
- Différents types d'interactions associent les métaux avec les particules porteuses, plus ou moins résistantes à l'érosion mécanique, chimique et biologique.
- L'altération des phases porteuses constitue un facteur de variabilité spatiale et temporelle des teneurs en métaux dans les sédiments.
- Les processus hydrosédimentaires contrôlent le transport, le dépôt et l'archivage des sédiments dans les cours d'eau, et donc celui des substances chimiques associées. Ils influencent ainsi la répartition spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments .

III. Les carottes sédimentaires : Exemple du bassin de la Loire

Archives pour la surveillance des contaminants

Les carottes sédimentaires permettent de reconstituer l'historique des contaminations métalliques au cours du temps. Elles archivent des contaminations passées et se révèlent particulièrement utiles pour documenter l'évolution de la qualité chimique des milieux sédimentaire. En effet, les carottes sédimentaires offrent la possibilité de remonter dans le temps jusqu'à atteindre des dépôts permettant de déterminer des concentrations naturelles en métaux. Des états de référence locaux peuvent ainsi être définis. D'autre part, elles fournissent des chroniques des contaminations renseignant sur les périodes de contamination maximale et les métaux concernés par d'éventuels pics de pollutions enregistrés. En établissant les tendances temporelles des contaminants, il est également possible de mesurer l'amélioration de la qualité chimique des systèmes fluviaux consécutive à la maîtrise progressive de rejets en métaux et l'abandon des activités les plus contaminantes. Dans ce cadre, les carottes sédimentaires peuvent également archiver l'influence du fonctionnement hydrosédimentaire vis-à-vis de l'augmentation ou de la baisse ponctuelle des niveaux de contamination. Ces informations peuvent alors être réinvesties afin de définir des objectifs de restauration des milieux ancrés dans un contexte local.
L'analyse des carottes sédimentaires prélevées dans le bassin de la Loire a ainsi permis de reconstituer l'évolution des contaminations sédimentaires au cours du XXème siècle et à l'échelle de ce système fluvial.

L'équipe du GéHCO lors d'un carottage de la la Loire amont à Decize (58)

3.1. Analyse temporelle des contaminations des réservoirs sédimentaires à l'échelle des bassins versants

Depuis 2009, le Laboratoire de recherche GéHCO porte des projets de recherche dont l'objectif est de retracer l'évolution à long terme de la contamination métallique dans les sédiments du bassin de la Loire à partir de l'étude de carottes sédimentaires (*cf. encadré page 26*).

Une analyse multi-site a été mise en place dans le bassin de la Loire (*figure 10*).

Trois carottes sédimentaires ont été échantillonnées entre 2010 et 2012 en aval des foyers historiques d'activités polluantes (extractions de charbon et de minerais, aciérie, verrerie, zone urbaine) dans des environnements permettant le dépôt continu et à long terme des sédiments fins, non loin de sources connues :

- en aval d'un des plus importants districts charbonniers de France (district de St-Etienne, 42) dans la zone la plus profonde du réservoir du barrage de Villerest (retenue de 30 km de long mis en service en 1984),
- dans un ancien chenal de la Loire amont à Decize (58) colmaté au cours des XIXème et XXème siècles en amont de la confluence avec l'Allier
- et dans une prise d'eau recevant les eaux de l'Allier pour alimenter le canal latéral à la Loire, à Apremont-sur-Allier (18).

Une carotte sédimentaire a également été échantillonnée en 2009, dans la partie aval de la Loire sur une île fluviatile à Montjean-sur-Loire (49). Ce site localisé juste en amont de la zone d'***influence maximale des marées***, permet d'intégrer la contribution de l'ensemble des sources de contaminants métalliques à l'échelle du bassin.

Les modèles d'âge ont été définis pour chaque carotte sédimentaire. Cette étape consiste à transformer la profondeur des niveaux de carotte (en cm) en années en se basant sur la profondeur de marqueurs temporels bien définis. L'analyse de la composition géochimique des séquences sédimentaires datées permet par la suite de reconstituer l'évolution temporelle des teneurs en métaux dans les différents sous-bassins échantillonnés.

Les analyses chimiques ont été réalisées sur la fraction < 63 µm des sédiments. Cette précaution a été prise afin de limiter l'influence de la variabilité granulométrique des sédiments sur leur composition chimique (*cf. 2.2*). D'autre part, les analyses géochimiques ont été faites après attaque totale des sédiments, afin d'accéder aux concentrations correspondant à l'ensemble des métaux transportés (constitutifs des réseaux cristallins, ou associés par sorption et coprécipités, *cf . 2.2*).

Interface entre un niveau de sédiments fins (en haut) et un niveau de sables dans une carotte sédimentaire prélevée dans la berge de la Loire à Decize (58)

On différencie ici la partie fluviatile de la partie estuarienne. L'***influence des marées*** fait varier de manière régulière les conditions de salinité des eaux, ce qui peut influencer les mécanismes de décantation des particules en suspension et agir sur les interactions entre métaux et les particules. D'autre part, les sédiments peuvent provenir à la fois de la partie fluviatile et de l'aval de l'estuaire en fonction des courants de marée.

Protocole d'étude des carottes sédimentaires développé au laboratoire GéHCO

Objectifs

Analyse de l'évolution géomorphologique des sites potentiels de carottage
Analyse de la répartition des sources potentielles de pollutions

Prélèvement de la carotte sédimentaire
- carottage à terre : carottier à percussion
- carottage sous tranche d'eau : carottier UWITEC

Description du log sédimentaire et définition des mécanismes de dépôt
- anlayse de la distribution granulométrique des sédiments par granulomètrie laser

Collection des niveaux sédimentaires

Mesure du ^{137}Cs et reconnaissance des repères historiques (ex. séquences de crues)
Calcul du taux de sédimentation
Définition du modèle d'age

Sélection des sédiments fins
- tamisage à 63 µm

Extraction des métaux
- dissolution totale des sédiments
Analyse des teneurs sédimentaires en élements traces et majeurs, carbone organique et total, soufre total

Calcul de l'enrichissement des ratio M/Al par raport aux teneurs préindustrielles
- M/Al échantillon / M/Al preindustriel
et de toutes autres indices permettant les comparaisons inter-niveaux, inter-périodes, inter-bassins

Opérations

Identification du site de carottage
↓
Carottage
↓
Description sédimentologique
↓
Découpage de la carotte
↓
Datation de l'archive
↓
Diminution de l'influence granulométrique
↓
Détermination de la composition chimique
↓
Calcul des facteurs d'enrichissement

Ancien chenal de Decize au début du XIXème s. (www.geoportail.fr)

Carottage de l'ancien chenal de Decize

Découpage de la carotte sédimentaire

Evolution temporel des facteurs d'enrichissement en mercure dans la carotte de Decize

Echantillonnage d'une carotte sédimentaire, par tranche de 2cm

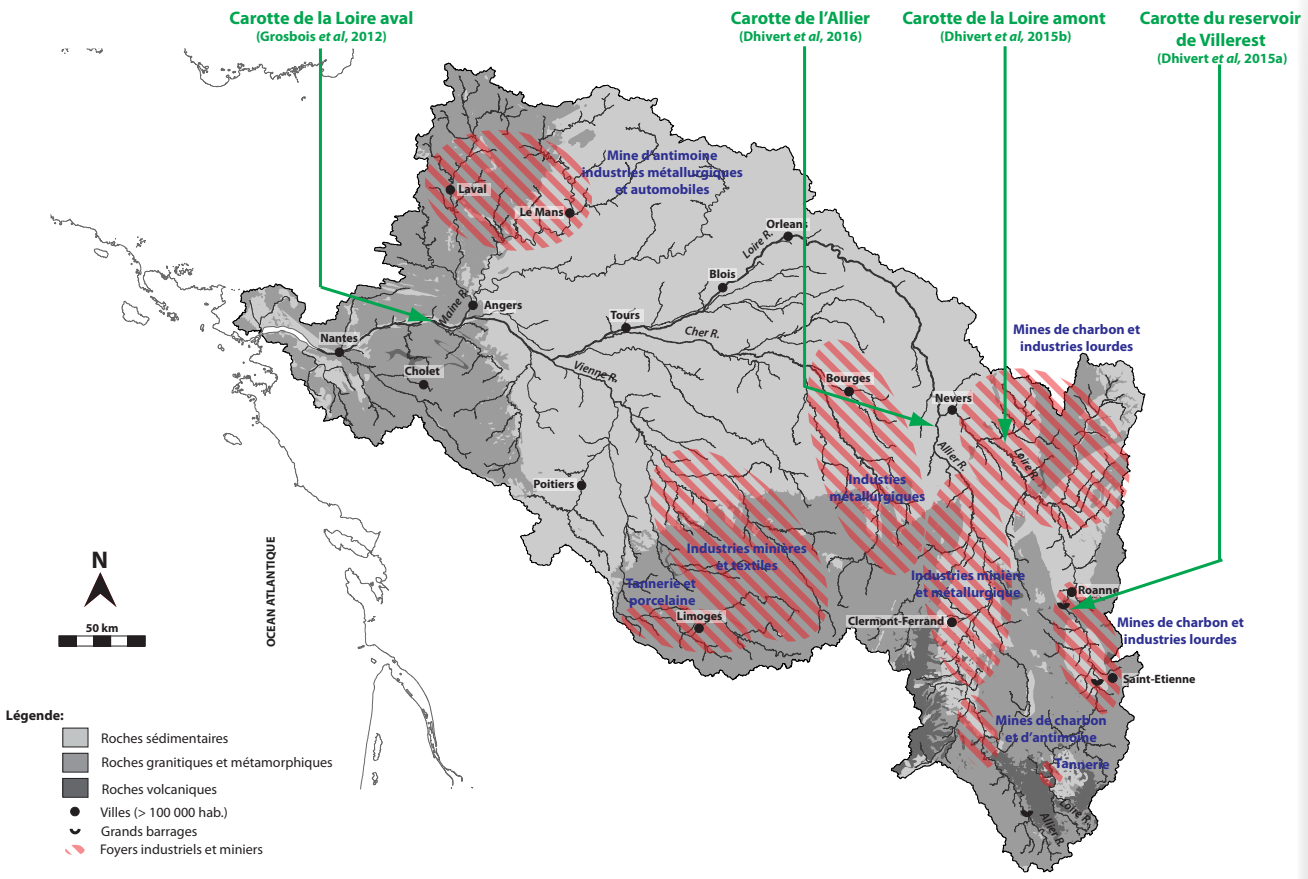


Figure 10 : Localisation des principaux foyers historiques de contaminants métalliques (zone urbanisée, mines, industries lourdes) et des sites de carottage dans le bassin de la Loire (Dhivert *et al.*, 2016).

Les teneurs en métaux dans les sédiments datant de l'époque préindustrielle peuvent servir de référence géochimique locale pour exprimer les enrichissements d'origine anthropique

En analysant les niveaux sédimentaires datant de l'époque préindustrielle, il est possible d'accéder aux teneurs en métaux représentatives de la contribution des sources naturelles du bassin : c'est le bruit de fond géochimique. En effet, on considère qu'il n'y a pas ou peu d'impact anthropique dans les sédiments déposés au cours de cette époque (*cf. 1.1*). Des références géochimiques propres à la géologie des bassins peuvent alors être définies.

Ces concentrations préindustrielles peuvent servir de référence pour calculer les enrichissements éventuels en métaux au cours des XIXème et XXème siècles, associés aux activités humaines.

Les deux carottes sédimentaires prélevées en Loire amont à Decize et aval à Montjean-sur-Loire permettent de couvrir une partie de la période préindustrielle, avec des séquences sédimentaires datant de la fin du XVIIIème, début du XIXème siècle (la Révolution Industrielle s'initiant dans la seconde moitié du XIXème siècle dans le bassin de la Loire). Les teneurs en métaux dans ces séquences préindustrielles sont très proches dans les deux archives.

Ces valeurs sont exposées dans le tableau 1 (*cf. page 17*) et elles permettent de calculer les facteurs d'enrichissement (FE) dans les sédiments de la Loire. Les carottes sédimentaires permettent alors de reconstituer les chroniques de contaminations.

Les carottes sédimentaires permettent de reconstituer les chroniques de contaminants

Les carottes sédimentaires permettent de reconstituer l'évolution temporelle des contaminants à l'échelle du bassin versant

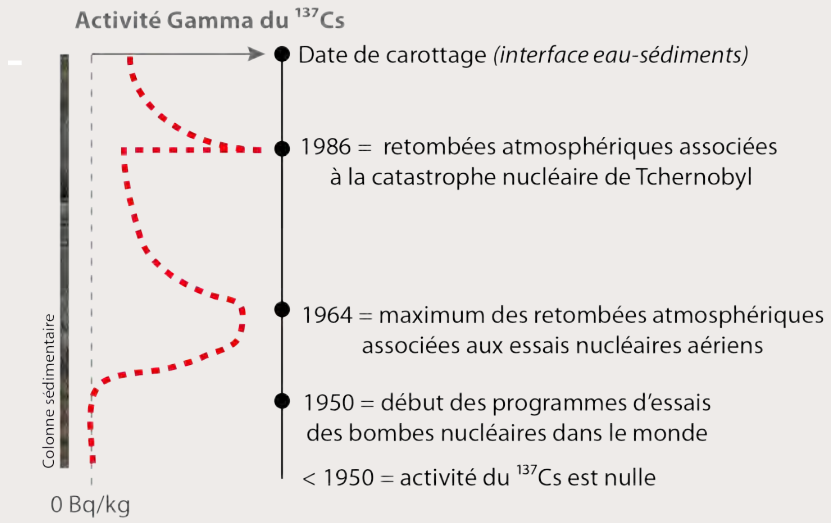
Datation des carottes sédimentaires

Pour dater des archives sédimentaires prélevées dans les environnements fluviatiles couvrant des périodes de l'ordre de la décennie au siècle, on mesure généralement l'activité du césium 137 (^{137}Cs). Ce radionucléide n'est pas présent naturellement dans l'environnement. Il provient des activités nucléaires, c'est-à-dire les essais nucléaires militaires depuis 1950 et les centrales nucléaires civiles. En France, deux pics d'activité en ^{137}Cs sont identifiables dans les carottes. Ils correspondent à la catastrophe nucléaire de Tchernobyl en 1986 et au maximum des retombées atmosphériques globales provenant des essais aériens des bombes en 1963-1964. Ces deux pics constituent de bons marqueurs temporels. Les séquences sédimentaires où le ^{137}Cs n'est pas détectable ont été déposées avant 1950.

D'autres marqueurs temporels peuvent également être utilisés pour affiner le modèle d'âge. En effet, pour des datations de ordres pluriséculaires à millénaires dans les environnements lacustres et les tourbières, les modèles d'âge sont souvent établis à partir de loi de décroissance du plomb 210 (^{210}Pb) et via le carbone 14 (^{14}C) . Le ^{210}Pb est un isotope provenant de la désintégration du radon 222 (^{222}Rn) dans l'atmosphère. Les dépôts atmosphériques peuvent être considérés constants dans le temps. Ce type de datation n'est pas facilement applicable dans le cadre de sédiments fluviatiles. En effet, le dépôt de sédiments anciens mobilisés en amont constitue des artéfacts dans l'enregistrement empêchant le calcul des lois de décroissances.

Enfin, les variations granulométriques peuvent apporter des informations complémentaires pour la datation en mettant en évidence des dépôts de crues associées à des épisodes exceptionnels par exemple.

Profil théorique du ^{137}Cs enregistré dans les sédiments en France



© Archive de l'ex URSS

Site de Tchernobyl aprés la catastrophe nucléaire

Essai nucléaire aérien

drainé en amont du site de carottage, en prenant en compte l'ensemble des apports en métaux sur la période d'enregistrement. En comparant les enregistrements au sein des grands bassins hydrographiques, on peut reconstituer l'évolution spatiale et temporelle des contaminations. Cette démarche a donc été appliquée aux carottes sédimentaires du bassin de la Loire.

Dans les sous-bassins de la Loire Amont et de l'Allier, l'évolution temporelle des contaminations métalliques peut être délimitée en trois fenêtres temporelles :

- La plus ancienne est présente dans les sédiments de la Loire Amont entre les années 1880 et la fin des années 1930 et montre de forts enrichissements en mercure (Hg).
- Une phase de contamination polymétallique est archivée à la fois dans la Loire amont et dans l'Allier entre les années 1940 et la fin des années 1950. Le niveau maximum de contamination est atteint au cours de cette période pour l'ensemble des métaux. Le bismuth (Bi), le cadmium (Cd), le mercure (Hg) et l'antimoine (Sb) sont les éléments les plus enrichis. Les enrichissements en mercure sont les plus importants dans les deux sous bassins, de même que pour l'antimoine dans le bassin de l'Allier.

- A partir des années 1960, ces enrichissements diminuent de manière exponentielle pour tous les métaux aussi bien en Loire amont que dans le bassin de l'Allier. La carotte échantillonnée dans la retenue de Villerest couvre la période 1984 jusqu'en 2010. Les enrichissements présentent une diminution exponentielle comparable aux carottes plus en aval.

La carotte prélevée dans la partie la plus aval du bassin de la Loire couvre l'ensemble du XXème siècle. Le bismuth (Bi), le cadmium (Cd) et le mercure (Hg) présentent une dynamique temporelle comparable à celle enregistrée dans la partie amont du bassin. Cependant, les pics de contamination sont enregistrés avec un retard d'une dizaine d'années par rapport à la partie amont du bassin. Alors que les enrichissements décroissent de manière exponentielle entre les années 1960 et 1980 dans les sous-bassins amont les plus fortement industrialisés, les niveaux de contaminations maximum sont enregistrés , dans la partie aval du bassin pour cette période (1960-1980, *figure 11*).

Les processus pouvant expliquer le retard amont-aval dans l'archivage de la phase de contamination principale sont mal connus. Le temps de transport moyen entre la partie amont et aval constitue un facteur prépondérant dans le décalage temporel de l'archivage de la phase de contamination principale. En effet, il a été montré que le temps de parcours moyen des sédiments entre l'amont et l'aval de certains bassins versant en climat tempéré est très hétérogène, de l'ordre de 1 à 60 ans et dépend de plusieurs paramètres comme la granularité, la longueur du linéaire, la pente des cours d'eau, l'intensité et la fréquence des épisodes hydrosédimentaires, la densité et la hauteur des obstacles à l'écoulement[67, 68, 69]. D'autres facteurs doivent également entrer en ligne de compte comme l'altération des phases porteuses et les propriétés chimiques des métaux.

Enfin, les facteurs d'enrichissements en bismuth (Bi) et cadmium (Cd) sont sensiblement plus importants dans la partie aval que dans la partie amont du fleuve, attestant d'une amplification amont-aval du signal associée à des sources supplémentaires dans les affluents.

Facteur d'enrichissement

Les facteurs d'enrichissement (FE) sont des indices permettant de quantifiier des niveaux de contamination dans les sédiments. Ils expriment les enrichissements d'origine anthropique par rapport à des références géochimiques définissant l'état naturel.

Les indices utilisent les ratios des concentrations sédimentaires en métaux par rapport aux teneurs en aluminium (Al). Cette précaution permet de limiter l'influence de la variabilité minéralogique et granulométrique naturelle.

$$FE(X)=\frac{[X]/[Al]_{ech.}}{[X]/[Al]_{ref.}}$$

avec

$[X]/[Al]_{ech.}$, le ratio des teneurs sédimentaires en l'élément trace X et l'aluminium dans l'échantillon analysé
et $[X]/[Al]_{ref.}$, le ratio de référence, généralement les ratios préindustriels

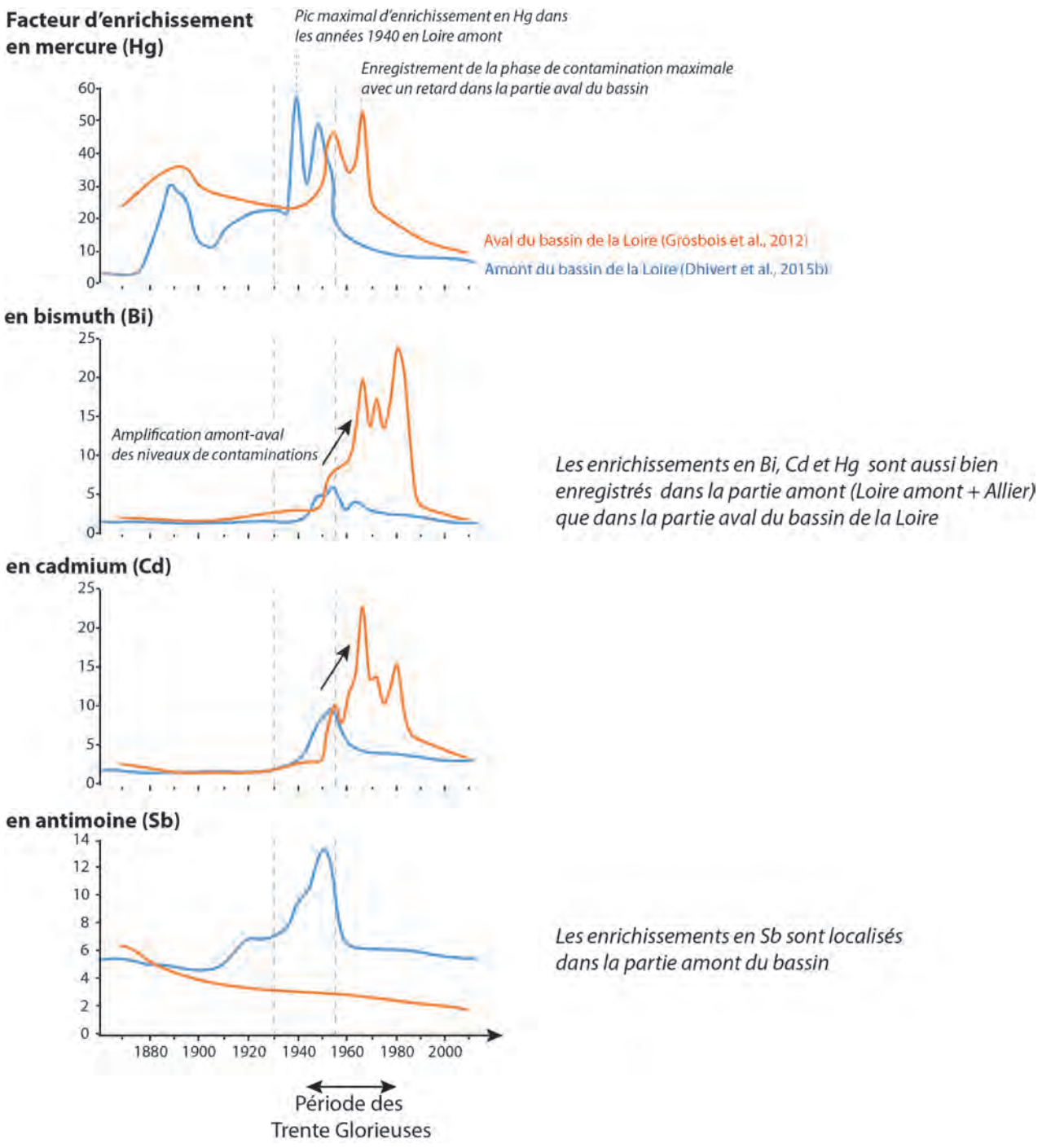


Figure 11 : Evolution temporelle des facteurs d'enrichissement dans les sédiments de la partie amont et aval du bassin de la Loire (Dhivert *et al.*, 2016).

3.2. Caractériser les sources anciennes de contamination

L'analyse des carottes sédimentaires révèle les trajectoires temporelles des contaminants métalliques dans les différents sous-bassins. Ces enregistrements peuvent également nous donner des informations permettant d'identifier la composition des sources en métaux et d'en reconstituer l'historique.

Reconstituer les signatures géochimiques des sources historiques de contamination

Les sources de contaminants peuvent être caractérisées par la composition chimique et/ou les rapports élémentaires des rejets, on parle alors de la signature géochimique d'une source. Or, les effluents des sources anciennes ne sont plus disponibles, les activités industrielles et minières ayant cessé depuis souvent plusieurs décennies ou les procédés de traitements ayant évolués. Bien que les anciennes activités industrielles ou minières puissent toujours constituer des sources de métaux importantes, la composition chimique des contaminations a pu évoluer au cours du temps. Pour reconstituer les signatures géochimiques des sources historiques, il faut alors s'intéresser aux contaminations passées, archivées avec les sédiments lorsque celles-ci étaient actives.

Dans les archives sédimentaires du bassin de la Loire, de forts enrichissements en métaux ont été enregistrés au cours de la période d'essor industriel et minier. Entre la seconde moitié XIXème siècle et le début des années 1960, le charbon et les minerais étaient massivement extraits du sous-sol pour alimenter localement les industries lourdes. L'industrialisation a également favorisé l'implantation d'importants foyers urbains en périphérie. Toutes ces activités constituent des sources potentielles de contaminants qui ont été actives à l'époque et qui peuvent continuer de l'être *via* différents processus comme l'érosion des sols et sédiments ou le ruissellement dans des conduites contaminées par exemple. Pour caractériser les signatures géochimiques des sources historiques de métaux dans le bassin de la Loire, les sédiments archivés dans les berges des cours d'eau drainant les principaux foyers industriels et miniers ont été analysés. Les sédiments constituant les berges des cours d'eau ont en grande partie été déposés au cours des deux derniers siècles alors que les sources de métaux étaient actives.

Les sources historiques de métaux peuvent être identifiées à l'aide de rapports inter-élementaires caractéristiques

La signature géochimique d'un ensemble de sources de contaminants peut être caractérisées par un pôle de mélange, faisant référence à la signature globale moyennant la contribution des différentes sources d'un foyer industriel, minier et/ou urbain (*figure 12*). Il est préférable de parler d'un mélange de sources, puisque les activités humaines sont souvent présentes en association dans un espace restreint (exemple : les foyers industriels et miniers où les matières premières étaient traitées localement et qui rassemblaient également une importante densité de population).

Ce pôle de mélange se définit à partir d'une association entre les métaux les plus enrichis ou avec des éléments majeurs caractéristiques contenus dans les sédiments archivés directement en aval des foyers de métaux . Cette signature archivées peut cependant être plus ou moins altrérée par rapports à la composition des éffluents de l'époque d'activité (*cf. 2.2, figure 12*).

En comparant la composition chimique des différentes phases temporelles de contaminations enregistrées dans les carottes sédimentaires avec celles des pôles de mélange définis dans les sédiments des berges, il est possible de reconstituer l'historique des sources de contaminations dans les bassins.

Dans le bassin de la Loire, cette démarche a permis de caractériser les sources historiques de contamination, dont la contribution est maxi-

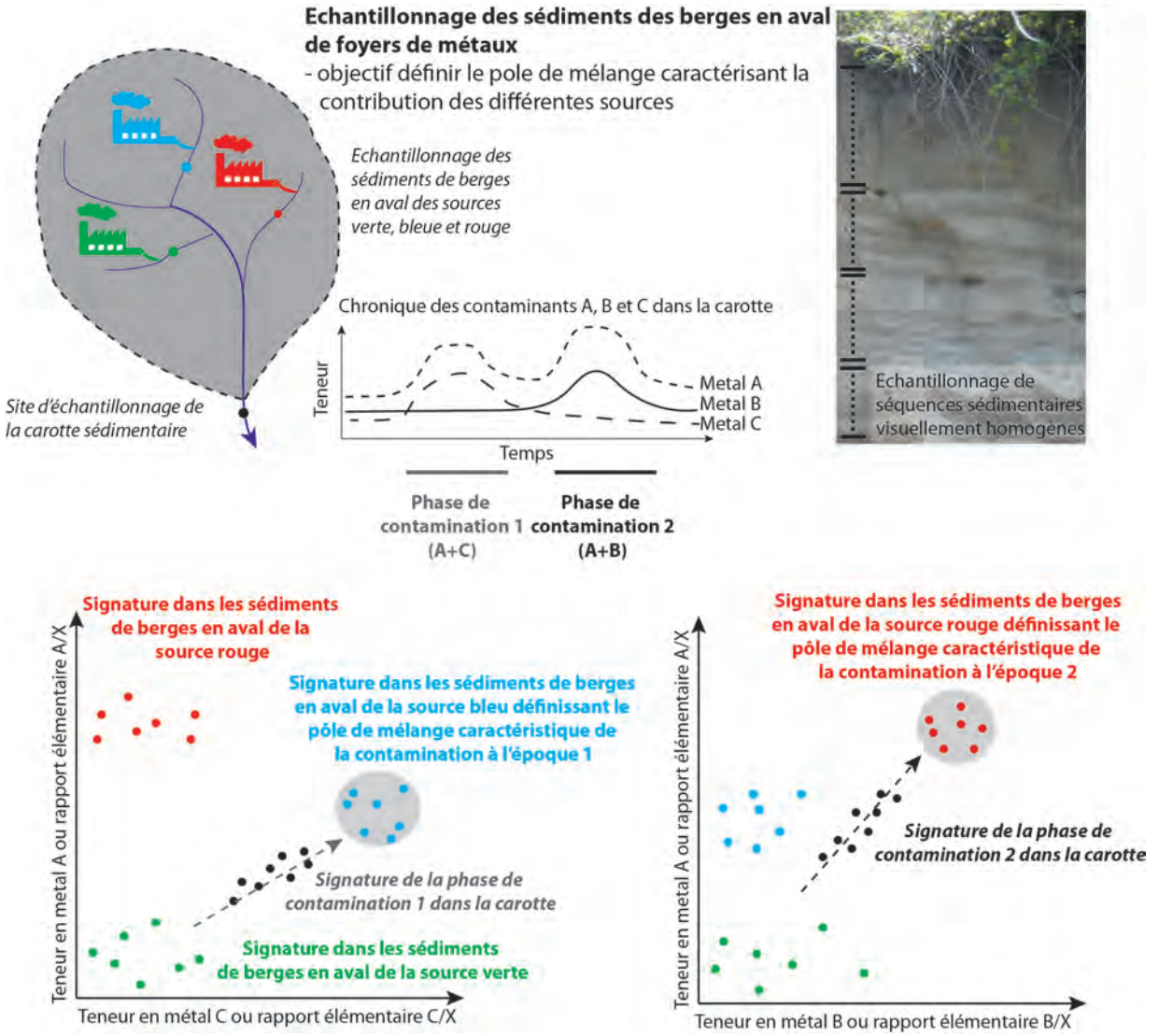


Figure 12 : Principe de la caractérisation des signatures géochimiques des sources de contamination anciennes en utilisant les concentrations en métaux ou celles-ci ramenées à des éléments conservatifs (aluminium, terres rares, ...) appellé alors rapports élémentaires

male au cours de la période 1940-1980 (1940-fin des années 1950 dans la partie amont, 1950-1980 dans la partie aval). Les enrichissements en antimoine (Sb) enregistrés dans les sous-bassins de la Loire Amont et de l'Allier peuvent être attribués aux effluents issus de l'extraction minière du charbon (districts charbonniers de Saint-Etienne, du Morvan et de Brassac-les-Mines) et du minerai d'antimoine (Sb, district minier de Brioude-Massiac) dont l'activité était maximale au cours de cette période 1940-fin des années 1950 (*figure 13*).

En ce qui concerne les enrichissements en mercure (Hg), bismuth (Bi) et cadmium (Cd) enregistrés aussi bien dans la partie amont du bassin que dans la partie aval, les sources sont géographiquement réparties sur l'ensemble du bassin (*figure 13*). Le mercure (Hg) étant un métal volatile dont l'utilisation a été très répandue au cours de l'ère industrielle, la caractérisation des sources est plus difficile. En effet, la contamination est généralisée dans les sédiments du bassin de la Loire et peut être à la fois attribuée à des sources globales et diffuses à l'échelle du bassin. Cependant, des enrichissements extrêmes sont archivés dans les sédiments en aval d'anciennes chapelleries, usines d'armement et tanneries. Les retombées globales et locales issues de l'extraction et la combustion du charbon ont pu constituer des sources de contaminations diffuses contribuant à la contamination polymétallique des sédiments. Enfin, les sédiments des berges en aval d'anciens foyers d'industries lourdes (aciéries, verreries, céramiques, ...) présentent des rapports inter-élémentaires entre bismuth (Bi) et cadmium Cd similaires à ceux enregistrés dans les archives sédimentaires jusqu'à la fin des années 1950.

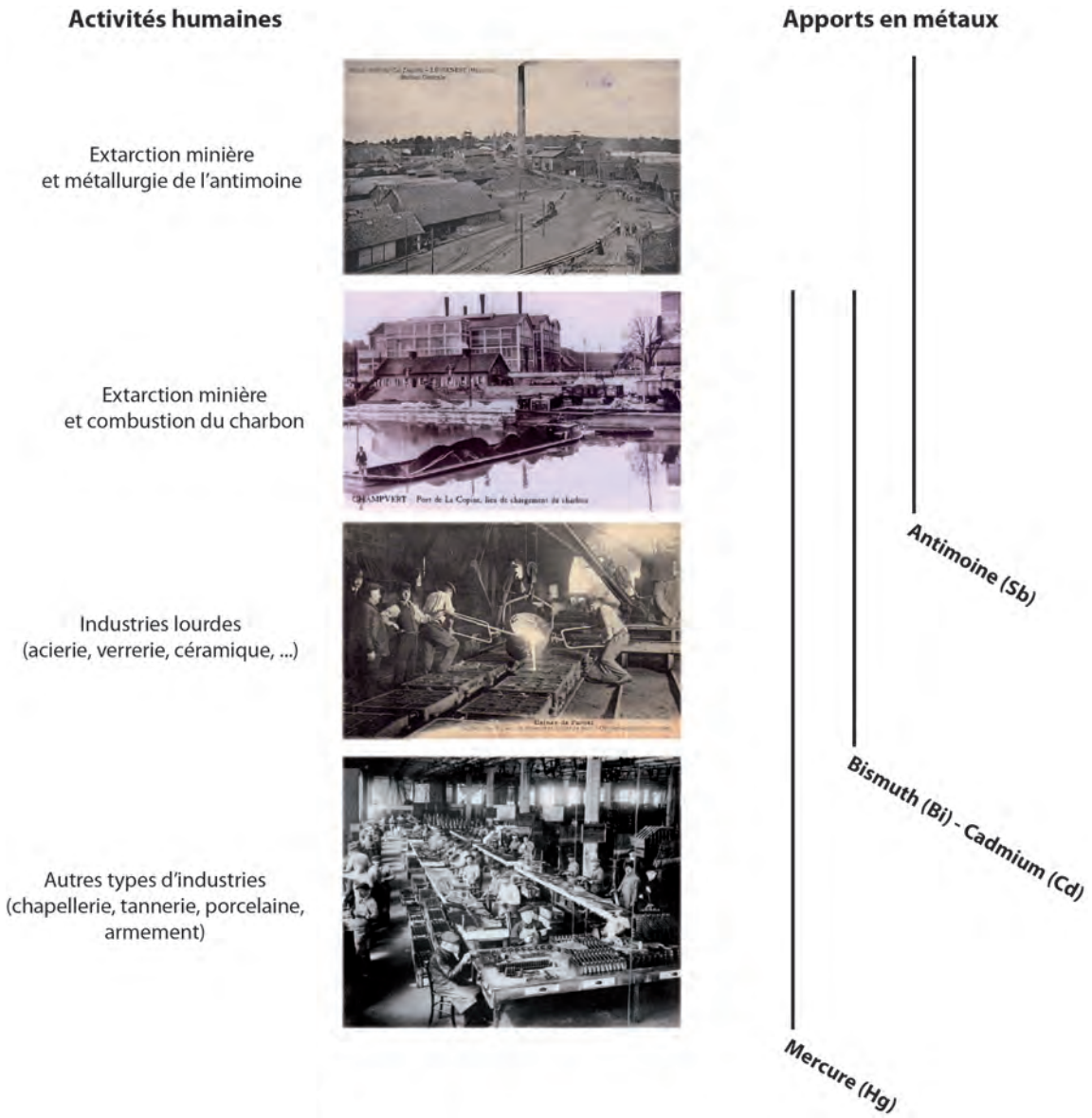


Figure 13 : Sources de métaux dans le bassin de la Loire au cours des XIXème et XXème siècles – reconstituées à partir de l'analyse des signatures géochimiques archivées dans les berges en aval des principaux foyers industriels et miniers (Dhivert *et al.*, 2016).© Delcampe

Teneurs en métaux dans les sédiments du Furan

Le Furan est un cours d'eau drainant l'agglomération de St-Etienne affluent de la Loire (*figure 10*). Les teneurs en métaux dans les sédiments du Furan sont beaucoup plus élevés que dans les sédiments voisins de la Loire. Ces contaminations sont héritées de l'intense activité minière et industrielle au cours des XIX et XXème siècle (charbon, aciérie, verrerie, céramique,...).

Concentrations sédimentaires en mg/kg	*As*	*Bi*	*Cd*	*Cr*	*Cu*	*Hg*	*Ni*	*Pb*	*Sb*	*Sn*	*U*	*W*	*Zn*
Maximum dans les berges du Furan	*593*	*24*	*18*	*893*	*411*	*3.7*	*157*	*782*	*27*	*1129*	*19*	*437*	*770*
Minimum dans les berges du Furan	*25*	*0.8*	*0.1*	*94*	*29*	*0.1*	*41*	*32*	*0.3*	*18*	*7*	*4.2*	*106*
Niveaux préindustriels dans les sédiments de la Loire	*20*	*0.7*	*0.4*	*99*	*20*	*0.02*	*28*	*35*	*0.4*	*7.5*	*8.2*	*6*	*94*

Tableau des teneurs en métaux dans les sédiments des berges du Furan (n=19; Dhivert *et al.*, 2016) et des teneurs préindustrielles dans les sédiments de la Loire sont notées pour comparaison (Grosbois *et al.*, 2012). n = nombre d'échantillons analysés.

3.3. Influence des événements de crues sur la répartition spatiale et temporelle des contaminations

En combinant les analyses sédimentologiques et géochimiques, les archives sédimentaires rendent compte de l'évolution à long terme des contaminations et de leurs sources. Elles permettent aussi de discriminer les apports en métaux d'origine naturelle ou anthropique. Il est également possible de mettre en évidence des séquences de dépôt associées à des événements de crues exceptionnelles et leur influence sur la répartition spatiale et temporelle des contaminants métalliques dans les bassins.

D'importants dépôts sédimentaires montrant de fortes teneurs en métaux peuvent accompagner des épisodes de crues exceptionnelles

D'importantes quantités de sédiments peuvent être déposées au cours d'événements de crues les plus importants[70]. Lors de ces évènements hydrologiques extrêmes, des sources de métaux peuvent exceptionnellement être réactivées. Les contaminants peuvent alors avoir différentes origines, comme le débordement des réseaux d'eaux usées, l'érosion et le lessivage des sols dans les sites pollués ou de reprise sédimentaire. Ces apports ont pour conséquences d'amplifier les niveaux de contamination dans les dépôts de crues. A l'inverse, l'érosion du bassin et des sédiments du lit peut également massivement mobiliser des sédiments non contaminés, plus grossiers, qui contribuent à diluer les niveaux de contaminations dans les dépôts de crue. L'analyse des séquences de crues, présentes dans les archives sédimentaires permet de mettre en évidence l'influence de ces événements hydro-sédimentaires majeurs sur la dynamique temporelle des contaminants[71].

La carotte sédimentaire prélevée dans le réservoir de Villerest (Loire en aval de St Etienne, 42) présente trois séquences associées aux crues exceptionnelles de 1996, 2003 et 2008 (*figure 14A*). Ces dépôts de crues contribuent à hauteur de 43% de la colonne sédimentaire accumulée depuis la mise en service du barrage en 1984. Les enrichissements en métaux (Cd et Hg étant les métaux les plus enrichis, *figure 14B*) sont forts dans ses séquences de crues. Ils sont plus importants que dans les sédiments déposés au cours des périodes inter-crues.

Le barrage de Villerest constitue un obstacle dans l'écoulement de l'onde de crue et intercepte de part sa longueur une grande partie des sédiments mobilisés. Aussi, il en résulte un important apport puis stockage de sédiments contaminés dans le réservoir, lors de ces épisodes de forte crue.

L'érosion des sédiments stockés dans les berges peut constituer une importante source de contamination lors des fortes crues

De nos jours, les rejets en métaux par les activités industrielles sont plus faibles qu'il y a 30 ans. Des sédiments fortement contaminés ont pu être archivés au cours du XXème siècle et peuvent être mobilisés lors des épisodes de fortes crues[72, 73]. L'analyse géochimique des séquences de crue (*cf. encadré page 37*) peut apporter des informations permettant de comprendre les mécanismes d'apport en sédiments contaminés dans les bassins. Déterminer la provenance des contaminations et les processus de mobilisation répond à des enjeux de gestion.

La signature géochimique des séquences de crues archivées dans le réservoir de Villerest est similaire à celles enregistrées dans les sédiments déposés au cours du XXème siècle dans les carottes prélevées plus en aval. Au cours de ces épisodes de crues, des sources anciennes ont ainsi été réactivées. Cette signature est également présente dans les sédiments de berges en aval des foyers de métaux dans le bassin versant du réservoir, notamment en aval de l'agglomération de St-Etienne dans les berges du Furan (*figure 15*).

Ces résultats attestent qu'au cours des épisodes des crues, les sédiments contaminés archivés dans le réservoir proviennent essentiellement de l'érosion des sols ainsi que le déstockage des sédiments des berges contaminées au cours de la période de plein essor industriel et minier.

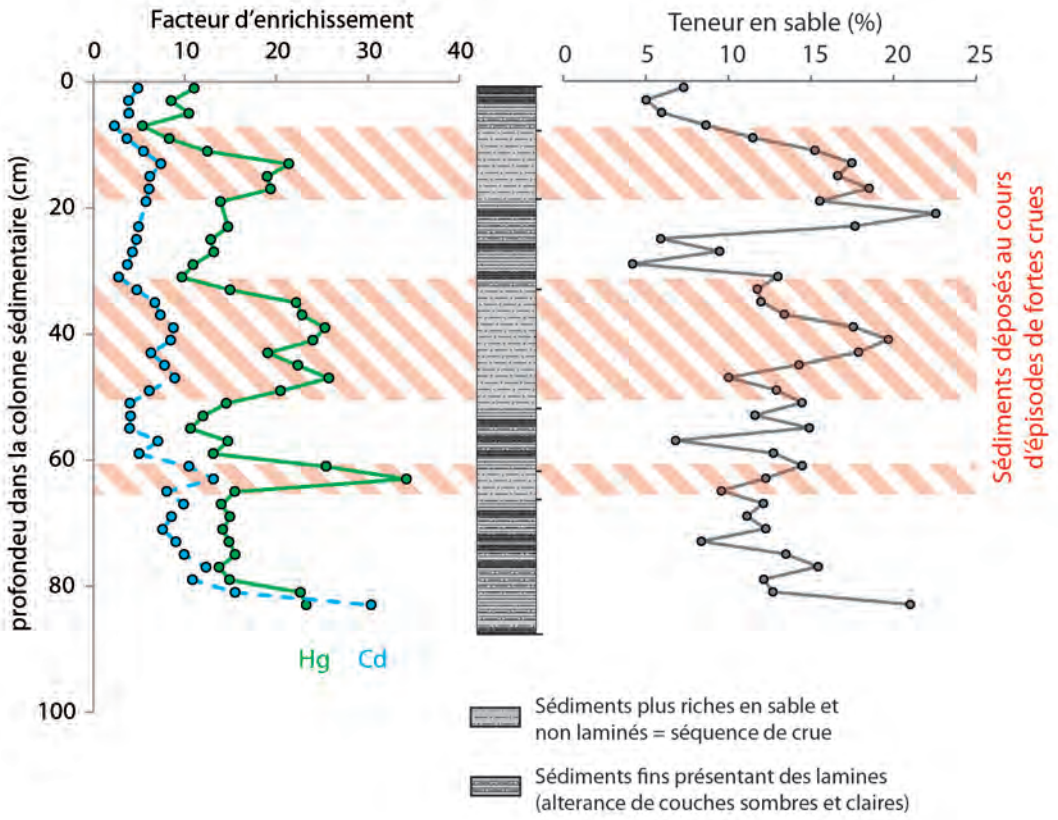


Figure 14 : A/ Profil des enrichissements en cadmium (Cd) et mercure (Hg) dans les sédiments stockés dans le réservoir de Villerest (42).

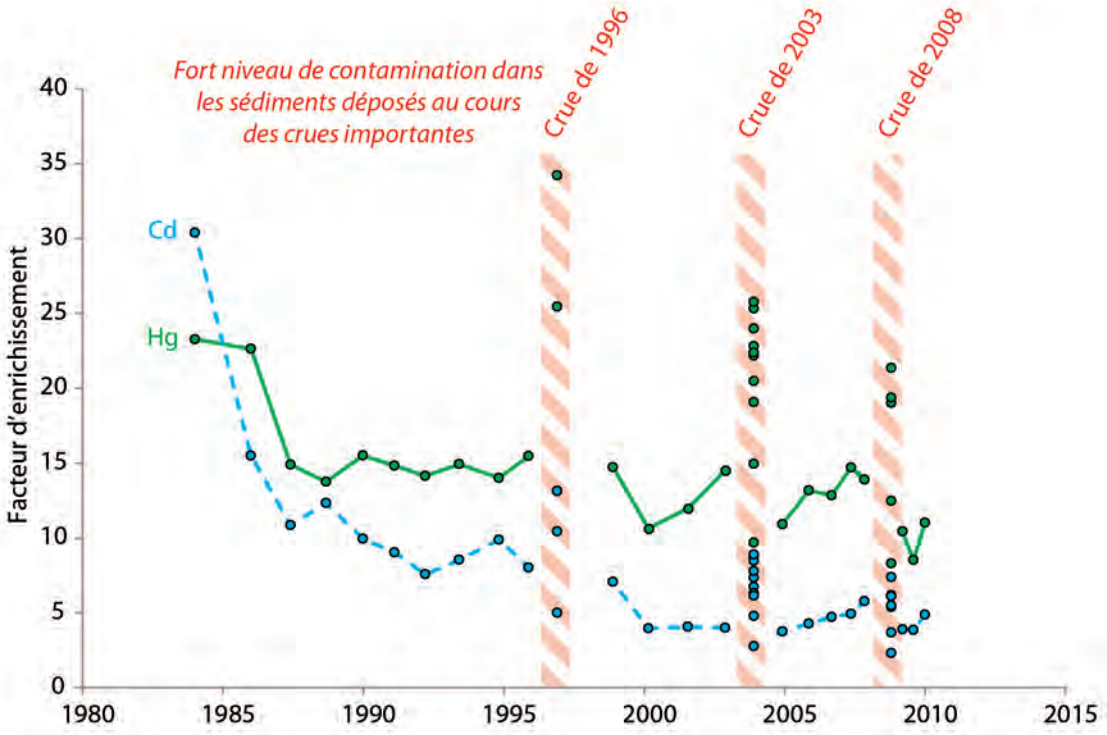


Figure 14 : B/ Influence des apports de crue sur l'évolution temporelle des facteurs d'enrichissement : la réactivation d'anciennes sources de contamination est visible lors des épisodes de fortes crues (Dhivert *et al.*, 2015a).

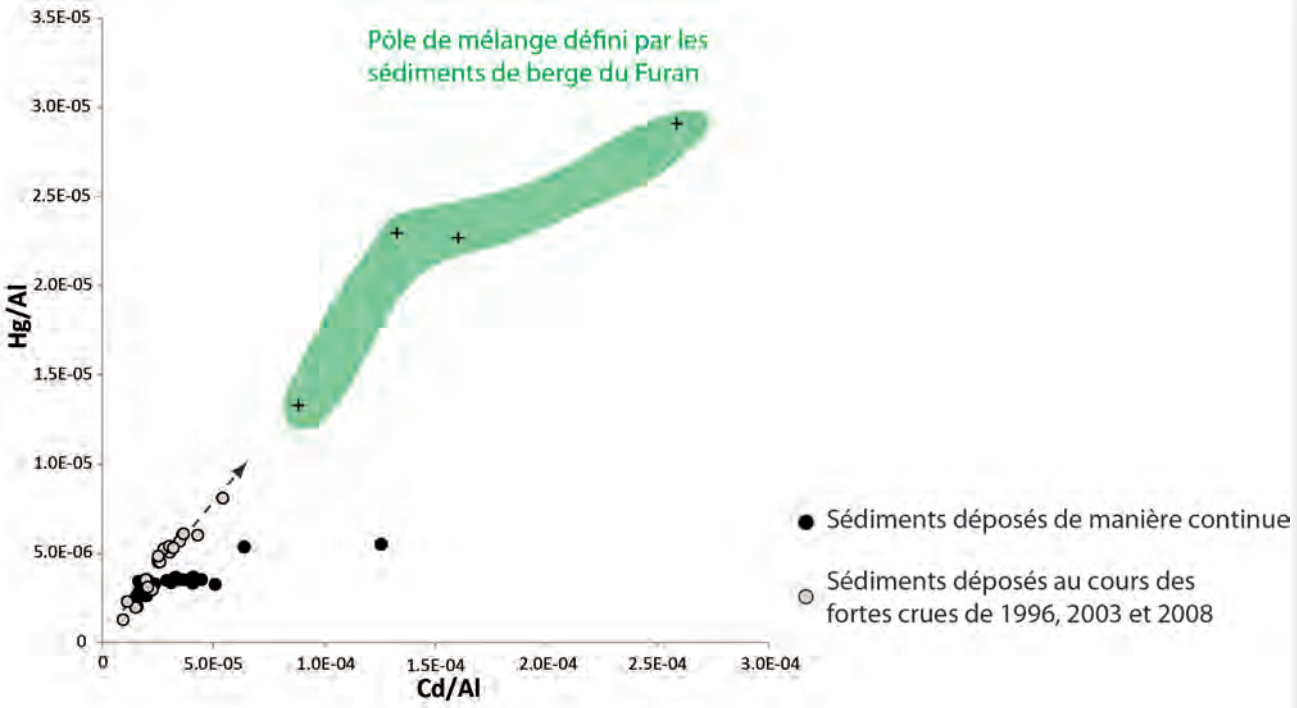


Figure 15 : A/ La même signature géochimique est visible dans les sédiments du réservoir de Villeret et les berges du Furan définissant un pôle de mélange en mercure et cadmium (Dhivert *et al.*, 2015a)

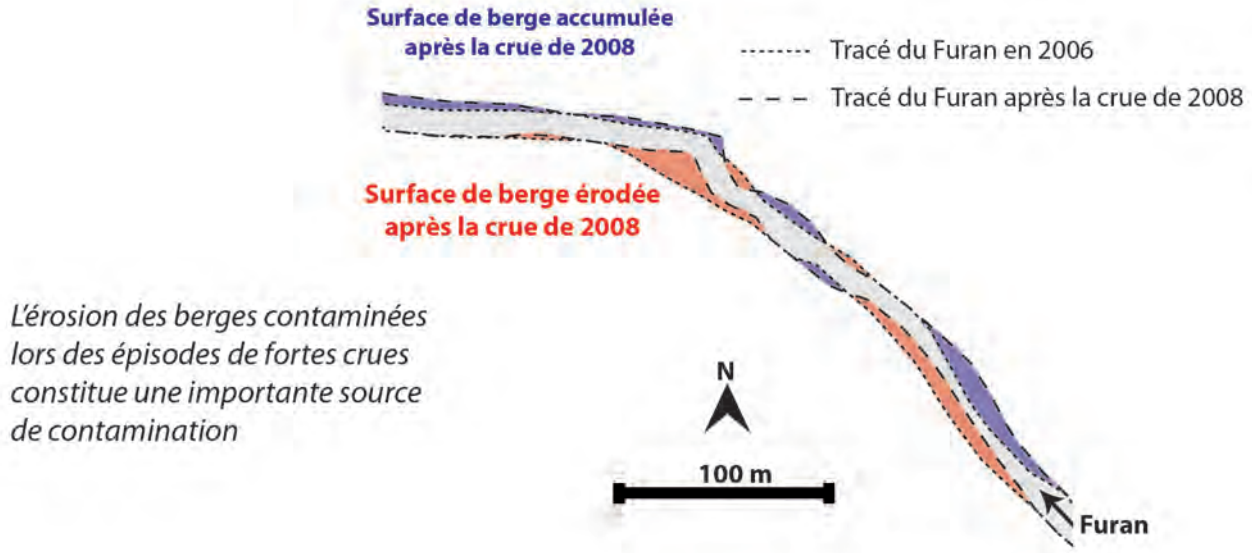
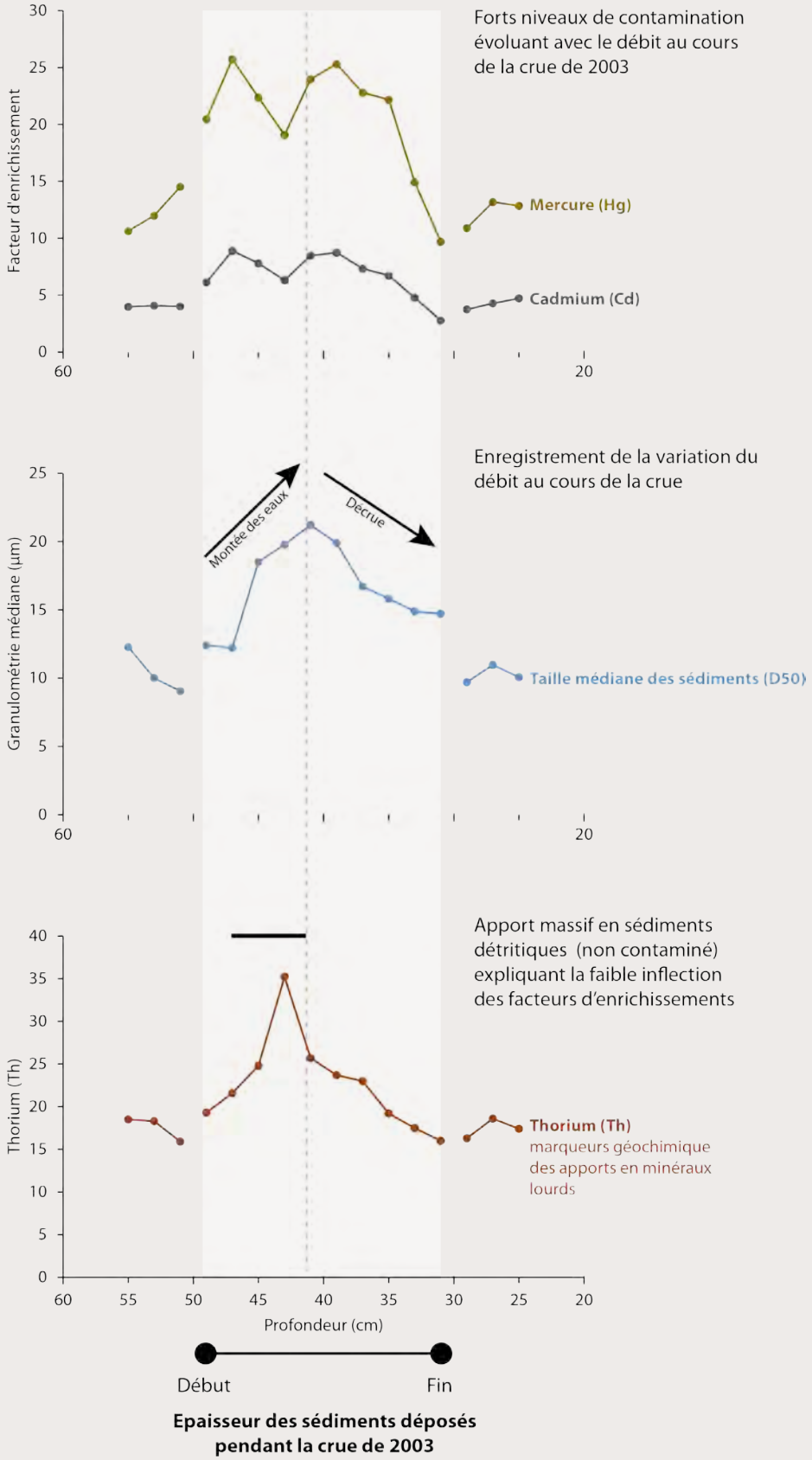


Figure 15 : B/ Modification géomorphologique d'un tronçon du Furan en aval du foyer de pollution de Saint-Etienne après la crue majeure de 2008 (Google Earth, 2016)

Séquences de crue dans le réservoir de Villerest (Loire en aval de St Etienne, 42)

Les crues majeures peuvent être enregistrées dans les carottes sédimentaires et constituer des séquences de crues. Elles se définissent comme une rupture dans la continuité granulométrique, minéralogique et géochimique de l'archivage. L'évolution de ses paramètres au sein de la séquence de crue retrace les différents apports sédimentaires en lien avec le débit et les parties du bassin versant concernées par l'événement hydrologique. Dans le réservoir de Villerest trois crues majeures ont été enregistrées depuis 1984, datant de 1996, 2003 et 2008.



Epaisseur des sédiments déposés pendant la crue de 2003

Points à retenir :

• Les carottes sédimentaires permettent de reconstituer les tendances temporelles des contaminations métalliques au cours des XIX et XXème siècles.

• En comparant les concentrations élémentaires enregistrés dans les carottes et dans les sédiments des berges des cours d'eau en aval des anciens foyers de pollution, il est possible de reconstituer l'histoire des sources de contamination.

• Les carottes sédimentaires peuvent également nous renseigner sur l'influence des événements de crues dans la dynamique temporelle des contaminations.

• Ainsi, de fortes contaminations en mercure sont enregistrées depuis la fin du XIXème siècle dans les sédiments de la Loire. Les pics de contamination les plus importants sont atteints pour tous les métaux entre les années 1940 et le début des années 1980. Depuis, les enrichissements diminuent lentement.

• De forts enrichissements en antimoine affectent la Loire amont et l'Allier entre les années 1940 et la fin des années 1950 consécutivement à l'extraction massives du charbon et du minerai d'antimoine. Entre les années 1940 et 1980 d'importants enrichissements en bismuth, cadmium et mercure sont enregistrés aussi bien dans les parties amont et aval du bassin de Loire. Ils peuvent être associés à la combustion des charbons et l'importante activité industrielle dans le bassin (industries lourdes)

• Une carotte sédimentaire a été échantillonnée dans le réservoir de Villerest, archivant 3 séquences associées aux crues majeures de la Loire de 1996, 2003 et 2008. Les niveaux de contamination métalliques dans ces séquences de crues sont plus importants que dans les séquences déposées de manière plus régulière. Les forts enrichissements en cadmium et mercure sont consécutifs à la réactivation de source ancienne de pollution, notamment via l'érosion des sédiments des berges du Furan, contaminés au cours des XIX et XXème siècles.

IV. Préconisations concernant la surveillance de la contamination métallique des sédiments

Comprendre l'influence des mécanismes naturels sur l'enregistrement de la contamination des sédiments est un sujet d'interrogation pour les scientifiques depuis plusieurs décennies. D'importants intérêts opérationnels accompagnent l'application de ces connaissances dans le cadre de la surveillance réglementaire des milieux aquatiques. Ces recherches permettent de formuler des propositions visant à tenir compte des spécificités de chaque bassin. Des préconisations peuvent ainsi être proposées sur la base de ces connaissances scientifiques afin d'améliorer la surveillance de la contamination métallique des sédiments.

Echantillonnage d'une carotte sédimentaire dans les berges à l'aide d'un carottier UWITEC et decsription sédimentologique au laboratoire (ici l'analyse de la spectrocolorimétrie)

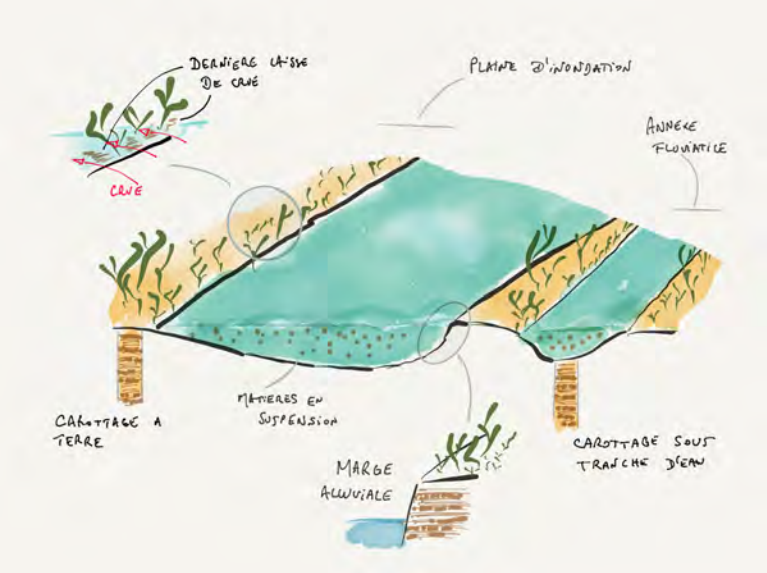
4.1. Sédiments de surface, sédiments archivés : deux outils complémentaires pour surveiller les milieux aquatiques

La réglementation européenne impose de surveiller la qualité chimique des milieux aquatiques. Dans ce cadre, les agences de l'eau ont mis en place un protocole de suivi de l'état de contamination des sédiments de surface dans le lit des cours d'eau (*figure 16*). Sur le bassin Loire-Bretagne par exemple, la surveillance est annuelle voire biannuelle pour certaines stations, mais pour la majorité d'entre elles le suivi est pluriannuelle (environ tout les 4 à 5 ans).

Certains bassins bénéficient également de reconstitution de l'évolution à long terme des contaminations à partir de l'analyse de carottes sédimentaires. L'étude des archives sédimentaires est essentiellement réalisée par des équipes de chercheurs, dans le cadre de recherches scientifiques et les résultats et enseignements méritent d'être réinvestis dans des enjeux de gestion. Les informations issues de ces deux types d'échantillonnages sont complémentaires et l'association des deux approches peut permettre un suivi des contaminations métalliques à différentes échelles d'espace et de temps.

Intégration temporelle des différents types d'échantillons sédimentaires

Il existe plusieurs types d'échantillonnage de particules, chacun avec une intégration d'espace et de temps différent:
- l'échantillonnage des matières en suspension est représentatif de la qualité chimique de tous les apports amont à la station et à un instant t. En effet, la composition chimique des matières en suspension varie au cours du cycle hydrologique et il est donc nécessaire de réaliser un suivi temporel de celle-ci avec une fréquence d'échantillonnage adapté à la variabilité temporelle du paramètre suivi
- l'échantillonnage de laisses de crue intègre l'ensemble des apports provenant du bassin amont qui est en crue. D'un point de vue temporel, les laisses de crue prennent en compte l'ensemble des particules qui ont transité lors d'un événement de crue et qui ont pu se déposer à la décrue à la station. Le « suivi » des laisses de crue peut être réalisé à plusieurs stations pour évaluer l'évolution amont- aval des sources de particules mobilisées lors d'un événement hydrologique. Bien sûr, cela sera aussi très utile pour comparer plusieurs évènements hydrologiques entre eux ou lors des régimes hautes eaux – basses eaux.
- les sédiments de surface qui transitent dans le fond du lit de la rivière, appelés aussi charge de fond. Dans la plupart des bassins, leur temps de résidence à une station est très peu connu (cf. 2.3) et donc leur intégration temporelle est difficile à estimer. Ils ont une représentativité spatiale très intéressante car ils prennent en compte l'ensemble des particules du bassin amont qui ont été mobilisés au cours du transport solide en fonction de leur taille, leur densité, la géomorphologie et l'hydrologie du bassin amont. Ces sédiments de surface présentent une granularité très variée qu'il sera nécessaire d'adapter aux paramètres chimiques étudiés.
- l'échantillonnage par carottage peut se faire en berge, dans une annexe fluviatile ou sur une île. Ces archives sédimentaires intègrent les particules provenant de l'amont qui ont pu se déposer. Elles intègrent aussi un période de temps plus longue que les différents types précédents qu'il est nécessaire de quantifier.



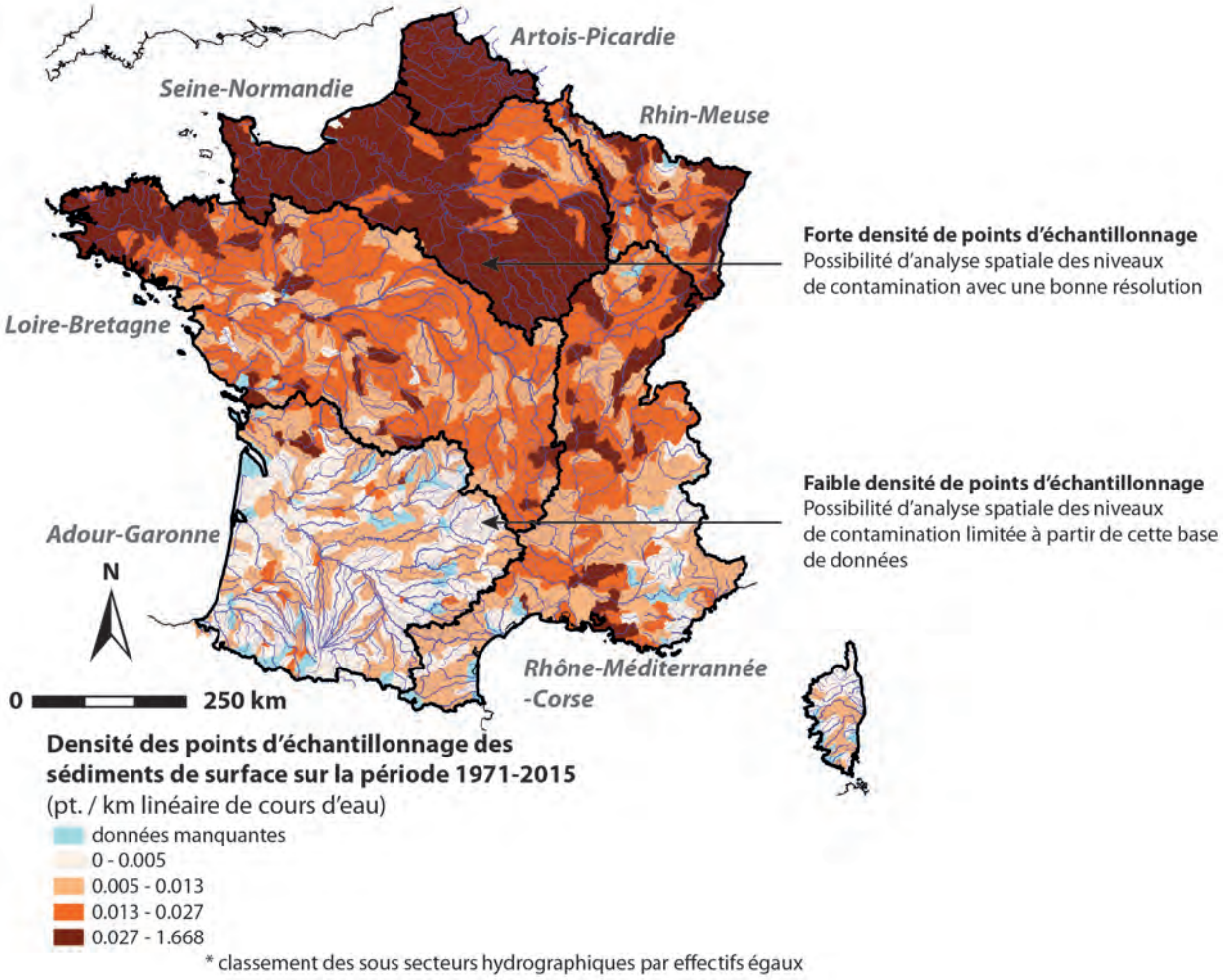


Figure 16 : A/ Densité des points de prélèvements des sédiments de surface (Données : bases de données CarThAgE, 2016 et Sandre de 1971 à 2015).

© Parc naturel régional de l'Avesnois

Cours d'eau présentant différents environnements de dépots sédimentaires

Objectif: *échantillonner différents environnements de dépôts afin de moyenner la variabilité spatiale naturelle des teneurs en métaux à l'échelle des stations de surveillance*

Exemple d'une station de surveillance

faible vitesse de courant permettant le dépôt des sédiments fins

zone d'accumulation de matière organique et sédiments fins

vitesse de courrant plus élevé présence de sédiments plus grossiers

Echantillonnage représentatif

Figure 16 : B/ principe de l'échantillonnage représentatif

Les sédiments de surface des cours d'eau sont particulièrement intéressants pour rendre compte de l'évolution spatiale des contaminations le long du corridor fluvial pour une période donnée

Le réseau de surveillance de la contamination des sédiments de surface s'est développé depuis les années 1970. La densité des stations de suivi est maximale dans les secteurs les plus urbanisés ou caractérisés par une importante activité industrielle. La surveillance des sédiments de surface constitue un outil intéressant pour analyser la répartition des contaminants sur le territoire avec une résolution spatiale assez fine sur une période donnée (*figure 16*).

D'importantes variabilités spatiales des teneurs en métaux dans les sédiments de surface peuvent être identifiées à l'échelle d'une station de surveillance. En échantillonnant différents environnements de dépôt au sein d'une station de surveillance, on peut moyenner cette hétérogénéité naturelle, on parle alors d'échantillonnage composite. Ce type de protocole peut être particulièrement intéressant pour les stations de surveillances contrastées en matière de géomorphologie, granulométrie et composition minéralogique des sédiments. S'agissant de l'évolution temporelle des contaminants, les sédiments de surface des cours d'eau ne sont pas les plus appropriés pour analyser l'évolution temporelle des contaminations métalliques. Dans certains bassins, une importante variabilité interannuelle des teneurs en métaux a été mise en évidence en lien avec le cycle hydrologique des cours d'eau (influence des événements de crues), l'évolution de la granulométrie et la composition de la matrice sédimentaire (*cf. 2.3*). La temporalité d'enregistrement des sédiments de surface peut être trés diverse, un échantillon pouvant intégrer le dépot lié à un événement de crue comme une année. Ces différents types d'enregistrements constituent des bases de comparaison différentes. De surcroît, l'ensemble des stations de mesures n'est pas analysé chaque année, ce qui impose une difficulté supplémentaire pour identifier des tendances à partir de ces données.

Dans certains bassins, la variabilité spatiale et temporelle naturelle des concentrations sédimentaires peut être tellement importante qu'elle masque en partie l'impact anthropique et la variabilité temporelle des contaminantion.

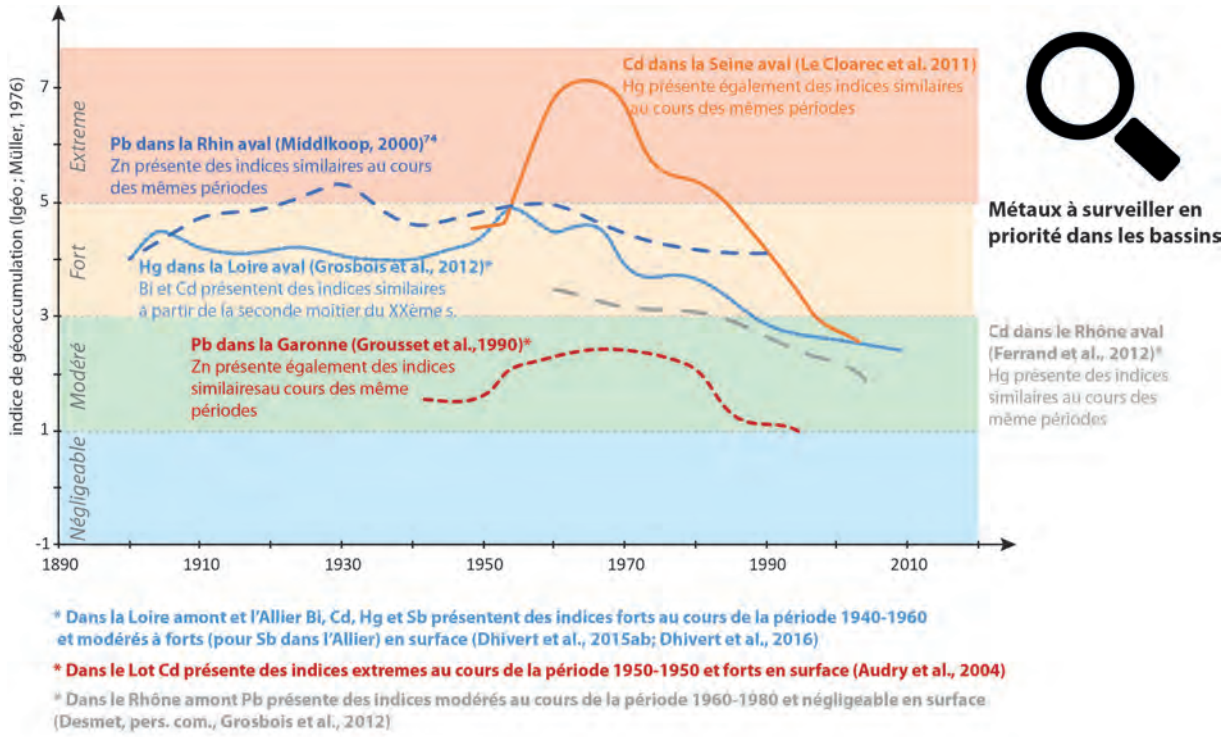


Figure 17 : Evolution des niveaux de pollution pour les éléments les plus enrichis d'après l'analyse des carottes sédimentaires échantillonnées dans les grands systèmes fluviaux

$$Igéo\ (M) = Log2\ \left(\frac{M_{ech.}}{1.5*M_{ref.}}\right)$$

avec $M_{ech.}$, la teneur en métal M dans les sédiments, $M_{ref.}$, la teneur préindustrielle du bassin étudié

Dans ce contexte, il pourrait être préférable de privilégier l'analyse de l'évolution temporelle des contaminations au niveau d'une station bilan défini en aval du bassin. Les carottes sédimentaires constituent ici des objets d'analyses particulièrement intéressants, offrant l'accès à la dimension temporelle de l'évolution des contaminations de façon plus homogène, surtout à cette échelle de surveillance.

Les carottes sédimentaires permettent de déterminer des références géochimiques locales, ainsi que l'évolution temporelle et spatiale des contaminations anciennes ; elles définissent des repères de comparaison pour analyser les niveaux de contamination actuelle

Les carottes sédimentaires, prélevées dans des environnements de dépôt dont les conditions de sédimentation sont relativement homogènes dans l'espace et le temps comme les plaines d'inondation, les annexes fluviatiles et les réservoirs de barrages, permettent de reconstituer l'évolution temporelle des contaminations à l'échelle de bassins ou sous-bassins. Elles mettent en évidence les trajectoires temporelles des métaux, ainsi que l'emprise spatiale des contaminations historiques (dans le cadre d'analyses faisant intervenir plusieurs carottes, *cf. 3.1*). Dans le cadre de la surveillance de la qualité des sédiments, les carottes sédimentaires peuvent constituer des outils particulièrement utiles et complémentaires du suivi des sédiments de surface, apportant des informations pouvant aider à la gestion des cours d'eau (*figure 17*) :

- la quantification des teneurs en métaux avant toutes activités industrielles de grandes ampleurs, constituant des niveaux de références locales qui permettent par la suite le calcul des enrichissements ou tout autres indicateurs représentatifs et comparables d'une station ou d'un bassin à l'autre,
- l'identification des métaux les plus enrichis et ceci au cours du temps pour orienter au mieux les éléments cibles à surveiller,
- les niveaux de contaminations les plus élevés, leur période, les évolutions temporelles et leurs sources historiques afin d'apprécier l'évolution des contaminations avec des critères basés sur l'histoire locale des activités humaines, la maîtrise progressive des rejets en métaux et/ou l'abandon des activités industrielles et minières, l'influence des retombées atmosphériques globales et les possibles réactivations de sources anciennes *via* l'érosion des sols et des sédiments contaminés par exemple,
- et enfin, de déterminer les concentrations cibles à atteindre en terme de réhabilitation des milieux aquatiques tenant compte de la réponse du système.

Cette étude a déja été appliquée aux éléments traces métalliques et tout contaminant (organique, émergeant) peut faire l'objet d'une démarche similaire.

La résolution temporelle de l'analyse des carottes sédimentaires dépend à la fois du taux de sédimentation et du pas d'échantillonnage de la carotte. Les carottes sédimentaires donnent ainsi accès à des informations à large échelle de temps (pluriannuelle, voire de l'ordre au siècle) et d'espace (affluent, sous-bassins versant). Cependant, il est préférable d'avoir recours au suivi des sédiments de surface lorsqu'il s'agit de comprendre la réponse immédiate du système fluvial au contrôle d'un ensemble de sources de contamination, à des pollutions accidentelles ou à la remobilisation de sols et sédiments contaminés en terme de répartition spatiale et temporelle des contaminants à un pas de temps plus court.

Dans ce cadre, il faudrait privilégier les études par sous-bassins afin de déterminer la contribution des affluents. La densité des points de surveillance devrait ainsi être définie en fonction de la répartition géographique des sources de métaux, des obstacles à l'écoulement et de la géomorphologie des cours d'eau (maximiser la densité en aval des sources et dans les tronçons où le stockage sédimentaire est le plus important notamment celui des sédiments fins). La période d'échantillonnage devrait également être choi en fonction des objectifs de connaissances : par exemple, en période d'étiage l'ensemble du cycle hydrologique est intégré et après une crue importante, l'influence de l'événement peut être mis en évidence.

4.2. Adapter les méthodes d'échantillonnages et d'analyses pour limiter l'influence de la variabilité de matrice sédimentaire sur les concentrations en métaux

L'enregistrement des contaminations métalliques peut être influencé par les mécanismes d'archivage des sédiments dans les environnements de dépôt. Le choix des sédiments échantillonnés et les méthodes d'analyses doivent être adaptés pour limiter l'influence de la variabilité naturelle des teneurs en métaux et permettre d'exprimer des niveaux de contaminations comparables dans l'espace et le temps. L'un des objectifs est également de rendre possible une véritable intercomparaison de la contamination des fleuves français.

En sélectionnant les sédiments fins, l'influence de la variabilité granulométrique est limitée

Une variabilité de la taille des sédiments peut être identifiée le long du linéaire des cours d'eau et pour certains bassins à l'échelle de la station de manière spatiale et temporelle. Les teneurs en métaux dans les sédiments dépendent en partie de la granularité des sédiments et cette hétérogénéité peut influencer les niveaux de contamination enregistrés.

En ce qui concerne la surveillance de la qualité des sédiments, les analyses sont en grande majorité effectuées sur la fraction totale (< 2 mm des sédiments). Or, dans certains cours d'eau, la fraction granulométrique 0-2 mm est très hétérogène. En sélectionnant la fraction < 63 µm pour l'analyse, l'influence de la variabilité granulométrique est de fait limitée (*figure 18*). Cette sélection peut se faire en privilégiant l'échantillonnage des sédiments fins ou au laboratoire en tamisant sur des tamis jettable (avec une maille adaptée, ici 63µm). Il faut noter qu'afin d'éviter toute modification des teneurs sédimentaires en métaux liés à d'éventuels relargages de contami-

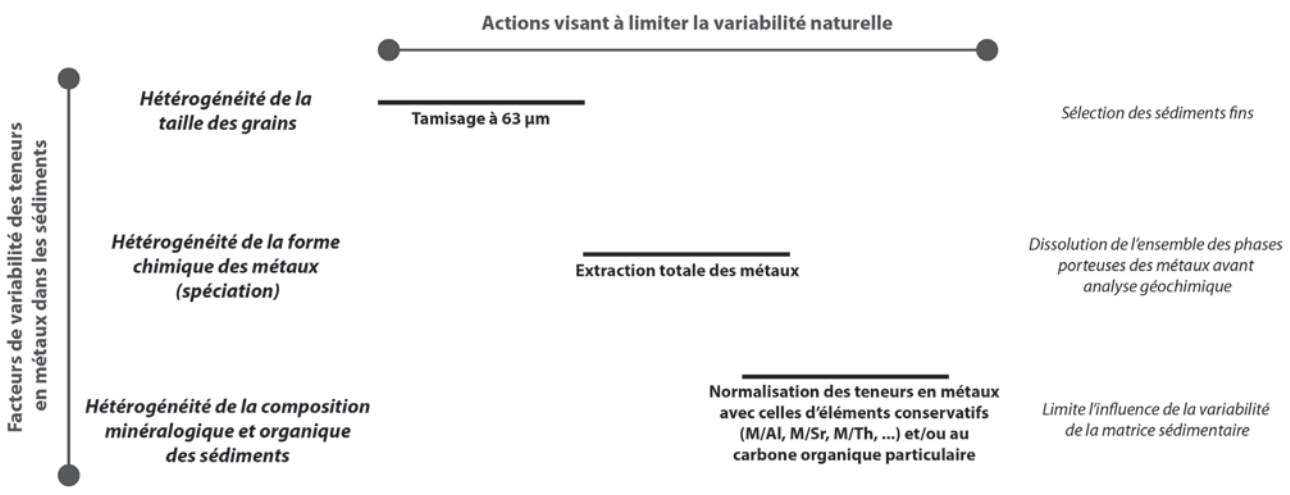


Figure 18 : Facteurs naturels influençant les teneurs en métaux dans les sédiments et préconisations concernant le protocole d'analyse.

nants, le tamisage doit être fait à sec ou en phase humide avec de l'eau prélevés sur le site lors de l'échantillonnage des sédiments.

Dans le cadre du suivi de la contamination métallique des sédiments, l'harmonisation les pratique, en analysant la contamination dans une fraction granulométrique homogène et fine (ici < 63 µm), faciliterait la comparaison inter- et intra-bassin des concentrations totales.

L'attaque totale des sédiments avant analyse géochimique et la normalisation des teneurs en métaux permettent de limiter l'influence de la variabilité minéralogique

L'analyse de la contamination métallique des sédiments se fait après extraction des métaux des sédiments (solubilisation dans un réactif pour pouvoir être analysé). La dissolution peut être partielle si le traitement des sédiments est réalisé avec des réactifs n'altérant pas les réseaux cristallins des minéraux silicatés et sulfurés. Seuls les métaux mobilisables par désorption ou associés aux phases porteuses les moins stables, sont mis en solution. Ce type d'attaque donne accès aux concentrations en micropolluants potentiellement disponibles pour les êtres vivants et/ou dans le milieu. Lorsque l'on fait intervenir différents réactifs à la suite ciblant des types d'interactions métaux particules déterminés, on parle d'extraction séquentielle. Le Bureau Communautaire des Référence a certifié une méthode d'extraction séquentielle[75] faisant intervenir 4 étapes permettant de quantifier :

- la fraction facilement échangeable comprenant les cations associés par sorption sur les particules et associés aux carbonates (utilisation d'acide nitrique),
- la fraction réductible composée des métaux associés aux oxyhydroxydes de fer et de manganèse (utilisation d'hydroxylamine chlorydrate),
- la fraction oxydable, les métaux associés à la matière organique et aux sulfures (utilisation d'eau oxygénée et d'acétate d'ammonium)
- et la fraction résiduelle, c'est-à-dire dans ce cas les métaux associés aux minéraux non silicatés avec de l'eau régale (mélange de acides nitrique et chlorydrique très concentrés).

Une attaque acide totale (mélange d'acides nitrique, fluorhydrique et chlorydrique) a pour différence de mettre en solution l'intégralité des métaux après dissolution des réseaux cristallins des minéraux.

Différentes méthodes analytiques peuvent être utilisées pour la surveillance de la qualité des sédiments. Ce manque d'harmonisation des pratiques pose des limites à la comparaison des teneurs en métaux entre les bassins et à différentes périodes. L'efficacité de la mise en solution partielle des métaux dépend des réactifs utilisés et de la composition minéralogique des sédiments qui peut varier dans l'espace et le temps[76].

Certains éléments ne sont pas enrichis par les activités humaines et associés à des phases peu altérables ou peu solubles, on parle d'éléments conservatifs. Leurs teneurs dépendent de la composition minéralogique des sédiments . La normalisation des teneurs en métaux par ces éléments conservatifs permet de limiter l'influence de la variabilité minéralogique naturelle. L'aluminium (Al) est généralement utilisé comme élément normatif (*cf. 3.1, formule des facteurs d'enrichissement*). Pour autant, la normalisation peut être adaptée aux spécificités géologiques de chaque bassin (exemple : utilisation du titan Ti, du zirconium Zr ou du thorium Th dans les bassins où les minéraux lourds sont les principales phases porteuses des métaux)[77, 78, 79].

Afin d'améliorer la surveillance de la qualité des sédiments, il serait intéressant de mettre en place une double approche (*figure 19*). En premier lieu, l'analyse des teneurs en métaux après attaque totale permettrait de calculer les enrichissements d'origine anthropique comparativement à des concentrations de références propres à chaque bassin. Suite à cela, l'extraction partielle ou sélective des métaux sur les sédiments les plus contaminés donnerait accès à la charge écotoxique potentielle. Il faut tout de même noter, que les extractions sélectives peuvent être sujet à des problèmes de reproductibilité en ce qui concerne les teneurs en métaux, liés à des phénomènes de ré-sorptions ou précipitations secondaires

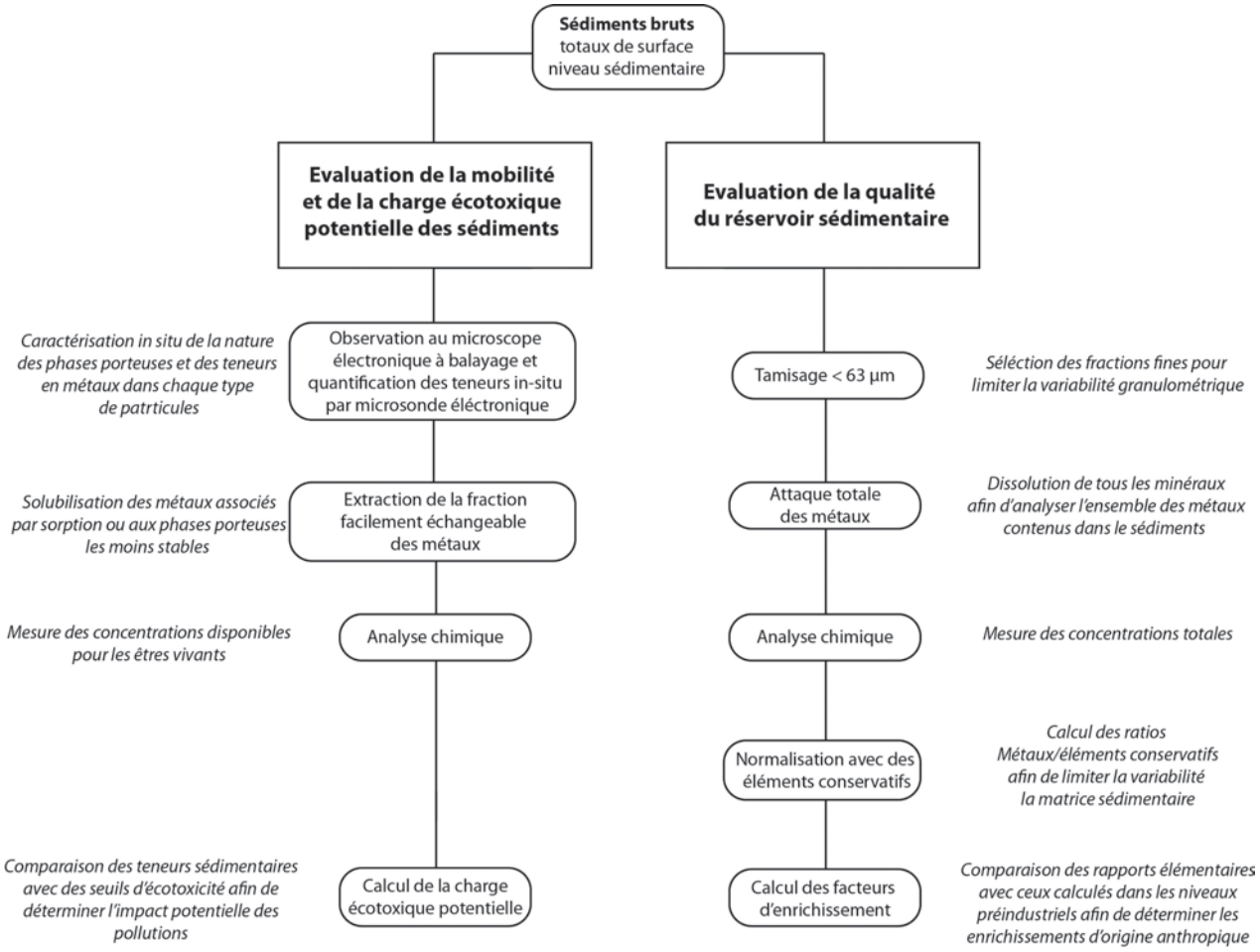


Figure 19 : Proposition d'une double approche visant à définir les concentrations totales en métaux dans le but de réaliser des comparaisons entre bassins versants et dans le temps , ainsi que celles potentiellement disponibles pour les êtres vivants.

4.3. Tenir compte de l'influence de la dynamique hydrosédimentaire sur la répartition spatiale et temporelle des contaminants

La répartition spatiale et temporelle des contaminants métalliques dans les sédiments est en partie contrôlée par la dynamique hydrosédimentaire. Ces processus ont une influence à l'échelle des bassins versants sur le transport des sédiments contaminés et donc sur l'emprise spatiale et la vitesse de propagation du panache sédimentaire et des contaminations associées.

Mettre en évidence les conditions de dépôts des sédiments contaminés permet de mieux comprendre la dynamique temporelle et spatiale des contaminations

A l'échelle des stations de surveillance, la dynamique hydrosédimentaire peut également contrôler l'enregistrement des contaminations. Lorsque l'on s'intéresse aux sédiments de surface, les processus de dépôts/érosion peuvent être suivis en temps réel (dépôts de crues, surface d'érosion, ...). En ce qui concerne les carottes sédimentaires, les mécanismes d'archivage des sédiments doivent être reconstitués *a posteriori*. En combinant des analyses géochimiques et sédimentologiques, il est possible de définir ces conditions de dépôts.

Replacer les enregistrements géochimiques dans leur contexte hydrosédimentaire permet d'analyser la représentativité des niveaux de contamination vis-à-vis des tendances à long terme (exemple : apport massif de sédiments très contaminés lors d'épisode de crue, *cf. 3.3*). Des distinctions devraient être faites entre :

- Les niveaux de contaminations analysés dans les sédiments déposés lors des épisodes hydrosédimentaires majeures qui apportent des informations d'ordre ponctuel sur l'activation exceptionnelle de source(s) de pollution(s) ou/et l'apport massif de sédiments détritiques plus ou moins contaminés,
- Les niveaux de contamination dans les sédiments déposés de manière plus régulière dans le temps permettant l'enregistrement de l'évolution temporelle des contaminations associées aux rejets anthropiques.

Le destockage des sédiments archivés au cours du XXème siècle peut être un facteur de dégradation de la qualité des environnements de surface

Au cours des XIX et XXème siècles, de nombreux ouvrages hydrauliques ont été construits sur les cours d'eau (digues, seuils, barrages,...). En créant des ruptures dans la continuité amont-aval du transport des sédiments, ces aménagements du lit des cours d'eau ont favorisé les processus de stockage sédimentaire au sein des bassins versant[80, 81]. D'importantes quantités de sédiments potentiellement contaminés se sont ainsi constituées dans les réservoirs de barrages, les bras morts et les berges des cours d'eau (*figure 20*).

Restaurer la continuité écologique et la dynamique hydrosédimentaire des cours d'eau est une priorité (directive cadre sur l'eau, trames verte et bleue). En rétablissant des conditions propices au transport des sédiments, des réajustements géomorphologiques peuvent être induits (exemple, la réactivation d'un chenal secondaire colmaté). Les sédiments archivés depuis la mise en place des obstacles à l'écoulement et potentiellement contaminés peuvent ainsi être déstockés et altérer la qualité chimique des environnements de surface en aval.

La remobilisation des sédiments stockés peut constituer un risque écotoxique non négligeable. En effet, la re-oxygénation du milieu et plus généralement la modification des conditions physico-chimiques peut déstabiliser les phases porteuses et favoriser le passage des métaux vers la fraction aqueuse où ils sont beaucoup plus disponibles pour les organismes vivants.

Un travail d'inventaire de contaminations des sédiments retenus en amont des ouvrages hydrauliques serait particulièrement utile pour analyser les risques de dégradation des envi-

ronnements de surface en cas de déstockage sédimentaire. Dans cette perspective, définir la spéciation des métaux au sein des sédiments (*cf encadré page 19*) , leur disponibilité pour les êtres vivants (*figure 19*) constitue également des objectifs permettant de définir la dangerosité associée à la remobilisation des substances polluantes.

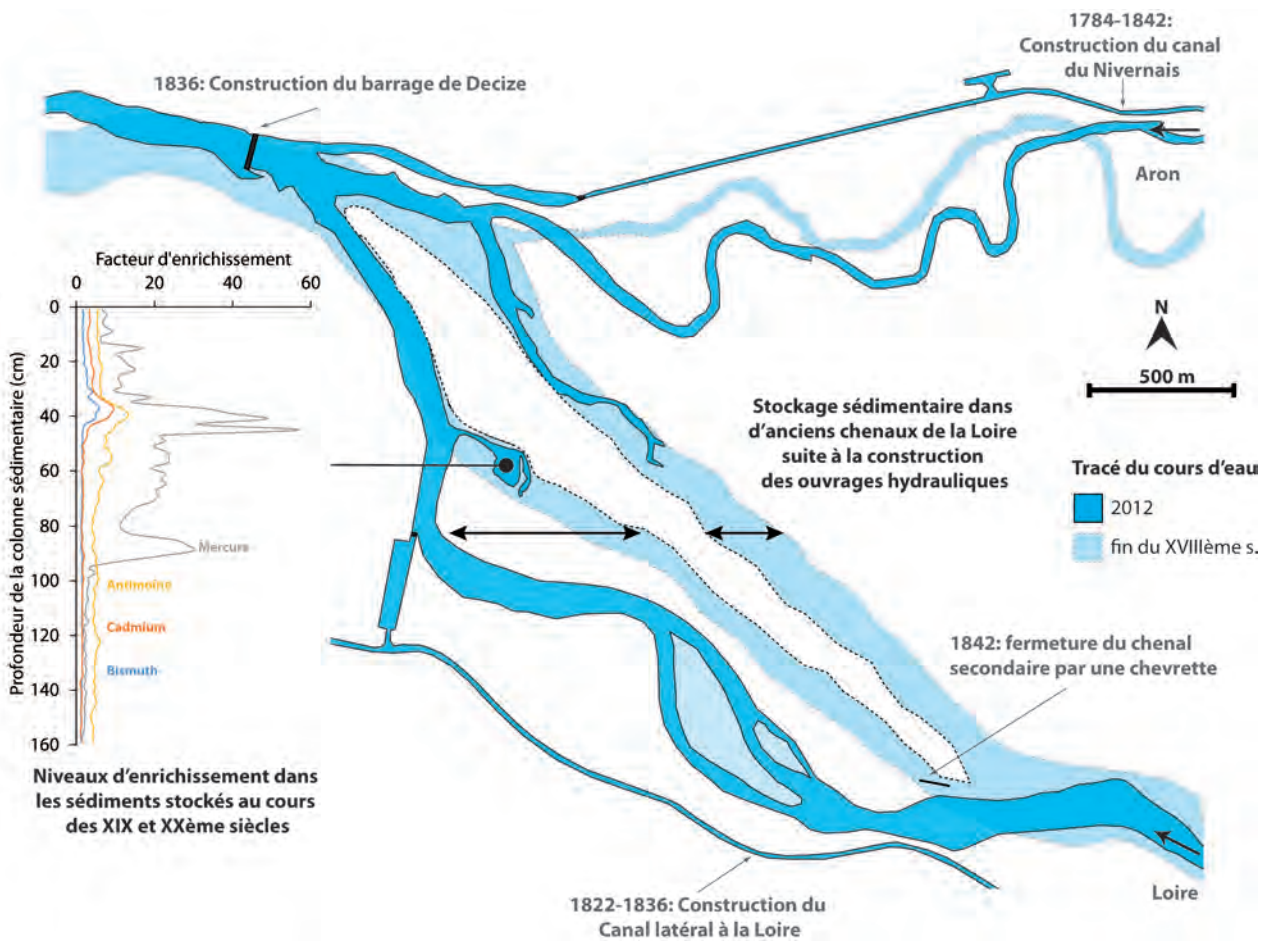


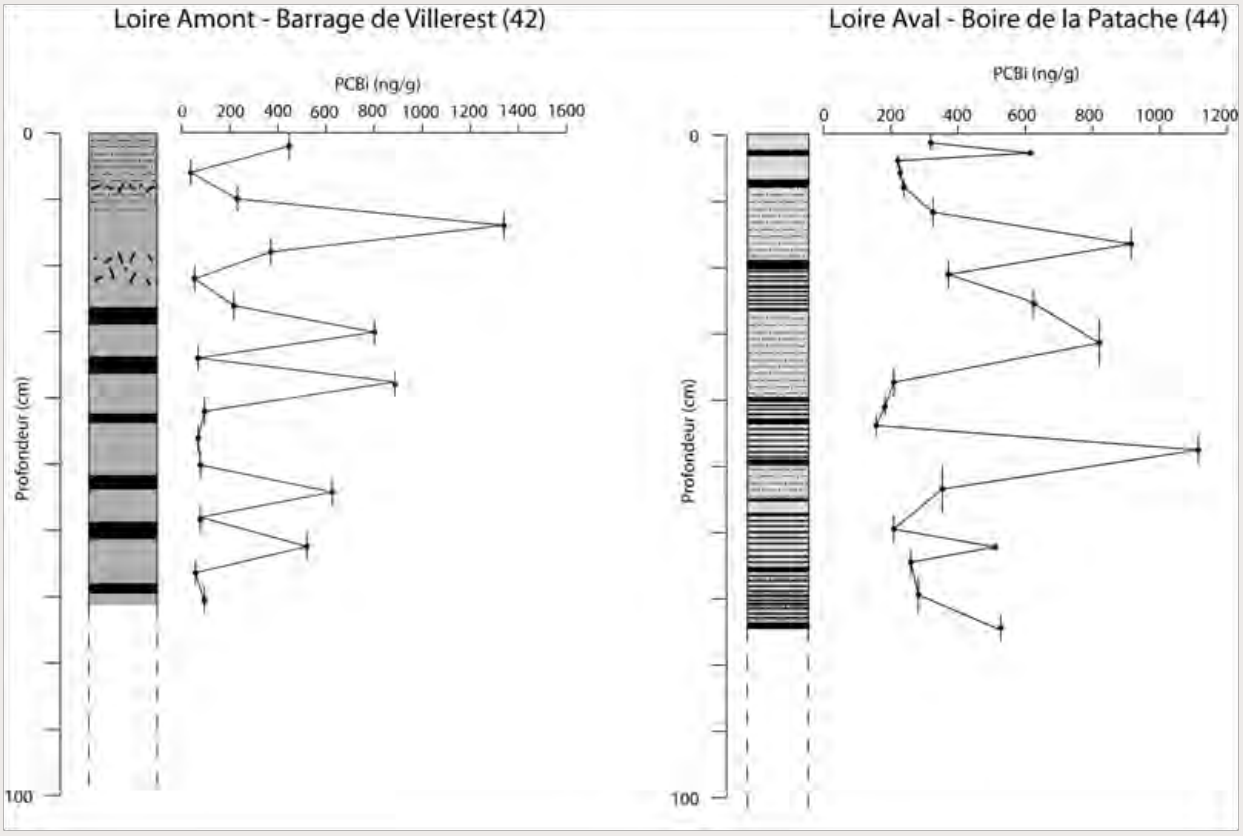
Figure 20 : Carte montrant l'évolution géomorphologique d'un tronçon de la Loire impacté par les ouvrages hydrauliques, ainsi que l'enrichissement en métaux dans les sédiments stockés et potentiellement mobilisables en cas de travaux de restauration (adaptée de Dhivert *et al.*, 2015b).

Les polluants organiques dans le bassin de la Loire

Pour d'autres contaminants comme les HAP, PCB et composés pharmaceutiques, cette approche par analyse des archives sédimentaires apporte des informations interressantes. Par exemple, sur la Loire, la séquence sédimentaire de Villerest présente des valeurs de concentrations de PCB indicateurs très élevées[82] et supérieures à celles mesurées dans les carottes du Rhône (Desmet et al., 2012 ; Mourier et al., 2014) et de la Seine (Lorgeoux et al., 2015). Aucune tendance (PCB indicateurs et HAP) décennale n'apparait de sorte que l'on peut conclure à l'absence de résilience, contrairement à ce qui a pu être constaté dans les deux autres fleuves. Dans le cadre de ces recherches, une autre carotte prélevées en aval du bassin de la Loire (Boire de la Patache, 44) a été analysée. La comparaison des deux archives nous informe qu'il n'existe pas de gradient de contamination à l'échelle du fleuve, les valeurs étant comparables entre l'aval de Saint-Etienne (Barrage de Villerest) et l'amont de Nantes (Boire de la Patache).

Des études écotoxicologiques complémentaires seraient nécessaires, mais la dangerosité du sédiment vis à vis de l'écosystème aquatique a pu être estimée en comparant les données HAP et PCB indicareurs aux concentrations seuils produisant un effet probable sur les organismes. Dans 50 % des échantillons les seuils en PCB indicateurs sont dépassés.

Enfin, il est montré que la caféine constitue un excellent marqueur anthropique puisqu'elle est présente dans tous les échantillons des deux sites de carottage. Parmi les résidus de médicaments, l'occurrence du kétoprofène, du propanolol, de la carbamazépine et du sulfamethoxazole est égale ou faiblement inférieure à 100 %. Dans l'état actuel des connaissances , nous ne disposons pas d'éléments de comparaison de telles substances médicamenteuses dosées dans des carottes sédimentaires d'autres fleuves français.



PCBi = PCB indicateurs

Préconisations à retenir :

1. Choix du type d'echantillons

Sédiments de surface
Variabilité naturelle des teneurs en métaux dans le temps
Variabilité à l'échelle de la station de surveillance

→ **Analyse de la distribution spatiale des métaux à l'échelle des bassins versants**

Sédiments stockés dans les berges, les réservoirs de barrage et les annexes fluviatiles
Accumulent les contaminants sur une longue période
faible variabilité spatial à l'échelle de la station de carottage

→ **Reconstitution de l'évolution temporelle des contaminations**
Détermination des références géochimiques locales permettant la comparaison inter-echantillons et inter-bassins

2. Démarche analytique

Sélection des sédiments fins (< 63 µm) — *limite la variabilité granulométrique des teneurs en métaux*

permet de considérer l'intégralité des métaux contenus dans les sédiments (origine naturelle et anthropique)

Extraction totale des métaux

permet de limiter les influences de la matrice sédimentaire sur les teneurs en métaux

Normalisation des teneurs sédimentaires en métaux avec celles d'éléments conservatifs anthropiques (ex. Al, Ti, Th, ...)

Calcul d'indices exprimant les enrichissements d'origine anthropique (facteur d'enrichissement, indice de géoaccumulation, ...)

Extraction de la fraction facilement échangeable des métaux — *reflète ce qui est disponible pour les êtres vivants*

Comparaison avec des seuils d'écotoxicité

3. Tenir compte du fonctionnement hydrosédimentaire

Crue majeure
Augmentation des niveaux de contamination en cas de mobilisation de sédiments impactés et/ou diminution en cas de mobilisation de sédiments détritiques non contaminés

→ **Tenir compte de l'influence des crues sur la répartition spatiale et temporelle des contaminants sédimentaires**

Travaux de restauration de la continuité sédimentaire
Destockage de sédiments anciens potentiellement contaminés

→ **Analyser l'état de contamination de la colonne sédimentaire avant destockage**
Surveiller la qualité des sédiments en surface aprés travaux

Conclusion

La qualité des sédiments est surveillée depuis les années 1970. Les niveaux de contamination dans les sédiments dépendent à la fois des apports associés aux activités humaines et des mécanismes naturels propres à chaque bassin, à savoir:

◊ des apports en métaux d'origine naturelle liée à la géologie des bassins,

◊ des rejets en métaux d'origine anthropique,

◊ de la taille des grains de sédiments évoluant dans l'espace et le temps à l'échelle du linéaire du cours d'eau comme à celle de la station de surveillance,

◊ de la dynamique hydrosédimentaire au sein de chaque bassin, les processus chimiques et biologiques au sein de la colonne sédimentaire.

◊ des événements et processus tels que des crues, l'érosion de berges, le destockage sédimentaire lors de travaux ou d'arasement de seuils, qui peuvent contribuer à l'apport de contaminants historiques, parfois plus concentrés que ceux émis aujourd'hui

Dans le cadre de la surveillance de la qualité des sédiments, deux types de sédiments peuvent être échantillonnés :

◊ les sédiments de surface dans le lit des cours d'eau qui bénéficient déja d'un réseau de surveillance à l'échelle du bassin versant,

◊ les sédiments archivés dans les plaines d'inondation et les réservoirs de barrage permettant de reconstituer l'évolution à long terme des contaminations grâce à l'analyse de carottes sédimentaires.

Ces deux types d'échantillonnage sont complémentaires et permettent de mettre en place des stratégies d'analyse spatiale et temporelle des contaminations sédimentaires tout en prenant compte des spécificités du bassin. Cette approche permet également la comparaison des niveaux de contamination inter-station et inter-bassin.

Bibliographie

1 Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefèvre, I., Moatar, F., 2012. Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). Science of the Total Environment, 435, 290-305.

2 Dhivert, E., Grosbois, C., Coynel, A., Desmet, M., 2015a.Sedimentary and geochemical evidences in a core age model to highlight flood-event dynamics in a reservoir infill (Upper Loire basin, France). Catena, 126, 75-85.

3 Dhivert, E., Grosbois, C., Rodrigues, S., Desmet M., 2015b. Influences of fluvial environments on sediment archiving processes and temporal pollutant dynamics (Upper Loire River, France). Science of the Total Environment, 505, 121-136.

4 Dhivert, E., 2014. Mécanismes et modalités de la distribution spatiale et temporelle des métaux dans les sédiments du bassin versant de la Loire. Thèse de doctorat, Université F. Rabelais de Tours

5 Dhivert, E., Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Bourrain, X., Desmet, M., 2016. Dynamics of metallic contaminants at a basin scale—Spatial and temporal reconstruction from four sediment cores (Loire fluvial system, France). Science of the Total Environment, 541, 1504-1515.

6 Bertrand, O., Mondamert, L., Grosbois, C., Dhivert, E., Bourrain, X., Labanowski, J., Desmet, M., 2015. Storage and source of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments downstream of a major coal district in France. Environmental Pollution, 207, 329-340.

7 Arnaud, F., Serralongue, J., Winiarski, T., Desmet, M., & Paterne, M., 2006. Pollution au plomb dans la Savoie antique (II–III e s. apr. J.-C.) en relation avec une installation métallurgique de la cité de Vienne. Comptes Rendus Geoscience, 338, 244-252.

8 Negrel, P., Kloppmann, W., Garcin, M., Giot, D., 2004. Lead isotope signatures of Holocene fluvial sediments from the Loire River valley. Applied geochemistry, 19, 957-972.

9 Meybeck, M., 2003. Global analysis of river systems: from Earth system controls to Anthropocene syndromes.Phil trans. R. Soc. Land. B, 358, 1935-1955.

10 Ramade. F., 2007. Introduction à l'écotoxicologie: Fondements et applications. Edition Lavoisier, 618 p.

11 Monna, F., Galop, D., Carozza, L., Tual, M., Beyrie, A., Marembert, F., Grousset, F. E., 2004. Environmental impact of early Basque mining and smelting recorded in a high ash minerogenic peat deposit. Science of the Total Environment, 327, 197-214.

12 Monna, F., Petit, C., Guillaumet, J. P., Jouffroy-Bapicot, I., Blanchot, C., Dominik, J., Château, C., 2004. History and environmental impact of mining activity in Celtic Aeduan territory recorded in a peat bog (Morvan, France). Environmental science & technology, 38, 665-673.

13 Woronoff D., Histoire de l'industrie en France, Du 16e siècle à nos jours, Paris, Le Seuil, 1994, 671 p.

14 Lestel, L., Meybeck, M., Thevenot, D. R., 2007. Metal contamination budget at the river basin scale : an original Flux-Flow Analysis (F2A) for the Seine River.Hydrology and earth system sciences, 11, 1771-1781.

15 Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J. L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D. R., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). Science of the Total Environment, 375, 204-231.

16 Mukherjee, A. B., Zevenhoven, R., Bhattacharya, P., Sajwan, K. S., Kikuchi, R., 2008. Mercury flow via coal and coal utilization by-products: A global perspective. Resources, Conservation and Recycling, 52, 571-591.

17 Landmeyer, J. E., Bradley, P. M., Bullen, T. D., 2003. Stable lead isotopes reveal a natural source of high lead concentrations to gasoline-contaminated groundwater. Environmental Geology, 45(1), 12-22.

18 Arnaud, F., Revel-Rolland, M., Bosch, D., Winiarski, T., Desmet, M., Tribovillard, N., & Givelet, N., 2004. A 300 year history of lead contamination in northern French Alps reconstructed from distant lake sediment records.Journal of Environmental Monitoring, 6(5), 448-456.

19 Van Metre, P. C., Fuller, C. C., 2008. Dual-core mass-balance approach for evaluating mercury and 210Pb atmospheric fallout and focusing to lakes. Environmental science & technology, 43(1), 26-32.

20 Jackson, T. A., 1997. Long-range atmospheric transport of mercury to ecosystems, and the importance of anthropogenic emissions A critical review and evaluation of the published evidence. Environmental Reviews, 5(2), 99-120.

21 Wang, X., Yang, H., Gong, P., Zhao, X., Wu, G., Turner, S., Yao, T., 2010. One century sedimentary records of polycyclic aromatic hydrocarbons, mercury and trace elements in the Qinghai Lake, Tibetan Plateau. Environmental Pollution, 158(10), 3065-3070.

22 Meybeck, M., Helmer, R., 1989. The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. Global and Planetary Change, 1, 283-309.

23 Vink, R., Behrendt, H., Salomons, W., 1999. Development of the heavy metal pollution trends in several European rivers: an analysis of point and diffuse sources. Water Science and Technology, 39, 215-223.

24 Desmet, M., Mourier,B., Mahler, B.J.,Van Metre, P.C., Roux, G.,Persat, H., I. Lefèvre, Peretti,A., Chapron, E., Simonneau, A., Miège, C., Babut, M., 2012, Spatial and temporal trends in PCBs in sediment along the lower Rhône River, France. Science of the total environment, 433, 189–97.

25 Mourier, B., Desmet, M., Van Metre, P. C., Mahler, B. J., Perrodin, Y., Roux, G., Bedell, J.-P., Lefèvre, I., Babut, M., 2014. Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). Science of the total environment. 476-477, 568–576.

26 Van Metre, P. C., Babut, M., Mourier, B., Mahler, B. J., Roux, G., Desmet, M., 2015. Declining Dioxin Concentrations in the Rhone River Basin, France, Attest to the Effectiveness of Emissions Controls. Environmental science & technology, 49, 12723-12730.

27 Lorgeoux, C., Moilleron, R., Gasperi, J., Ayrault, S., Bonté, P., Lefèvre, I., Tassin, B., 2016. Temporal trends of persistent organic pollutants in dated sediment cores: Chemical fingerprinting of the anthropogenic impacts in the Seine River basin, Paris. Science of The Total Environment, 541, 1355-1363.

28 Burt, T. P., Allison, R. J., 2010. Sediment cascades in the environment: An integrated approach. Sediment cascades: An integrated approach, 449 p.

29 Valverde, L., Jugé, P., Handfus, T., 2013. Résultats granulométriques et localisation des points durs en Loire, rapport InfoSed 2,180 p.

30 http://centrederessourcesloirenature.com/mediatheque/Seminaires/Transport_solide/CR_seminaire_transport_solide_24112011.pdf

31 Macaire, J. J., Gay-Ovejero, I., Bacchi, M., Cocirta, C., Patryl, L., Rodrigues, S., 2013. Petrography of alluvial sands as a past and present environmental indicator: Case of the Loire River (France). International Journal of Sediment Research, 28, 285-303.

32 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.

33 Sigg, L., Xue, H., Kistler, D., Sshönenberger, R., 2000. Size fractionation (dissolved, colloidal and particulate) of trace metals in the Thur River, Switzerland. Aquatic Geochemistry, 6(4), 413-434.

34 Guéguen, C., Dominik, J., 2003. Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). Applied Geochemistry, 18, 457-470.

35 Thévenot, D. R., Moilleron, R., Lestel, L., Gromaire, M. C., Rocher, V., Cambier, P., Meybeck, M., 2007. Critical budget of metal sources and pathways in the Seine River basin (1994–2003) for Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn. Science of the total environment, 375, 180-203

36 Walling, D. E., Owens, P. N., 2003. The role of overbank floodplain sedimentation in catchment contaminant budgets. Hydrobiologia, 494, 83-91.

37 Directive 2000/60/CE du Parlement et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, 32000L0060, adoptée le 23 octobre 2000, JO du 22 décembre 2000, p. 1-73.

38 Ferrand, E., Eyrolle, F., Radakovitch, O., Provansal, M., Dufour, S., Vella, C., Gurriaran, R., 2012. Historical levels of heavy metals and artificial radionuclides reconstructed from overbank sediment records in lower Rhône River (South-East France). Geochimica et Cosmochimica Acta, 82, 163-182.

39 Le Cloarec, M. F., Bonte, P. H., Lestel, L., Lefèvre, I., Ayrault, S., 2011. Sedimentary record of metal contamination in the Seine River during the last century. Physics and Chemistry of the Earth, 36, 515-529.

40 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.

41 Grousset, F. E., Jouanneau, J. M., Castaing, P., Lavaux, G., Latouche, C., 1999. A 70 year record of contamination from industrial activity along the Garonne River and its tributaries (SW France). Estuarine, Coastal and Shelf Science, 48, 401-414.

42 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.

43 Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. Applied Geochemistry, 26, 80–90.

44 Système d'Evaluation de la Qualité des cours d'eau version 2 adopté en 2003 dans le cadre de la loi sur l'eau (loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 sur l'eau).

45 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.

46 Grosbois, C., Courtin-Nomade, A., Martin, F., Bril, H., 2007. Transportation and evolution of trace element bearing phases in stream sediments in a mining – Influenced basin (Upper Isle River, France). Applied Geochemistry, 22, 2362-2374.

47 Audry, S., Grosbois, C., Bril, H., Schäfer, J., Kierczak, J., Blanc, G., 2010. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). Applied Geochemistry, 25, 778–794.

48 Ure, A. M., Berrow, M. L., 1982. Environmental chemistry. Spec. Period. Rep, 2, 94-204.

49 Wang, X., He, M., Xi, J., Lu, X., 2011. Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. Microchemical Journal, 97, 4-11.

50 Grosbois, C., 2011. Devenir de quelques éléments traces dans un contexte anthropisé : caractérisation à l'échelle de la particules vers le bassin versant. HDR, Université de Limoges.

51 Koretsky, C. M., Haas, J. R., Miller, D., Ndenga, N. T., 2006. Seasonal variations in pore water and sediment geochemistry of littoral lake sediments (Asylum Lake, MI, USA). Geochemical transactions, 7, 1-11.

52 Schulz-Zunkel, C., Krueger, F., Rupp, H., Meissner, R., Gruber, B., Gerisch, M., & Bork, H. R., 2013. Spatial and seasonal distribution of trace metals in floodplain soils. A case study with the Middle Elbe River, Germany. Geoderma, 211, 128-137.

53 Van Griethuysen, C., Luitwieler, M., Joziasse, J., Koelmans, A. A., 2005. Temporal variation of trace metal geochemistry in floodplain lake sediment subject to dynamic hydrological conditions. Environmental Pollution, 137, 281-294.

54 Fujikawa, Y., Fukui, M., Kudo, A., 2000. Vertical distributions of trace metals in natural soil. Water, Air and Soil pollution, 123, 1–21.

55 Palumbo, B., Angelone, M., Bellanca, A., Dazzi, C., Hauser, S., Neri, R., Wilson, J., 2000. Influence of inheritance and pedogenesis on heavy metal distribution in soils of Sicily, Italy. Geoderma, 95, 247–266.

56 Selim Reza, A H. M., Jean, J.-S., Yang, H.-J., Lee, M.-K., Woodall, B., Liu, C.-C., Lee, J.-F., Luo, S.-D., 2010. Occurrence of arsenic in core sediments and groundwater in the Chapai-Nawabganj District, northwestern Bangladesh. Water research, 44, 2021–37.

57 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.

58 Horowitz, A. J., Elrick, K. A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. Applied Geochemistry, 2, 437-451.

59 Walling, D. E., Owens, P. N., Carter, J., Leeks, G. J. L., Lewis, S., Meharg, A. A., Wright, J., 2003. Storage of sediment-associated nutrients and contaminants in river channel and floodplain systems. Applied Geochemistry, 18, 195-220.

60 Launay, M., 2014. Flux de matières en suspension, de mercure et de PCB particulaires dans le Rhône, du Léman à la Méditerranée (Thèse de doctorat, Lyon 1).

61 Macklin, M. G., Brewer, P. A., Hudson-Edwards, K. A., Bird, G., Coulthard, T. J., Dennis, I. A., Turner, J. N., 2006. A geomorphological approach to the management of rivers contaminated by metal mining. Geomorphology, 79, 423-447

62 Martin, C. W., 2000. Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. Catena, 39, 53-68.

63 Birch, G. F., Taylor, S. E., Matthai, C., 2001. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. Environmental Pollution, 113, 357-372.

64 Estrany, J., Garcia, C., Walling, D. E., Ferrer, L., 2011. Fluxes and storage of fine-grained sediment and associated contaminants in the Na Borges River (Mallorca, Spain). Catena, 87, 291-305.

65 Walling, D. E., He, Q., 1997. Use of fallout 137Cs in investigations of overbank sediment deposition on river floodplains. Catena, 29, 263-282.

66 Bábek, O., Hilscherová, K., Nehyba, S., Zeman, J., Famera, M., Francu, J., Holoubek, I., Machát, J., Klánová, J., 2008. Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. Journal of Soils and Sediments 8, 165–176.

67 Wallbrink, P. J., Murray, A. S., Olley, J. M., Olive, L. J., 1998. Determining sources and transit times of suspended sediment in the Murrumbidgee River, New South Wales, Australia, using fallout ^{137}Cs and ^{210}Pb. Water Resources Research, 34, 879-887.

68 Skalak, K., Pizzuto, J., 2010. The distribution and residence time of suspended sediment stored within the channel margins of a gravel-bed bedrock river. Earth Surface Processes and Landforms, 35, 435-446.

69 Koiter, A. J., Owens, P. N., Petticrew, E. L., Lobb, D., 2013. The Behavioural Characteristics of Sediment Properties and their Implications for Sediment Fingerprinting as an Approach for Identifying Sediment Sources in River Basins. Earth Science Reviews, 125, 24–42.

70 Walling, D.E., Owens, P.N., Leeks, G.J.L., 1997. The characteristics of overbank deposits associated with a major flood event in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. Catena, 31, 53–75.

71 Bábek, O., Fam□ra, M., Hilscherová, K., Kalvoda, J., Dobrovolný, P., Sedlá□ek, J., Machát, J., Holoubek, I., 2011. Geochemical traces of flood layers in the fluvial sedimentary archive; implications for contamination history analyses. Catena, 87, 281–290.

72 Coynel, A., Schäfer, J., Blanc G., Bossy, C., 2007. Scenario of particulate trace metal and metalloid transport during a major flood event inferred from transient geochemical signals. Applied Geochemistry, 22, 821–836.

73 Förstner, U., 2004. Sediment dynamics and pollutant mobility in rivers: an interdisciplinary approach. Lakes & Reservoirs: Research & Management, 9, 25-40.

74 Middelkoop, H. , 2000. Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands. Netherlands Journal of Geosciences/Geologie en Mijnbouw, 79, 411-428.

75 Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. International journal of environmental analytical chemistry, 51, 135-151.

76 Salminen, R., Batista, M. J., Bidovec, M., Demetriades, A., Vivo, D., 2005. Foregs Geochemical Atlas of Europe. Part 1. Background Information, Methodology, and Maps.

77 Kersten, M., & Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. Journal of Environmental Monitoring, 4(1), 109-115.

78 Boës, X., Rydberg, J., Martinez-Cortizas, A., Bindler, R., Renberg, I., 2011. Evaluation of conservative lithogenic elements (Ti, Zr, Al, and Rb) to study anthropogenic element enrichments in lake sediments. Journal of paleolimnology, 46(1), 75-87.

79 Sakan, S., Devi□, G., Reli□, D., An□elkovi□, I., Sakan, N., □or□evi□, D., 2015. Evaluation of sediment contamination with heavy metals: the importance of determining appropriate background content and suitable element for normalization. Environmental geochemistry and health, 37(1), 97-113.

80 Hoffmann, T., Thorndycraft, V. R., Brown, A. G., Coulthard, T. J., Damnati, B., Kale, V. S., Middelkoop, H., Notebaert, B., Walling, D.E., 2010. Human impact on fluvial regimes and sediment flux during the Holocene. Review and future research agenda: Global and Planetary Change, 72, 87–98.

81 Vörösmarty, C. J., Meybeck, M., Fekete, B., Sharma, K., Green, P., Syvitski, J. P., 2003. Anthropogenic sediment retention: major global impact from registered river impoundments. Global and Planetary Change, 39, 169-190.

Liste des figures et tableau

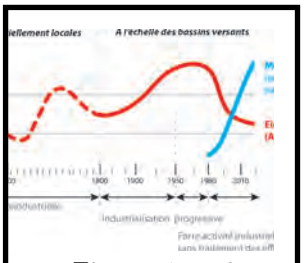


Figure 1, p. 3

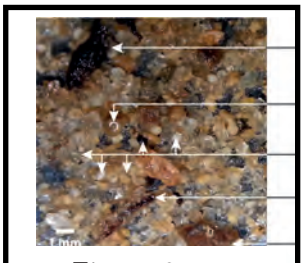


Figure 2, p. 5

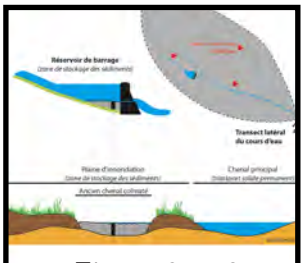


Figure 3, p. 8

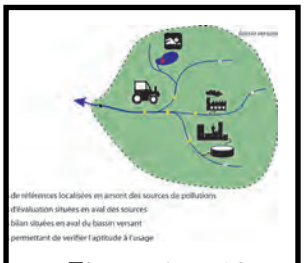


Figure 4, p. 10

Figure 5, p. 11

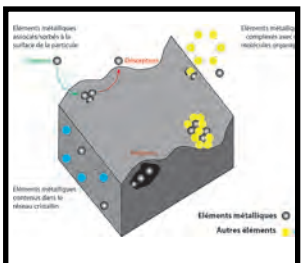


Figure 6, p. 16

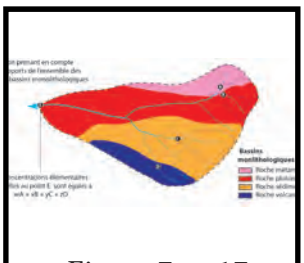


Figure 7, p. 17

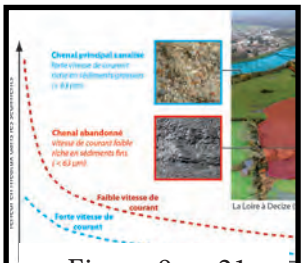


Figure 8, p. 21

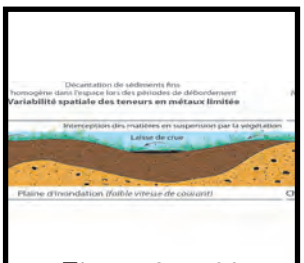


Figure 9, p. 22

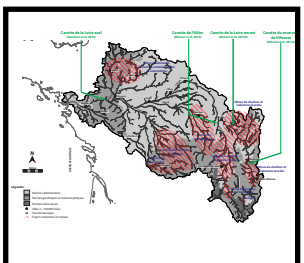


Figure 10, p. 27

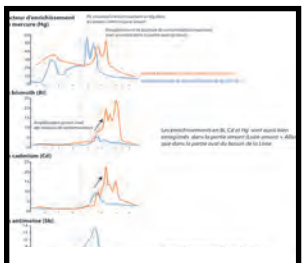


Figure 11, p. 30

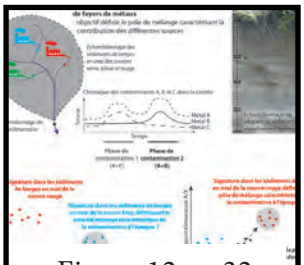


Figure 12, p. 32

Figure 13, p. 33

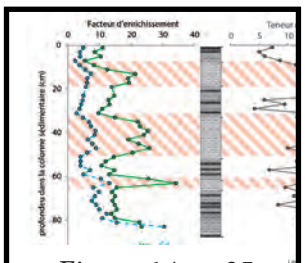


Figure 14, p. 35

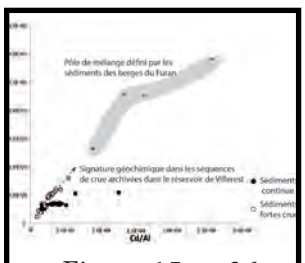


Figure 15, p. 36

Figure 16, p. 41

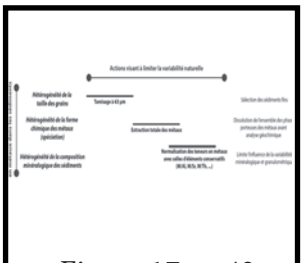


Figure 17, p. 42

Figure 18, p. 44

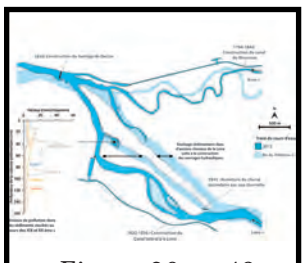


Figure 20, p. 48

En mg/kg	As	Cd	Cr
Très bon	*1*	*0,1*	*4,3*
Bon	*9,8*	*1*	*43*
Moyen	*33*	*5*	*110*
Médiocre	*>*	*>*	*>*
Moyenne	*19,6*	*0,35*	*99*
Max	*181,4*	*1,92*	*875,3*

Tableau 1, p. 17

Laboratoire GéHCO
EA 6293

Université F. Rabelais
de Tours

Anthropo-Sed

Artefacts

Agence de l'eau
Loire-Bretagne

Marc Desmet, Professeur
EA 6293, GéoHydrosystèmes COntinetaux
Université de Tours
Faculté des sciences et Technologies
Parc de Grandmont
37200 Tours

Cecile Grobois, Professeur
EA 6293, GéoHydrosystèmes COntinetaux
Université de Tours
Faculté des sciences et Technologies
Parc de Grandmont
37200 Tours

Elie Dhivert
ANTHROPO-SED
6B Boulevard Diderot
25000 BESANCON

Violette Antigny
Artefacts Tours
30, rue André Theuriet
37000 Tours

Xavier Bourrain
Agence de l'eau Loire-Bretagne
9, avenue Buffon
45063 Orléans